

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

**«COLUMNANES»: SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE
POLYMERES DE COORDINATION DE METAUX DE
TRANSITION 3D ET DU ZINC AVEC L'ACIDE
PYRAZINETETRACARBOXYLIQUE COMME LIGAND**

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

PIERRE-ALAIN MARIONI

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ DE L'UNIVERSITÉ
DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

SEPTEMBRE 1986

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

"COLUMNANES": Synthèse et étude de polymères
de coordination de métaux de transition 3 D
et du zinc avec l'acide pyrazinetétracarbo-
nylique comme ligand

de Monsieur Pierre-Alain MARIONI

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

M. K. Bernauer, Mme H. Stoeckli-Evans,

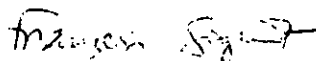
MM. H.U. Güdel (Berne), B. Hilti (Bâle)

et A.F. Williams (Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 29 mai 1987

Le doyen:



François Sigrist

A mes parents

A Danièle

A la mémoire de
Monsieur le Professeur
Werner MARTY

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
Abréviations	
1. INTROOUCTION	1
2. BUT DU TRAVAIL	3
2.1. Généralités	3
2.2. Choix du ligand	4
2.3. Choix des centres métalliques	5
2.4. Méthodes d'analyse	6
3. RESULTATS: SYNTHESES, STRUCTURES ET PROPRIETES DE L'ACIOE PYRAZINETETRACARBOXYLIQUE ET OE SES COMPLEXES AVEC LES METAUX DE TRANSITION 3d ET LE ZINC	7
3.1. Introduction	7
3.2. Synthèse et propriétés du ligand	7
3.2.1. Choix de la méthode de synthèse	7
3.2.2. Caractérisation du ligand	10
3.2.2.1. Spectroscopie	10
3.2.2.2. Potentiométrie	13
3.2.2.3. Electrochimie	16
3.3. Complexes de manganèse (II)	18
3.3.1. Synthèses	18
3.3.2. Thermogravimétries	19
3.3.3. Spectroscopie infra-rouge	24
3.3.4. Structures	27
3.3.5. Propriétés magnétiques de $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ et de $\{\text{K}_2[\text{Mn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	31
3.4. Complexes de fer (II)	34
3.4.1. Synthèses	34
3.4.2. Thermogravimétries	36
3.4.3. Spectroscopie infra-rouge	45
3.4.4. Structures	49

3.4.5. Propriétés magnétiques de $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	53
3.4.6. Spectroscopie Mössbauer	56
3.5. Complexes de cobalt (II)	62
3.5.1. Synthèses	62
3.5.2. Thermogravimétries	62
3.5.3. Spectroscopie infra-rouge	65
3.5.4. Structures	66
3.5.5. Propriétés magnétiques de $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	66
3.5.6. Spectroscopie ESR	69
3.6. Complexe de nickel (II)	70
3.6.1. Synthèse	70
3.6.2. Thermogravimétrie	70
3.6.3. Spectroscopie infra-rouge	72
3.6.4. Structure	72
3.7. Complexes de cuivre (II)	73
3.7.1. Synthèses	73
3.7.2. Thermogravimétries	73
3.7.3. Spectroscopie infra-rouge	76
3.7.4. Structures	78
3.7.5. Spectroscopie ESR	79
3.8. Complexes de zinc (II)	80
3.8.1. Synthèses	80
3.8.2. Thermogravimétries	81
3.8.3. Spectroscopie infra-rouge	86
3.8.4. Structures	88
3.8.5. Etude cinétique de la déshydratation du polymère $\{\text{K}_2[\text{Zn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ par OSC	92
3.9. Décarboxylation thermique des columnanes $\{[\text{M}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	93
3.9.1. Principe	93
3.9.2. Méthode	94
3.9.3. Thermogravimétrie	95
3.9.4. Chromatographie	97
3.9.5. Spectroscopie ultra-violet	98
3.9.6. Caractérisation de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique	100

3.10. Partie expérimentale	103
3.10.1. Synthèses	103
3.10.1.1. Acide quinoxaline-2,3 dicarboxylique	103
3.10.1.2. Acide pyrazinetétracarboxylique	104
3.10.1.3. Complexes de manganèse (II)	105
3.10.1.4. Complexes de fer (II)	107
3.10.1.5. Complexes de cobalt (II)	111
3.10.1.6. Complexe de nickel (II)	112
3.10.1.7. Complexes de cuivre (II)	112
3.10.1.8. Complexes de zinc (II)	114
3.10.2. Mesures physiques	115
3.10.2.1. Analyse thermique	115
3.10.2.2. Spectroscopie	116
3.10.2.3. Diffraction aux rayons-X	116
3.10.2.4. Magnétisme	116
3.10.2.5. Titration potentiométrique	117
3.10.2.6. Electrochimie	117
3.10.2.7. Analyses quantitatives	117
3.10.2.8. Chromatographie	118
4. DISCUSSION	119
4.1. Composés obtenus	119
4.2. Comparaison entre les métaux de transition étudiés	121
4.3. Structures des polymères	122
4.4. Spectroscopie Mössbauer	128
4.5. Propriétés magnétiques	129
4.6. Déshydratation spontanée d'un polymère de zinc	132
4.7. Décarboxylation thermique des columnanes $\{[M(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O\}_\infty$	133
5. CONCLUSION	135
6. BIBLIOGRAPHIE	138

ABREVIATIONS

M	ion métallique de transition
Hpzmc	acide pyrazinemonocarboxylique
H ₂ pz-2,3 dc	acide pyrazine-2,3 dicarboxylique
H ₂ pz-2,5 dc	acide pyrazine-2,5 dicarboxylique
H ₂ pz-2,6 dc	acide pyrazine-2,6 dicarboxylique
H ₃ pztrc	acide pyrazinetricarboxylique
H ₄ pztc	acide pyrazinetétracarboxylique
H ₂ pztc ²⁻	dihydrogénopyrazinetétracarboxylate
pztc ⁴⁻	pyrazinetétracarboxylate
pz-2,5 dc ²⁻	pyrazine-2,5 dicarboxylate
TG	thermogravimétrie
DTG	thermogravimétrie différentielle
OSC	calorimétrie différentielle à balayage de température
CCM	chromatographie sur couche mince
ESR	résonance de spin de l'électron
RMN- ¹ H	résonance magnétique nucléaire du proton
IR	infra-rouge
UV	ultra-violet
H.S.	high spin

1. INTRODUCTION

En faisant l'état des grands défis de la chimie contemporaine, on trouve que la recherche sur les matériaux unidimensionnels en constitue l'un des plus grands, sans doute parce que ce domaine est plein de promesses.

Parmi les matériaux cités ci-dessous se trouvent des réusites [1][2] ainsi que des rêves [4]:

- matériaux ferromagnétiques [1]
- semiconducteurs
- supraconducteurs [2] selon la théorie de Little [3]
- " molecular electronic devices " [4]

Par conséquent, une activité intense est déployée dans ce domaine, tant par des chercheurs académiques que par des chercheurs industriels. Il est remarquable de constater que toutes les spécialités de la chimie sont impliquées dans cette quête.

Quel rôle peut-on attribuer à la chimie minérale dans ce contexte? Des centres métalliques peuvent faire office d'élément stabilisateur d'une structure désirée, et la très grande variété de plus de 80 éléments métalliques (chacun dans ses différents états d'oxydation, de spin ou de coordination) laisse prévoir une infinité de combinaisons et de structures.

Le rôle de la chimie minérale est de prévoir et d'exploiter toute cette richesse.

Certes, le point de vue de la chimie de coordination est essentiellement celui de l'unité centrale de coordination, un point de vue alors qui est diamétralement opposé à celui qui devrait être adopté dans la recherche des matériaux unidimensionnels, où il s'agit de " voir " un centre métallique dans son contexte plus ample d'une structure infinie et répétitive.

La classe des polymères de coordination joue un rôle important dans ce contexte. On tire parti de la multi-fonctionnalité inhérente aux

centres métalliques dans les composés de coordination, et on exploite les possibilités de synthèse de ligands polyfonctionnels pour créer des structures unidimensionnelles. Ainsi il est possible de créer des matériaux qui sont caractérisés par une forte anisotropie de leurs propriétés.

notice : dans ce travail le terme "dimère" n'est pas utilisé dans son sens original (réunion de deux monomères) mais désigne en fait des composés binucléaires, d'après l'élargissement du sens donné à ce terme aujourd'hui.

2. BUT DU TRAVAIL

2. 1. GENERALITES

Ce travail est orienté vers l'investigation systématique de la chimie de coordination d'un centre métallique par un ligand pont bis(tridenté) avec pour perspectives la formation de monomères, de dimères ou de polymères infinis, ces composés étant caractérisés par des rapports métal/ligand différents.

Les polymères infinis peuvent avoir une structure tridimensionnelle ou unidimensionnelle: dans ce dernier cas, ces composés présentent une anisotropie maximale, et la figure 1 représente un exemple d'un tel composé, appelé " COLUMNANE ".

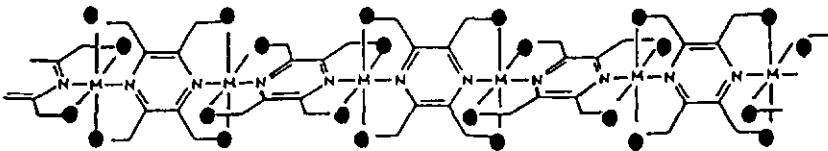


Figure 1 : Exemple d'un COLUMNANE : les ligands ponts bis(tridentés) sont perpendiculaires entre eux dans le cas d'une occupation complète de leurs sites de coordination.

La question que nous nous posons en premier lieu est de savoir quelles sont les conditions nécessaires à la réalisation de ces différents types de structures. Notre intérêt est surtout dirigé vers l'obtention de polymères infinis, particulièrement avec une structure unidimensionnelle de type COLUMNANE.

Les monomères et les oligomères pourront toutefois également trouver une utilisation, tout d'abord en tant qu'éléments de construction des polymères infinis, et dans le cas des oligomères comme modèles du comportement de chaînes infinies.

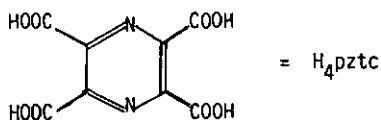
Les COLUMNANES, composés de chaînes rectilinéaires, sont caractérisés par une anisotropie marquée qui devrait influencer leurs propriétés optiques, électriques, magnétiques, chimiques, ... etc. Parmi leurs perspectives d'application, une oxydation partielle des centres métalliques pourra favoriser une conductivité électrique le long de l'axe du polymère, par une délocalisation électronique entre métal et ligand, et de là fournir des composés avec des propriétés de semiconducteurs, voire de supraconducteurs dans le sens de Little. Dans cette optique, les COLUMNANES offrent une stratégie valable pour tester la théorie de Little.

2. 2. CHOIX DU LIGAND

Le ligand choisi doit être une molécule organique, avec une délocalisation électronique possible en vue d'une conductivité électrique potentielle dans un COLUMNANE.

Le cycle aromatique pyrazine remplit ces conditions et permet de relier des centres métalliques le long d'un axe. Pour assurer une coordination rigide des ligands, il s'agit de substituer la pyrazine par quatre groupes fonctionnels donneurs d'électrons, afin d'obtenir une structure potentiellement bis(tridentée) comme illustré dans la figure 2.

Parmi les nombreuses possibilités existantes, nous avons choisi l'acide pyrazinetétracarboxylique (H_4pztc) dont la synthèse a par ailleurs déjà été décrite dans la littérature:



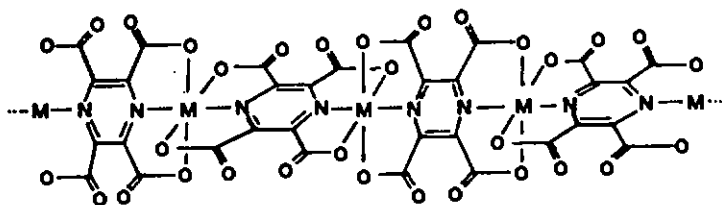


Figure 2 : Exemple d'un COLUMNANE avec H_4pztc comme ligand pont bis(tridenté).

2. 3. CHOIX DES CENTRES METALLIQUES

Historiquement, la réaction de l'acide pyrazinetétracarboxylique avec le fer (II) donnant une couleur violette très intense est décrite dès 1893 par L. Wolff [6]. Nous avons choisi de nous intéresser d'abord à l'étude de composés de fer (II) avec H_4pztc en raison de ce phénomène, et parce que la spectroscopie Mössbauer nous permettra par la suite de déterminer facilement l'état d'oxydation et l'état de spin du fer, également dans des composés à valence mixte.

Nous avons ensuite étendu notre étude à d'autres métaux de transition 3d : le manganèse (II), le cobalt (II), le nickel (II), le cuivre (II) et au zinc (II); nous avons exclu les premiers éléments de la série 3d en raison de leur caractère réducteur trop prononcé à l'état divalent, pouvant conduire à des réactions secondaires avec le ligand (Sc, Ti, V, Cr).

Les métaux de transition utilisés, à l'état d'oxydation + II, sont labiles; de ce fait, ils permettent des réarrangements de structure rapides en solution et laissent attendre la précipitation des espèces polymères thermodynamiquement les plus stables dans les conditions choisies.

L'absence de nouvelles recherches sur ces composés depuis 1893 montre que leur potentiel pour former des polymères de coordination n'a pas été reconnu. Notons également que des méthodes d'analyse suffisamment précises pour

caractériser sans ambiguïté ces composés faisaient également défaut à l'époque.

2. 4. METHODES D'ANALYSE

Pour différencier les monomères, les oligomères et les polymères infinis, il est nécessaire de déterminer leur composition avec une grande précision. Dans ce but, le dosage du ligand et des métaux par spectroscopie UV-visible, associé à l'analyse élémentaire, permet de déterminer le rapport métal-ligand caractéristique de chacun de ces composés.

L'analyse thermique donne des informations sur l'hydratation, la décarboxylation et la décomposition de nos composés.

Les spectres infra-rouge différencient les groupes carboxylates libres ou coordonnés dans le ligand, ainsi que la présence de ponts hydrogène.

La diffraction aux rayons-X permet de connaître la structure des espèces cristallines, alors que la diffraction de poudre aux rayons-X donne la possibilité de comparer entre eux les composés dont il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux.

La spectroscopie Mössbauer permet de déterminer la configuration électronique du fer dans nos composés, en particulier son état d'oxydation et son état de spin; de plus, des conclusions concernant la géométrie et le degré de covalence des liaisons sont possibles.

La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température permet de calculer le moment magnétique effectif, dont les variations en fonction de la température donnent des renseignements sur les éventuelles interactions d'échange ferro- ou antiferromagnétique dans les composés de fer, de cobalt et de manganèse.

3. RESULTATS : SYNTHÈSES, STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE PYRAZINETÉTACARBOXYLIQUE ET DE SES COMPLEXES AVEC LES MÉTAUX DE TRANSITION 3d ET LE ZINC,

3. 1. INTRODUCTION

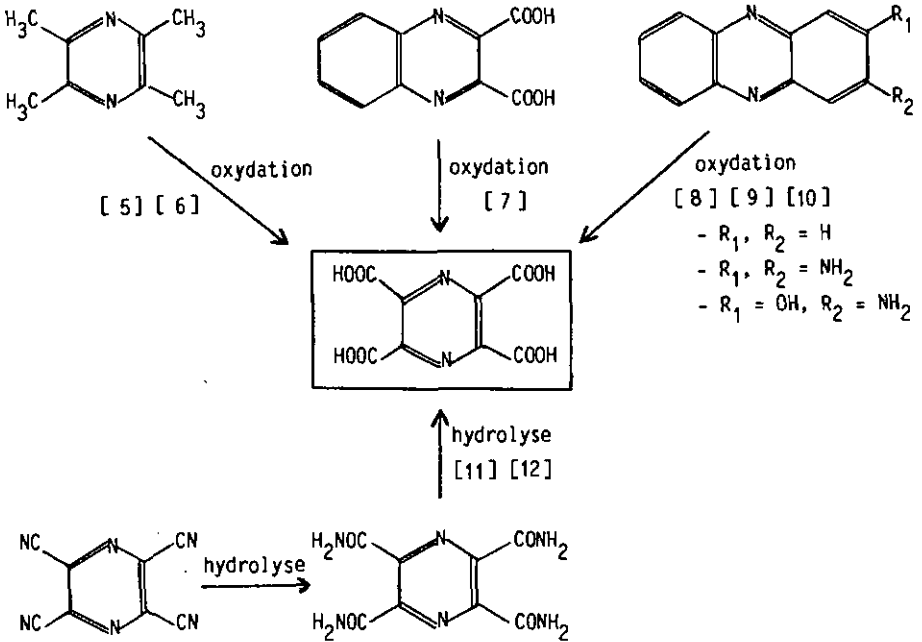
L'étude des composés de coordination de l'acide pyrazinetétracarboxylique porte sur cinq métaux de transition 3d: le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, tous à l'état d'oxydation (II), à l'exception de quelques produits contenant du fer (III).

Le Fe (II) est le métal le plus étudié avec une centaine d'essais de synthèses réalisés dans des conditions très variables, ce qui demande un grand travail d'analyse afin de déterminer la composition de tous les produits obtenus. Une bonne précision dans les travaux d'analyse est nécessaire pour différencier les nombreuses espèces possibles.

3. 2. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DU LIGAND

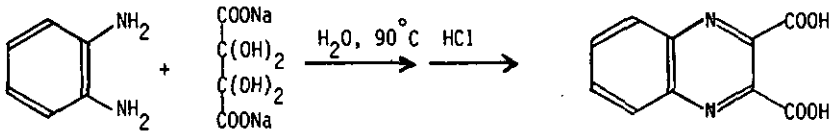
3.2.1. Choix de la méthode de synthèse

La méthode de synthèse de l'acide pyrazinetétracarboxylique la plus ancienne et la plus générale consiste à oxyder un composé aromatique polycyclique contenant le cycle pyrazine; cette oxydation se fait par le permanganate de potassium, en milieu aqueux basique, à partir des produits intermédiaires suivants:

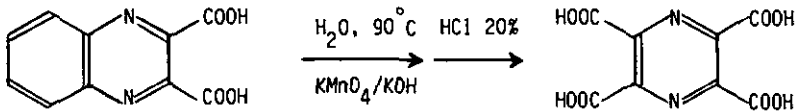


En 1974 une nouvelle voie de synthèse est décrite où l'acide pyrazine-tétracarboxylique est obtenu par hydrolyse de la tétracyanopyrazine, en passant par l'intermédiaire de la tétraamidopyrazine. D'autres auteurs [13][14] obtiennent l'acide pyrazinetétracarboxylique par oxydation de composés polycycliques plus élaborés, uniquement dans le but de prouver la présence d'un noyau pyrazine dans le composé initial.

La synthèse de l'acide pyrazinetétracarboxylique est effectuée selon la méthode de Chattaway et Humphrey [7]. La première étape de la synthèse fournit l'acide quinoxaline -2,3 dicarboxylique, par condensation de l'ortho-phénylènediamine avec le sel de sodium de l'acide dihydroxytartrique:



Dans une deuxième étape l'acide quinoxaline -2,3 dicarboxylique est oxydé par le permanganate de potassium, en milieu basique, pour former le ligand désiré:



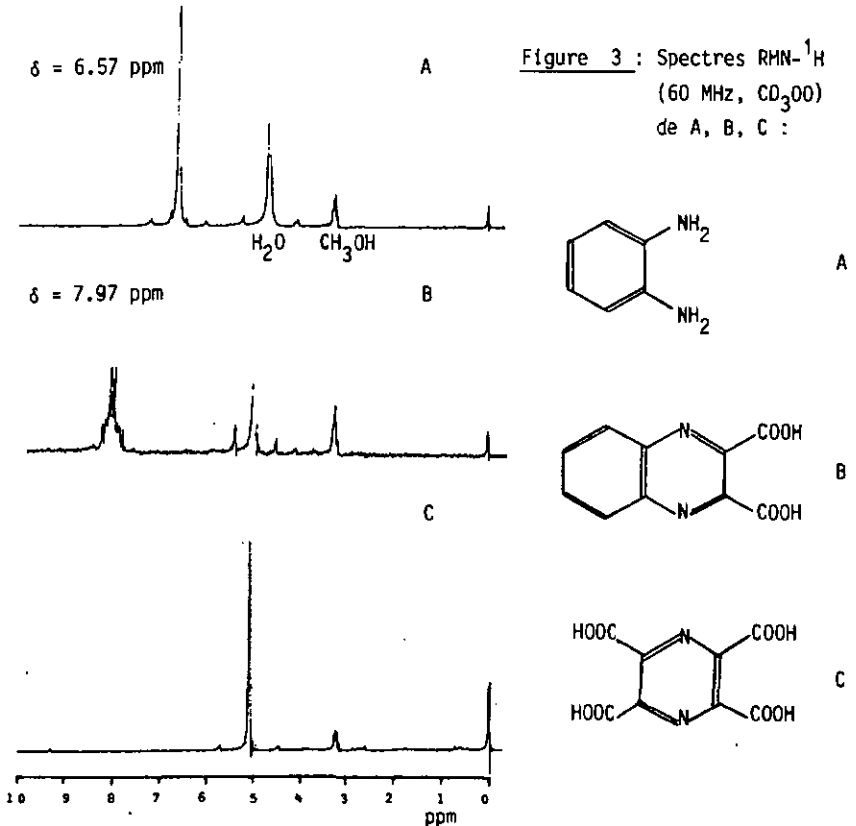
Plusieurs recristallisations dans HCl 20 % sont nécessaires pour convertir le sel de potassium de l'acide pyrazinetétracarboxylique en acide libre.

Après avoir effectué d'autres essais, cette méthode de synthèse est apparue la plus satisfaisante pour obtenir le ligand H₄pztc: l'oxydation de la tétraméthylpyrazine selon Wolff [5][6] n'est pas complète et ne conduit essentiellement qu'à des acides pyrazinecarboxyliques méthylés [15]; l'oxydation de dérivés de la phénazine [9] conduit à des produits secondaires difficilement séparables [12][15]; la méthode avec la tétracyanopyrazine [11][12] nécessite des réactifs chers, ou alors peu pratiques à obtenir (emploi de HCN), sans offrir d'avantages marquants.

3.2.2. Caractérisation du ligand

3.2.2.1. Spectroscopie

L'ortho-phénylènediamine et l'acide quinoxaline-2,3 dicarboxylique ne présentent qu'un seul signal en RMN-¹H à 60 MHz lorsqu'ils sont en solution dans le méthanol deutéré (-NH₂, -COOH échangés); ce signal correspond aux 4 protons aromatiques et il est déplacé de $\delta = 6.57$ ppm dans l'ortho-phénylènediamine à $\delta = 7.97$ ppm dans l'acide quinoxaline-2,3 dicarboxylique, à la suite du déblindage causé par le deuxième cycle aromatique substitué par des fonctions acides. Par contre l'acide pyrazinététracarboxylique ne possède plus de protons aromatiques et la disparition de ce signal nous assure de l'absence de produits de départ dans le ligand synthétisé (figure 3).



La comparaison du spectre infra-rouge de l'acide pyrazinetétracarboxylique avec le spectre de son sel de potassium permet de mettre en évidence les fonctions $-COOH$ et de les différencier des fonctions $-COO^-$ (figure 4).

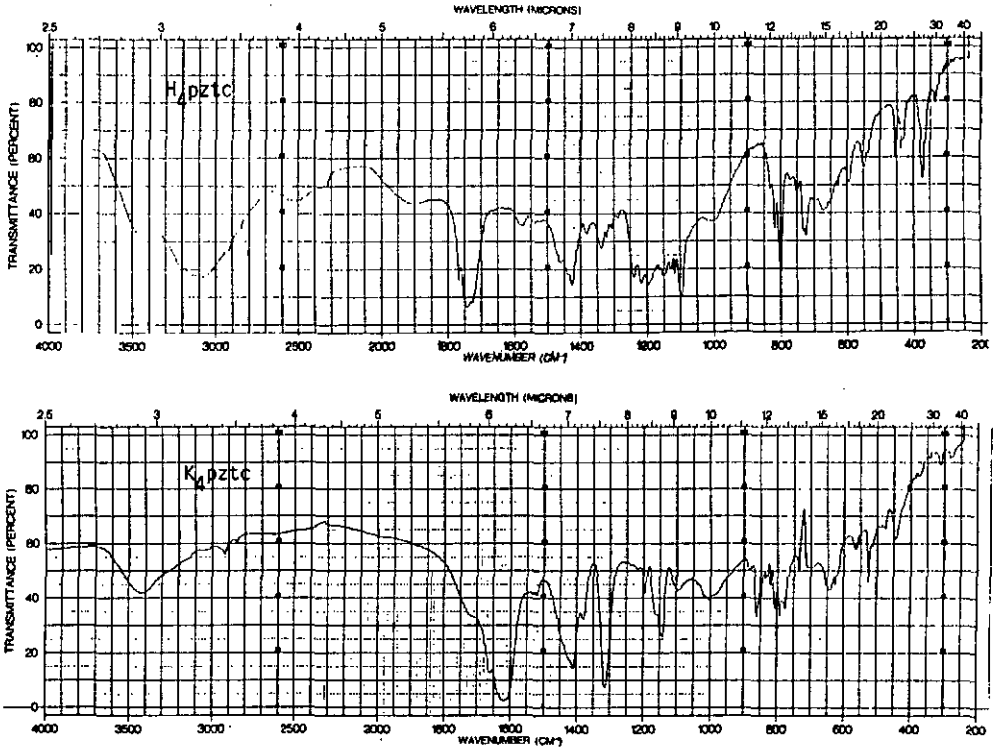


Figure 4 : Spectres infra-rouge de H_4pztc et de K_4pztc

- | | |
|---|---|
| H_4pztc : 1745 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) | K_4pztc : 1620 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) |
| $1900\text{ à }2500\text{ cm}^{-1}$ (ν_{COOH-H_2O}) large | |
| 3090 cm^{-1} (ν_{OH} , $COO-H$) | |
| 3440 cm^{-1} (ν_{OH} , H_2O) | 3420 cm^{-1} (ν_{OH} , H_2O) |

L'acide pyrazinetétracarboxylique se caractérise par une bande large intense à 3090 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$ dans COO-H) et par deux bandes élargies plus faibles à 2510 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} , dues à l'association par ponts-H de $-\text{COOH}$ et H_2O ; finalement la bande de vibration $\nu_{\text{C=O}}$ des groupes $-\text{COOH}$ se trouve à 1745 cm^{-1} .

Le sel de potassium de l'acide pyrazinetétracarboxylique ne présente plus les bandes d'absorption à 3090 , 2510 et 1900 cm^{-1} , et la bande $\nu_{\text{C=O}}$ est déplacée de 1745 cm^{-1} à 1620 cm^{-1} .

Cette différence dans la position de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ permet de confirmer l'absence de quantités importantes de K^+ dans le ligand isolé, et servira à mettre en évidence les groupes carboxylates déprotonés dans les complexes.

Le spectre ultra-violet de l'acide pyrazinetétracarboxylique présente un maximum d'absorption dont la position et l'intensité varient avec le pH du milieu; une augmentation du pH conduit à un déplacement bathochrome, dû à la conjugaison des groupes carboxylates déprotonés, abaissant ainsi l'énergie nécessaire pour les transitions électroniques (figure 5).

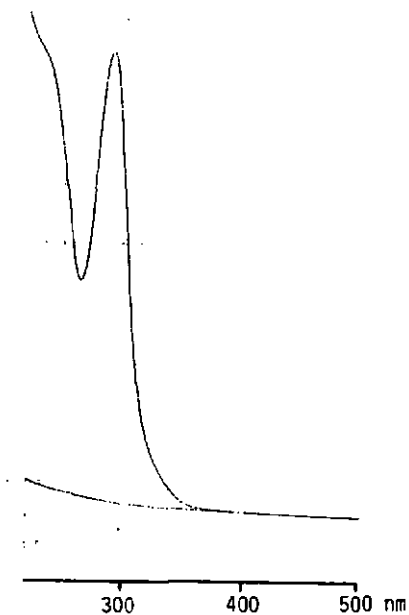


Figure 5: Spectre UV de H_4pztc
($c = 10^{-4}\text{ M}$, $l = 1\text{ cm}$)

Milieu	pH	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
H_2SO_4	1	286	7800
H_2O	3	292	8470
tampon HAc/Ac^-	5	294	9120

Ceci montre la nécessité d'avoir un pH constant lors du dosage du ligand par spectroscopie UV, afin de garder constante la proportion des espèces différemment déprotonées présentes en solution.

3.2.2.2. Potentiométrie

La courbe de titration potentiométrique de l'acide pyrazinetétracarboxylique par NaOH présente un seul point d'équivalence après l'addition de 4 équivalents de base; ceci confirme la présence des 4 groupes -COOH et permet de calculer la pureté de l'échantillon du ligand, qui est de 98.8 % (figure 6).

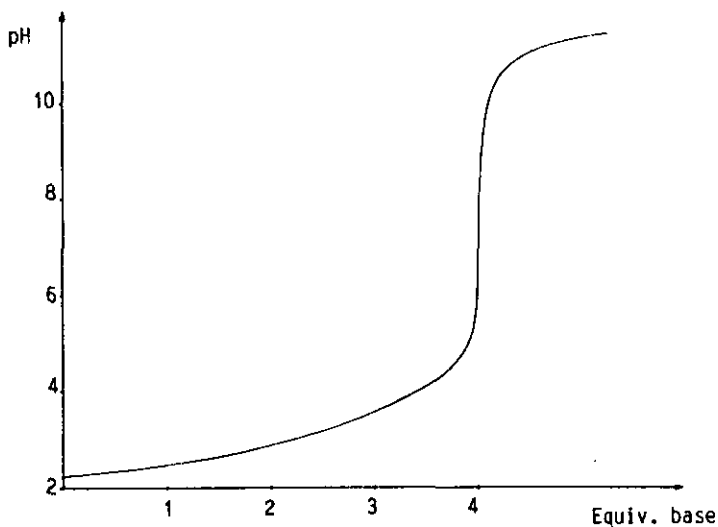
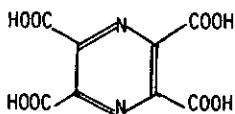


Figure 6 : Courbe de titration potentiométrique de H_4pztc
($c = 3.59 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 0.1$ (KNO_3), $T = 25$ °C)

Une évaluation des résultats par ordinateur (programme SCOGS) permet de déterminer les constantes de dissociation suivantes:



$$pK_{a4} = 3.99 \pm 0.01$$

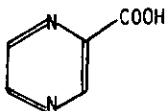
$$pK_{a3} = 2.84 \pm 0.01$$

$$pK_{a2} = < 1.1$$

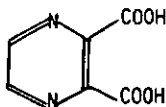
$$pK_{a1} = -$$

Le pKa du groupe carboxylate le plus acide n'a pas pu être déterminé en raison de sa dissociation essentiellement complète.

Les valeurs des pKa obtenues montrent que l'acide pyrazinetétracarboxylique est un tétra-acide relativement fort, ce que confirment les valeurs données dans la littérature pour d'autres acides pyrazinecarboxyliques:

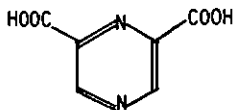


$$pK_a = 2.70 \pm 0.02, 2.92 \quad [16][17]$$



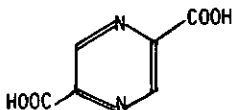
$$pK_{a2} = 2.84 \pm 0.02 \quad [16][18]$$

$$pK_{a1} = 0.8 \pm 0.1$$



$$pK_{a2} = 3.46 \pm 0.1 \quad [19]$$

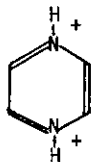
$$pK_{a1} = 2.08 \pm 0.1$$



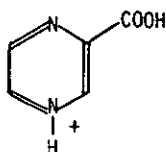
$$pK_{a2} = 2.29 \quad [20]$$

$$pK_{a1} = -$$

La présence de protons sur les deux azotes de l'acide pyrazinetétracarboxylique peut être exclue en raison de leur acidité encore plus grande, comme le montrent les valeurs des constantes de dissociation pour la pyrazine [21][22][23][24] et l'acide pyrazinemonocarboxylique [16]:

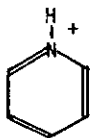


$$\begin{aligned} pK_{a2} &= 0.60 \\ pK_{a1} &= -5.78 / -6.25 \end{aligned}$$

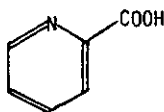


$$\begin{aligned} pK_{a2} &= 2.70 \pm 0.02 \\ pK_{a1} &= 0.7 \pm 0.1 \end{aligned}$$

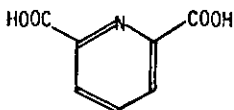
Les acides carboxyliques de la pyrazine sont plus acides que les composés analogues de la pyridine, selon la comparaison suivante [19][22][25]:



$$pK_a = 5.23$$



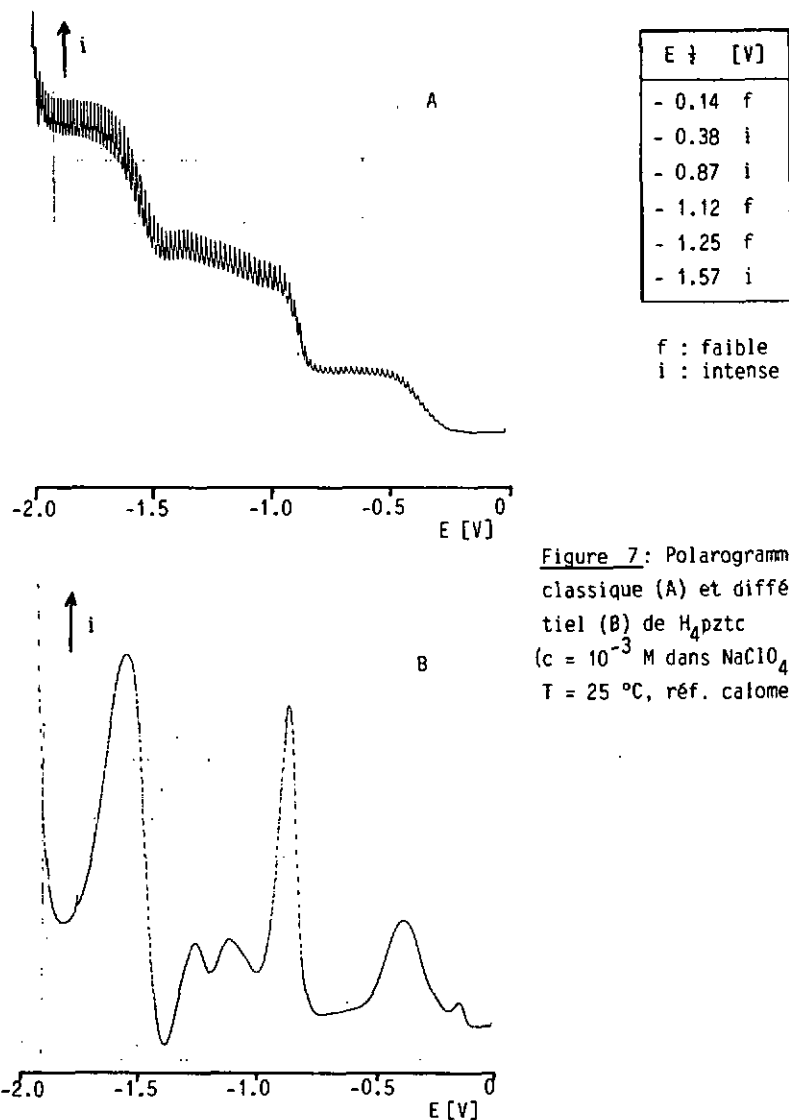
$$pK_a = 5.21$$



$$\begin{aligned} pK_{a2} &= 4.68 \\ pK_{a1} &= 2.10 \end{aligned}$$

3.2.2.3. Electrochimie

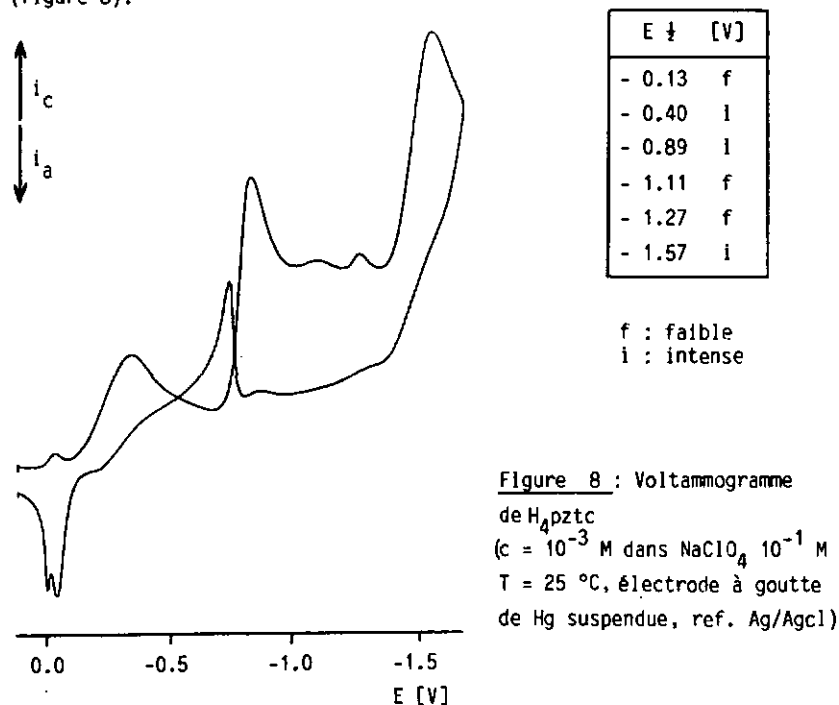
La polarographie à goutte de mercure renouvelée de l'acide pyrazinetétracarboxylique montre trois étapes principales de réduction; la polarographie différentielle révèle encore trois pics de réduction plus faibles (figure 7).



Les potentiels de réduction de la pyrazine (-1.48 V), de l'acide pyrazinemonocarboxylique (-0.50 V; -1.65 V) et de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique (-0.44 V; -1.33 V; -1.52 V) sont également mesurés.

La réduction vers -1.5/-1.6 V est observée dans tout les cas et l'introduction de fonctions carboxylates sur le cycle pyrazine se traduit par l'apparition de pics de réduction à des potentiels moins négatifs.

La voltammétrie cyclique de l'acide pyrazinetétracarboxylique montre les mêmes étapes de réduction; parmi les trois étapes principales, aucune n'est réversible, comme le montre le voltammogramme suivant (figure 8).

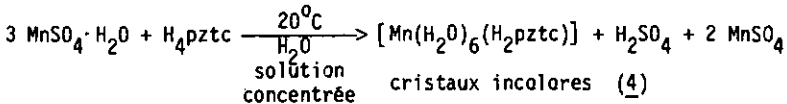
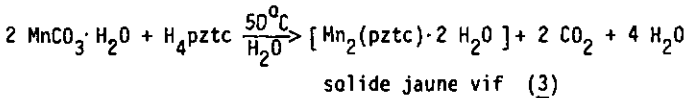
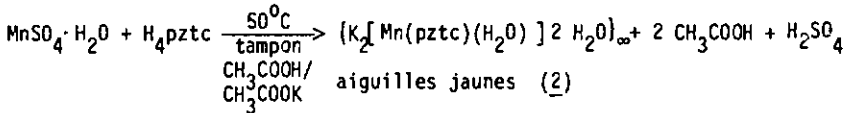
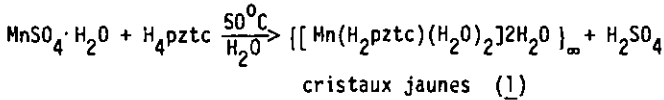


Les valeurs des potentiels de réduction obtenues par polarographie et par voltammétrie cyclique sont les mêmes. La réduction du ligand est essentiellement irréversible, et son étude semble assez compliquée. L'examen de l'électrochimie de complexes métalliques de ce ligand sera de ce fait assez difficile.

3.3. COMPLEXES DE MANGANESE (II)

3.3.1. Synthèses

Ces synthèses se font à partir de sulfate ou de carbonate de manganèse, en milieu aqueux et sous atmosphère d'azote, afin de prévenir l'oxydation de Mn(II); l'addition du ligand H₄pztc fournit une solution de couleur jaune, et en variant les conditions expérimentales il est possible d'isoler quatre composés différents, dont trois sous forme de cristaux :



A part la présence d'autres cations, le pH du mélange réactionnel est un paramètre primordial pour la synthèse de ces différents composés : l'addition d'un tampon acide acétique/acétate de potassium (pH = 4.8) conduit à la formation du polymère (2) au lieu du polymère (1) par suite d'une déprotonation complète du ligand, sans qu'il faille pour cela changer d'autres paramètres expérimentaux .

D'autre part, une modification du pH due à l'addition de carbonate de manganèse en excès va conduire à la formation d'un dimère (3) contenant également le ligand totalement déprotoné pztc^{4-} . Ceci montre que deux composés différents peuvent se former en présence ou en l'absence de cations alcalins.

La variation du rapport métal/ligand engagé dans les synthèses n'a que peu d'influence sur les composés obtenus; toutefois un excès de Mn (II) associé à une concentration plus grande du mélange réactionnel conduit à la formation d'un sel de manganèse hexahydraté avec comme anion le ligand $\text{H}_2\text{pztc}^{2-}$ (4); un abaissement de la température de réaction de 50°C à 20°C favorise davantage la formation de ce composé, car à 50°C un mélange de (1) et de (4) est généralement obtenu.

3.3.2. Thermogravimétries

La détermination de l'hydratation de ces quatre composés de manganèse (II) se fait à partir de leurs thermogrammes, qui sont tous différents (voir fig. 9 à 12).

Le nombre de molécules d'eau déterminé expérimentalement est en accord avec la formule assignée aux polymères (1) et (2), ainsi qu'au sel de manganèse du ligand (4) (voir tableaux 1 à 4); pour le dimère (3), aucune perte d'eau n'est observée jusqu'à 250°C : la microanalyse C, H, N révèle toutefois un pourcentage d'hydrogène correspondant à deux molécules d'eau, qui doivent alors être libérées lors de la décomposition du complexe, à une température supérieure à 300°C . La valeur du résidu obtenu par thermogravimétrie correspond à la valeur calculée et confirme cela.

Dans les composés (1) et (4), le ligand $\text{H}_2\text{pztc}^{2-}$ possède deux groupes carboxylates protonés; ceux-ci vont se décomposer en CO_2 avant la décomposition totale du complexe, fournissant un pic DTG supplémentaire entre $200\text{-}300^\circ\text{C}$ qui permet de les mettre en évidence. Ainsi, les deux composés (1) et (4) se distinguent des composés (2) et (3), qui contiennent le ligand complètement déprotoné pztc^{4-} , et qui se décomposent en une seule étape.

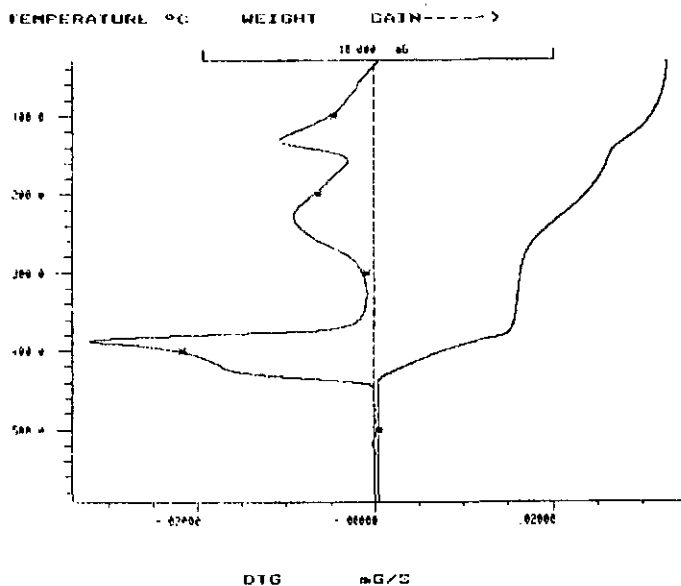


Figure 9 : Thermogramme du complexe $\{[Mn(H_2pztc)(H_2O)_2]2H_2O\}_\infty$ (1)

Tableau 1 : Données thermogravimétriques du complexe (1)

$\{[Mn(H_2pztc)(H_2O)_2]2H_2O\}_\infty$ PM = 381.11	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 4 H ₂ O (72.06)	18.91	17.58	139	- 7.0
- 2 CO ₂ (88.02)	23.10	23.86	229	+ 3.3
décomposition		37.37	389	
résidu ($\frac{1}{2}$ Mn ₂ O ₃)	20.71	21.19		+ 2.3

Le thermogramme montre une perte de quatre molécules d'eau, puis de deux molécules de CO₂ avant la décomposition complète du polymère.

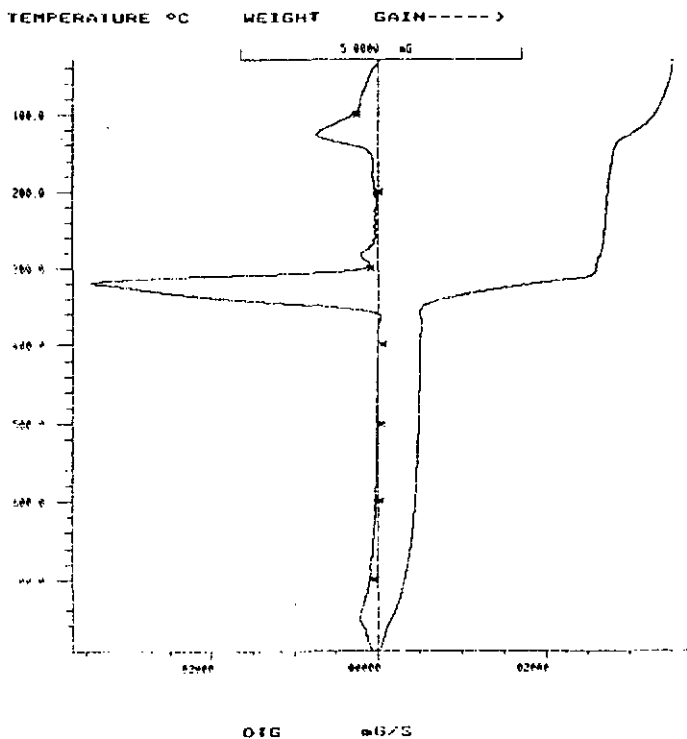


Figure 10: Thermogramme du complexe $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ (2)

Tableau 2 : Données thermogravimétriques du complexe (2)

$\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ PM = 439.29	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 3 H ₂ O (54.05) décomposition	12.30	12.34 35.10	127 321	+0.3

Le thermogramme montre la perte de trois molécules d'eau, puis la décomposition complète du polymère.

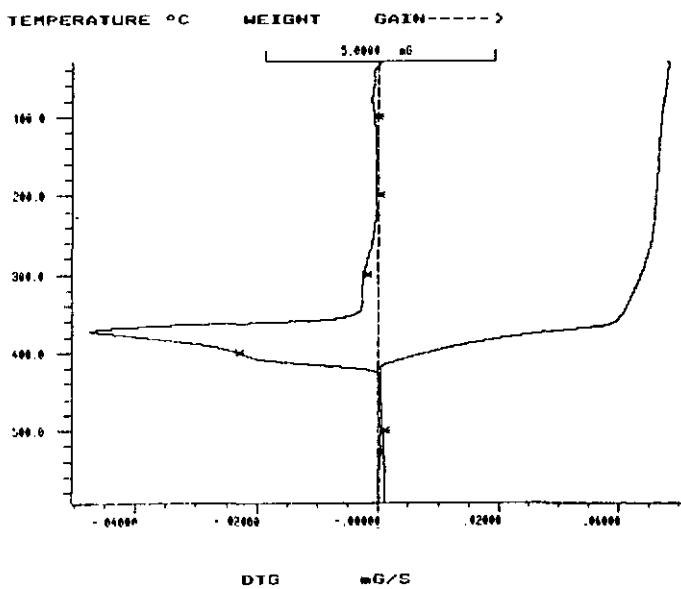


Figure 11: Thermogramme du complexe $[Mn_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (3)

Tableau 3 : Données thermogravimétriques du complexe (3)

$[Mn_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ PM = 398.01	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 2 H_2O (36.03) décomposition	9.05	62.54	373	
résidu (Mn_2O_3)	39.67	37.46		-5.6

Le thermogramme ne montre qu'un signal principal de décomposition du dimère.

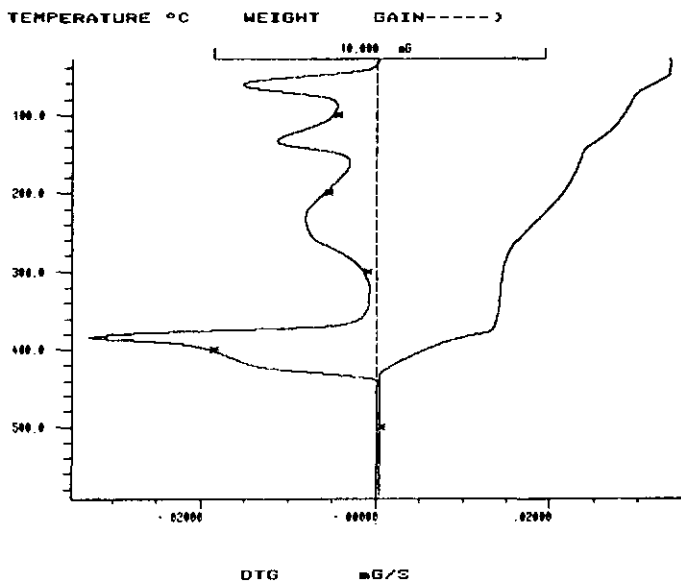


Figure 12: Thermogramme du composé $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{pztc})]$ (4)

Tableau 4 : Données thermogravimétriques du composé (4)

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{pztc})]$ PM = 417.14	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 3 H_2O (54.05)	12.96	11.27	63	}-2.2
- 3 H_2O (54.05)	12.96	14.08	135	
- 2 CO_2 (88.02)	21.10	21.62	237	+2.5
décomposition		33.95	385	
résidu ($\frac{1}{2} \text{Mn}_2\text{O}_3$)	18.92	19.08		+0.8

Le thermogramme montre une perte de six molécules d'eau, en deux étapes qui ne sont pas totalement séparées, puis la perte de deux molécules de CO_2 avant la décomposition complète du produit.

3.3.3. Spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du polymère $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ (1) (fig.13) présente des bandes intenses à 1705 et 1590 cm^{-1} , qui sont caractéristiques des vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ des groupes carboxylates protonés, respectivement déprotonés dans le ligand H_2pztc (voir p.11 et 12). Cette observation permet d'attester la présence de groupes $-\text{COOH}$ dans ce polymère, ce qui est confirmé par la bande élargie observée à 2000 cm^{-1} et due à l'association par ponts-H entre $-\text{COO}-\text{H}$ et H_2O (bande $\nu_{\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ à 3440 cm^{-1}).

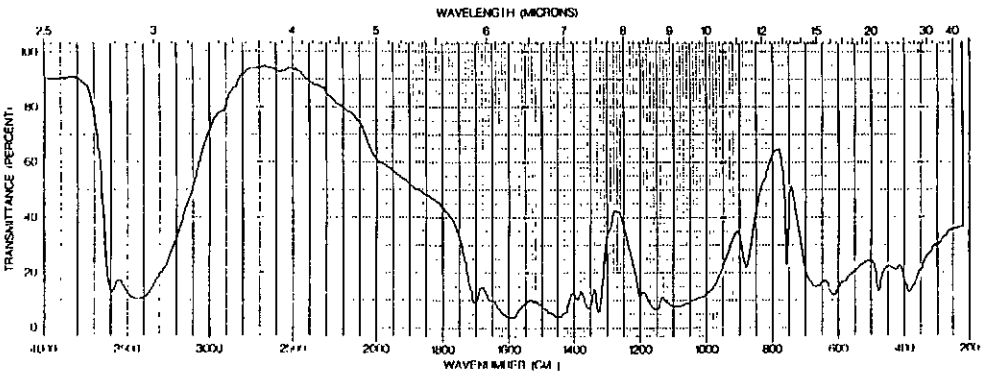


Figure 13 : Spectre infra-rouge de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ (1)

Par contre le spectre infra-rouge du polymère $\{\text{K}_2[\text{Mn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (2) (fig.14) ne présente qu'une bande de vibration $\nu_{\text{C=O}}$ à 1610 cm^{-1} , excluant ainsi la présence de groupes carboxylates protonés; la disparition de la bande élargie due aux ponts-H confirme ceci et permet de conclure à la seule présence de groupes carboxylates déprotonés dans ce polymère. Le composé isostructural $\{\text{K}_2[\text{Zn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ présente un spectre infra-rouge très semblable à celui-ci (voir fig.76).

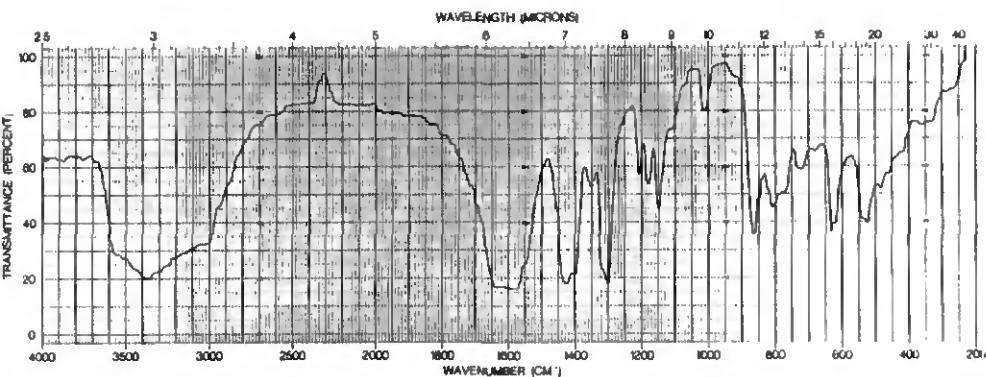


Figure 14 : Spectre infra-rouge de $[K_2[Mn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O]_{\infty}$ (2)

Le spectre infra-rouge du dimère $[Mn_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (3) (fig.15) présente une bande intense à 1590 cm^{-1} , caractéristique des groupes carboxylates déprotonés, et ne montre aucune trace de groupes carboxylates protonés. Il est similaire au spectre infra-rouge du composé $[Fe_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (fig.36) que nous avons également isolé au cours de ce travail, et qui est de composition identique.

Finalement, le spectre infra-rouge du composé $[Mn(H_2O)_6(H_2pztc)]$ (4) (fig.16) présente également deux bandes de vibration $\nu_{C=O}$ des groupes carboxylates protonés et déprotonés, à 1740 et 1590 cm^{-1} . La valeur de 1740 cm^{-1} observée pour la bande $\nu_{C=O}$ de $-COOH$ est plus élevée que dans le polymère (1) (1705 cm^{-1}), où le ligand est bien coordonné au centre métallique, et correspond à la valeur observée dans le ligand libre (1745 cm^{-1} , voir p.12). Cette constatation conduit à supposer une absence de coordination du ligand, ce qui est en accord avec la structure établie pour ce composé, où le ligand H_2pztc^{2-} n'est pas coordonné directement au centre métallique Mn^{2+} mais est en fait un contre-ion du cation $Mn(H_2O)_6^{2+}$ (voir p.30 et 31). Ce composé est donc un sel.

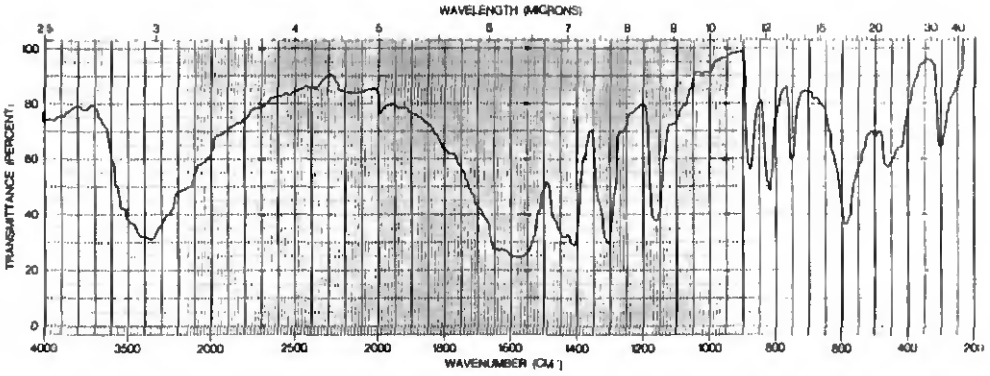


Figure 15 : Spectre infra-rouge de $[Mn_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (3)

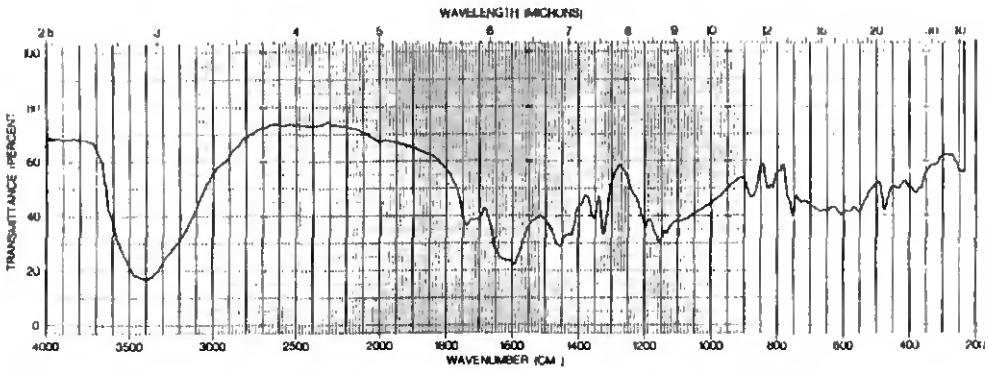
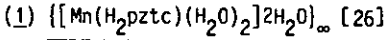


Figure 16 : Spectre infra-rouge de $[Mn(H_2O)_6(H_2pztc)]$ (4)

3.3.4. Structures



Une analyse par diffraction aux rayons-X sur un monocristal du composé (1) a permis d'établir sa structure comme étant celle d'un polymère infini, avec un arrangement non-linéaire des unités métal et ligand (fig. 17). Les distances et les angles de liaison de ce composé sont rassemblés dans le tableau 5 .

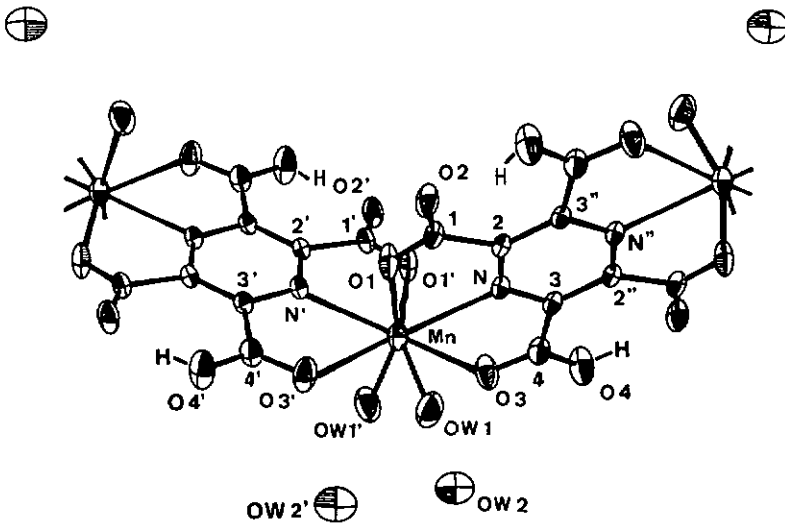


Figure 17 : Structure du polymère $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ avec la numérotation des atomes et les ellipsoïdes de vibration (probabilité de 50 %).

Formule	: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Mn}$	$a = b = 13.943 (1) \text{ \AA}$	$d_{\text{calc}} = 1.916 \text{ g/cm}^3$
PM	: 381.11	$c = 13.586 (1) \text{ \AA}$	$R = 0.028^*$
Groupe spatial:	tétragonal, $I4_1/a$	$V = 2641.4 \text{ \AA}^3$	$R_w = 0.033$
		$Z = 8$	* 1664 réflexions indépendantes

Tableau 5 : Distances et angles de liaison dans $\{[Mn(H_2Pztc)(H_2O)_2]2H_2O\}_n$

Angles [°]		Distances [Å]	
O(1) - Mn - N	67.0(1)	Mn - O(1)	2.236(1)
O(1) - Mn - O(3)	130.9(1)	Mn - O(3)	2.413(1)
O(1) - Mn - O(W1)	90.7(1)	Mn - O(W1)	2.203(1)
O(1) - Mn - O(1')	92.7(1)	Mn - N	2.466(1)
O(1) - Mn - O(W1')	157.3(1)	N - C(2)	1.330(1)
O(1) - Mn - N'	79.3(1)	N - C(3)	1.332(1)
O(1) - Mn - O(3')	77.8(1)	C(2) - C(1)	1.528(2)
N - Mn - O(3)	63.9(1)	C(2) - C(3'')	1.411(2)
N - Mn - O(W1)	81.4(1)	C(1) - O(1)	1.231(2)
N - Mn - O(W1')	135.7(1)	C(1) - O(2)	1.262(1)
N - Mn - O(3')	135.0(1)	C(3) - C(4)	1.529(2)
N - Mn - N'	130.7(1)	C(4) - O(3)	1.219(2)
O(3) - Mn - O(W1)	83.0(1)	C(4) - O(4)	1.280(2)
O(3) - Mn - O(W1')	71.7(1)	O(W1)··O(W2)	2.863
O(3) - Mn - O(3')	142.5(1)	O(2)··O(4'')	2.394
O(W1) - Mn - O(W1')	94.7(1)		
Mn - O(1) - C(1)	125.4(1)		
Mn - O(3) - C(4)	124.9(1)		
Mn - N - C(2)	116.9(1)		
Mn - N - C(3)	148.0(1)		
C(2) - N - C(3)	121.0(1)		
N - C(2) - C(1)	111.9(1)		
N - C(2) - C(3'')	119.7(1)		
C(1) - C(2) - C(3'')	128.5(1)		
C(2) - C(1) - O(1)	117.7(1)		
C(2) - C(1) - O(2)	118.8(1)		
O(1) - C(1) - O(2)	123.5(1)		
N - C(3) - C(4)	111.4(1)		
N - C(3) - C(2'')	119.3(1)		
C(4) - C(3) - C(2'')	129.2(1)		
C(3) - C(4) - O(3)	117.4(1)		
C(3) - C(4) - O(4)	119.6(1)		
O(3) - C(4) - O(4)	123.0(1)		

L'unité répétitive $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ possède une symétrie C_2 , avec l'axe d'ordre 2 passant à travers l'atome de Mn; ce dernier est octacoordonné, avec quatre liaisons courtes ($\approx 2,2 \text{ \AA}$) et quatre liaisons longues ($\approx 2,4 \text{ \AA}$):

Mn - O(W)	: 2.203(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$
Mn - O (COO ⁻)	: 2.236(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$
Mn - N	: 2.466(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$
Mn - O (COOH)	: 2.413(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$

L'atome de Mn(II) est coordonné à deux molécules de ligand et possède deux molécules d'eau de coordination; les deux fonctions carboxylates protonées de $\text{H}_2\text{pztc}^{2-}$ sont impliquées dans la coordination bis(tridentée) du ligand, ce qui conduit à la formation de chaînes en zig-zag de type $\dots\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})\dots$.

Les deux molécules de ligand coordonnées à l'atome de Mn(II) sont orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre, selon les angles suivants:

O(1) - Mn - O(W1)	: 90.7(1) °
O(W1) - Mn - O(W1')	: 94.7(1) °
O(1) - Mn - O(1')	: 92.7(1) °

Deux molécules d'eau d'hydratation sont présentes par unité de polymère. Des échantillons sous forme de poudre ne montrent parfois qu'une seule molécule d'eau d'hydratation.

(2) $\{K_2[\text{Mn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$

Une analyse comparative par diffraction aux rayons-X sur poudre (fig.18) montre que ce composé est analogue à $\{K_2[\text{Zn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$, dont la structure a été déterminée par diffraction aux rayons-X sur un monocristal (voir p. 88).



Figure 18 : Images de diffraction aux rayons-X sur poudre de $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ (A) et de $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ (B)

La comparaison de ces images de diffraction montre bien que nous avons une structure identique pour ces deux composés. Il s'agit donc d'un polymère infini avec un arrangement parallèle des unités de ligand, reliées entre elles par des fonctions carboxylates et coordonnées de manière tridentée au centre métallique (voir fig. 79).

(3) $[Mn_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$

Nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux de ce composé; son image de diffraction aux rayons-X sur poudre est similaire à celle du dimère $[Fe_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$, mais diffère de celle du dimère $[Cu_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ ainsi que des dimères $[M_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ ($M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)$). Nous ne connaissons pas la structure de ces composés.

(4) $[Mn(H_2O)_6(H_2pztc)]$

Ce composé cristallise facilement en longs prismes incolores; l'analyse de sa structure par diffraction aux rayons-X révèle un atome de manganèse hexahydraté relié par ponts hydrogène au ligand H_2pztc^{2-} (voir fig. 19).

Le ligand n'est pas coordonné au centre métallique et joue ici le rôle de contre-ion de $Mn(H_2O)_6^{2+}$. L'absence de la couleur jaune des autres composés de manganèse (1)-(3) peut alors être interprétée comme un indice de l'absence de coordination entre le métal et le ligand.

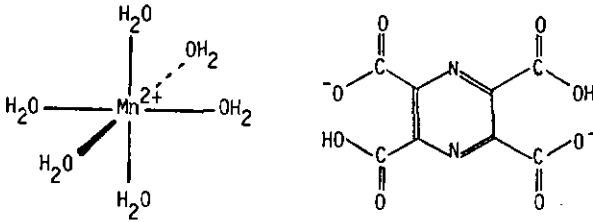


Figure 19: Structure du composé $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{pztc})]$

3.3.5. Propriétés magnétiques de $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ et de $\{\text{K}_2[\text{Mn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ [26]

La mesure de la susceptibilité magnétique χ_A a été faite dans le domaine de température 1.5 - 285 K pour ces deux composés. La représentation graphique de χ_A^{-1} en fonction de la température montre dans les deux cas une déviation de la loi de Curie; cette déviation est vraisemblablement le résultat d'un couplage antiferromagnétique.

Ceci doit encore être vérifié par la mesure d'un échantillon magnétiquement dilué de $\{\text{K}_2[\text{Zn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ contenant 5 % de Mn(II).

Le calcul du moment magnétique effectif μ_{eff} se fait d'après la formule:

$$\chi_A = \frac{N \mu_B^2}{3 kT} \mu_{\text{eff}}^2$$

N : nombre d'Avogadro
 μ_B : magnéton de Bohr
 k : constante de Boltzmann

et sa variation en fonction de la température se trouve également sur les graphiques $\chi_A^{-1} = f(T)$ (fig. 20 et 21).

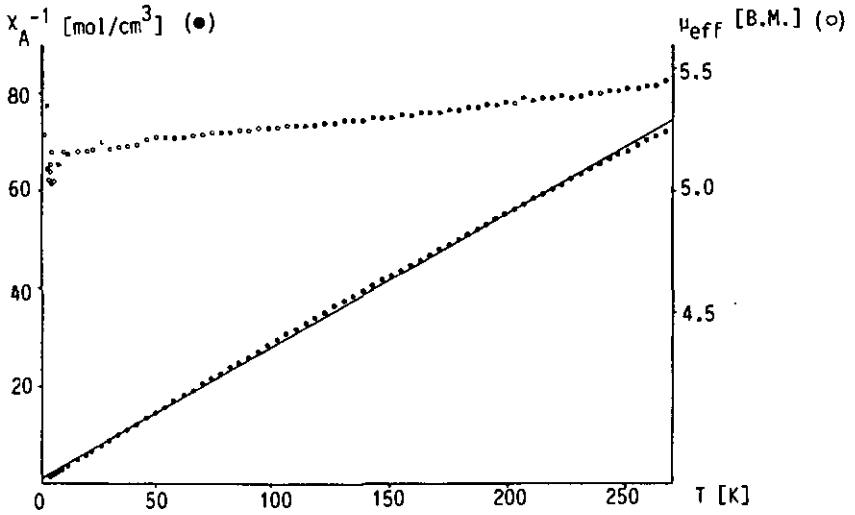


Figure 20 : Représentation graphique de $x_A^{-1} = f(T)$ et de $\mu_{eff} = f(T)$ pour $\{[Mn(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_\infty$

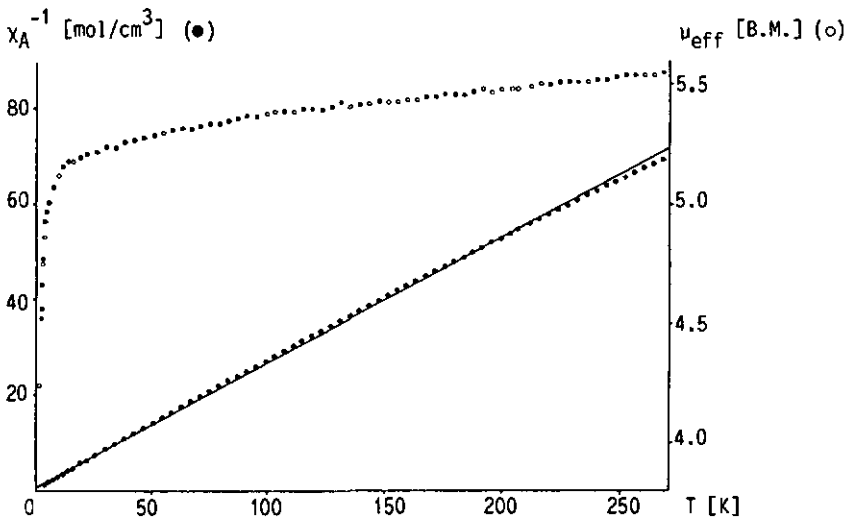


Figure 21 : Représentation graphique de $x_A^{-1} = f(T)$ et de $\mu_{eff} = f(T)$ pour $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_\infty$

Les deux composés montrent un abaissement régulier du moment magnétique μ_{eff} jusqu'à environ 10 K, puis un comportement différent à plus basse température.

Pour $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ μ_{eff} diminue légèrement puis augmente jusqu'à la température de 2 K; il y a un problème avec les mesures au-dessous de 5 K, car la dispersion des points observés n'est pas interprétable.

En revanche pour $\{\text{K}_2[\text{Mn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ μ_{eff} continue de décroître à plus basse température et montre un abaissement très net à 1.7 K. Cette déviation semble être le résultat d'un couplage antiferromagnétique, et la preuve de ce phénomène nécessite encore une mesure sur un échantillon magnétiquement dilué de $\{\text{K}_2[\text{Zn}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ contenant environ 5% de Mn (II).

Si l'abaissement du moment magnétique observé ici disparaît dans l'échantillon dilué, la présence d'un couplage antiferromagnétique sera alors attestée.

Une régression linéaire effectuée sur les points de la droite $\chi_A^{-1} = f(T)$ permet de calculer la pente moyenne (C^{-1}), puis $g = 1.90$ pour les deux composés, selon la formule suivante:

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k}$$

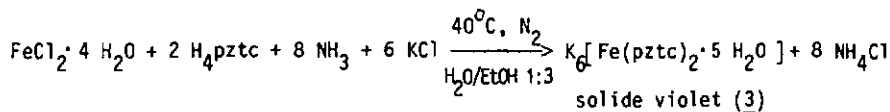
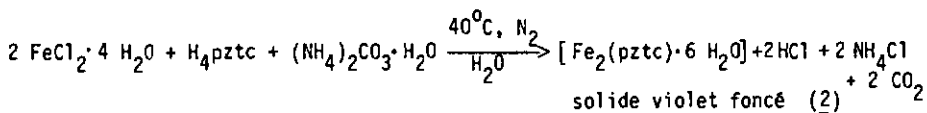
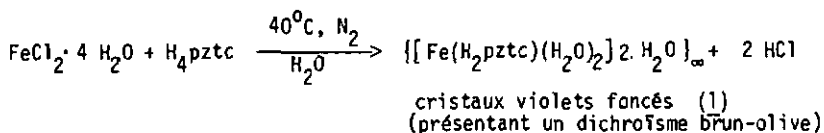
N : nombre d'Avogadro
 μ_B : magnéton de Bohr
 k : constante de Boltzmann

Pour un échantillon paramagnétique de Mn (II), un comportement parfait selon la loi de Curie est attendu avec une valeur de $g = 2.00$. La valeur expérimentale de $g = 1.90$ est en accord avec ce comportement.

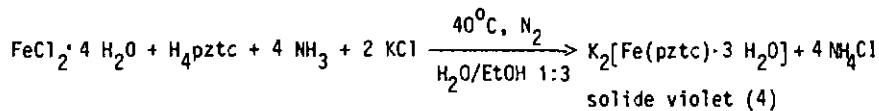
3. 4. COMPLEXES DE FER (II)

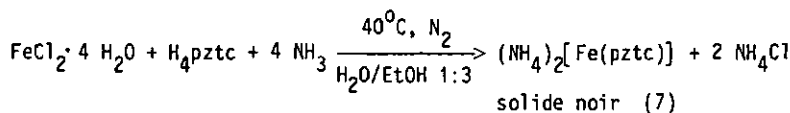
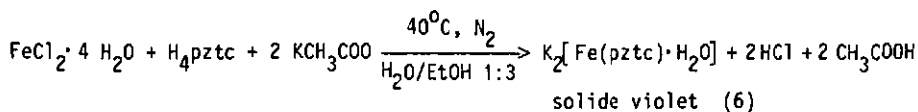
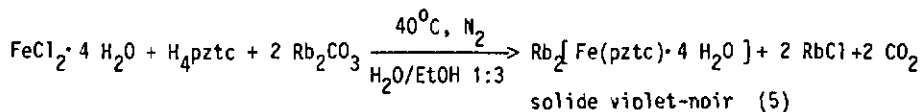
3.4.1. Synthèses

Ces synthèses se font à partir de chlorure de fer (II) dans un milieu aqueux ou alcool-eau, à la température de 40°C et sous atmosphère d'azote, afin de prévenir l'oxydation du fer (II); l'addition du ligand H₄pztc fournit une solution de couleur violette très intense, et l'introduction d'un cation alcalin, ainsi que la modification du pH du milieu réactionnel, permettent d'isoler différents composés.

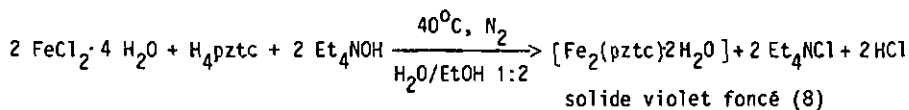


Le polymère (1) et le dimère (2) sont obtenus en solution aqueuse, quel que soit le rapport métal/ligand engagé dans la réaction. Seul le monomère (3) nécessite pour sa formation un rapport métal/ligand égal à 2; il est isolé du milieu réactionnel par addition d'alcool, comme les composés suivants :





L'addition d'alcool permet de précipiter des composés avec un degré d'hydratation plus faible. L'emploi d'un cation plus volumineux, tel l'ion tétraéthylammonium, pour neutraliser la charge du complexe $[\text{Fe}(\text{pztc})]^{2-}$ conduit à la formation d'un dimère :



Ce comportement inattendu a déjà été observé lors de la synthèse du dimère (2), où l'addition d'ammonium avait conduit à la formation du composé $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$; l'addition de pyridine conduit au même résultat.

Lors de ces synthèses il s'agit de veiller à ne pas précipiter le ligand par une concentration excessive du milieu réactionnel, par un refroidissement au-dessous de 10°C ou par une addition trop importante d'alcool. La température de réaction de 40°C est nécessaire pour solubiliser le ligand dans les conditions choisies.

La synthèse de complexes dans un solvant organique courant n'est pas possible en raison de la solubilité trop faible du ligand H_4pztc .

3.4.2. Thermogravimétries

Les thermogrammes du polymère (1), du dimère (2) et du monomère (3) sont nettement différents l'un de l'autre, et permettent de déterminer l'hydratation de ces trois composés (voir fig. 22, 23 et 24).

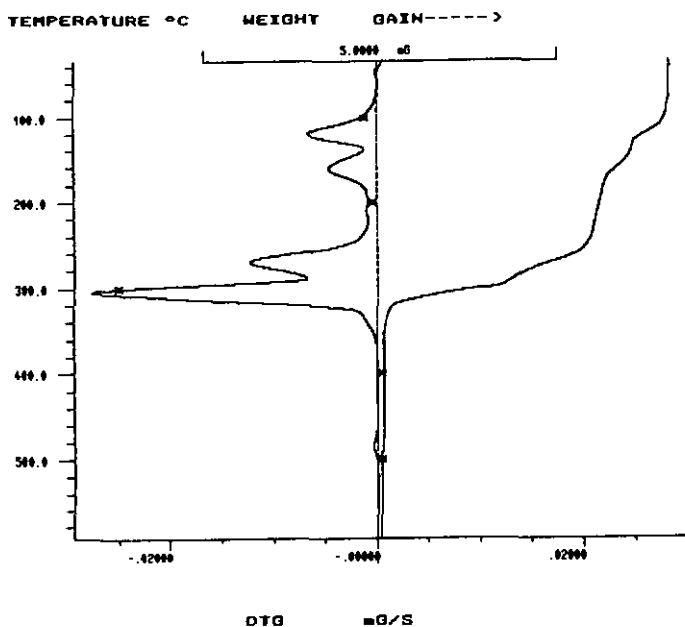


Figure 22 : Thermogramme du complexe $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (1)

Tableau 6 : Données thermogravimétriques du complexe (1)

$\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ PM = 382.03	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart pic [%]
- 2 H ₂ O (36.03)	9.43	9.97	120	+ 5.7
- 2 H ₂ O (36.03)	9.43	9.99	162	+ 5.9
- 2 CO ₂ (88.02)	23.04	22.34	270	- 3.0
décomposition		35.86	306	
résidu ($\frac{1}{2}$ Fe ₂ O ₃)	20.90	21.84		+ 4.5

Le thermogramme du polymère (1) montre la perte de quatre molécules d'eau, en deux étapes successives à 120°C et 162°C correspondant respectivement aux deux molécules d'eau d'hydratation et aux deux molécules d'eau coordonnées au fer. Le pic DTG à 270°C correspond à la décarboxylation des deux groupes -COOH non coordonnés du ligand H_2pztc^{2-} . Finalement, la décomposition du polymère est observée à la température de 306°C.

Les polymères de Co (II) et de Zn (II) montrent des thermogrammes similaires à celui-ci (voir p. 63 et p. 81).

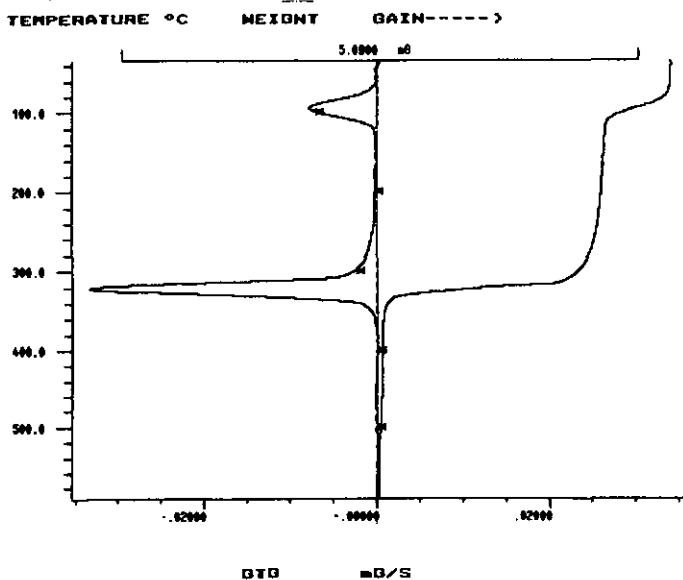


Figure 23 : Thermogramme du complexe $[Fe_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ (2)

Tableau 7 : Données thermogravimétriques du complexe (2)

$[Fe_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ PM = 471.89	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 6 H_2O (108.09) décomposition	22.91	15.28	96	-33.3
résidu (Fe_2O_3)	33.84	33.65	324	-0.6

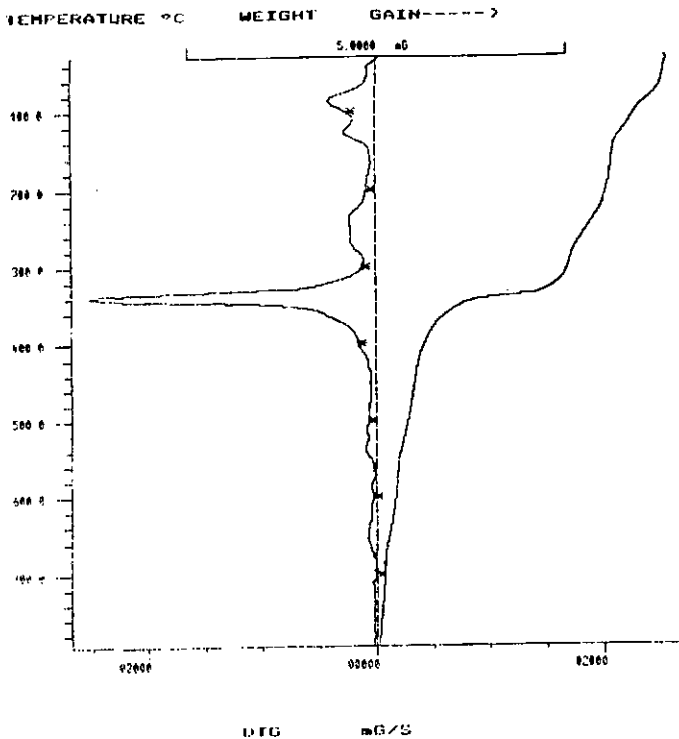


Figure 24 : Thermogramme du complexe $K_6[Fe(pztc)_2 \cdot 5 H_2O]$ (3)

Tableau 8 : Données thermogravimétriques du complexe (3)

$K_6[Fe(pztc)_2 \cdot 5 H_2O]$ PM = 884.74	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°]	Ecart [%]
- 3 H_2O (54.05)	6.11	6.85	87	+12.1
- 2 H_2O (36.03)	4.07	4.07	127	0.0
décomposition		46.26	339	
résidu($3K_2O + \frac{1}{2}Fe_2O_3$)	40.97	42.82		+ 4.5

Le thermogramme du composé (2) montre la perte de quatre molécules d'eau, puis la décomposition complète du dimère conduisant à un résidu d'oxyde de fer(III) de 33.65 % du poids initial; la valeur du résidu calculée sur la base de la formule $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ est de 33.84 %, ce qui confirme cette formule déterminée à partir de la microanalyse C,H,N.

Parmi les six molécules d'eau, quatre sont donc libérées à la température de 96 °C et les deux dernières sont dégagées lors de la décomposition du complexe, à la température de 324 °C. Le même comportement est observé pour les dimères de Co(II), de Ni(II) et de Zn (II) (voir p. 64, 71 et 85).

Le thermogramme du composé (3) montre la perte de cinq molécules d'eau, en deux étapes superposées correspondant respectivement à environ 3 H₂O et à 2 H₂O. Le signal suivant peut indiquer le début d'une décarboxylation, puis le complexe se décompose à la température de 339 °C. La légère perte de poids observée jusqu'à 700 °C correspond à la transformation du carbonate de potassium en oxyde de potassium, ce qui donne un résidu correspondant à 42.82 % du poids initial; la valeur calculée du résidu d'après la formule $\text{K}_6[\text{Fe}(\text{pztc})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$ est de 40.97 %, ce qui montre un bon accord.

Les thermogrammes des composés (4) à (6) (fig. 25 à 27) ont une allure similaire et révèlent essentiellement un degré d'hydratation différent de ces trois composés; ils présentent chaque fois une étape de déshydratation, suivie de la décomposition du complexe à environ 350 °C.

Le signal des molécules d'eau a toujours la même forme caractéristique; celles-ci ne sont certainement pas coordonnées au centre métallique, car les thermogrammes sont similaires avec 4 H₂O, 3 H₂O ou 1 H₂O : ce sont donc des molécules d'eau d'hydratation. Cette déduction implique alors que les composés (4), (5) et (6) seraient des polymères présentant un degré d'hydratation différent.

Finalement, les thermogrammes des composés (7) et (8) (fig. 28 et 29) ne montrent qu'un seul signal, correspondant à la décomposition totale du complexe. Le composé (7) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{pztc})]$ est anhydre, comme le confirme la microanalyse C,H,N. Il s'agit donc certainement d'un polymère. Dans le composé (8) les deux molécules d'eau sont libérées lors de la décomposition du complexe, à la température de 316 °C. Un comportement analogue est observé pour les dimères de Mn(II) et de Cu(II) (voir p.22 et 74).

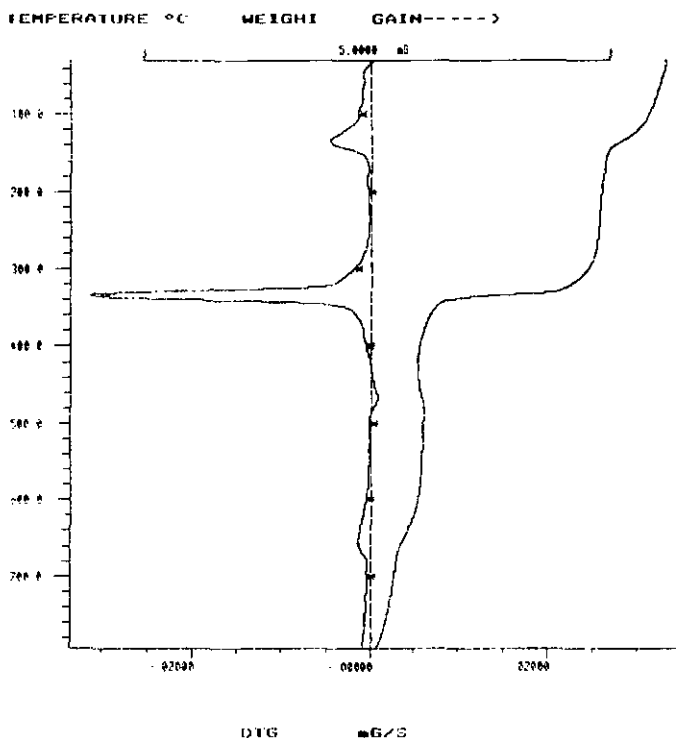


Figure 25 : Thermogramme du complexe $K_2[Fe(pztc) \cdot 3 H_2O]$ (4)

Tableau 9 : Données thermogravimétriques du complexe (4)

$K_2[Fe(pztc) \cdot 3 H_2O]$ PM = 440.20	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°]	Ecart [%]
- 3 H_2O (54.05) décomposition	12.28	12.94	135	+ 5.4
résidu($K_2CO_3 + \frac{1}{3}Fe_2O_3$)	49.54	51.98	335	+ 4.9

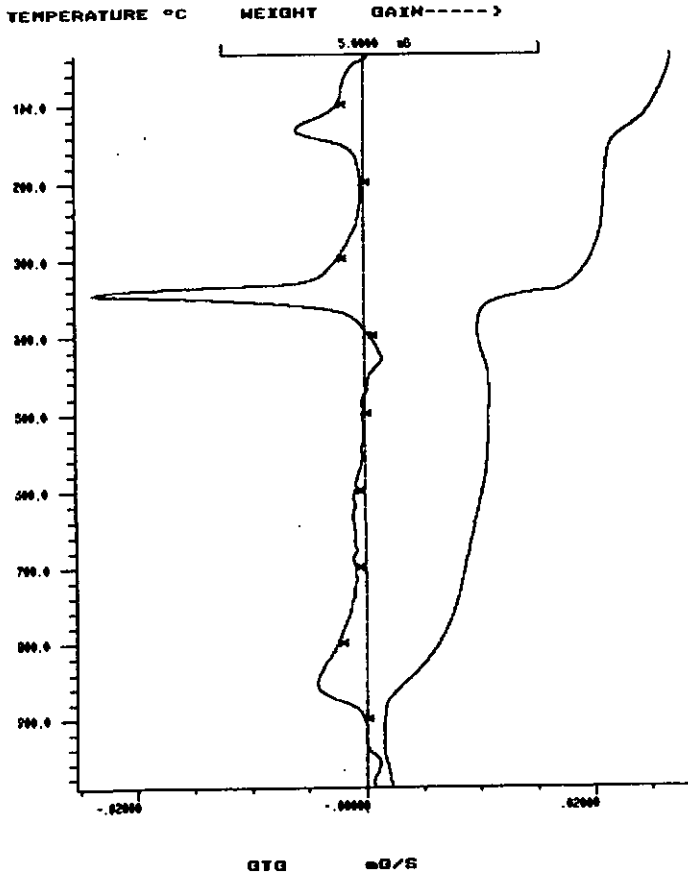


Figure 26 : Thermogramme du complexe $Rb_2[Fe(pztc) \cdot 4 H_2O]$ (5)

Tableau 10 : Données thermogravimétriques du complexe (5)

$Rb_2[Fe(pztc) \cdot 4 H_2O]$ PM = 550.95	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 4 H_2O (72.06) décomposition	13.08	13.99	134	+ 7.0
résidu($Rb_2CO_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3$)	56.41	58.74	346	+ 4.1

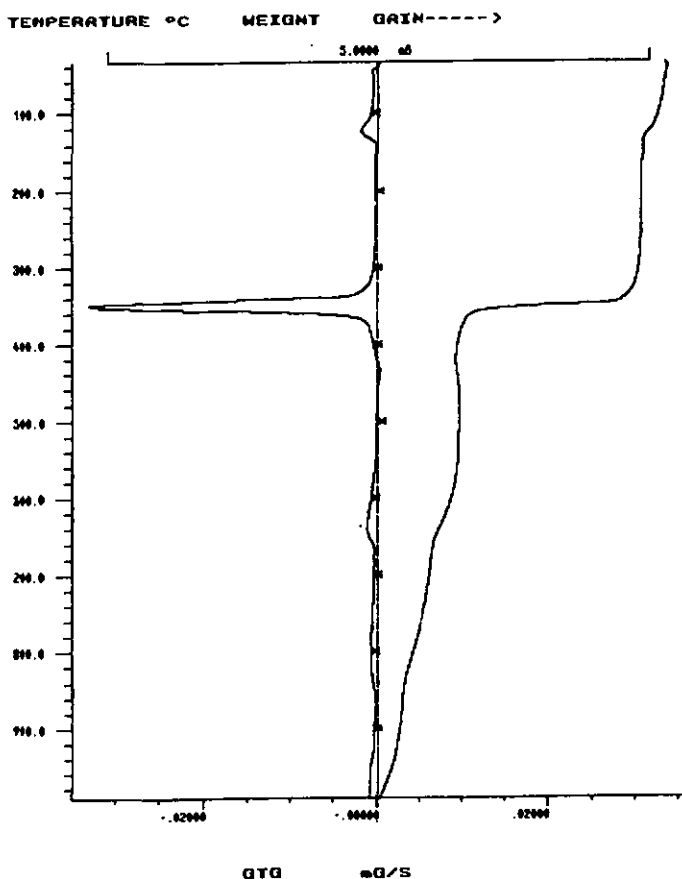


Figure 27 : Thermogramme du complexe $K_2[Fe(pztc) \cdot H_2O]$ (6)

Tableau 11 : Données thermogravimétriques du complexe (6)

$K_2[Fe(pztc) \cdot H_2O]$ PM = 404.17	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- H_2O (18.015) décomposition	4.46	5.25	124	+17.7
résidu($K_2CO_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3$)	53.95	55.46	350	+ 2.8

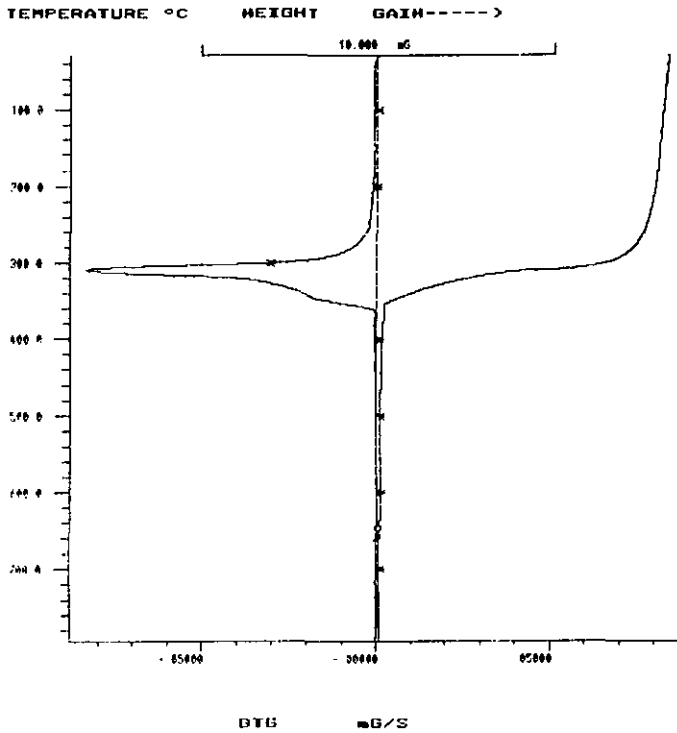


Figure 28 : Thermogramme du complexe $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{pztc})]$ (7)

Tableau 12 : Données thermogravimétriques du complexe (7)

$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{pztc})]$ PM = 344.03	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
décomposition résidu ($\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$)	23.21	77.58 22.42	311	- 3.4

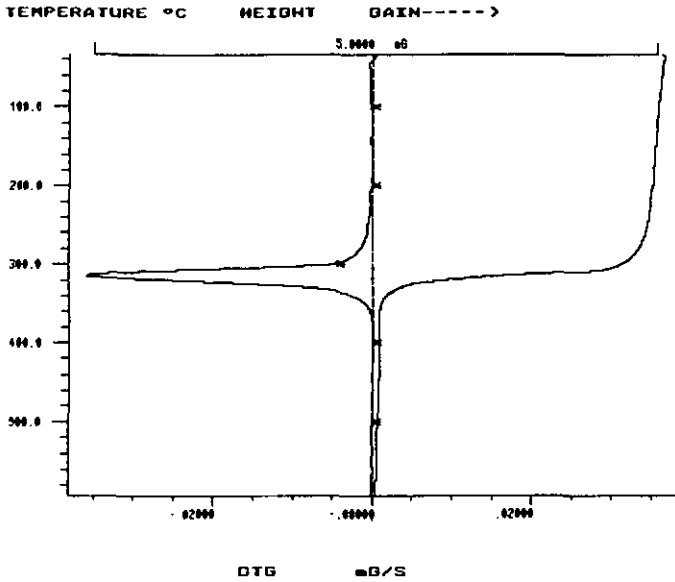


Figure 29 : Thermogramme du complexe $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (8)

Tableau 13 : Données thermogravimétriques du complexe (8)

$[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ PM = 399.83	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
décomposition résidu (Fe_2O_3)	39.94	59.36 40.64	316	+ 1.8

3.4.3. Spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du polymère $[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}]_\infty$ (1) (fig.30) présente des bandes intenses à 1710 et 1625 cm^{-1} , correspondant aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ de groupes carboxylates protonés, respectivement déprotonés du ligand $\text{H}_2\text{pztc}^{2-}$. La présence de groupes $-\text{COOH}$ est confirmée par les bandes élargies observées à 1930 et 2500 cm^{-1} , et dues à l'association par ponts-H de $-\text{COO}-\text{H}$ et H_2O . La bande d'absorption à 3500 cm^{-1} provient de ν_{OH} dans H_2O .

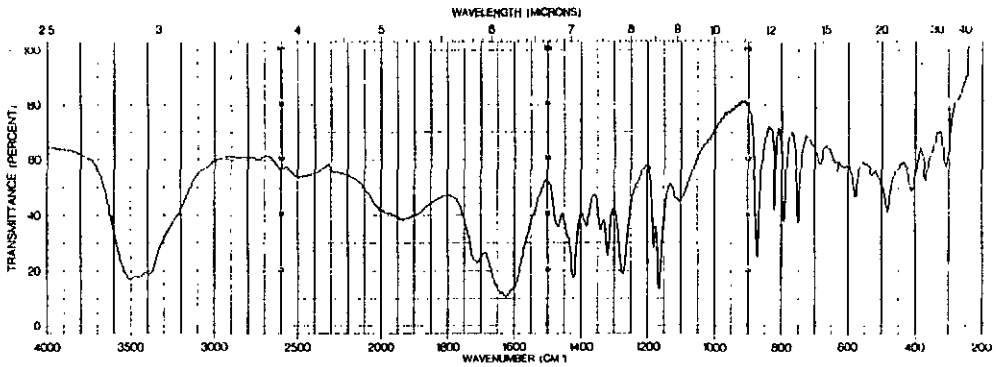


Figure 30 : Spectre infra-rouge de $[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}]_\infty$ (1)

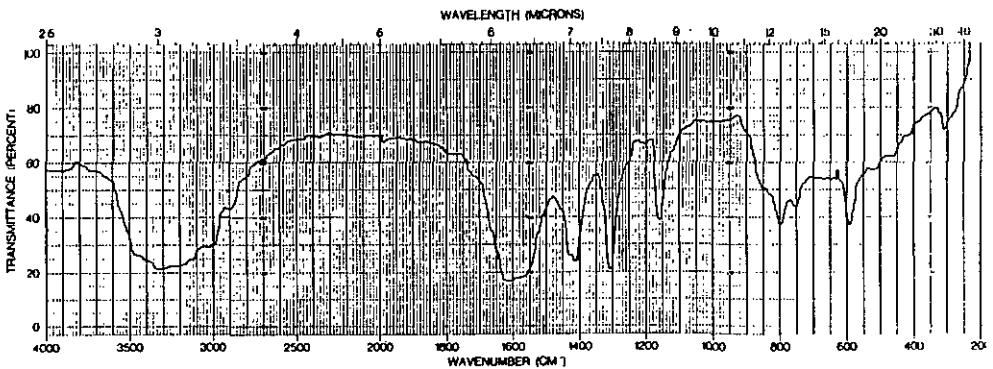


Figure 31 : Spectre infra-rouge de $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (2)

Le spectre infra-rouge du dimère $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (2) (fig.31) est similaire à ceux des dimères de Co, Ni et Zn (fig.53,59 et 78), avec une bande $\nu_{\text{C=O}}$ à 1600 cm^{-1} correspondant à des groupes carboxylates déprotonés.

Le spectre infra-rouge du monomère $\text{K}_6[\text{Fe}(\text{pztc})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$ (3) (fig.32) ne présente pas de différences significatives permettant d'identifier ce composé.

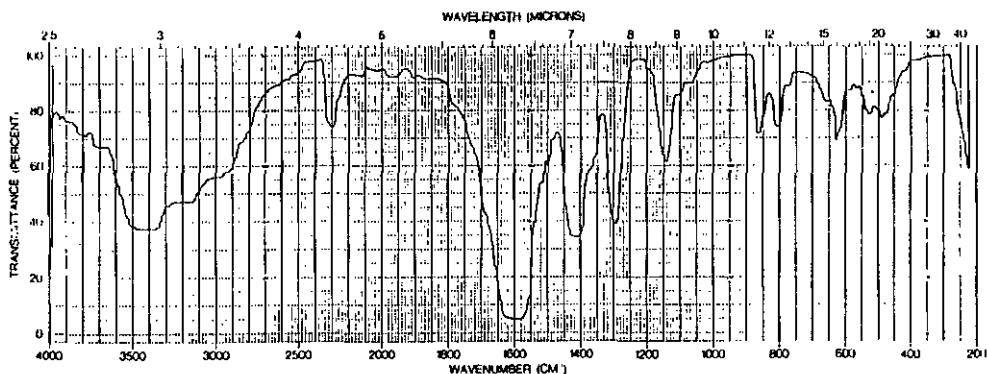


Figure 32 : Spectre infra-rouge de $\text{K}_6[\text{Fe}(\text{pztc})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$ (3)

Les composés (4) à (8) (fig. 33 - 36) ne présentent dans leurs spectres infra-rouge qu'une seule bande d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$, vers 1600 cm^{-1} , qui correspond à des groupes carboxylates déprotonés. Ces composés, qui sont supposés être des polymères, ne possèdent donc plus de groupes $-\text{COOH}$ comme le polymère (1) précédemment discuté. Par rapport au spectre infra-rouge de ce dernier, on observe la disparition des bandes larges à 1930 et 2500 cm^{-1} qui étaient dues aux ponts-H entre $-\text{COOH}$ et H_2O . Les spectres infra-rouge de ces composés ne permettent pas de prouver qu'il s'agit bien de polymères.

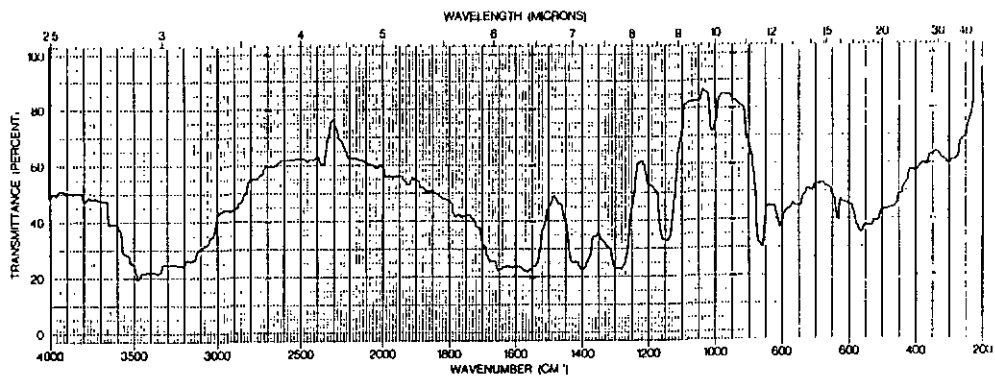


Figure 33 : Spectre infra-rouge de $\text{Rb}_2[\text{Fe}(\text{pztc}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (5)

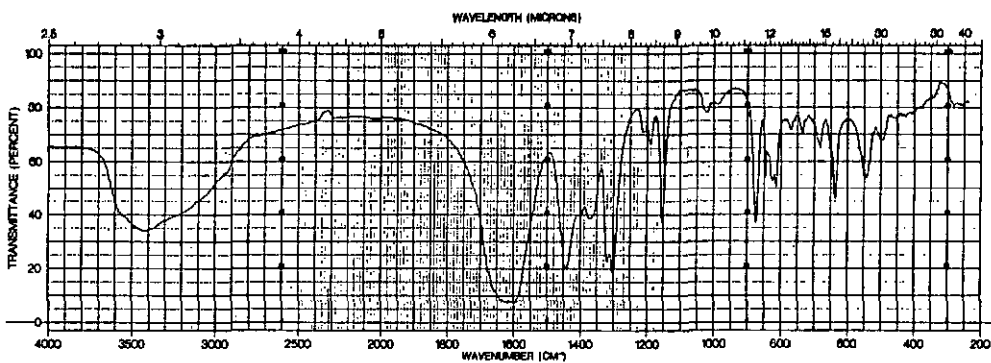


Figure 34 : Spectre infra-rouge de $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{pztc}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (6)

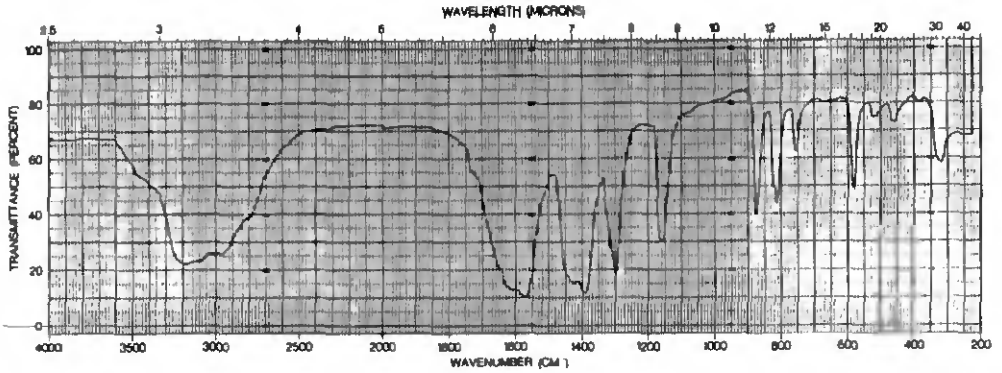


Figure 35 : Spectre infra-rouge de $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{pztc})]$ (7)

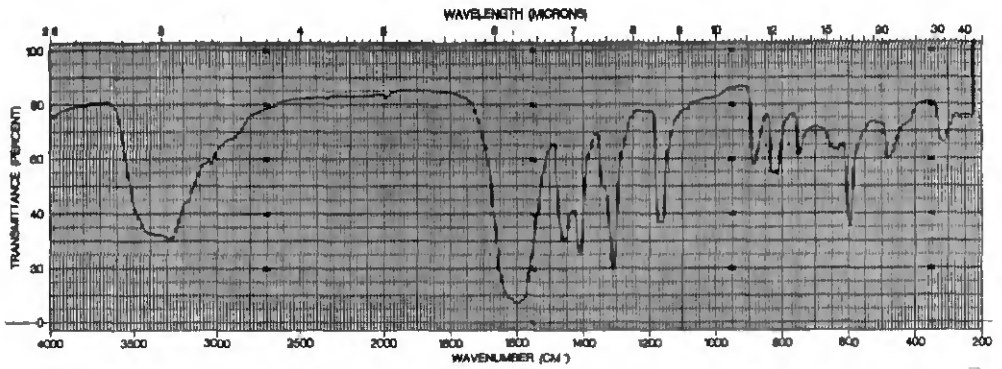


Figure 36 : Spectre infra-rouge de $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (8)

Tableau 14: Distances et angles de liaison dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}$.

Angles [°]		Distances [Å]	
O(W1) - Fe - N(1)	87.7(2)	Fe - N(1)	2.219(8)
O(W1) - Fe - O(1)	88.7(2)	Fe - O(1)	2.075(6)
O(1) - Fe - N(1)	75.8(2)	Fe - O(W1)	2.133(6)
Fe - N(1) - C(2)	111.5(6)	N(1) - C(2)	1.346(10)
Fe - N(1) - C(3 ⁱ)	131.1(7)	N(1) - C(3 ⁱ)	1.344(11)
C(2) - N(1) - C(3 ⁱ)	117.4(6)	C(2) - C(3)	1.360(14)
Fe - O(1) - C(4)	121.7(5)	C(2) - C(4)	1.530(13)
N(1) - C(2) - C(3)	120.7(8)	C(3) - C(5)	1.516(12)
N(1) - C(2) - C(4)	116.1(8)	C(4) - O(1)	1.231(11)
C(3) - C(2) - C(4)	123.2(8)	C(4) - O(2)	1.242(10)
C(2) - C(3) - N(1 ⁱ)	122.0(8)	C(5) - O(3)	1.203(10)
C(2) - C(3) - C(5)	124.8(8)	C(5) - O(4)	1.323(10)
N(1 ⁱ) - C(3) - C(5)	113.2(8)	O(W1) - H1(W1)	0.782(6)
C(2) - C(4) - O(1)	114.7(7)	O(W2) - H1(W2)	1.098(6)
C(2) - C(4) - O(2)	118.3(9)	O(W2)...O(2)	2.82(1)
O(1) - C(4) - O(2)	127.0(9)	H1(W2)...O(2)	1.757(6)
C(3) - C(5) - O(3)	122.1(8)	O(4) - H(O4)	1.035(7)
C(3) - C(5) - O(4)	111.1(7)	O(4)...O(W2 ⁱⁱ)	2.53(1)
O(3) - C(5) - O(4)	126.6(8)	H(O4)...O(W2 ⁱⁱ)	1.613(7)
O(W2)-H1(W2)...O(2)	162.1(10)	O(3)...O(W1 ⁱⁱⁱ)	2.82(1)
O(4)-H(O4)...O(W2 ⁱⁱ)	145.4(8)		

Opérations de symétrie : i) -x, 1-y, 2-z;
 ii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$;
 iii) -x, 1-y, 1-z;

Dans ce polymère, le ligand pont H_2pztc^{2-} présente une coordination bis(bidentée), par deux fonctions carboxylates et par les deux atomes d'azote du cycle pyrazine; deux groupes carboxylates en position trans sont protonés et non coordonnés. Deux molécules d'eau en position trans complètent une coordination pseudo-octaédrique du Fe(II), distordue par les effets stériques des deux groupes $-COOH$ libres; ceux-ci sont reliés par ponts hydrogène à deux molécules d'eau d'hydratation.

La molécule possède une symétrie cristallographique C_i et le cycle pyrazine est planaire à $0.004(8)$ Å près; les deux atomes d'azote de celui-ci ne sont pas exactement alignés sur l'axe métal-métal, en raison de l'encombrement stérique des deux groupes $-COOH$ libres qui oriente quelque peu différemment le cycle pyrazine.

Ce polymère présente des chaînes parallèles infinies, liées entre elles par des ponts hydrogène comme le montre la figure 38.

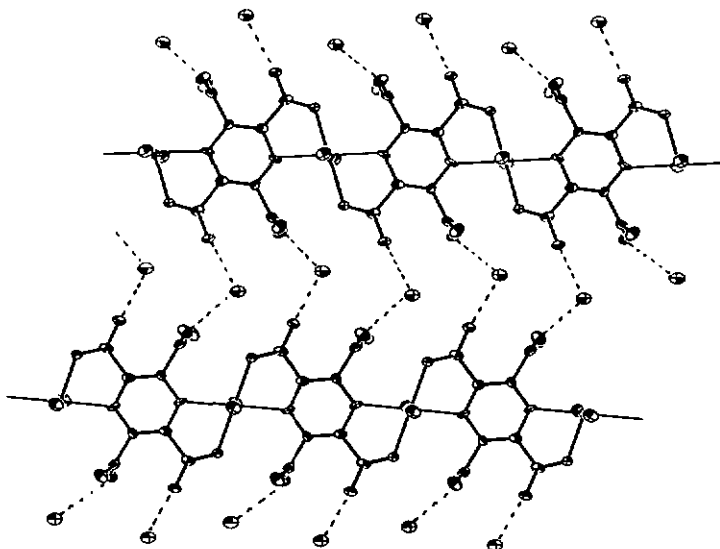


Figure 38 : Ponts hydrogène entre deux chaînes parallèles infinies du polymère $\{[Fe(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O\}_\infty$

Ces chaînes parallèles forment des feuillets empilés dans la direction c , à la distance de 5 \AA l'un de l'autre et inclinés d'un angle de 39.9° par rapport au plan ab ; ces feuillets sont reliés entre eux par des ponts hydrogène impliquant les molécules d'eau coordonnées $O(W1)$ d'une chaîne et les atomes d'oxygène $O(3)$ des fonctions $-\text{COOH}$ d'une autre chaîne, déplacée d'une maille élémentaire dans la direction c .

(2) $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$

Le dimère (2) présente une image de diffraction aux rayons-X sur poudre similaire à celles des dimères de Co(II) , Ni(II) et Zn(II) (fig.39).

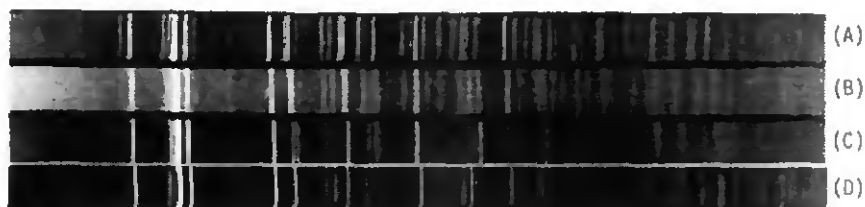


Figure 39 : Images de diffraction aux rayons-X sur poudre de $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (A), $[\text{Co}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (B), $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (C) et $[\text{Zn}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (D)

La structure de ces quatre composés doit être identique, mais elle n'a pu être déterminée pour aucun de ceux-ci. L'hypothèse de structure suivante (fig.40) peut être formulée, avec un environnement octaédrique pour le Fe(II) .

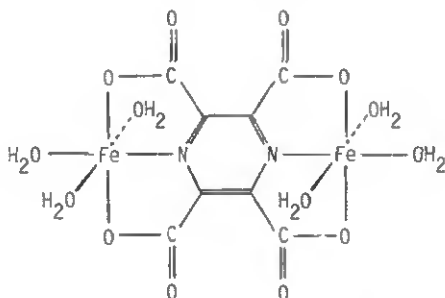


Figure 40 : Hypothèse de structure pour le composé $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$

Toutefois le spectre Mössbauer de ce composé montre deux environnements différents pour le Fe(II), ce qui laisse plutôt supposer une structure de type polymère (voir p. 129).

(4) $K_2[Fe(pztc) \cdot 3 H_2O]$

La composition de la substance (4) est analogue à celle des composés de manganèse et de zinc également isolés au cours de ce travail. Une analyse comparative par diffraction aux rayons-X sur poudre de ces trois composés (fig.41) montre toutefois que le composé de Fe(II) a une structure différente des composés de Mn(II) et de Zn(II), par ailleurs identiques entre eux.



Figure 41 : Images de diffraction aux rayons-X sur poudre des composés $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ (A), $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ (B) et $K_2[Fe(pztc) \cdot 3 H_2O]$ (C)

Les composés (4)-(8) présentent tous une image différente de diffraction aux rayons-X sur poudre. L'absence ou le petit nombre de molécules d'eau dans leur composition suggère une coordination totale du fer (II) par le ligand, et de là la présence de polymères. La structure de ces composés demeure toutefois inconnue pour l'instant.

3.4.5. Propriétés magnétiques de $[[Fe(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O]_\infty$ (1) [27]

La mesure de la susceptibilité magnétique χ_A en fonction de la température a été faite pour le polymère (1) et pour un composé isostructural de zinc, contenant 4.63 % de fer et étant ainsi magnétiquement dilué. Les domaines de température mesurés sont de 1.4 - 310 K pour le polymère (1) et de 1.8 - 135 K pour l'échantillon magnétiquement dilué. La représentation graphique de χ_A^{-1} en fonction de la température fournit une droite pour chacun de ces composés, ce qui indique que la loi de Curie est vérifiée (fig. 42 et 43).

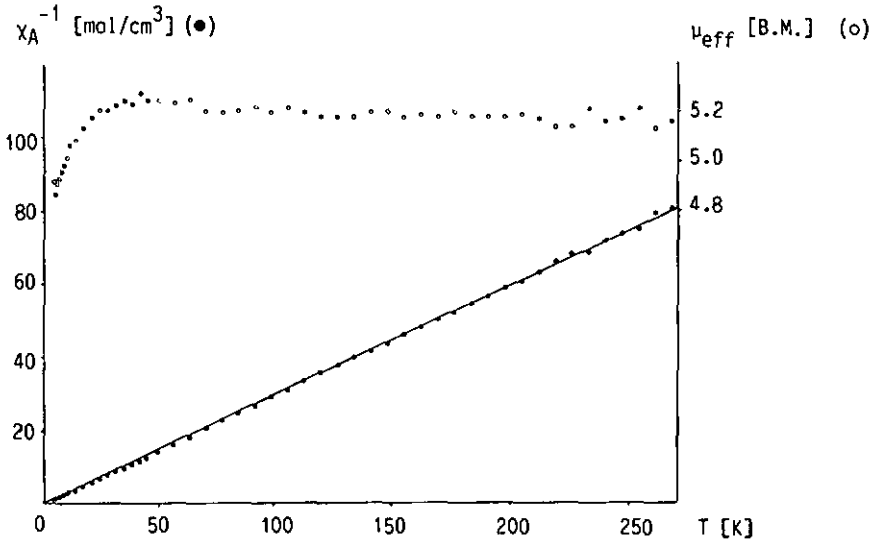


Figure 42 : Représentation graphique de $\chi_A^{-1} = f(T)$ et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

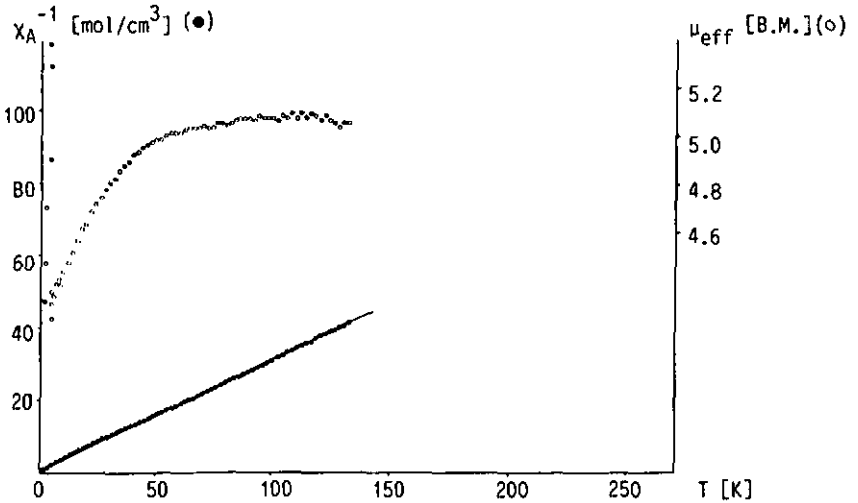


Figure 43 : Représentation graphique de $\chi_A^{-1} = f(T)$ et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ pour $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ avec 4.63 % de Fe(II).

Le moment magnétique μ_{eff} (voir calcul p. 31) est également représenté graphiquement en fonction de la température; sa variation est similaire pour les deux composés avec un abaissement à partir de 30 K pour le polymère (1) et à partir de 60 K pour l'échantillon magnétiquement dilué, indiquant dans les deux cas une absence de couplage antiferromagnétique dans le polymère.

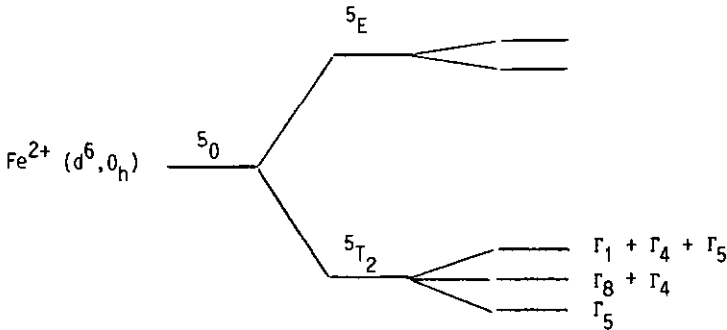
Le composé (1) présente un comportement paramagnétique normal entre 1.3-310 K. Une régression linéaire sur les points de la droite $\chi_A^{-1} = f(T)$ permet de calculer la pente (C^{-1}) puis $g = 2.10$ pour les deux composés, selon la formule suivante:

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 5(S+1)}{3 k}$$

N : nombre d'Avogadro
 μ_B : magnéton de Bohr
 k : constante de Boltzmann

Cette valeur de g est en accord avec celles du Fe(II) high spin dans des environnements similaires et correspond à une annulation presque totale du moment cinétique orbitalaire. La diminution du moment magnétique observé à basse température peut être attribuée à des changements de population, dépendants de la température, des niveaux de l'état de base $^5\Gamma$, et non à un couplage antiferromagnétique puisque l'échantillon dilué, où l'interaction directe Fe-Fe n'existe plus, présente le même comportement magnétique (voir schéma).

Schéma des états électroniques du fer (II)



Les états de base T₂ et E sont triplement, respectivement doublement dégénérés.

3.4.6. Spectroscopie Mössbauer [27]

Les spectres Mössbauer donnent une information sur l'état d'oxydation, l'état de spin et l'environnement géométrique des atomes de fer dans les différents composés obtenus. Les paramètres mesurés sont le déplacement isomérique δ , la largeur de bande Γ et le dédoublement quadrupolaire Q.S. Pour le polymère $[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}]_\infty$, un comportement normal du Fe (II) high spin dans un environnement octaédrique est observé (fig.44).

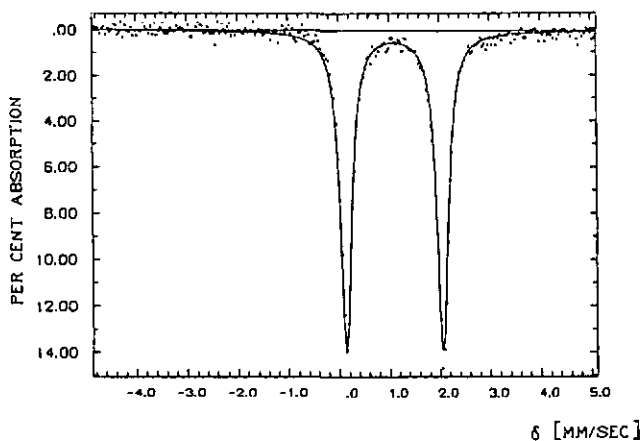


Figure 44 : Spectre Mössbauer de $[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}]_\infty$ (1)

Tableau 15 : Paramètres du spectre Mössbauer du composé (1)

site	δ [mm/s]	Γ [mm/s]	Q.S [mm/s]	intensité [%]	attribution
1	1.10	0.27	1.92	100	Fe(II) H.S.

Dans les composés $Rb_2[Fe(pztc) \cdot 4 H_2O]$, $K_2[Fe(pztc) \cdot 3 H_2O]$ et $K_2[Fe(pztc) \cdot H_2O]$ la présence de Fe(III) high spin est observée avec le Fe(II) high spin, tous deux dans un environnement octaédrique. Les valeurs observées semblent montrer que les environnements des sites du Fe(II) et du Fe(III) sont identiques, avec pour seule différence l'état d'oxydation du fer, mais le spectre Mössbauer ne permet pas de le prouver de manière absolue (fig.45). Certains composés $K_2[Fe(pztc) \cdot H_2O]$ montrent un troisième site dans le spectre Mössbauer (site C), correspondant à du Fe(II) ayant probablement un état de spin $S = 1$; ce comportement est assez mystérieux (fig.46).

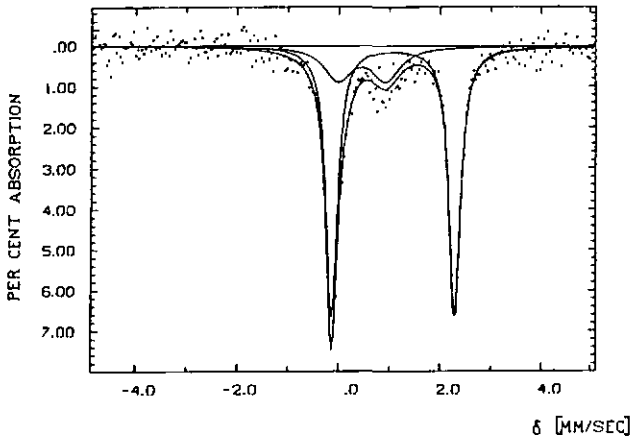


Figure 45 : Spectre Mössbauer de $Rb_2[Fe(pztc) \cdot 4 H_2O]$ (5)

Tableau 16 : Paramètres du spectre Mössbauer du composé (5)

site	δ [mm/s]	Γ [mm/s]	Q.S [mm/s]	intensité [%]	attribution
1	1.08	0.27	2.43	80	Fe(II) H.S
2	0.46	0.67	0.95	20	Fe(III) H.S

Ce spectre Mössbauer montre la présence de Fe(II) et de Fe(III), tous deux à l'état high spin dans un environnement octaédrique; le spectre suivant montre en plus la présence du mystérieux site C (S = 1 ?):

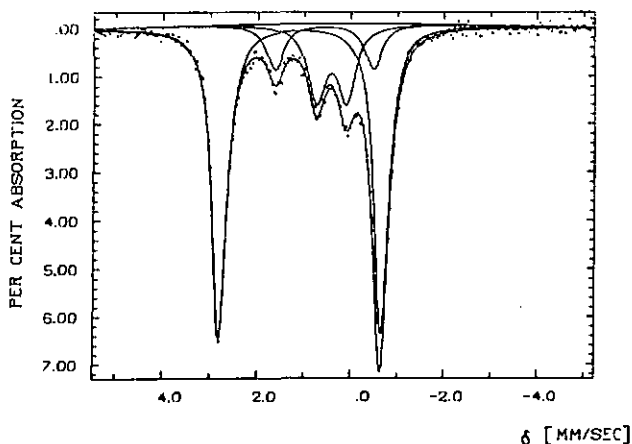


Figure 46 : Spectre Mössbauer de $K_2[Fe(pztc) \cdot H_2O]$ (6)

Tableau 17 : Paramètres du spectre Mössbauer du composé (6)

site	δ [mm/s]	Γ [mm/s]	Q.S [mm/s]	intensité [%]	attribution
1	1.10	0.37	3.46	69	Fe(II) H.S
2	0.45	0.45	0.64	20	Fe(III)H.S
3	0.61	0.41	2.08	11	Fe(II) S = 1

En raison de la présence de 20 % de Fe(III), les formules brutes des composés (5) et (6) devraient en fait s'écrire de la manière suivante: $Rb_{1.6}[Fe(pztc) \cdot 4 H_2O]$ et $K_{1.6}[Fe(pztc) \cdot H_2O]$.

Une mesure à basse température (100 K) n'apporte pas de changements dans ce spectre Mössbauer, ne montrant ainsi aucun signe d'échange. Le rapport Fe(II)-Fe(III) est toujours environ 80 % - 20 %.

Les composés $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ donnent des spectres Mössbauer très compliqués, avec des signaux qui se recouvrent et sont donc difficilement interprétables. Une comparaison avec les spectres précédents montre toutefois une très nette différence pour ces composés, supposés être des dimères (fig. 47 et 48).

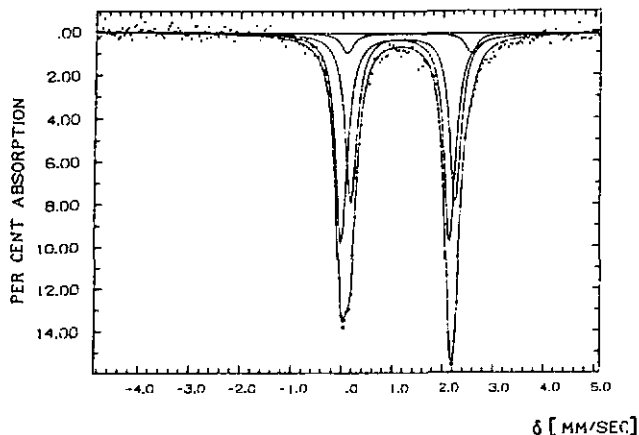


Figure 47 : Spectre Mössbauer de $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (2)

Tableau 18 : Paramètres du spectre Mössbauer du composé (2)

site	δ [mm/s]	Γ [mm/s]	Q.5 [mm/s]	intensité [%]	attribution
1	1.07	0.27	2.15	53	Fe (II) H.S
2	1.21	0.27	2.07	42	Fe (II) H.S
3	1.33	0.27	2.45	5	Fe (II) H.S

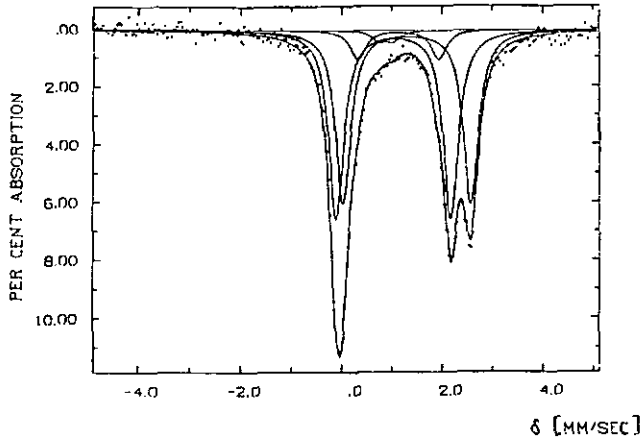


Figure 48 : Spectre Mössbauer de $[Fe_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (8)

Tableau 19 : Paramètres du spectre Mössbauer du composé (8)

site	δ [mm/s]	Γ [mm/s]	Q.S [mm/s]	intensité [%]	attribution
1	1.04	0.36	2.29	47	Fe (II) H.S
2	1.30	0.36	2.56	43	Fe (II) H.S
3	1.09	0.36	1.70	7	Fe (II) H.S
4	0.55	0.36	0.47	3	Fe (III)H.S

Finalement, le spectre Mössbauer du monomère $K_6[Fe(pztc)_2 \cdot 5 H_2O]$ ne révèle que la présence de Fe(II) high spin, réparti en deux sites d'importance différente (84% - 16%) (fig.49).

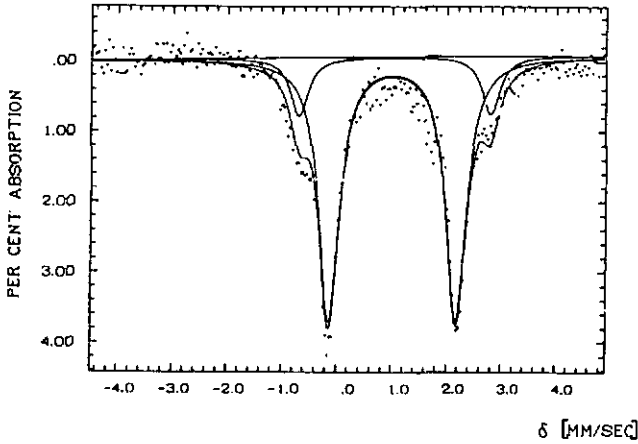


Figure 49 : Spectre Mössbauer de $K_6[Fe(pztc)_2 \cdot 5 H_2O]$ (3)

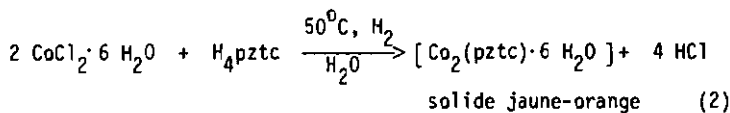
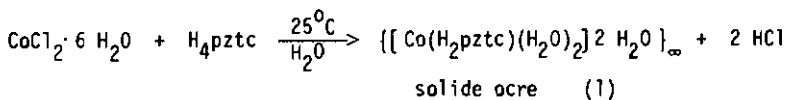
Tableau 20 : Paramètres du spectre Mössbauer du composé (3)

site	δ [mm/s]	Γ [mm/s]	0.5 [mm/s]	intensité [%]	attribution
1	1.02	0.45	2.32	84	Fe(II) H.S
2	1.06	0.39	3.49	16	Fe(II) H.S

3. 5. COMPLEXES DE COBALT (II)

3.5.1. Synthèses

Deux composés différents sont obtenus selon le rapport métal/ligand engagé dans la synthèse : un polymère infini (1) lorsque le ligand est en excès ou en quantité stoechiométrique par rapport au métal, et un dimère (2) en présence d'un excès de cobalt (II).



Un mélange des espèces (1) et (2) est obtenu lorsque la synthèse du dimère est effectuée à température ambiante; en portant la température du mélange réactionnel à 50°C, la sélectivité de la réaction est déplacée totalement en faveur du dimère (2).

L'addition de un, respectivement deux équivalents de carbonate de potassium n'apporte pas de modification à cette réaction. Par contre, l'augmentation de pH que cette addition provoque dans la première réaction conduit à la formation du dimère à la place du polymère (1).

Des synthèses effectuées avec le sulfate ou le nitrate de cobalt comme produit de départ fournissent les mêmes composés (1) et (2).

3.5.2. Thermogravimétries

Les thermogrammes du polymère (1) et du dimère (2) sont nettement différents et permettent de déterminer l'hydratation de chacun de ces composés (voir fig. 50 et 51).

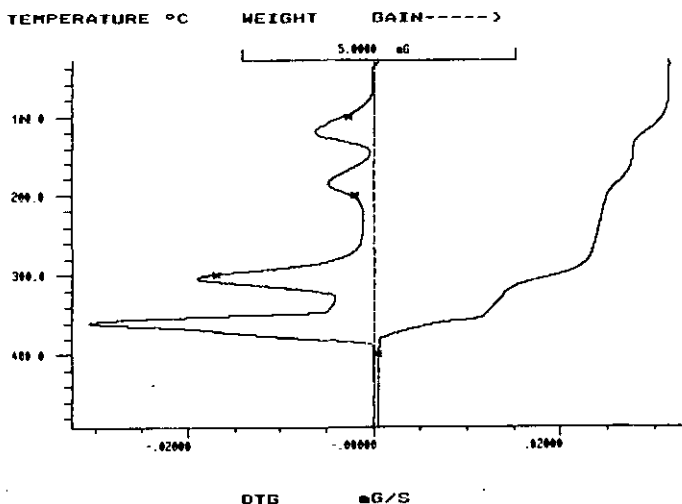


Figure 50: Thermogramme du complexe $[[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}]_\infty$ (1)

Tableau 21: Données thermogravimétriques du complexe (1)

$[[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}]_\infty$ PM = 385.11	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 2 H ₂ O (36.03)	9.36	9.57	119	+ 2.2
- 2 H ₂ O (36.03)	9.36	9.24	187	- 1.3
- 2 CO ₂ (88.02)	22.86	26.80	305	+17.0
décomposition résidu($\frac{1}{2}\text{Co}_2\text{O}_3$)	21.53	21.45	361	- 0.4

Ce thermogramme montre la perte de quatre molécules d'eau, en deux étapes correspondant respectivement aux deux molécules d'eau d'hydratation et aux deux molécules d'eau coordonnées au cobalt. Le pic DTG à 305°C correspond à la décarboxylation des deux groupes -COOH non coordonnés du ligand $\text{H}_2\text{pztc}^{2-}$, qui a lieu avant la décomposition du polymère à la température de 361°C. Ce thermogramme est similaire à celui du polymère de fer (II) (voir p.36).

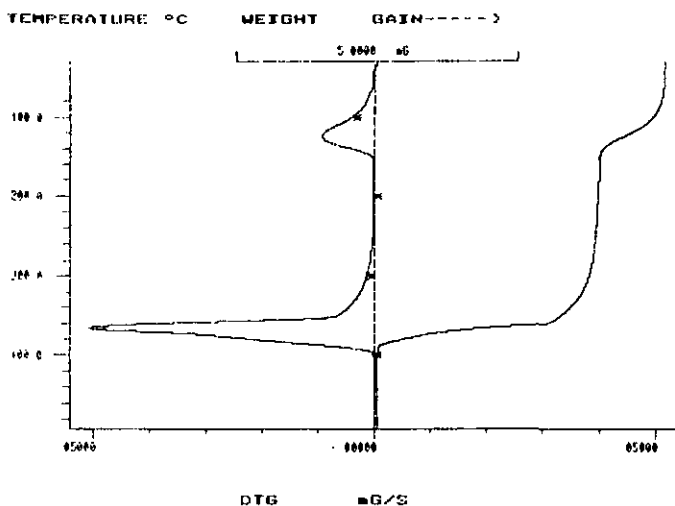


Figure 51: Thermogramme du complexe $[\text{Co}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (2)

Tableau 22: Données thermogravimétriques du complexe (2)

$[\text{Co}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ PM = 478.06	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 6 H_2O (108.09) décomposition	22.61	15.26	125	-32.5
résidu (Co_2O_3)	34.70	33.72	366	- 2.8

Ce thermogramme montre la perte de quatre molécules d'eau, puis la décomposition complète du dimère qui conduit à un résidu d'oxyde de cobalt représentant 33.72 % du poids initial. La formule $[\text{Co}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, confirmée par micro-analyse C,H,N, donne un résidu calculé de 34.70 %, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale.

Le fait de n'observer que quatre molécules d'eau par thermogravimétrie ne remet pas en question la formule assignée au dimère, mais indique que deux molécules d'eau sont libérées à une température plus élevée que les autres, lors de la décomposition du complexe (voir également p. 39).

3.5.3. Spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du polymère (1) est similaire à celui du polymère de Fe (II) (voir p. 45) ce qui laisse prévoir une structure identique pour ces deux composés (fig.52).

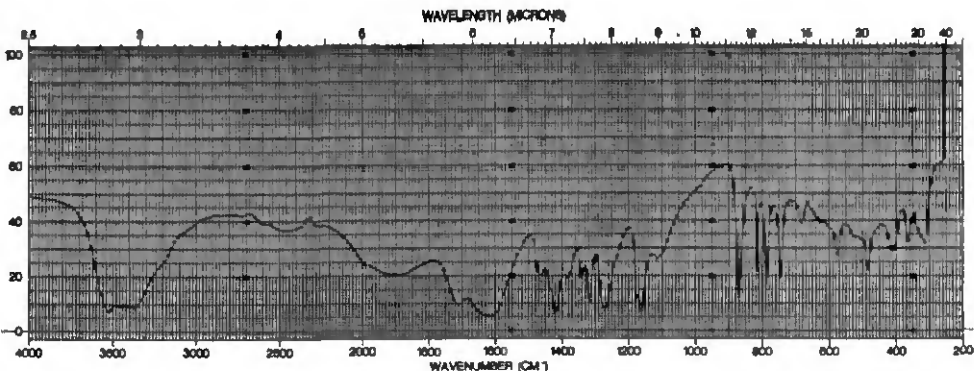


Figure 52 : Spectre infra-rouge de $\{[Co(H_2pztc)(H_2O)_2]_2 H_2O\}_\infty$ (1)

Le spectre infra-rouge du dimère (2) est nettement différent: l'absence de groupes carboxylates protonés est mise en évidence par la disparition de la bande $\nu_{C=O}(-COOH)$ à 1710 cm^{-1} ; les groupes carboxylates déprotonés montrent une large bande d'absorption à 1600 cm^{-1} , correspondant à la bande d'absorption observée à 1620 cm^{-1} dans le polymère (1).

Une très large bande d'absorption due à l'hydratation du composé est observée entre 3000 et 3500 cm^{-1} (fig.53).

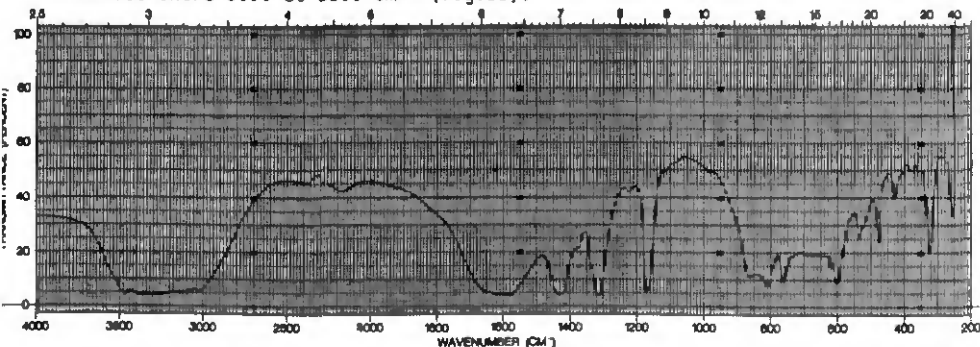


Figure 53 : Spectre infra-rouge de $[Co_2(pztc) 6 H_2O]$ (2)

3.5.4. Structures

Il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux des composés $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}$ (1) et $[\text{Co}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (2).

Une analyse comparative par diffraction aux rayons-X sur poudre du polymère (1) avec les polymères de Fe (II) et de Zn (II), dont la structure a été déterminée (voir p. 49 et 88), montre que ces trois composés ont une structure identique (fig.54).

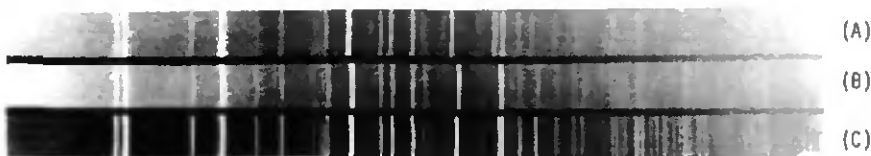


Figure 54: Images de diffraction aux rayons-X sur poudre des polymères $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (A), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (B) et $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (C).

Le polymère $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ est donc composé de chaînes infinies, avec une coordination bis(bidentée) des unités de ligand, toutes situées dans le même plan (voir description de la structure p. 51).

Le dimère (2) montre une structure identique à celles des dimères de Fe (II), Ni (II) et Zn (II) par diffraction aux rayons-X sur poudre (voir fig. 39). La structure de ce dimère n'a pas pu être établie ; les mêmes conclusions que dans le cas du Fe(II) peuvent être faites (voir p. 52).

3.5.5. Propriétés magnétiques de $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$

La mesure de la susceptibilité magnétique χ_A a été faite dans le domaine de température 4.2 - 285 K pour le polymère (1) et pour un composé isostructural de Zn (II), contenant 6.69 % de cobalt et étant ainsi magnétiquement dilué.

La représentation graphique de χ_A^{-1} en fonction de la température montre pour ces deux composés une déviation de la loi de Curie vers les basses températures, en dessous de 100 K (fig.55 et 56).

Le moment magnétique effectif μ_{eff} (voir calcul p.31) est également représenté graphiquement en fonction de la température; sa variation est similaire pour les deux composés, avec un abaissement à partir de 120 K, indiquant ainsi une absence de couplage antiferromagnétique dans le polymère.

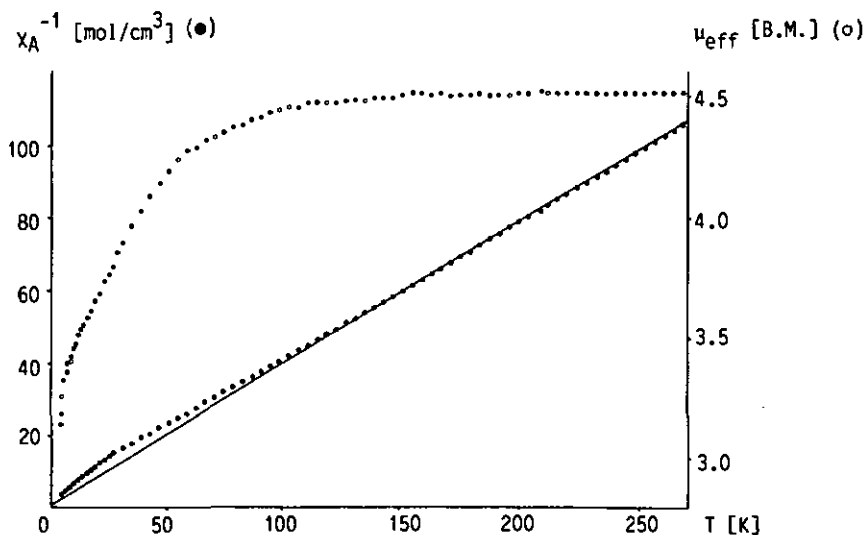


Figure 55 : Représentation graphique de $\chi_A^{-1} = f(T)$ et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ces résultats montrent un comportement typique du Co (II) dans un environnement octaédrique distordu. Dans ce cas, un comportement selon la loi de Curie n'est pas attendu, et une valeur de g dérivée du graphique $\chi_A^{-1} = f(T)$ n'est pas significative.

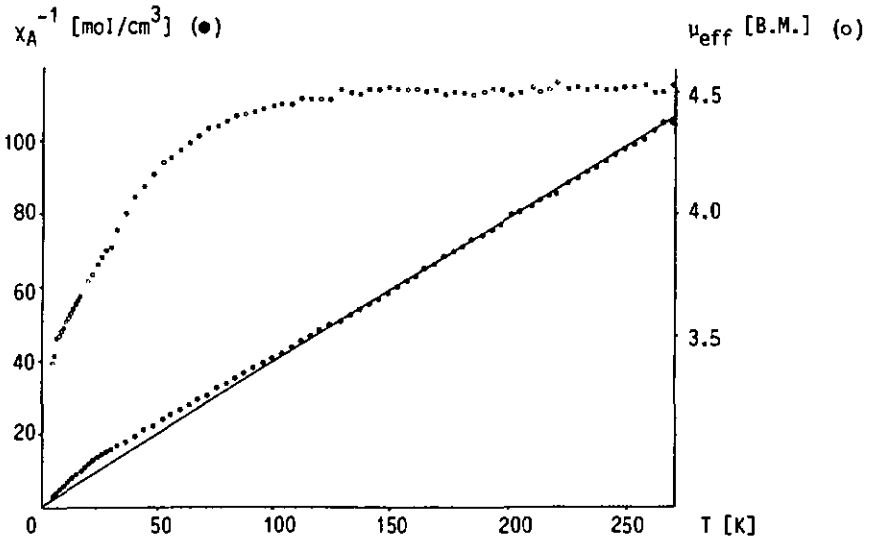


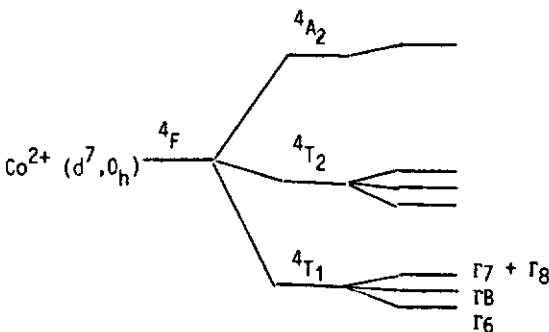
Figure 56 : Représentation graphique de $\chi_A^{-1}=f(T)$ et de $\mu_{\text{eff}}=f(T)$ pour $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (6.69 % de Co(II))

A la température de 4.2 K nous pouvons calculer une valeur de $g = 4.04$ selon la formule:

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)} \quad J = \frac{1}{2} \quad \mu_{\text{eff}} = 3.5 \mu_B (\text{expérimental})$$

La valeur de g obtenue est en accord avec la valeur théorique attendue pour une symétrie octaédrique (O_h) avec un niveau Γ_6 peuplé. La situation est donc analogue à celle du composé isomorphe de Fe (II) (voir schéma).

Schéma des états électroniques du cobalt (II)



Les états de base T_1 et T_2 sont triplement dégénérés alors que l'état A_2 est non dégénéré.

3.5.6. Spectroscopie ESR

Des mesures de résonance du spin de l'électron ont été faites sur un complexe mixte de zinc contenant environ 2 % de cobalt (II), afin de déterminer la configuration électronique du cobalt dans nos composés (fig.57).

En spectroscopie ESR, seul le cobalt (II) low spin donne un signal caractéristique, la configuration électronique high spin du cobalt (II) n'étant pas détectée.

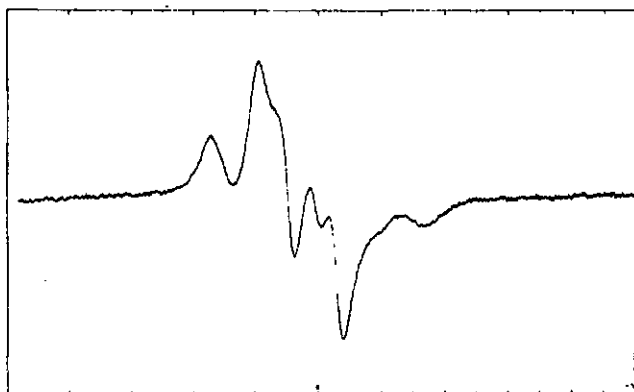


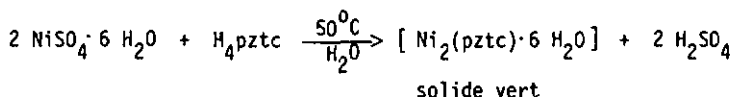
Figure 57 : Spectre ESR du complexe mixte Zn/Co (indépendant de T°)
 $\{[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O\}_n$ (2 % de Co(II)).

Le spectre ESR obtenu montre un signal caractéristique dû à la présence de radicaux libres, mais aucun signal provenant du cobalt (II).

Nous pouvons donc conclure que le cobalt (II) se trouve dans une configuration électronique high spin à l'intérieur de nos composés. Le radical détecté à très haute sensibilité correspond à une impureté.

3.6. COMPLEXE DE NICKEL (II)

3.6.1. Synthèse



Cette synthèse, réalisée en milieu aqueux et sous atmosphère d'azote, conduit à la formation du dimère $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ quel que soit le rapport métal/ligand engagé. Un essai à partir du carbonate basique $\text{NiCO}_3 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ donne également le même composé, bien que dans ce cas le pH du milieu réactionnel soit plus élevé.

3.6.2. Thermogravimétrie

Le thermogramme montre la perte d'environ quatre molécules d'eau, puis la décomposition complète du dimère (voir fig. 58). Ce résultat n'est pas en accord avec la formule assignée au dimère d'après les résultats de la micro-analyse C, H, N, et contenant six molécules d'eau. Cette formule semble toutefois correcte, car le résidu d'oxyde de nickel obtenu par la thermogravimétrie (29.81 %) correspond à la valeur calculée (31.28 %) pour $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$: un dimère ne contenant que quatre molécules d'eau fournirait un résidu de 33.84 % après décomposition.

Le dimère $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ libère donc quatre molécules d'eau à la température de 175°C , et les deux molécules d'eau restantes sont éliminées lors de la décomposition du complexe. Un tel comportement a déjà été observé pour d'autres dimères (voir p. 39 et p. 64).

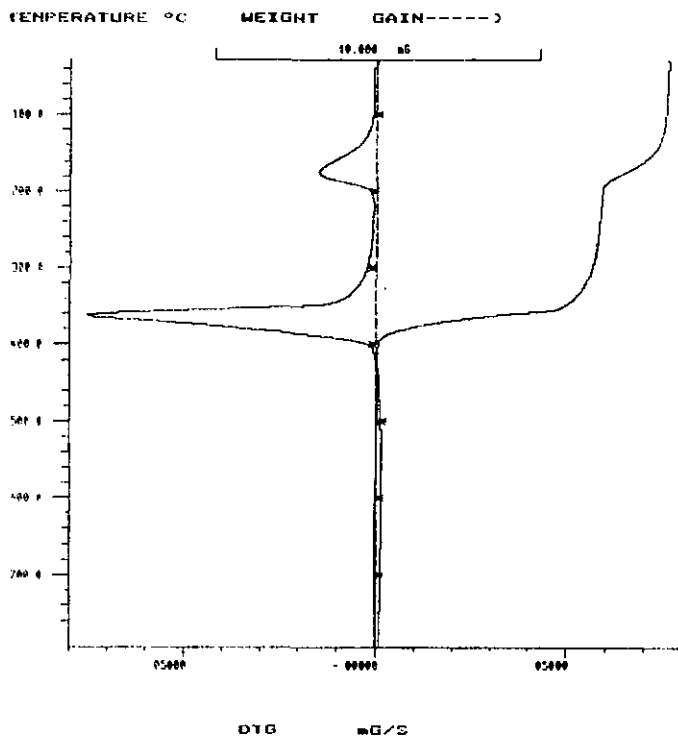


Figure 58: Thermogramme du complexe $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$

Tableau 23: Données thermogravimétriques du complexe de Ni

$[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ PM = 477.61	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 6 H_2O (108.09) décomposition	22.63	16.29	175	-28.0
résidu (2 NiO)	31.28	53.90	363	- 4.7
		29.81		

3.6.3. Spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dimère $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ est quasiment identique à celui du dimère de Co (II) (voir fig.53).

Une très large bande d'absorption entre 2950 et 3450 cm^{-1} est due à l'hydratation du composé, et la bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1600 cm^{-1} ne révèle que la présence de groupes carboxylates déprotonés (fig.59).

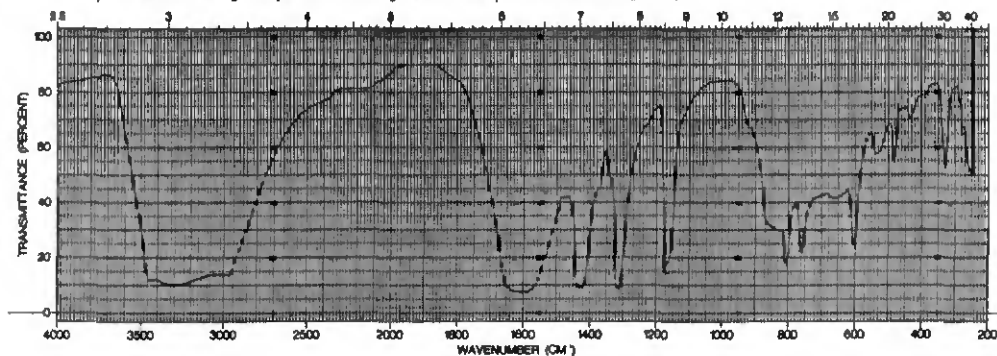


Figure 59 : Spectre infra-rouge de $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$

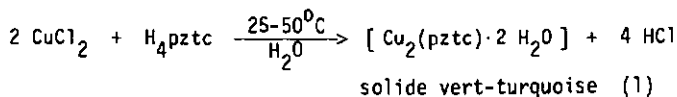
3.6.4. Structure

Une diffraction aux rayons-X sur poudre du dimère $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ donne une image similaire à celle obtenue pour les dimères de Fe (II), Co (II) et Zn (II)(voir fig. 39)

La structure de ce dimère n'a pas pu être déterminée mais nous pouvons formuler la même hypothèse que dans le cas du Fe (II), du Co (II) et du Zn (II)(voir p.52).

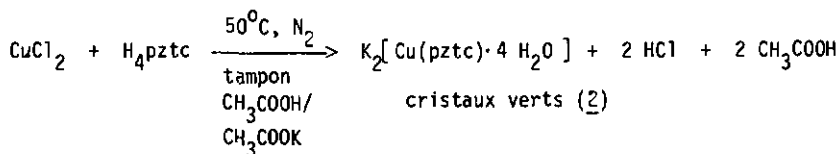
3.7. COMPLEXES DE CUIVRE (II)

3.7.1. Synthèses



Cette synthèse conduit à la formation du composé (1) insoluble quel que soit le rapport métal/ligand engagé dans la réaction; des essais à partir de sulfate ou de carbonate de cuivre conduisent au même composé, également lors d'une augmentation de la température de réaction à 50°C.

L'addition d'un tampon équimolaire d'acide acétique et d'acétate de potassium au milieu réactionnel conduit toutefois à la formation d'un autre composé (2), qui se présente sous la forme de cristaux verts devenant rapidement opaques lorsqu'ils sont isolés de la solution mère :



Cette altération des cristaux du composé (2) conduit à la formation d'un produit anhydre [Cu(pztc)₂] qui devrait être un polymère d'après sa composition.

3.7.2. Thermogravimétries

Le thermogramme du composé (1) ne montre qu'un seul pic OTG, correspondant à la décomposition totale du complexe (voir fig.60). Aucune perte d'eau n'est observée, bien que la microanalyse C,H,N de ce composé révèle un pourcentage d'hydrogène correspondant à deux molécules d'eau; celles-ci sont donc libérées lors de la décomposition du complexe.

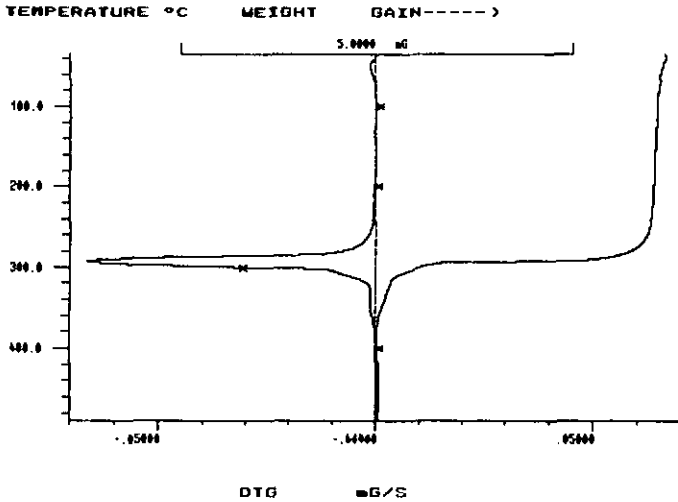


Figure 60 : Thermogramme du complexe $[\text{Cu}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (1)

Tableau 24 : Données thermogravimétriques du complexe (1)

$[\text{Cu}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ PM = 415.21	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 2 H_2O (36.03) décomposition résidu (2 CuO)	8.68	60.05	292	+4.3
	38.31	39.95		

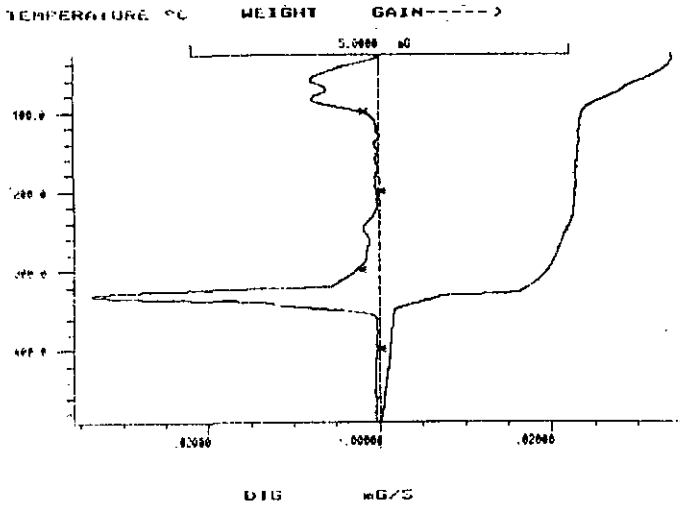


Figure 61: Thermogramme du complexe $K_2[Cu(pztc) \cdot 4 H_2O]$ (2)

Tableau 25: Données thermogravimétriques du complexe (2)

$K_2[Cu(pztc) \cdot 4 H_2O]$ PM = 465.90	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 2 H_2O (36.03)	7.74	8.87	61	+14.6
- 2 H_2O (36.03)	7.74	8.13	85	+ 5.0
décomposition		34.01	333	
résidu ($CuO + K_2CO_3$)	46.74	49.00		+ 4.8

Le thermogramme du composé (2) montre la perte de quatre molécules d'eau, en deux étapes superposées d'égale importance, avant la décomposition totale du complexe (voir fig.61). La déshydratation spontanée de ce composé conduit à la formation d'un produit anhydre, comme le prouve la microanalyse C,H,N, et un thermogramme mesuré après quelques jours, où le signal d0 aux molécules d'eau a totalement disparu (fig.62).

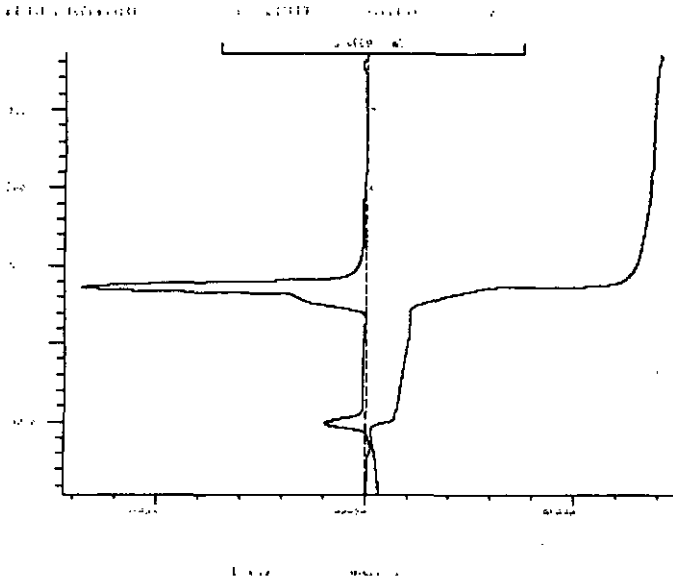


Figure 62 : Thermogramme de $K_2[Cu(pztc)]$ déshydraté.

3.7.3. Spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du composé $[Cu_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (1) (fig.63) est différent des spectres des dimères précédemment discutés (voir p.72, 65,45). La présence de groupes carboxylates déprotonés est attestée par la bande à 1600 cm^{-1} , et par l'absence de bandes élargies dues aux ponts hydrogène à 1900 et 2500 cm^{-1} . Ce spectre présente une certaine analogie avec celui du composé $[Fe_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (fig.36). Cependant, les quatre bandes observées entre 750 et 900 cm^{-1} sont également présentes dans les spectres des polymères de Co (1) (fig.52) et de Fe (1) (fig.30). Le spectre infra-rouge de ce composé ne nous permet donc pas d'affirmer avec certitude qu'il s'agit d'un polymère ou d'un dimère.

Le spectre infra-rouge du composé $K_2[Cu(pztc) \cdot 4 H_2O]$ (2) (fig.64) est différent des spectres des composés $[K_2[M(pztc)(H_2O)]_2 H_2O]_{\infty}$ ($M = Mn, Zn$; fig.14 et 76) de composition équivalente. Il est par contre similaire au spectre du composé altéré au cours du temps $K_2[Zn(pztc)]$ (fig.77).

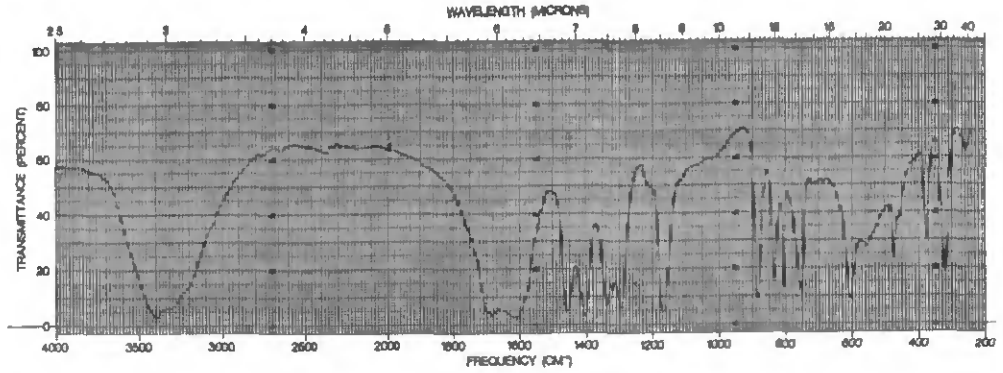


Figure 63 : Spectre infra-rouge de $[\text{Cu}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (1)

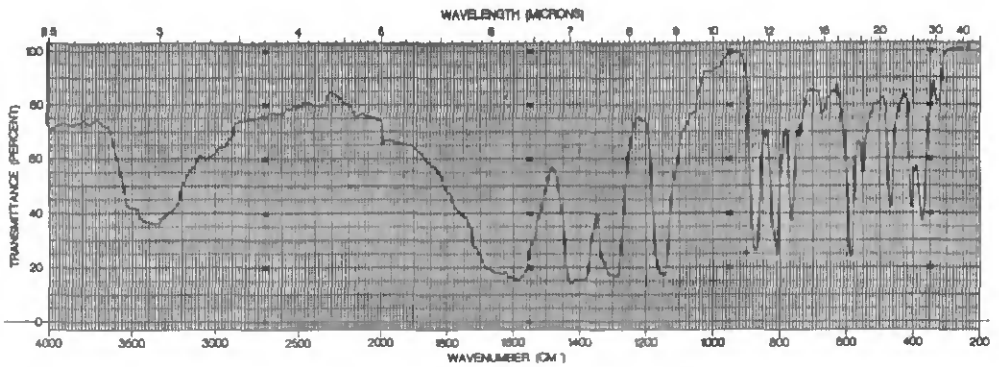


Figure 64 : Spectre infra-rouge de $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pztc}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (2)

Ce composé de cuivre s'altérant assez rapidement, il est possible que nous ayons enregistré le spectre du composé partiellement déshydraté, comme le montre la bande $\nu_{\text{O-H}}$ à 3400 cm^{-1} plus faible que dans les autres composés.

3.7.4. Structures

Une analyse comparative par diffraction aux rayons-X sur poudre montre que le composé $[\text{Cu}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ est différent des dimères $[\text{M}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}$) et $[\text{M}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$) et Zn(II)) obtenus précédemment (fig.65).

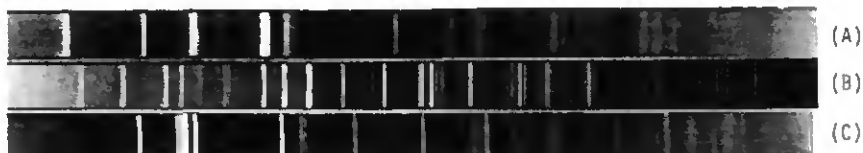


Figure 65 : Images de diffraction aux rayons-X sur poudre des dimères $[\text{Cu}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (A), $[\text{Mn}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (B), $[\text{Ni}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (C)

Ce composé peut être un dimère ayant une structure différente de ceux qui ont déjà été isolés ou, vu sa faible hydratation, un polymère $[\text{Cu}(\text{pztc})^{2-}]_x$ ayant un cation Cu^{2+} afin de neutraliser sa charge électrique; nous avons donc l'alternative suivante :



L'hypothèse d'un polymère est soutenue par le fait qu'un dosage du cuivre par électrode spécifique a fourni un résultat correspondant à la moitié du cuivre contenu dans le composé (1); cette quantité pourrait correspondre au Cu^{2+} libre jouant le rôle de cation, le reste du cuivre étant complexé par le ligand dans le polymère et n'étant ainsi pas détecté par l'électrode spécifique.

Un spectre ESR a été fait pour voir si deux environnements différents pour le cuivre (II) étaient observables (voir p.79)

L'image de diffraction aux rayons-X sur poudre du composé $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pztc}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ est différente de celle du composé (1) et de celles des autres polymères $\{\text{K}_2[\text{M}(\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})] 2 \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ($\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Zn(II)}$) (fig.66).

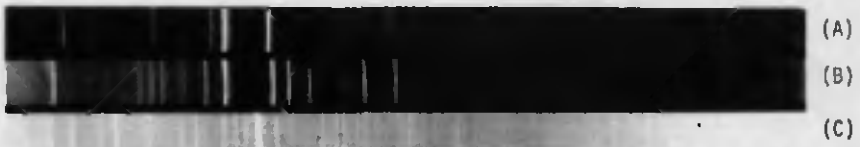


Figure 66 : Images de diffraction aux rayons-X sur poudre des composés $K_2[Zn(pztc)]$ (A), $K_2[Cu(pztc) \cdot H_2O]$ (B), $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}$ (C)

La déshydratation spontanée du composé (2) pour donner un composé anhydre tend à prouver que ce composé ne contient que de l'eau de cristallisation, ce qui favorise une structure polymérique: sa structure demeure toutefois inconnue pour l'instant.

3.7.S. Spectroscopie ESR

Un complexe mixte de zinc contenant environ 5 % de cuivre a été synthétisé pour faire des mesures de résonance du spin de l'électron (fig.67); le spectre ESR indique la présence de cuivre (II) avec l'électron célibataire dans l'orbitale d_{z^2} ; la résolution n'est pas suffisante pour affirmer s'il y a un ou deux types de Cu(II) présents, afin de trancher en faveur d'une structure de dimère ou de polymère pour ce composé (1).

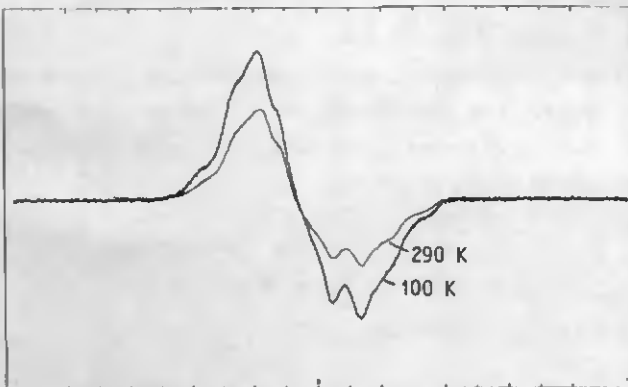
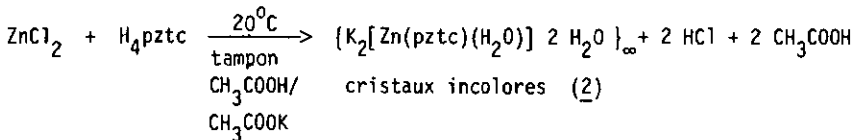
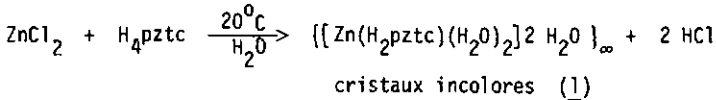


Figure 67 : Spectre ESR du complexe mixte de zinc contenant 5 % de $[Cu_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$ (mesures à 100 K et à 290 K).

3. 8. COMPLEXES DE ZINC (II)

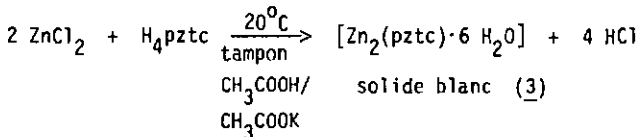
3.8.1. Synthèses

La réaction du ligand H_4pztc avec le chlorure ou le sulfate de zinc, en solution aqueuse, conduit à la formation du polymère (1). L'addition d'un tampon équimolaire d'acide acétique et d'acétate de potassium au milieu réactionnel fournit un autre polymère (2) qui se présente sous la forme de cristaux incolores; ceux-ci deviennent opaques au cours du temps à la suite d'une déshydratation spontanée, même lorsqu'ils restent en contact avec la solution mère.



La modification du pH du mélange réactionnel et l'introduction d'un cation alcalin permettent donc d'isoler un composé différent, comme dans le cas d'autres métaux de transition.

L'addition du tampon CH_3COOH/CH_3COOK provoque d'abord une précipitation du sel de potassium du ligand ($K_2H_2pztc \cdot H_2O$) qui se redissout par la suite pour donner une solution limpide; si le composé $K_2H_2pztc \cdot H_2O$ est isolé, l'addition subséquente du tampon fournit un dimère (3) du fait de la modification du rapport métal/ligand dans le milieu réactionnel :



3.8.2. Thermogravimétries

Les thermogrammes des polymères (1) et (2) sont nettement différents et permettent de déterminer l'hydratation de chacun de ces composés (fig. 68 et 69).

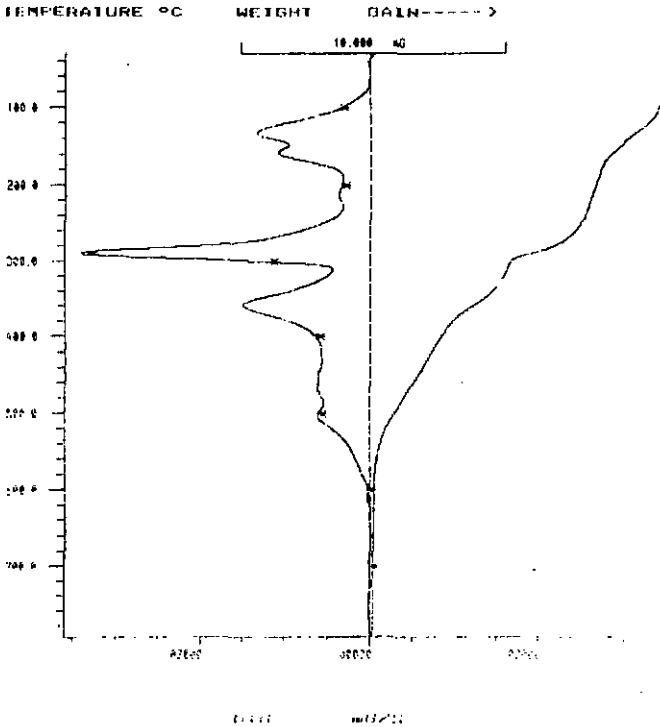


Figure 68 : Thermogramme du complexe $\{[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O\}_\infty$ (1)

Tableau 26 : Données thermogravimétriques du complexe (1)

$\{[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O\}_\infty$ PM = 391.55	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 2 H ₂ O (36.03)	9.20	10.82	133	+17.6
- 2 H ₂ O (36.03)	9.20	9.44	159	+ 2.6
- 2 CO ₂ (88.02)	22.48	22.06	289	- 1.9
décomposition		36.61	359	
résidu (ZnO)	20.78	21.07		+ 1.4

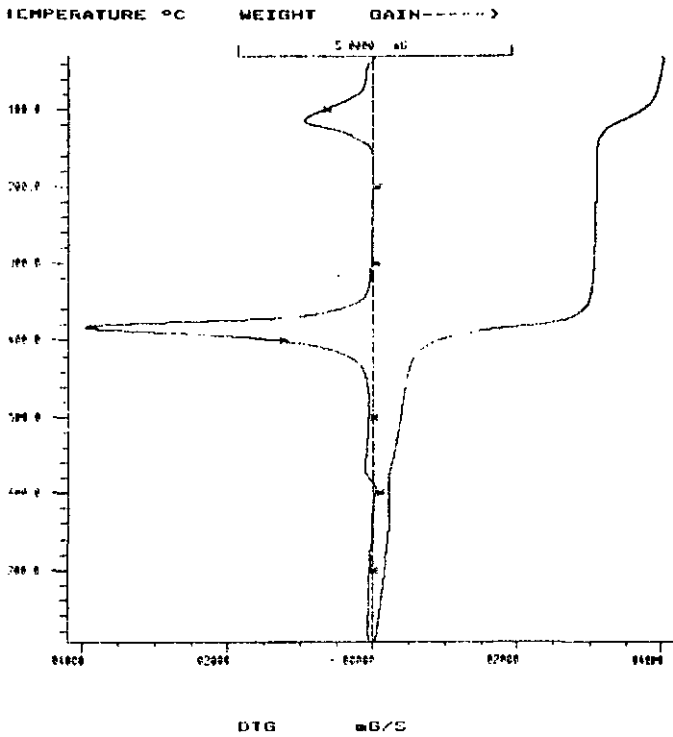


Figure 69 : Thermogramme du complexe $[K_2[Zn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O]_{\infty}$ (2)

Tableau 27 : Données thermogravimétriques du complexe (2)

$[K_2[Zn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O]_{\infty}$ PM = 449.72	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 3 H ₂ O (54.05) décomposition	12.02	12.14	115	+ 1.0
résidu(ZnO + K ₂ CO ₃)	48.83	37.81	385	+ 2.5
		50.05		

Le thermogramme du composé (1) montre la perte de quatre molécules d'eau, en deux étapes à peine séparées correspondant respectivement à de l'eau d'hydratation et à de l'eau coordonnée au centre métallique Zn (II). Le pic DTG à 289°C correspond à la décarboxylation des deux groupes -COOH non coordonnés du ligand H_2pztc^{2-} , avant la décomposition du polymère qui a lieu à la température de 359°C. Une vitesse de chauffage plus lente permet de mieux séparer les deux étapes de déshydratation, qui correspondent chacune à la perte de deux molécules d'eau.

Le thermogramme du composé (2) montre la perte de trois molécules d'eau, avant sa décomposition complète; ce composé se déshydrate spontanément pour donner peu à peu un composé anhydre $\{K_2[Zn(pztc)]\}_\infty$. Cette transformation peut être suivie par thermogravimétrie et elle est complète après environ 30 jours. Le composé (2) laissé à l'air libre montre une diminution progressive du pic DTG à 115°C, qui finit par disparaître complètement lorsque le produit anhydre est totalement formé (fig. 70 et 71).

Le même composé laissé dans un pilulier hermétiquement fermé, où règne un taux d'humidité constant, ne montre qu'une faible perte d'eau de 3.0 H_2O à 2.8 H_2O ; il y a toutefois un déplacement du pic DTG de l'eau à plus basse température (115°C → 73°C) ce qui indique une transformation graduelle du polymère (2) en composé $\{K_2[Zn(pztc)]\}_\infty$ hydraté de façon différente (voir fig. 72 et 73); ce composé laissé à l'air perd rapidement la totalité de cette eau d'hydratation faiblement liée et donne le composé anhydre observé dans le thermogramme correspondant (voir fig. 71).

Notons encore que le polymère initial (2) déshydraté par thermogravimétrie se réhydrate complètement pour donner le même composé. La perte des trois molécules d'eau n'est donc pas une condition suffisante pour la transformation irréversible du polymère (2) en composé anhydre, mais elle doit être regardée comme une conséquence de cette transformation.

Le thermogramme du composé (3) montre la perte de quatre molécules d'eau, suivie de la décomposition du dimère (fig. 74). Le résidu d'oxyde de zinc obtenu (34.45 %) est en accord avec le résidu calculé de 33.15 % pour la formule $[Zn_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$. La microanalyse C,H,N confirme la présence de six molécules d'eau. Comme dans le cas des autres dimères de Fe(II), de Co(II) et de Ni(II) deux molécules d'eau sont libérées lors de la décomposition du dimère et ne sont pas détectées par thermogravimétrie (voir également p. 39, 64 et 70).

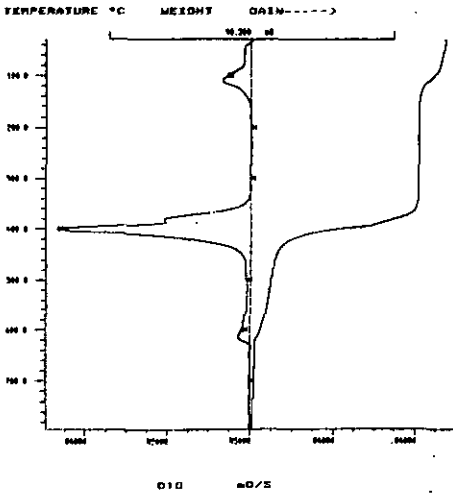


Figure 70 : Thermogramme du composé(2) laissé 15 jours à l'air.

$T_{pic} = 111^{\circ}C$, - 6.75 % (1.58 H_2O)

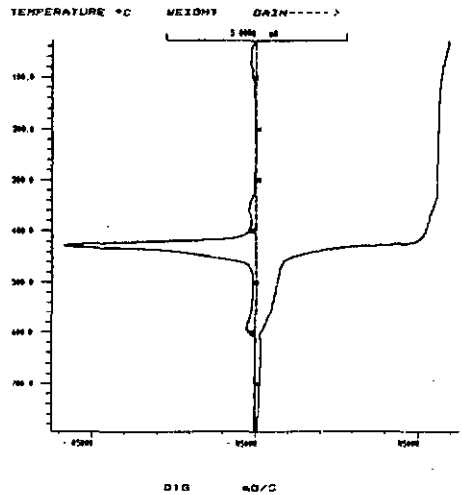


Figure 71 : Thermogramme du composé(2) laissé 30 jours à l'air.

$T_{pic} = 73^{\circ}C$, - 2.32 % (0.52 H_2O)

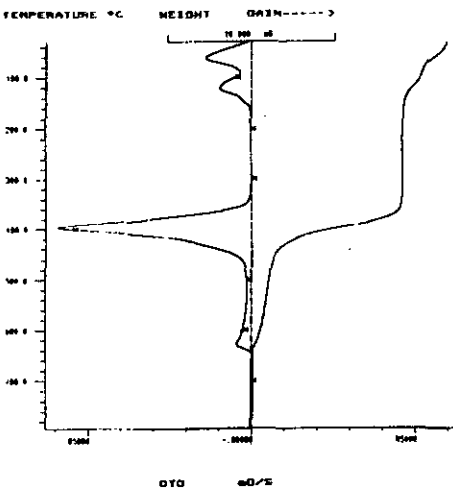


Figure 72 : Thermogramme du composé(2) laissé 15 jours dans un pilulier fermé.

$T_{pic} = 63^{\circ}C$, - 6.44 % (1.61 H_2O)
 $T_{pic} = 121^{\circ}C$, - 5.14 % (1.28 H_2O)

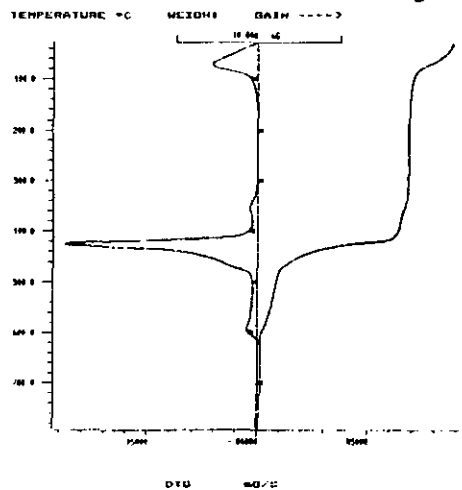


Figure 73 : Thermogramme du composé(2) laissé 30 jours dans un pilulier fermé.

$T_{pic} = 73^{\circ}C$, - 11.23 % (2.80 H_2O)

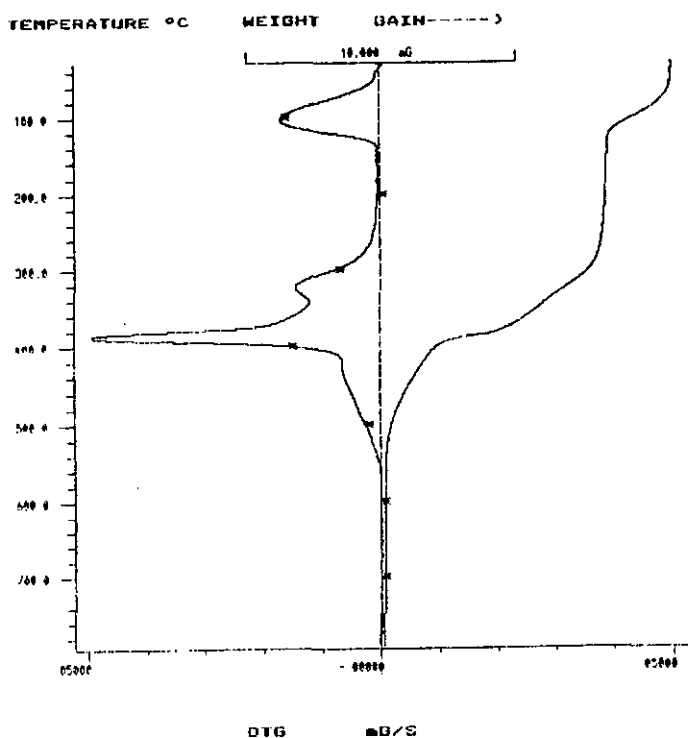


Figure 74 : Thermogramme du complexe $[Zn_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ (3)

Tableau 28 : Données thermogravimétriques du complexe (3)

$[Zn_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ PM = 490.93	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Temp. pic [°C]	Ecart [%]
- 6 H_2O (108.09) décomposition	22.02	14.94	105	-32.2
résidu (2·ZnO)	33.15	34.45	387	+ 3.9

3.8.3. Spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du polymère $[[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O]_{\infty}$ (1) (fig.75) est de mauvaise qualité. Il est néanmoins possible de reconnaître la bande due aux ponts hydrogène entre $-COO-H$ et H_2O , à 1900 cm^{-1} . La structure de ce polymère est identique à celle des polymères de Fe (1) (fig.30) et de Co (1) (fig.52).

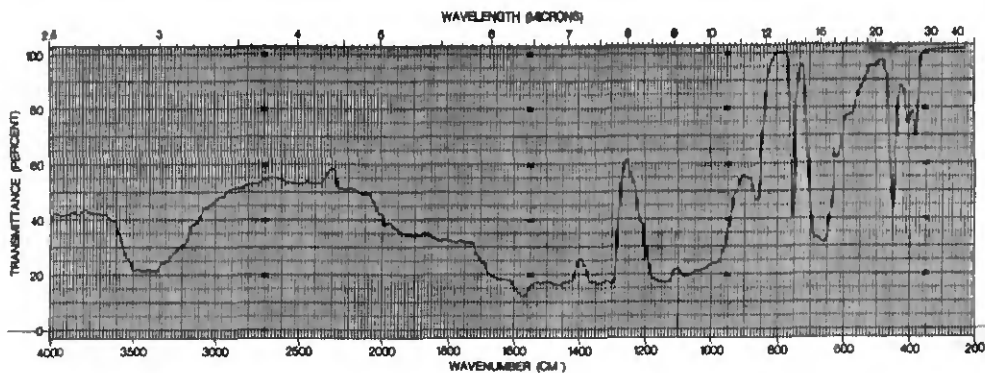


Figure 75 : Spectre infra-rouge de $[[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O]_{\infty}$ (1)

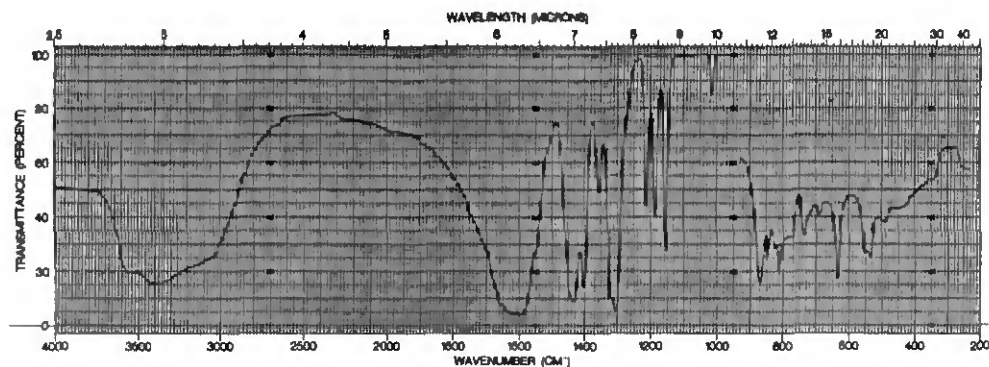


Figure 76 : Spectre infra-rouge de $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_{\infty}$ (2)

Le spectre infra-rouge du polymère $[K_2[Zn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O]_{\infty}$ (2) (fig. 76) est presque identique à celui du polymère de Mn(II) (fig.14), avec trois bandes caractéristiques entre 1150 et 1210 cm^{-1} . Ces trois bandes disparaissent dans le polymère altéré $[K_2[Zn(pztc)]]_{\infty}$ (fig.77) pour laisser place à une bande à 1170 cm^{-1} . Deux autres bandes apparaissent à 320 et 470 cm^{-1} , et la bande à 3400 cm^{-1} diminue considérablement à la suite de la déshydratation du composé. Ces changements dans le spectre infra-rouge peuvent être attribués à une modification de la structure du polymère.

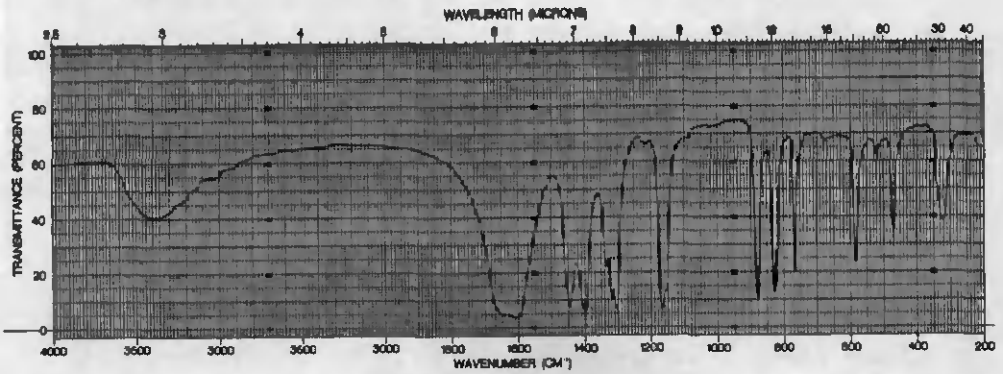


Figure 77 : Spectre infra-rouge de $[K_2[Zn(pztc)]]_{\infty}$

Finalement, le spectre infra-rouge du dimère $[Zn_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ (3) (fig.78) est similaire à ceux des autres dimères de même composition (Fe,Co,Ni).

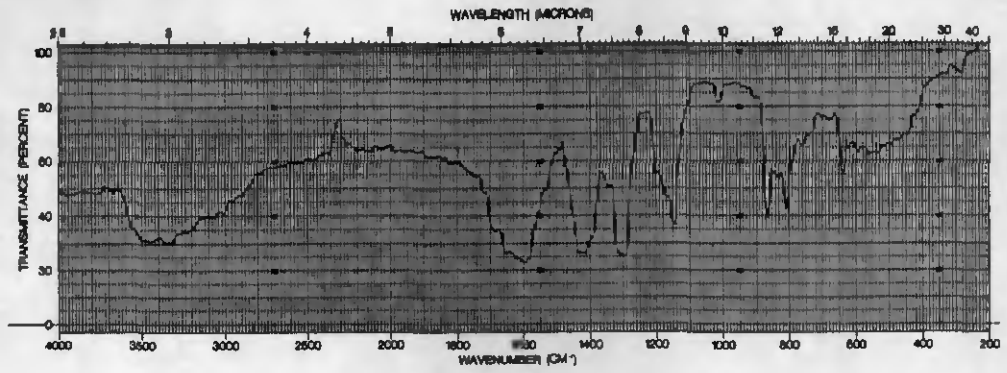
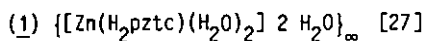


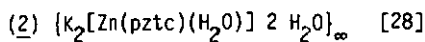
Figure 78 : Spectre infra-rouge de $[Zn_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$ (3)

3.8.4. Structures



Une détermination de la symétrie et de la taille de la maille élémentaire par diffraction aux rayons-X sur un monocristal du composé (1) a permis d'établir sa structure comme étant identique à celle du polymère de Fe (II) précédemment déterminée (voir p.49).

Il s'agit donc d'un polymère infini, avec une coordination bis(bidentée) des unités de ligand, toutes situées dans le même plan et sur le même axe que les centres Zn (II) (voir la description de la structure p.51 et la diffraction aux rayons-X sur poudre p. 66).



Une analyse par diffraction aux rayons-X sur un monocristal du composé (2) a permis d'établir sa structure comme étant celle d'un polymère infini, avec un arrangement parallèle des unités métal-ligand (fig.79): les tableaux 29 et 30 contiennent les distances et les angles de liaison de ce composé.

Formule : $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{11}\text{ZnK}_2$

PM : 449.72

Groupe spatial : monoclinique, C2/c

a = 22.879 (1) Å

b = 8.264 (1) Å

c = 18.924 (1) Å

$\beta = 129.48 (2)^\circ$

V = 2761 Å³

Z = 8

$d_{\text{calc}} = 2.16 \text{ gcm}^{-3}$

R = 0.047 pour 3121 réflexions indépendantes

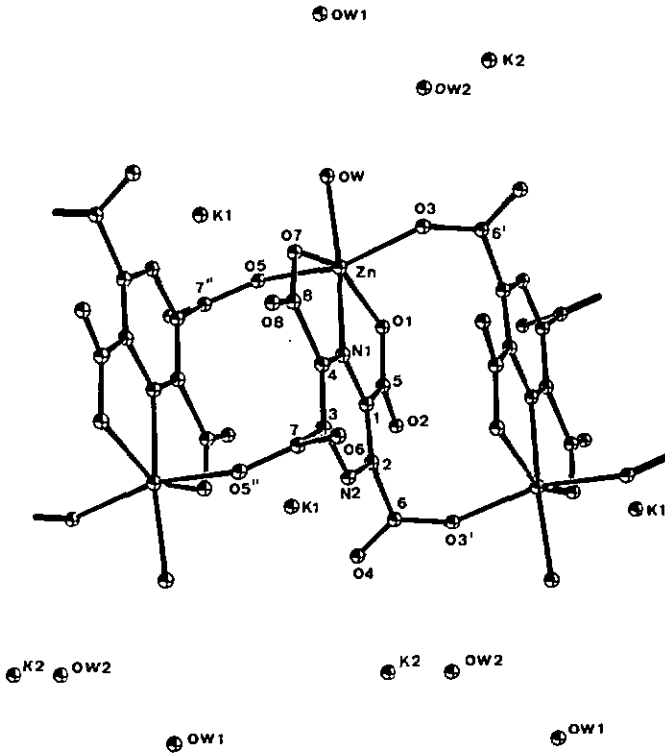


Figure 79 : Structure du polymère $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_{\infty}$ avec la numérotation des atomes et les ellipsoïdes de vibration (probabilité de 50 %)

Cette structure montre un mode de liaison nouveau et inattendu du ligand complètement déprotoné $pztc^{4-}$. L'atome de Zn(II) est coordonné à une unité tridentée du ligand, à une molécule d'eau et à deux atomes d'oxygène provenant chacun d'une fonction carboxylate d'une unité adjacente de ligand. Les ligands $pztc^{4-}$ sont reliés entre eux par une opération de symétrie (axe d'ordre 2) et se comportent comme des ligands pentadentés, seul un atome d'azote n'étant pas impliqué dans la coordination. Deux molécules d'eau sont présentes par unité de polymère, ainsi que deux atomes de potassium qui assurent la neutralité électrique du composé.

Tableau 29 : Angles de liaison dans le composé $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_\infty$

Angles [°]		Angles [°]	
O(1)-Zn-N(1)	75.7(1)	C(1)-C(2)-N(2)	121.3(4)
O(1)-Zn-O(3)	97.6(1)	C(1)-C(2)-C(6)	122.9(3)
O(1)-Zn-O(5)	85.8(1)	N(2)-C(2)-C(6)	115.7(3)
O(1)-Zn-O(7)	150.2(1)	N(2)-C(3)-C(4)	121.2(3)
O(1)-Zn-OW	117.0(1)	N(2)-C(3)-C(7)	115.1(3)
N(1)-Zn-O(3)	98.2(1)	C(4)-C(3)-C(7)	123.7(3)
N(1)-Zn-O(5)	98.8(1)	N(1)-C(4)-C(3)	119.1(3)
N(1)-Zn-O(7)	74.5(1)	N(1)-C(4)-C(8)	113.3(3)
N(1)-Zn-OW	167.3(2)	C(3)-C(4)-C(8)	127.6(3)
O(3)-Zn-O(5)	163.0(1)	C(1)-C(5)-O(1)	115.1(4)
O(3)-Zn-O(7)	87.2(1)	C(1)-C(5)-O(2)	117.5(4)
O(3)-Zn-OW	80.7(1)	O(1)-C(5)-O(2)	127.4(4)
O(5)-Zn-O(7)	98.2(1)	C(2)-C(6)-O(3')	117.5(3)
O(5)-Zn-OW	82.9(1)	C(2)-C(6)-O(4)	116.2(3)
O(7)-Zn-OW	92.8(1)	O(3')-C(6)-O(4)	126.3(3)
Zn-N(1)-C(1)	118.5(3)	C(3)-C(7)-O(5'')	116.6(4)
Zn-N(1)-C(4)	120.0(3)	C(3)-C(7)-O(6)	117.5(4)
C(1)-N(1)-C(4)	121.6(4)	O(5'')-C(7)-O(6)	125.8(4)
C(2)-N(2)-C(3)	118.1(3)	C(4)-C(8)-O(7)	115.2(3)
N(1)-C(1)-C(2)	118.7(4)	C(4)-C(8)-O(8)	117.4(4)
N(1)-C(1)-C(5)	113.9(3)	O(7)-C(8)-O(8)	127.4(4)
C(2)-C(1)-C(5)	127.3(3)	Zn-O(3)-C(6')	140.2(3)
		Zn-O(5)-C(7'')	139.9(3)

La déshydratation spontanée du polymère (2) fournit le composé anhydre $\{K_2[Zn(pztc)]\}_\infty$, dont la structure est différente comme le montre une image de diffraction aux rayons-X sur poudre (fig.80).

Tableau 30 : Distances de liaison dans le composé $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_\infty$

Distances [\AA]		Distances [\AA]	
Zn - O(1)	2.181(3)	C(5) - O(1)	1.263(5)
Zn - O(7)	2.203(3)	C(5) - O(2)	1.239(5)
Zn - O(3)	2.100(3)	C(6) - O(4)	1.237(5)
Zn - O(5)	2.130(3)	C(6) - O(3')	1.260(5)
Zn - N(1)	2.063(4)	C(7) - O(6)	1.235(5)
Zn - OW	2.024(4)	C(7) - O(5'')	1.264(5)
N(1) - C(1)	1.325(5)	C(8) - O(7)	1.258(5)
N(1) - C(4)	1.329(5)	C(8) - O(8)	1.235(5)
N(2) - C(2)	1.339(5)	K(1)...O(2)	2.780
N(2) - C(3)	1.345(5)	K(1)...O(8)	2.697
C(1) - C(2)	1.398(5)	K(1)...O(W1)	2.875
C(1) - C(5)	1.524(5)	K(2)...O(4)	2.773
C(2) - C(6)	1.522(5)	K(2)...O(6)	2.796
C(3) - C(4)	1.390(5)	K(2)...O(W2)	2.899
C(3) - C(7)	1.520(5)		
C(4) - C(8)	1.522(5)		



Figure 80 : Image de diffraction aux rayons-X sur poudre des composés $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_\infty$ (A), mélange 1:1 des deux composés $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_\infty$ et $\{K_2[Zn(pztc)]\}_\infty$ (B), $\{K_2[Zn(pztc)]\}_\infty$ (C)

Un échantillon contenant les deux espèces en quantités environ égales montre une superposition des lignes de diffraction dues à chacun des deux composés. La structure du composé anhydre est également différente de celle du polymère (1).

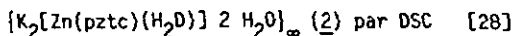
Les cristaux incolores du polymère (2) deviennent opaques à la suite de cette réaction de déshydratation : il y a une altération de la structure cristalline et ces monocristaux ne conviennent plus pour une analyse de structure par diffraction aux rayons-X.

Un essai de synthèse à la température de 60 °C dans le but d'obtenir des cristaux du composé anhydre n'a pas abouti, et par conséquent la structure de ce composé reste pour l'instant inconnue.

(3) $[Zn_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$

Une image de diffraction aux rayons-X sur poudre montre que ce composé est isomorphe aux composés de Fe (II), de Co (II) et de Ni (II) précédemment discutés (voir fig.39 p. 52).

3.8.5. Etude cinétique de la déshydratation du polymère



La calorimétrie différentielle à balayage de température (DSC) permet de déterminer les paramètres suivants:

- n : ordre de réaction
- k_0 : constante de vitesse apparente
- E_A : énergie d'activation

Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour le polymère (2) et pour le composé anhydre, qui se forme par altération de celui-ci; ce composé altéré, conservé dans un pilulier fermé, possède des molécules d'eau d'hydratation plus faiblement liées (pic DTG apparaissant à plus basse température).

Tableau 31 : Paramètres cinétiques du polymère (2) et du composé altéré

Paramètre	Polymère (2)	Composé altéré
n	1.02 ± 0.04	1.4 ± D.1
ln k ₀	17.2 ± 0.6	18.6 ± 1.7
E _A [KJ/mole]	70.7 ± 1.6	63.7 ± 4.6

Les mesures se font dans des conditions non-isothermes et sont essentiellement comparatives (tableau 31).

Le composé altéré montre un ordre de réaction plus grand et une énergie d'activation plus faible que le composé de départ (2). Les valeurs des constantes de vitesses apparentes sont identiques pour les deux composés, à l'erreur expérimentale près.

3. 9. DECARBOXYLATION THERMIQUE DES COLUMNANES $\{[M(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O\}_\infty$

3.9.1. Principe

Les COLUMNANES du type $\{[M(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O\}_\infty$ (M = Fe, Co, Zn; voir structure p.49) présentent une coordination du ligand H₂pztc où deux groupes carboxylates en position -3,6 sont non-coordonnés et protonés. La thermogravimétrie de ces composés (voir p. 36,63,81) montre d'abord une déshydratation en deux étapes successives, suivie d'une décomposition également en deux étapes, la première correspondant à une perte de deux molécules de CO₂ par unité de polymère.

D'après la structure du COLUMNANE, cette décarboxylation pourrait transformer sélectivement le ligand H₂pztc²⁻ en pyrazine-2,5 dicarboxylate (pz-2,5 dc²⁻) in situ, par la perte des deux groupes -COOH non-coordonnés en position trans qui ne sont pas stabilisés par le centre métallique (voir fig.B1).

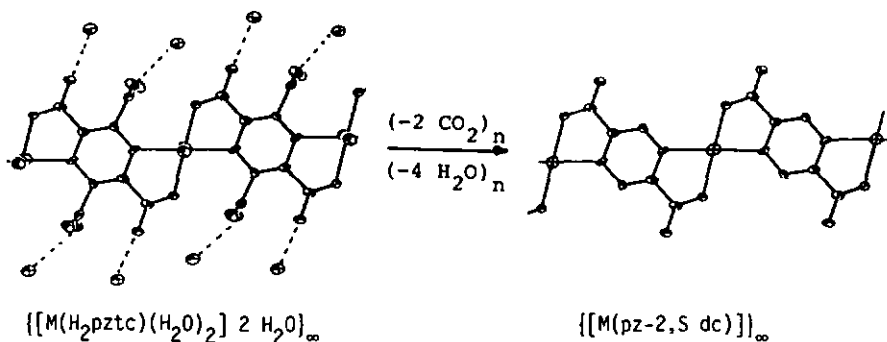
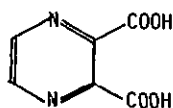
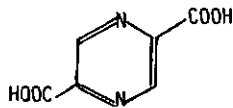


Figure 81 : Déroulement supposé de la réaction de décarboxylation d'un COLUMNANE

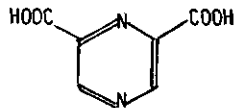
Si notre hypothèse est correcte, la décarboxylation thermique de ces COLUMNANES doit conduire exclusivement à la formation régiospécifique de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique, sans que nous observions la présence des deux autres acides isomères. Les trois isomères de l'acide pyrazinedicarboxylique sont tous connus [18] [19] [20] :



H₂pz-2,3 dc



H₂pz-2,5 dc



H₂pz-2,6 dc

L'identification de l'isomère obtenu constitue une preuve de la structure du produit de la décomposition thermique, ainsi qu'une nouvelle voie de synthèse du ligand décarboxylé H₂pz-2,5 dc.

3.9.2. Méthode

Le COLUMNANE considéré est décarboxylé par thermogravimétrie lors d'un chauffage isotherme.

Le résidu, mis en solution, est séparé sur une colonne échangeuse d'ions afin d'isoler les acides pyrazinecarboxyliques libres. Ceux-ci sont identifiés par chromatographie sur couche mince, et dosés selon leurs coefficients d'extinction molaire ϵ par spectroscopie d'absorption dans l'ultra-violet.

Nous obtenons ainsi un bilan qualitatif et quantitatif de la décarboxylation d'un COLUMNANE.

3.9.3. Thermogravimétrie

Les thermogrammes des trois COLUMNANES $\{[M(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O\}_\infty$, avec $M = Fe, Co$ et Zn , sont différents et présentent une séparation plus ou moins bonne des pics de décarboxylation et de décomposition du COLUMNANE (voir fig.82 p.96).

Le COLUMNANE de Zn est choisi pour cette étude car il montre une bonne séparation entre le pic de décarboxylation et le pic de décomposition, et d'autre part l'élimination de Zn^{2+} sous forme de $Zn(NH_3)_6^{2+}$ est facile. Les essais préparatifs sont effectués dans les conditions isothermes optimales $T = 260^\circ C$, temps de chauffage = 30 minutes (fig.83).

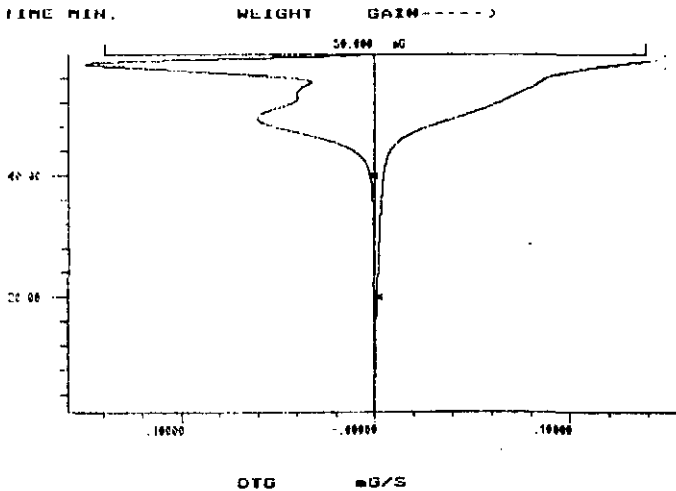
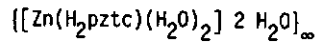
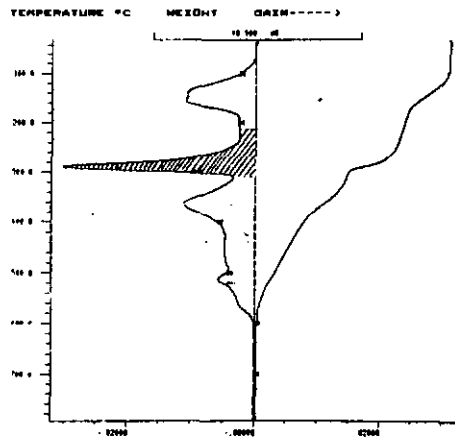
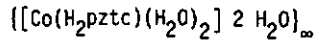
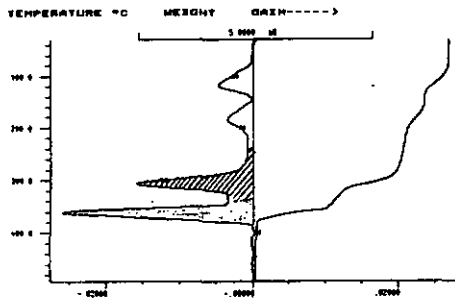
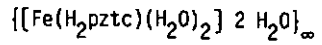
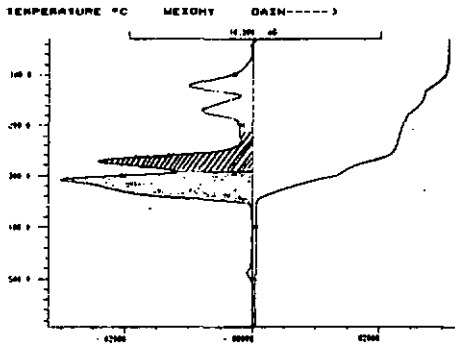


Figure 83 : Thermogravimétrie préparative de $\{[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O\}_\infty$



□ déshydratation

▨ décarboxylation

▩ décomposition

Figure B2 : Comparaison des pics de décarboxylation des COLUMNANES

Les pertes de H₂O et de CO₂ enregistrées pour ce COLUMNANE de Zn sont proches des valeurs théoriques attendues (Tableau 32).

Tableau 32 : Données thermogravimétriques de $[[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O]_{\infty}$

$[[Zn(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O]_{\infty}$ PM = 391.55	Perte de poids calculée [%]	Perte de poids selon TG [%]	Ecart [%]
- 4 H ₂ O (72.06)	18.40	18.04	-2.0
- 2 CO ₂ (88.02)	22.48	23.67	+5.3

3.9.4. Chromatographie [32] [33]

Le résidu obtenu par thermogravimétrie est suspendu dans de l'eau et l'addition de NH₃ 4 M permet de le solubiliser, par formation du complexe $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ et libération des ligands déprotonés.

Le passage de cette solution à travers une colonne contenant une résine échangeuse de cations fortement acide (Oowex 50WX8) permet de fixer le cation métallique complexé et de libérer les acides pyrazinecarboxyliques libres. Par une élution à l'eau, ceux-ci sont séparés selon leur affinité pour la résine, dans l'ordre suivant : H₄pztc, H₃pztrc, H₂pz-2,5dc, Hpzmc.

L'identification des différents composés obtenus se fait par chromatographie sur couche mince, sur silicagel, où le choix du système de solvants propanol/tampon ammoniacal (1.5 M) 1:1 permet une séparation suffisamment nette des différents acides pyrazinecarboxyliques (fig.84 et tableau 33). La comparaison des fractions éluées de la colonne avec les témoins permet d'identifier les ligands décarboxylés obtenus : ce résultat qualitatif montre la présence des acides pyrazinotétra-, tri-, -2,5 di et mono-carboxyliques, et l'absence des deux autres isomères de l'acide pyrazine-dicarboxylique (-2,3 et -2,6 di).

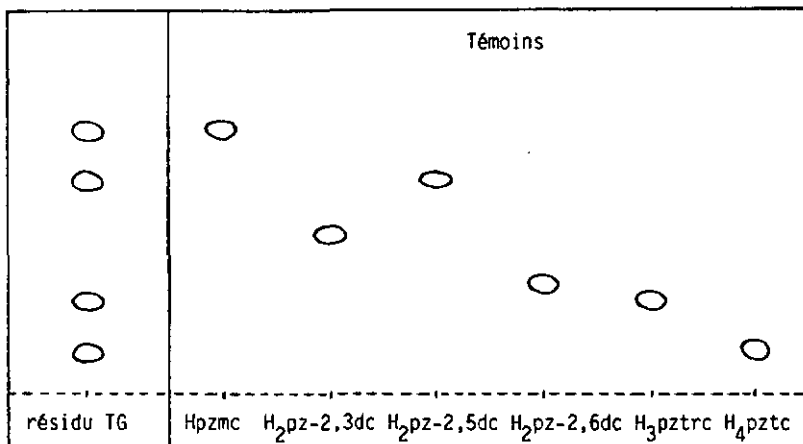


Figure 84 : Identification des acides pyrazinecarboxyliques par CCM [Silicagel; PrOH/NH₄⁺-NH₃(1.5 M) 1:1]

Tableau 33 : Valeurs R_f mesurées pour les acides pyrazinecarboxyliques

Acides	Valeurs R _f
Hpzmc	0.69
H ₂ pz-2,3dc	0.41
H ₂ pz-2,5dc	0.55
H ₂ pz-2,6dc	0.29
H ₃ pztrc	0.24
H ₄ pztc	0.12

3.9.5. Spectroscopie ultra-violet

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des différents acides pyrazinecarboxyliques présentent une variation de la position du maximum d'absorption (λ_{\max}) et de la valeur du coefficient d'extinction

molaire ϵ (voir tableau 34 et fig.85).

Tableau 34 : Valeurs de λ_{\max} et de ϵ pour les acides pyrazinecarboxyliques

Spectre No	Acide	λ_{\max} [nm]	ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]
1	Hpzmc	268	7630
2	H ₂ pz-2,3dc	279	7060
3	H ₂ pz-2,5dc	275	8510
4	H ₃ pztrc	287	9070
5	H ₄ pztc	294	9120

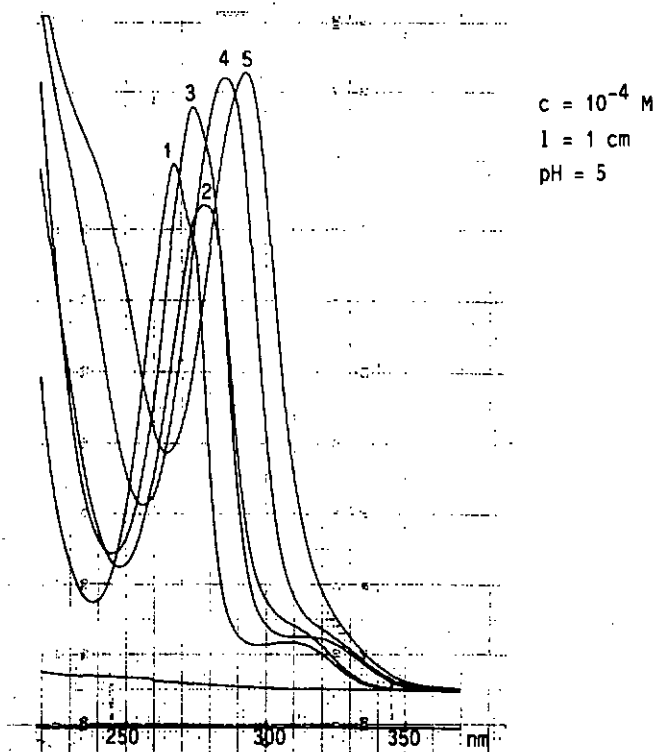


Figure 85 : Spectres ultra-violet des acides pyrazinecarboxyliques

La détermination des valeurs de ϵ permet un dosage quantitatif des différentes fractions séparées par chromatographie sur colonne, en solution dans un tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 1:1 10^{-2} M. La quantité de chaque acide isolé ainsi déterminée permet le calcul du rendement global de la séparation, qui est d'environ 95 % (voir tableau 35).

La valeur de λ_{max} spécifique à chaque composé confirme également l'identification faite par chromatographie sur couche mince.

Les résultats de la séparation et du dosage des produits décarboxylés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 35 : Résultats de la décarboxylation des COLUMNANES de Zn et Co

COLUMNANE	T [°C]	H ₄ pztc	H ₃ pztrc	H ₂ pz-2,5dc	Hpzmc	Rendement
Zn	255	6.6	18.9	64.1	9.5	99 %
Zn	260	6.6	10.5	70.3	9.9	97 %
Zn	265	1.4	21.5	59.1	9.9	92 %
Co	280	21.4	17.8	40.8	14.1	94 %
Co	283	13.1	26.5	37.1	13.0	90 %

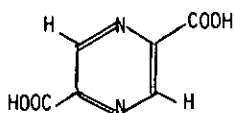
- Remarques :
- la température indiquée correspond à la température de décarboxylation choisie pour la TG isotherme
 - la quantité de chacun des acides pyrazinecarboxyliques isolés est indiquée en % (colonnes 3-6)
 - le rendement correspond à la quantité totale des acides pyrazinecarboxyliques récupérés.

3.9.6. Caractérisation de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique

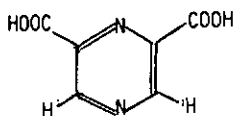
L'identification des acides pyrazinecarboxyliques par chromatographie sur couche mince nécessite des témoins authentiques de ces composés.

L'acide pyrazinemonocarboxylique et l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique sont disponibles commercialement (Fluka, purum). L'acide pyrazinetétracarboxylique est synthétisé et caractérisé dans le cadre de ce travail, ainsi que l'acide pyrazinetricarboxylique; la décarboxylation de ce dernier [31] en acide pyrazine-2,5 et -2,6 dicarboxylique est suivie par chromatographie sur couche mince, permettant ainsi de déterminer les valeurs R_f de ces deux composés.

L'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique obtenu par décarboxylation du COLUMNANE de Zn est caractérisé par spectroscopie RMN- ^1H , afin de le différencier sans ambiguïté de l'acide pyrazine-2,6 dicarboxylique. La littérature [34] donne les valeurs suivantes pour les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène sur le cycle pyrazine de ces deux isomères :



$\text{H}_2\text{pz-2,5 dc } \delta = 9.30 \text{ ppm}$



$\text{H}_2\text{pz-2,6 dc } \delta = 7.34 \text{ ppm}$

La mesure du spectre RMN- ^1H à 200 MHz dans le DMSO de l'échantillon obtenu par décarboxylation du COLUMNANE de Zn fournit une valeur du déplacement chimique $\delta = 9.35 \text{ ppm}$, confirmant ainsi la présence de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique (fig.86). L'intégrale des protons aromatiques (2) et des protons acides (2) est correcte avec un rapport de 1 :1. Le spectre de l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique (fig.87) a une allure similaire, avec un déplacement chimique $\delta = 8.87 \text{ ppm}$. Les valeurs du déplacement chimique δ de ces isomères sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 36 : Valeurs de δ pour les acides pyrazinedicarboxyliques

Acides	δ litt.[ppm]	δ mesuré [ppm]
$\text{H}_2\text{pz-2,3 dc}$	8.90 [54]	8.87
$\text{H}_2\text{pz-2,5 dc}$	9.30 [34]	9.35
$\text{H}_2\text{pz-2,6 dc}$	7.34 [34]	--

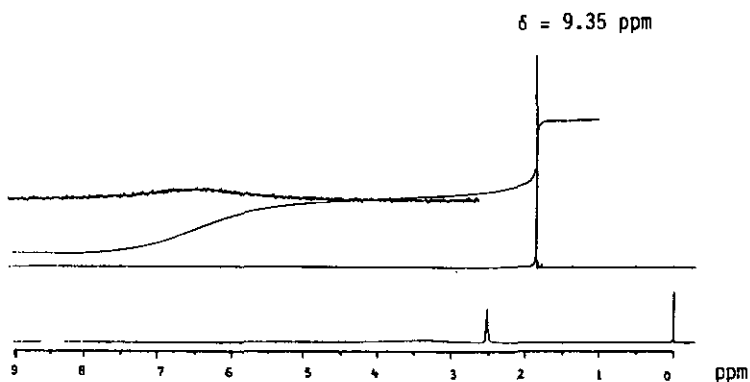


Figure 86 : Spectre RMN- ^1H 200 MHz de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique dans le DMSO

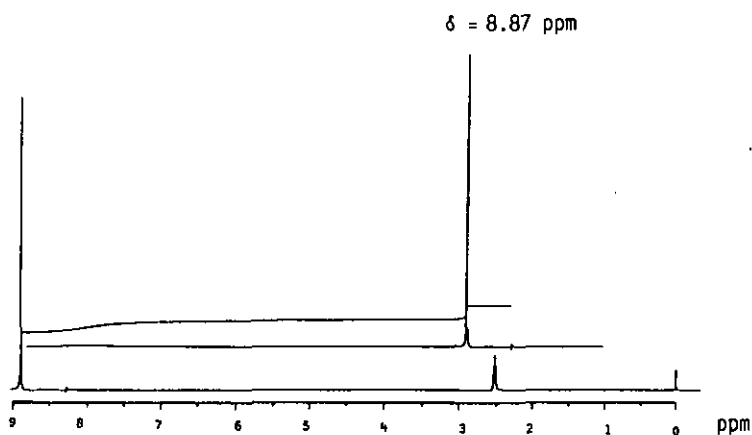


Figure 87 : Spectre RMN- ^1H 200 MHz de l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique dans le DMSO

3. 10. PARTIE EXPERIMENTALE

3.10.1. Synthèses

Les synthèses sont réalisées dans de l'eau déminéralisée, généralement à partir de produits Fluka de qualité purum; l'emploi de produits de qualité différente est précisée. Dans les synthèses où une atmosphère inerte est requise, l'azote utilisé traverse au préalable un piège à oxygène (deux solutions de vanadium II).

Le séchage au dessiccateur des composés synthétisés est effectué dans les conditions suivantes: 10 mm Hg, 20 °C, 24 heures.

3.10.1.1. Acide quinoxaline-2,3 dicarboxylique [7]

54 g (0.50 mole) d'ortho-phénylènediamine (Fluka pract., recristallisée dans H₂O) sont dissous dans 500 ml d'eau à 60 °C; 70 g (0.31 mole) de dihydroxytartrate de sodium sont ajoutés et la solution est chauffée durant 1 heure à 90 °C, puis refroidie à 20 °C.

L'addition de 60 ml (0.72 mole) d'acide chlorhydrique concentré (Siegfried, puriss) fournit un précipité brun-gris, qui est filtré après que la solution soit restée ½ heure à 0 °C.

Ce précipité est recristallisé dans 1300 ml d'eau bouillante et décoloré au charbon actif pour donner un solide de couleur jaune-orange (F = 180 °C); celui-ci est suspendu dans 400 ml d'acide chlorhydrique 8 M à 95 °C et laissé 2 heures sous agitation. Après refroidissement de la solution à 0 °C, le précipité jaune d'acide quinoxaline-2,3 dicarboxylique est filtré, puis recristallisé dans 1000 ml d'eau bouillante et décoloré au charbon actif (F = 190 °C d).

Ce composé cristallise avec deux molécules d'eau d'hydratation qui sont éliminées par un chauffage à 120 °C, durant 1 heure à l'étuve.

Rendement: 25 g (0.11 mole = 37 %)

$C_{10}H_6N_2O_4$	calculé :	C 55.05	H 2.77	N 12.84	%
PM = 218.17	trouvé :	C 55.13	H 2.82	N 12.94	%

3.10.1.2. Acide pyrazinetétracarboxylique [7]

La synthèse se fait dans un ballon à trois cols de 4000 ml muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un entonnoir à solide. 20 g (0.09 mole) d'acide quinoxaline-2,3 dicarboxylique et 15.4 g (0.27 mole) d'hydroxyde de potassium sont dissous dans 3000 ml d'eau à 90 °C; 87 g (0.55 mole) de permanganate de potassium solide sont ensuite ajoutés par portions de 3 - 5 g, chaque nouvelle addition se faisant après la disparition de la coloration violette de la solution.

Cette addition dure 4 heures, et le mélange réactionnel est encore agité 2 heures à 90 °C.

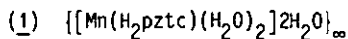
Après refroidissement à 20 °C 10 ml d'éthanol sont ajoutés pour détruire l'excès de permanganate, puis la solution est filtrée et le précipité brun de dioxyde de manganèse ainsi séparé est lavé deux fois avec environ 500 ml d'eau chaude au total; la solution filtrée et les eaux de lavage sont réunies et concentrées à un volume de 300 ml, puis acidifiées avec précaution (dégagement de CO₂) par 70 ml d'acide chlorhydrique (Siegfried, puriss) 1:1. Lorsque le pH ≈ 3 un précipité de couleur beige du sel de potassium de l'acide pyrazinetétracarboxylique se forme et est filtré. Ce précipité est ensuite recristallisé deux fois dans 350 ml d'acide chlorhydrique 20 %, à la température de 90 °C, et décoloré au charbon actif; ces deux opérations permettent d'éliminer le potassium et d'isoler l'acide pyrazinetétracarboxylique (F = 200 °C).

Les deux molécules d'eau de cristallisation sont éliminées par un chauffage à 120 °C, durant 3 heures à l'étuve.

Rendement: 18 g (0.07 mole = 77 %)

$C_8H_4N_2O_8$	calculé :	C 37.52	H 1.57	N 10.94	%
PM = 256.13	trouvé :	C 37.41	H 1.57	N 10.87	%

3.10.1.3. Complexes de manganèse (II)

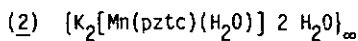


Une solution de 0.33 g (1.95 mmole) de sulfate de manganèse (II) (Fluka, puriss) dans 5 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 10 ml d'eau, sous un courant d'azote et à 50 °C. Le mélange réactionnel est encore agité durant 10 minutes puis laissé reposer à température ambiante. Les cristaux jaunes qui se forment sont filtrés après 24 heures et séchés dans un dessiccateur.

Rendement : 0.24 g (0.66 mmole = 34 %)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Mn}$ calculé : C 25.21 H 2.64 N 7.35 Mn 14.42 pztc 66.15 %
PM = 381.11 trouvé : C 25.71 H 2.15 N 7.44 Mn 14.99 pztc 67.87 %

Mn est dosé par colorimétrie sous forme de MnO_4^- , à $\lambda = 544 \text{ nm}$.



Une solution de 0.33 g (1.95 mmole) de sulfate de manganèse (II) (Fluka, puriss) dans 25 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 20 ml d'eau, sous un courant d'azote et à 50 °C. 10 ml d'une solution 2 M de tampon équimolaire acide acétique/acétate de potassium sont ajoutés afin d'obtenir un pH = 4. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante, et les aiguilles jaunes qui se forment sont filtrées après 3 jours, puis séchées au dessiccateur.

Rendement : 0.67 g (1.53 mmole = 78 %)

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{11}\text{K}_2\text{Mn}$ calculé : C 21.87 H 1.38 N 6.38 Mn 12.51 %
PM = 439.29 trouvé : C 21.60 H 1.31 N 6.22 Mn 12.33 %

(3) $[\text{Mn}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ [35]

Cette synthèse est réalisée à partir de carbonate de manganèse (II), obtenu par la réaction du sulfate de manganèse (II) (Fluka, puriss) avec du carbonate de potassium en solution aqueuse et sous atmosphère d'azote.

Une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 10 ml d'eau est ajoutée à une suspension de 0.52 g (3.90 mmole) de carbonate de manganèse (II) dans 5 ml d'eau, sous un courant d'azote et à 50 °C. La solution limpide obtenue est encore agitée durant 5 minutes, puis laissée reposer à température ambiante durant 1 semaine. Le solide jaune vif obtenu est filtré et séché au dessiccateur.

Rendement : 0.48 g (1.21 mmole = 62 %)

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Mn}_2$ calculé : C 24.14 H 1.01 N 7.04 Mn 27.61 %
PM = 398.01 trouvé : C 23.68 H 1.24 N 6.89 Mn 24.92 %

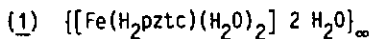
(4) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{pztc})]$ [35]

Une solution de 0.99 g (5.85 mmole) de sulfate de manganèse (II) (Fluka, puriss) dans 5 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 10 ml d'eau, sous un courant d'azote et à 20 °C. Après une agitation de 10 minutes, la solution est laissée à température ambiante durant 4 jours. Il se forme des prismes incolores de 2-4 mm de longueur, qui sont filtrés et séchés au dessiccateur.

Rendement : 0.53 g (1.27 mmole = 65 %)

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Mn}$ calculé : C 23.03 H 3.38 N 6.72 Mn 13.17 %
PM = 417.14 trouvé : C 23.13 H 3.11 N 6.73 Mn 13.05 %

3.10.1.4. Complexes de fer (II)



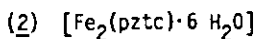
Une solution filtrée de 1.94 g (9.76 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 30 ml d'eau dégazée est ajoutée à une solution de 2.50 g (9.76 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 60 ml d'eau dégazée, sous une atmosphère d'azote et à 40 °C. Après une agitation de 10 minutes, la solution est laissée à température ambiante et à l'abri de la lumière durant 3 semaines. Les cristaux violets très foncés et brillants qui se forment sont filtrés et séchés au dessiccateur.

Rendement : 2.22 g (5.81 mmole = 60 %)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Fe}$ calculé : C 25.15 H 2.64 N 7.33 Fe 14.62 %

PM = 382.03 trouvé : C 25.23 H 2.81 N 7.33 Fe 14.80 %

Fe est dosé par colorimétrie sous forme de $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, à $\lambda = 515 \text{ nm}$.



Une solution filtrée de 0.93 g (4.68 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 15 ml d'eau dégazée est ajoutée à une solution de 1.20 g (4.68 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 30 ml d'eau dégazée, sous une atmosphère d'azote et à 40 °C; 0.53 g (4.65 mmole) de carbonate d'ammonium dans 25 ml d'eau dégazée sont ajoutés, puis la solution est concentrée sous vide (Rotavapor) à un volume de 50 ml et laissée 2 semaines à température ambiante et à l'abri de la lumière. Le solide violet foncé qui se forme est filtré et séché au dessiccateur.

Rendement : 0.36 g (0.76 mmole = 16 %)

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Fe}_2$ calculé : C 20.36 H 2.56 N 5.94 Fe 23.67 %

PM = 471.89 trouvé : C 20.58 H 2.25 N 6.13 Fe 23.13 %

(3) $K_6[Fe(pztc)_2 \cdot 5 H_2O]$

Une solution de 0.21 g (3.08 mmole) d'ammoniaque à 25 % (Siegfried, puriss) dans 3 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.20 g (0.78 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 6 ml d'eau de manière à obtenir un pH = 6. Une solution de 0.062 g (0.31 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 3 ml d'eau est ajoutée, suivie d'une solution de 0.29 g (3.89 mmole) de chlorure de potassium dans 2 ml d'eau; ces additions se font sous une atmosphère d'azote, à 40 °C, et la solution résultante est agitée durant 5 minutes. L'addition de 50 ml d'éthanol en l'espace de 5 minutes permet de précipiter un solide violet, qui est filtré et séché au dessiccateur. Les eaux mères sont incolores.

Rendement : 0.21 g (0.24 mmole = 77 %)

$C_{16}H_{10}N_4O_{21}FeK_6$	calculé :	C	21.72	H	1.14	N	6.33	Fe	6.31	K	26.52 %
PM = 884.74	trouvé :	C	22.69	H	1.31	N	8.44*	Fe	6.17	K	25.64 %
		calculé :	pztc	56.99 %							
		trouvé :	pztc	59.63 %							

* la valeur trop élevée pour l'azote et l'hydrogène provient certainement d'une molécule d'ammonium incorporée à la place du potassium lors de la précipitation du composé; l'ammonium et le potassium sont dosés simultanément par le tétraphénylborate.

(4) $K_2[Fe(pztc) \cdot 3 H_2O]$

Une solution de 0.21 g (3.08 mmole) d'ammoniaque à 25 % (Siegfried, puriss) dans 3 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.20 g (0.78 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 6 ml d'eau de manière à obtenir un pH = 6. Une solution de 0.156 g (0.78 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 5 ml d'eau est ajoutée, suivie d'une solution de 0.23 g (3.08 mmole) de chlorure de potassium dans 2 ml d'eau; ces additions se font sous une atmosphère d'azote, à 40 °C, et la solution résultante est agitée durant 5 minutes. L'addition de 50 ml d'éthanol permet de

précipiter un solide violet, qui est filtré et séché au dessiccateur. Les eaux mères sont incolores.

Rendement : 0.32 g (0.73 mmole = 93 %)

$C_8H_6N_2O_{11}FeK_2$ calculé : C 21.83 H 1.37 N 6.36 Fe 12.69 K 17.77 %
PM = 440.20 trouvé : C 22.05 H 1.09 N 6.46 Fe 11.87 K 17.72 %

(5) $Rb_2[Fe(pztc) \cdot 4 H_2O]$

Une solution filtrée de 0.93 g (4.68 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 15 ml d'eau dégazée est ajoutée à une solution de 1.20 g (4.68 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 30 ml d'eau dégazée, sous une atmosphère d'azote et à 40 °C; 2.09 g (9.05 mmole) de carbonate de rubidium dans 15 ml d'eau dégazée sont ajoutés, puis la solution est concentrée sous vide (Rotavapor) à un volume de 25 ml. L'addition de 75 ml d'éthanol permet de précipiter un solide violet-noir, qui est filtré et séché au dessiccateur.

Rendement : 1.68 g (3.05 mmole = 65 %)

$C_8H_8N_2O_{12}FeRb_2$ calculé : C 17.44 H 1.46 N 5.08 Fe 10.14 Rb 31.03 %
PM = 550.95 trouvé : C 18.39 H 1.21 N 5.37 Fe 10.38 Rb 32.43 %
calculé : pztc 45.76 %
trouvé : pztc 47.24 %

(6) $K_2[Fe(pztc) \cdot H_2O]$

Une solution de 0.10 g (0.50 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 10 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.19 g (0.74 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 95 ml d'eau et 300 ml d'éthanol, sous un courant d'azote et à 40 °C; après une agitation de 10 minutes, une solution de 0.12 g (1.22 mmole) d'acétate de potassium

dans 10 ml d'eau est ajoutée goutte à goutte; une fine suspension se forme progressivement, et après 1 heure d'agitation la solution est filtrée. Le solide violet obtenu est séché au dessiccateur.

Rendement : 0.18 g (0.44 mmole = 89 %)

$C_8H_{12}N_2O_9FeK_2$ calculé : C 23.77 H 0.50 N 6.93 Fe 13.82 K 19.35 %
PM = 404.17 trouvé : C 23.86 H 0.68 N 6.45 Fe 14.26 K 18.94 %

(7) $(NH_4)_2[Fe(pztc)]$

Une solution de 0.21 g (3.08 mmole) d'ammoniaque à 25 % (Siegfried, puriss) dans 10 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0,20 g (0.78 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 20 ml d'eau de manière à obtenir un pH = 6. Une solution de 0.062 g (0.31 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 10 ml d'eau est ajoutée, et la solution est agitée durant 5 minutes, sous une atmosphère d'azote et à 40 °C. L'addition de 100 ml d'éthanol permet de précipiter un solide noir, insoluble dans l'eau, qui est séché au dessiccateur. Les eaux mères sont incolores.

Rendement : 0.08 g (0.23 mmole = 75%)

$C_8H_8N_4O_8Fe$ calculé : C 27.93 H 2.34 N 16.29 Fe 16.23 pztc 73.28 %
PM = 344.03 trouvé : C 27.26 H 2.51 N 16.01 Fe 15.05 pztc 72.73 %

(8) $[Fe_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$

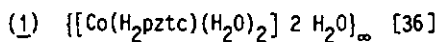
Une solution filtrée de 0.40 g (2.01 mmole) de chlorure de fer (II) (Fluka, puriss) dans 4 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.60 g (2.34 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 10 ml d'eau et à 40 °C. 2.38 g (4.04 mmole) d'une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 25 % dans le méthanol sont ensuite ajoutés, suivis de 30 ml d'éthanol. Le solide violet foncé qui se forme est filtré après 1 heure et séché au dessiccateur.

Il est insoluble dans l'eau. La synthèse est effectuée sous azote.

Rendement : 0.17 g (0.47 mmole = 47 %)

$C_8H_4N_2O_{10}Fe_2$ calculé : C 24.03 H 1.01 N 7.01 Fe 27.94 %
PM = 399.83 trouvé : C 23.45 H 1.05 N 6.76 Fe 27.54 %

3.10.1.5. Complexes de cobalt (II)

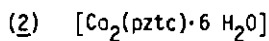


Une solution de 0.95 g (3.99 mmole) de chlorure de cobalt (II) dans 20 ml d'eau est ajoutée à une solution de 1.02 g (3.98 mmole) d'acide pyrazinététracarboxylique dans 20 ml d'eau, sous agitation et à 25 °C. Le solide ocre qui se forme est filtré après 24 heures et séché au dessiccateur.

Rendement : 1.15 g (2.99 mmole = 75 %)

$C_8H_{10}N_2O_{12}Co$ calculé : C 24.95 H 2.62 N 7.27 Co 15.30 pztc 65.46 %
PM = 385.11 trouvé : C 24.41 H 2.57 N 7.14 Co 15.16 pztc 64.78 %

Co est dosé par colorimétrie sous forme de $[Co(NCS)_4]^{2-}$, à $\lambda = 623$ nm.



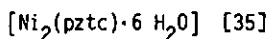
Une solution de 0.93 g (3.91 mmole) de chlorure de cobalt (II) dans 20 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinététracarboxylique dans 20 ml d'eau, sous une atmosphère d'azote et à 50 °C. La solution est agitée durant 10 minutes, puis laissée à température ambiante. Le solide jaune-orange qui se forme est filtré après 6 heures et séché au dessiccateur.

Rendement : 0.65 g (1.36 mmole = 70 %)

$C_8H_{12}N_2O_{14}Co_2$ calculé : C 20.10 H 2.53 N 5.86 Co 24.66 %

PM = 478.06 trouvé : C 19.82 H 2.40 N 5.81 Co 23.59 %

3.10.1.6. Complexe de nickel (II)



Une solution de 1.03 g (3.92 mmole) de sulfate de nickel (II) dans 20 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 20 ml d'eau, sous une atmosphère d'azote et à 50°C. La solution est agitée durant 5 minutes, puis laissée à température ambiante. Le solide vert qui se forme est filtré après 3 jours et séché au dessiccateur.

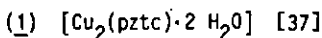
Rendement : 0.66 g (1.38 mmole = 71 %)

$C_8H_{12}N_2O_{14}Ni_2$ calculé : C 20.12 H 2.53 N 5.87 Ni 24.58 pztc 52.78 %

PM = 477.61 trouvé : C 19.42 H 2.54 N 5.73 Ni 23.48 pztc 51.92 %

Ni est dosé par colorimétrie sous forme de $[Ni(DMG)]^{3+}$, à $\lambda = 445$ nm.

3.10.1.7. Complexes de cuivre (II)



Une solution de 1.09 g (8.10 mmole) de chlorure de cuivre (II) dans 100 ml d'eau est ajoutée à une solution de 1.00 g (3.90 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 100 ml d'eau, à 25 °C. La solution est agitée durant 10 minutes. Le solide vert-turquoise qui se forme est filtré après 24 heures et séché au dessiccateur.

Rendement : 1.25 g (3.01 mmole = 77 %)

$C_8H_4N_2O_{10}Cu_2$ calculé : C 23.14 H 0.97 N 6.75 Cu 30.61 pztc 60.72 %
PM = 415.21 trouvé : C 22.50 H 1.12 N 6.49 Cu 28.54 pztc 59.37 %

Cu est dosé par colorimétrie sous forme de $[Cu(\text{néo-cuproïne})_2]^+$, à $\lambda = 458 \text{ nm}$.

(2) $K_2[Cu(\text{pztc}) \cdot 4 H_2O]$

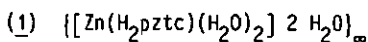
Une solution de 0.13 g (0.97 mmole) de chlorure de cuivre (II) dans 8 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.25 g (0.98 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 10 ml d'eau, sous une atmosphère d'azote et à 50 °C. 15 ml d'une solution 2 M de tampon équimolaire acide acétique/ acétate de potassium sont ajoutés afin d'obtenir un pH \approx 4.8. Le mélange réactionnel est agité 15 minutes, puis laissé à température ambiante. Les cristaux verts qui se forment sont filtrés après 2 semaines et séchés à l'air. Ils deviennent rapidement opaques à la suite d'une déshydratation spontanée.

Rendement : 0.23 g (0.49 mmole = 51 %)

$C_8H_8N_2O_{12}CuK_2$ calculé : C 20.62 H 1.73 N 6.01 Cu 13.64 pztc 54.11 %
PM = 465.90 trouvé : C 23.76 H 0.33 N 6.85 Cu 15.17 pztc 60.21 %
Avec 1 H_2O calculé : C 23.33 H 0.49 N 6.80 Cu 15.43 pztc 61.20 %

Remarque : le composé fraîchement isolé possède 4 molécules d'eau de cristallisation, qui sont mises en évidence par thermogravimétrie; il se déshydrate ensuite rapidement, et les dosages ont été effectués sur un échantillon monohydraté.

3.10.1.8. Complexes de zinc (11)



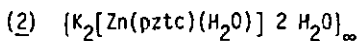
Une solution de 0.80 g (5.87 mmole) de chlorure de zinc (11) dans 15 ml d'eau est ajoutée à une solution de 1.50 g (5.86 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 30 ml d'eau, à 20 °C. Le mélange réactionnel est agité pendant 10 minutes, puis laissé sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière durant 2 semaines. Les cristaux incolores qui se forment sont filtrés et séchés au dessiccateur.

Rendement : 1.59 g (4.06 mmole = 69 %)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Zn}$ calculé : C 24.54 H 2.57 N 7.15 Zn 16.70 %

PM = 391.55 trouvé : C 24.46 H 2.52 N 7.19 Zn 16.62 %

Zn est dosé par complexométrie avec EDTA.



Une solution de 0.53 g (3.89 mmole) de chlorure de zinc (11) dans 5 ml d'eau est ajoutée à une solution de 1.00 g (3.90 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 20 ml d'eau, à 20 °C. 30 ml d'une solution 2 M de tampon équimolaire acide acétique/acétate de potassium sont ajoutés afin d'obtenir un pH = 4.8. Le mélange réactionnel est agité 10 minutes puis laissé 1 semaine sous une atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière. Les cristaux incolores qui se forment sont filtrés et séchés à l'air; ils deviennent opaques après 2 semaines à la suite d'une déshydratation spontanée.

Rendement : 1.10 g (2.45 mmole = 63 %)

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{11}\text{K}_2\text{Zn}$ calculé : C 21.37 H 1.34 N 6.23 K 17.39 Zn 14.54 %

PM = 449.72 trouvé : C 21.40 H 0.75 N 6.33 K 17.88 Zn 14.11 %

(3) [Zn₂(pztc)·6 H₂O]

Une solution de 0.27 g (1.98 mmole) de chlorure de zinc (II) dans 2.5 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0.50 g (1.95 mmole) d'acide pyrazinetétracarboxylique dans 10 ml d'eau, à 20 °C. L'addition de 3 ml d'une solution 2 M de tampon équimolaire acide acétique/acétate de potassium provoque la précipitation du sel K₂H₂pztc, qui est filtré. L'addition de 2 ml de la solution tampon provoque un second précipité après 10 minutes d'agitation. Ce solide blanc est filtré et séché au dessiccateur.

Rendement : 0.23 g (0.47 mmole = 47 %)

C₈H₁₂N₂O₁₄Zn₂ calculé : C 19.57 H 2.46 N 5.71 Zn 26.63 %
PM = 490.93 trouvé : C 19.51 H 1.62 N 5.71 Zn 26.21 %

3.10.2. Mesures physiques

3.10.2.1. Analyse thermique

Les mesures sont effectuées sur un appareil Mettler TA 3000, composé d'un microprocesseur TC 10, d'une unité TG 50 reliée à une balance Mettler M 3 pour la thermogravimétrie et d'un four DSC 20 pour la calorimétrie différentielle à balayage de température.

La quantité d'échantillon à mesurer est réduite en poudre et placée dans un creuset en alumine (TG: 5-15 mg) ou en aluminium (OSC: 1-2 mg). La vitesse de chauffage est de 20 °C/min pour la thermogravimétrie et de 10 °C/min pour la calorimétrie différentielle. Les mesures sont effectuées dans une atmosphère d'air stable, en tenant compte d'un essai à blanc préalablement réalisé dans les mêmes conditions.

Les thermogravimétries préparatives pour la décarboxylation des COLUMNS se font dans un creuset en verre, avec une quantité d'échantillon d'environ 200 mg.

3.10.2.2. Spectroscopie

Les spectres Mössbauer sont mesurés avec un spectromètre conventionnel à accélération constante; les déplacements isomériques δ sont déterminés par rapport au Fe métallique.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer IR S21 à partir de pastilles de CsBr.

Les spectres RMN- ^1H sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R 24-B (60 MHz) et sur un appareil Bruker WP-200 (200 MHz).

Un spectrophotomètre Uvikon 810 est utilisé pour la mesure des spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible, avec des cuves en quartz de 1 cm de longueur.

3.10.2.3. Diffraction aux rayons-X

La détermination des structures sur les monocristaux est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à deux axes Stoe STADI-2, à température ambiante; le groupe spatial est déterminé au moyen de photographies préliminaires de précession et de Weissenberg. Le système de programmes SHELX-76 est utilisé pour résoudre les structures, par les méthodes de Fourier et de Patterson.

Les images de diffraction aux rayons-X sur poudre sont obtenues à l'aide d'un appareil Guinier-de Wolff, par une exposition de 6 heures à un rayonnement $\text{FeK}_{\alpha 1}$.

3.10.2.4. Magnétisme

Les mesures de la susceptibilité magnétique sont effectués par la technique de l'échantillon en mouvement. [38]

3.10.2.5. Titration potentiométrique

La titration potentiométrique de l'acide pyrazinetétracarboxylique est effectuée à l'aide d'un pH-mètre de précision Metrohm E 605, muni d'une électrode pH Orion 81-02 (système Ross), et avec une burette Metrohm E 645. Toutes les solutions sont préparées à partir d'eau bidistillée dégazée et sont laissées sous azote 15 minutes avant chaque mesure.

L'étalonnage du pH-mètre se fait à l'aide d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium 0.05 M (pH = 4.008 à 25 °C) et d'une solution de tétraborate de sodium décahydrate 0.01 M (pH = 9.183 à 25 °C); ces deux solutions sont préparées à partir de produits pour étalons de pH selon DIN 19266.

Les calculs des constantes de dissociation sont faits à l'aide du programme SCOG5 [39] modifié [40], à partir des valeurs mesurées.

3.10.2.6. Electrochimie

Les mesures de polarographie sont effectuées sur un appareil Metrohm Polarecord 626 avec une électrode à goutte de mercure renouvelée, une électrode de référence au calomel et une électrode auxiliaire de platine. Avant chaque mesure, les solutions sont dégazées par un barbotage d'azote durant 15 minutes.

Les mesures de voltammétrie cyclique se font au moyen d'un appareil Metrohm Polarecord E 506 couplé à un générateur de tension Metrohm VA-Scanner E 612. La cellule de mesure se compose d'une électrode à goutte de mercure suspendue, d'une électrode de référence argent/chlorure d'argent et d'une électrode auxiliaire de platine. Avant chaque mesure, les solutions sont dégazées par un barbotage d'azote durant 15 minutes.

3.10.2.7. Analyses quantitatives

Les microanalyses C,H,N sont effectuées à l'"Organisch-chemisches Mikrolabor" de l'ETH de Zürich.

Le dosage quantitatif du ligand dans les complexes se fait par la mesure de l'absorption dans l'ultra-violet, en solution aqueuse acide (H_2SO_4 0.05 M), à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie dans des conditions identiques. De la même manière un dosage quantitatif des métaux dans les complexes de Mn, Fe, Co, Ni et Cu est effectué par colorimétrie en solution aqueuse. [35] [36] [37] [43] [44] [45]

Le dosage du zinc se fait par complexométrie avec l'EDTA au moyen d'une microburette de 2 ml. [41]

Le dosage du potassium et du rubidium est effectué par gravimétrie avec le tétraphénylborate. [42]

3.10.2.8. Chromatographie

La colonne utilisée pour la séparation des acides pyrazinecarboxyliques dans la réaction de décarboxylation a une longueur de 36 cm et un diamètre de 2 cm. Elle est remplie avec 50 g de résine échangeuse de cations Dowex 50 WX8, sous forme H^+ . Le volume de la solution introduite est de 10 ml, et l'élution se fait avec de l'eau sous un débit de 60 ml/heure. 15 à 20 fractions d'un volume de 10 ml sont récupérées.

La chromatographie sur couche mince est effectuée sur des plaques de Silicagel Merck 60 F₂₅₄, d'une épaisseur de 0.2 mm et de dimensions 20 x 10 cm. Le solvant utilisé est un mélange propanol/ NH_4^+ - NH_3 (1.5 M ds H_2O) 1:1, et la migration dure environ deux heures. La révélation se fait sous une lampe UV à 254 nm.

4. DISCUSSION

4. 1. COMPOSES OBTENUS

20 composés différents de l'acide pyrazinetétracarboxylique avec des métaux de transition 3d sont décrits dans le chapitre précédent. Ils sont regroupés dans le tableau 37 selon les similitudes établies entre les composés des différents métaux.

Les composés de type A, B et C sont identifiés comme étant des polymères d'après l'analyse de leur structure par diffraction aux rayons-X.

Les composés de type D et E, qui ont un rapport métal/ligand de 2:1, peuvent être des dimères ou des polymères infinis; dans cette dernière éventualité, l'un des deux centres métalliques jouerait le rôle d'un cation neutralisant la charge électrique de la chaîne polyanionique du polymère. Les spectres Mössbauer effectués sur les composés du Fe (II) suggèrent plutôt la présence de deux sites Fe (II) inéquivalents (voir p. 60). De tels composés sont obtenus pour chaque métal de transition étudié.

Les composés F à J possèdent tous un rapport métal/ligand égal à 1 et un cation alcalin (K^+ , Rb^+) ou ammonium qui neutralise la charge électrique de l'unité $[M(pztc)]^{2-}$.

Nous ne connaissons pas leurs structures avec certitude, toutefois les composés anhydres (J) ou faiblement hydratés (H,F) devraient avoir une structure de type polymère en raison de leur composition.

Finalement le seul monomère obtenu avec certitude est le composé K, qui présente un rapport métal/ligand de 1:2.

Tableau 37 : Récapitulation des différents composés obtenus

	Composé avec M =	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
Ⓐ	$[[M(H_2pztc)(H_2O)_2] 2 H_2O]_{\infty}$	-	+	+	-	-	+
Ⓑ	$[[M(H_2pztc)(H_2O)_2] 2H_2O]_{\infty}$	+	-	-	-	-	-
Ⓒ	$[K_2[M(pztc)(H_2O)] 2 H_2O]_{\infty}$	+	-			-	+*
O	$[M_2(pztc) \cdot 6 H_2O]$	-	+	+	+	-	+
E	$[M_2(pztc) \cdot 2 H_2O]$	+	+ ^o	-	-	+ ["]	-
F	$K_2 [M(pztc) \cdot 4 H_2O]$	-	-			+*	-
G	$K_2 [M(pztc) \cdot 3 H_2O]$		+ ^o				
H	$K_2 [M(pztc) \cdot H_2O]$		+ ^o				
I	$Rb_2[M(pztc) \cdot 4 H_2O]$		+ ^o				
J	$(NH_4)_2[M(pztc)]$		+ ^o				
K	$K_6[M(pztc)_2 \cdot 5 H_2O]$		+ ^o				
⓪	$[M(H_2O)_6] (H_2pztc)$	+					

+ : composé obtenu

- : essai négatif

* : se déshydrate spontanément

^o : composé précipité avec EtOH

⓪ : structure établie par diffraction aux rayons-X

" : image de diffraction aux rayons-X sur poudre différente

La réaction en solution aqueuse de l'acide pyrazinetétracarboxylique avec un sel de Mn(II), de Fe(II), de Co(II) ou de Zn(II) conduit donc à la formation de deux types de polymères de coordination cristallins (A,B), ayant une structure unidimensionnelle de type COLUMNANE.

Avec l'addition d'un tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$, cette méthode de synthèse très simple permet d'obtenir deux autres polymères de coordination cristallins de Mn(II) et de Zn(II) (C).

La modification du pH du mélange réactionnel, l'absence d'un cation alcalin et la variation du rapport métal/ligand conduisent à la formation de " dimères " (O,E).

Notons que dans le cas du Ni(II) et du Cu(II) ces composés sont obtenus quelles que soient les conditions de réaction entre le métal et le ligand en solution aqueuse.

Ces résultats montrent que le ligand choisi a bien le potentiel nécessaire pour former des COLUMNANES.

Le choix des conditions expérimentales est différent selon les métaux utilisés, le pH étant le paramètre le plus important.

Il est difficile d'obtenir des cristaux de grande taille dans chaque cas, et ainsi de connaître les structures de tous les composés synthétisés.

4. 2. COMPARAISON ENTRE LES METAUX DE TRANSITION ETUDIES

Le Fe(II), le Co(II) et le Zn(II) présentent un comportement similaire vis-à-vis de l'acide pyrazinetétracarboxylique, car nous obtenons les mêmes COLUMNANES et les mêmes " dimères " dans les trois cas.

Les thermogrammes des COLUMNANES de Fe(II), de Co(II) et de Zn(II) (fig.22, 50 et 68) révèlent la présence de groupes -COOH dans le polymère, comme le montre également le thermogramme du COLUMNANE de Mn(II) (fig. 9), qui possède toutefois une structure différente.

Les thermogrammes des " dimères " de Fe(II), de Co(II) et de Zn(II) (fig.23, 51 et 74) ne montrent qu'un pic de décomposition du composé, impliquant ainsi l'absence de groupes -COOH; ceci est confirmé par la spectroscopie IR.

Le " dimère " de Ni(II) présente un comportement identique à ces trois composés, et il s'agit du seul composé de Ni(II) obtenu (fig. 58).

Lors de l'addition au mélange réactionnel d'un tampon acide acétique/ acétate de potassium, le Mn(II) et le Zn(II) forment le même polymère contenant le cation K^+ (fig. 10 et 69).

Dans le cas du Zn(II) ce polymère subit une déshydratation spontanée (fig. 71) phénomène qui n'est pas observé jusqu'ici dans le cas du Mn(II).

Par contre le Cu(II) a un comportement différent des autres métaux de transition vis-à-vis de l'acide pyrazinetétracarboxylique. Sa réaction en solution aqueuse avec le ligand H_4pztc conduit invariablement à la formation d'un " dimère " insoluble (fig. 60), différent des " dimères " de Fe(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) (fig. 23, 51, 58 et 74).

L'addition d'un tampon acide acétique/acétate de potassium conduit à la formation d'un autre composé, avec un rapport métal/ligand égal à 1, qui se déshydrate très rapidement lorsqu'il est isolé de la solution mère (fig. 61).

4. 3. STRUCTURES DES POLYMERES

Nous avons obtenu les structures de trois polymères infinis différents de l'acide pyrazinetétracarboxylique avec des métaux de transition 3d. Dans chacune de ces structures, le ligand $pztc^{4-}$ est coordonné différemment au centre métallique:

A) dans les COLUMNANES de Fe(II), Co(II) et Zn(II), H_2pztc^{2-} agit comme un ligand bis(bidenté), avec deux groupes carboxylates en position trans protonés et non coordonnés au centre métallique.

Le polymère obtenu montre un arrangement linéaire des unités métal et ligand, ces dernières se trouvant toutes dans un même plan.

B) dans le polymère de Mn(II), H_2pztc^{2-} se comporte comme un ligand bis(tridenté), les deux groupes carboxylates protonés en position trans participant également à la coordination du Mn(II). Comme ce dernier est encore lié à deux molécules d'eau, les unités métal et ligand ne sont pas alignées sur un axe mais forment une chaîne en zig-zag.

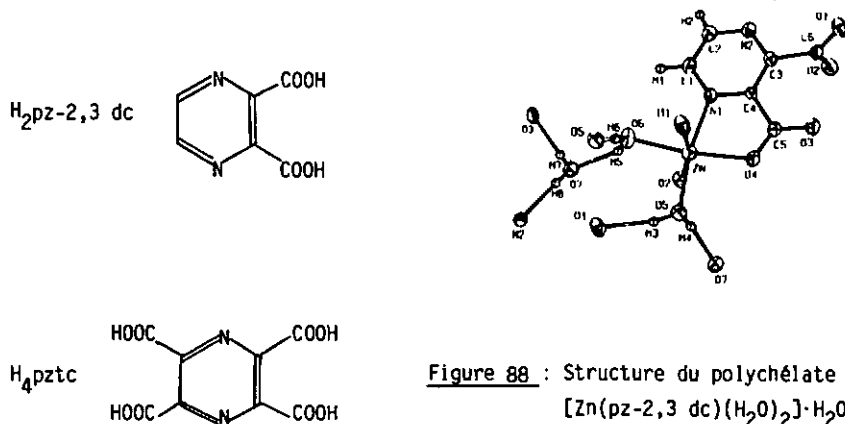
Dans cet arrangement non-linéaire, les unités de ligand sont perpendiculaires entre elles.

C) dans les polymères de Mn(II) et Zn(II) contenant le cation K^+ , pztc⁴⁻ est un ligand tridenté d'une part, et bis(monodenté) d'autre part, car il relie deux autres centres métalliques chaque fois par l'intermédiaire d'un groupe carboxylate.

Ainsi seul l'un des deux atomes d'azote du cycle pyrazine n'est pas coordonné, et les unités de ligand sont parallèles les unes aux autres.

Un polychélate de Zn(II) avec l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique [46] (fig.88) montre des similarités frappantes avec $\{K_2[M(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$; sa structure présente également un arrangement de ligands carboxylates pontés dans les positions axiales des centres métalliques.

Cependant, l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique fait office de ligand bidenté seulement, étant donné la position du second groupe carboxylique, et ne forme ainsi qu'un cycle de chélation autour de l'atome de Zn(II). L'acide pyrazinetétracarboxylique forme deux cycles de chélation et assure ainsi une coordination plus complète du centre métallique Zn(II) (fig.79).



La présence des groupes -COO^- pontés dans les deux complexes pourrait être attribuée à l'impossibilité d'une orientation coplanaire des deux groupes -COO^- du même côté du cycle. L'existence de structures de complexes avec le pyrazine-2,3 dicarboxylate possédant un tel arrangement coplanaire montre que ce dernier est réalisé sans empêchement stérique majeur (v.p.126). La comparaison entre les deux structures montre une différence dans les distances et les angles de liaison autour de l'atome de Zn. Par rapport au composé avec l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique, le polymère de l'acide pyrazinetétracarboxylique possède des liaisons Zn-N(1) et Zn-OW plus courtes de 0.09 Å et 0.07 Å respectivement, alors que les liaisons Zn-O(1) et Zn-O(7) sont plus longues de 0.13 Å en raison de la coordination de la deuxième fonction carboxylate. L'angle O(1)-Zn-O(7) est également plus fermé avec une valeur de 150.2 ° contre une valeur de 172.34 ° pour l'angle O(4)-Zn-O(6) (Tab.29). Les liaisons en direction des unités adjacentes de ligand Zn-O(3) et Zn-O(5) sont similaires dans les deux structures, à 0.02 Å près.

Dans le polymère $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ le Mn(II) est octacoordonné; il possède quatre liaisons courtes, avec deux groupes carboxylates et deux molécules d'eau, et quatre liaisons longues avec deux groupes carboxylates protonés et avec deux atomes d'azote du cycle pyrazine (fig.17 et p.29). Ces quatre dernières liaisons sont allongées du fait de la présence des deux molécules d'eau coordonnées du même côté de l'atome de Mn, ce qui éloigne les autres atomes coordinateurs du centre métallique. Une comparaison avec les distances du centre métallique aux atomes coordinateurs dans les deux autres polymères infinis, où le centre métallique est hexacoordonné, montre que toutes les liaisons du Mn sont plus longues (tableau 38):

Tableau 38 : Comparaison des distances du centre métallique aux atomes coordinateurs des trois polymères infinis

Mn - OW	: 2.203 Å	Fe - OW(1)	: 2.133 Å
		Zn - OW	: 2.024 Å
Mn - O (COO ⁻)	: 2.236 Å	Fe - O(1)	: 2.075 Å
		Zn - O(1)	: 2.181 Å
Mn - N	: 2.466 Å	Fe - N(1)	: 2.219 Å
		Zn - N(1)	: 2.063 Å
Mn - O (COOH)	: 2.413 Å		

Les COLUMNANES $\{[M(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O\}_\infty$ ($M = Fe(II), Co(II), Zn(II)$) présentent une structure quasi-linéaire, avec une coordination pseudo-octaédrique du centre métallique distordue par l'effet stérique des groupes carboxylates protonés et non coordonnés. Cette distorsion a pour effet de décaler légèrement le cycle pyrazine le long de l'axe métal-ligand, les atomes d'azote ne se trouvant pas tout-à-fait alignés avec les atomes des centres métalliques. A notre connaissance, une telle structure polymère n'a jamais été décrite.

Le bis-complexe monomérique de Fe(II) avec l'acide pyrazinemonocarboxylique $[Fe(pzmc)_2(H_2O)_2]$ [47] présente une coordination identique à celle du COLUMNANE autour de l'atome de fer. Les distances et les angles de liaison du ligand sont similaires dans ces deux composés, à l'exception de la distance C(4)-O(1) qui est plus courte de 0.04 Å dans le COLUMNANE. La distorsion observée autour de l'atome de Fe(II) du COLUMNANE a pour effet d'allonger la liaison Fe-N de 0.10 Å et de raccourcir la liaison Fe-O du groupe carboxylate de 0.035 Å par rapport aux valeurs reportées pour le monomère [47] (fig 89). Ces différences dans les longueurs des liaisons se traduisent par une modification des angles à l'intérieur du cycle de chélation.

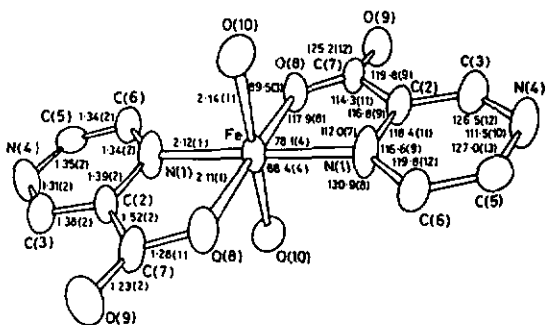


Figure 89: Dessin de l'unité de formule du composé $[Fe(pzmc)_2(H_2O)_2]$ [47] avec indication des distances (Å) et des angles (°)

Une structure similaire est postulée par Matthews et Walton [49] pour le polymère de Cu(II) avec l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique. Par contre O'Connor et Sinn [50] obtiennent un monomère (fig.92) lorsqu'ils font réagir l'acide pyrazine-2,3 dicarboxylique avec le Co(II). La structure de ce composé (fig.92) est similaire à celle du monomère obtenu par la réaction de l'acide pyrazinemonocarboxylique avec le Co(II) [50], et diffère par conséquent de la structure du polymère établie par P. Richard [48]. Ces monomères sont reliés entre eux par des ponts hydrogène dans un arrangement tridimensionnel. Ceci constitue un deuxième exemple de deux groupes carboxylatescoplanaires.

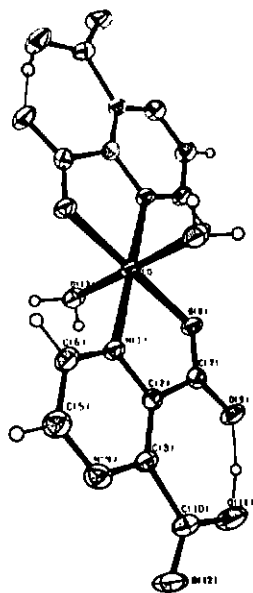


Figure 92: Dessin de l'unité de
formule du monomère
[Co(pz-2,3 dc)(H₂O)₂]
[50]

4. 4. SPECTROSCOPIE MOSSBAUER

Le spectre Mössbauer du COLUMNANE de Fe(II) (fig.44) montre un comportement normal de Fe(II) high spin dans un environnement pseudo-octaédrique.

Les composés de Fe(II) de l'acide pyrazinetétracarboxylique avec du potassium ou du rubidium comme cation contiennent 10-20 % de Fe(III) high spin, également dans un environnement pseudo-octaédrique. Le spectre Mössbauer de ces composés (fig.45,46) ne permet pas d'affirmer que le Fe(III) se trouve dans un environnement identique à celui du Fe(II). Il est donc possible que nous ayons une contamination par un composé de Fe(III) et non un composé de Fe(II) à valence mixte. Nous ne pouvons nous prononcer à ce sujet.

La présence dans certains échantillons d'un site supplémentaire de Fe(II) (site C) (fig. 46) n'a pas pu être expliquée sur la base des spectres Mössbauer et demande des efforts supplémentaires d'investigation.

La conductivité électrique σ d'un échantillon avec 100% de Fe(II) et d'un échantillon contenant ≈ 20 % de Fe(III) a été mesurée. Le premier échantillon se comporte comme un isolant, avec $\sigma = 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, même après dopage avec du iode. Le second échantillon se rapproche d'un semi-conducteur, avec $\sigma = 1.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ après dopage avec du iode; cette faible conductivité observée n'est pas nécessairement due à des propriétés de semi-conducteur car elle peut également provenir de chaînes polyiodures se formant dans le solide lors du dopage. Nous observons toutefois un comportement différent pour les deux échantillons.

La présence du Fe(III) dans ces composés peut être expliquée par une oxydation du Fe(II) durant la synthèse, lors de l'addition d'une base servant à neutraliser le ligand; en effet le pH de la solution se trouve brièvement augmenté à chaque addition de base, créant ainsi localement des conditions où le Fe(II) n'est plus stable et peut être rapidement oxydé.

Une oxydation du Fe(II) dans les composés solides est peu probable, car les COLUMNANES contenant 100 % de Fe(II) n'ont montré aucune trace d'oxydation six mois après leur isolation.

Les échantillons contenant du Fe(III) présentent nécessairement un déficit en cation assurant la neutralité électrique du composé; un composé avec 10 % de Fe(III) a par exemple la composition $[\text{Fe}(\text{pztc})\text{K}]_{1,8}$. Un tel déficit n'est toutefois pas suffisant pour établir la présence de Fe(III), car dans certains échantillons le ligand est partiellement protoné, conduisant ainsi également à un déficit en cation alcalin bien que le composé ne contienne que du Fe(II) (ex.: $[\text{Fe}(\text{pztc})\text{H}_{1,25}]\text{K}_{0,75}$).

Les " dimères " $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Fe}_2(\text{pztc}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ ont des spectres Mössbauer très compliqués et nettement différents de celui du COLUMNANE de fer (fig. 44, 47 et 48).

Nous remarquons toutefois dans ces spectres la présence prépondérante de deux sites différents de Fe(II), en proportions environ équivalentes. Cette observation pourrait être interprétée par l'hypothèse d'une structure polymère de type $\{[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{pztc}))]\}_x$ pour ces deux composés, où l'un des deux atomes de fer joue le rôle du cation neutralisant la charge négative de l'unité $[\text{Fe}(\text{pztc})]^{2-}$; dans ce cas nous aurions bien deux environnements différents pour le Fe(II), ce qui serait en accord avec le spectre Mössbauer. Nous ne pouvons toutefois pas apporter une preuve plus rigoureuse d'une telle structure.

4. 5. PROPRIETES MAGNETIQUES

Le comportement magnétique des COLUMNANES de Fe(II) et de Co(II), ainsi que celui de deux polymères de Mn(II) a été examiné en mesurant leur susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T. La loi de Curie prévoit une fonction linéaire de $\chi^{-1} = f(T)$; ceci est vérifié pour le COLUMNANE de Fe(II), alors qu'un tel comportement n'est pas attendu pour le COLUMNANE de Co(II) où une déviation de la droite est observée à basse température. Par contre la déviation de la loi de Curie observée pour les deux polymères de Mn(II) pourrait être attribuée à un couplage antiferromagnétique, ceci devant encore être vérifié par une mesure sur un échantillon dilué.

Le moment magnétique effectif μ_{eff} est calculé pour chacun de ces composés, à partir des valeurs mesurées de χ et de T; une comparaison avec les

valeurs théoriques des moments magnétiques de spin (μ_S) et de spin-orbite (μ_{S+L}) dans une symétrie octaédrique est effectuée dans le tableau 39 :

Tableau 39 : Comparaison des moments magnétiques effectifs des composés de Mn(II), Fe(II) et Co(II) [51]

Ion	Config. élect.	S	L	Etat fond. de base	μ_S [BM]	μ_{S+L} [BM]	$\mu_{\text{eff exp.}}$ [BM]	$\mu_{\text{eff litt.}}$ 300 K
Mn ²⁺	d ⁵	5/2	0	6 _S	5.92	5.92	5.6	5.8-6.0
Fe ²⁺	d ⁶	2	2	5 ₀	4.90	5.48	5.2	5.1-5.7
Co ²⁺	d ⁷	3/2	3	4 _F	3.87	5.20	4.5	4.3-5.2

En général, les moments magnétiques mesurés sont supérieurs à la valeur du moment magnétique de spin; cette différence provient du couplage spin-orbite, sauf dans le cas du Mn(II) où il n'y a pas de contribution orbitale dans l'état de base 5 : dans ce cas les valeurs μ_S et μ_{S+L} sont identiques. La différence entre μ_{eff} et μ_{S+L} donne une information sur l'annulation ("quenching") du moment cinétique orbitale.

Les polymères de Mn(II) présentent une valeur de μ_{eff} plus faible que celle prévue par la théorie. Les valeurs de μ_{eff} mesurées pour les COLUMNS de Fe(II) et de Co(II) indiquent une annulation partielle de leur moment cinétique orbitale.

La représentation graphique de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ montre un léger abaissement du moment magnétique à basse température pour les COLUMNS de Fe(II) et de Co(II) (fig. 42 et 55); un échantillon magnétiquement dilué de chacun de ces composés se comporte de la même manière, révélant ainsi une absence de couplage antiferromagnétique à basse température pour ces deux composés.

Parmi les polymères de Mn(II), le composé $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_\infty$ montre un très net abaissement de μ_{eff} à la température de 1.7 K (fig.21);

il s'agit encore de vérifier sur un échantillon magnétiquement dilué qu'il s'agit bien d'un couplage antiferromagnétique. La valeur expérimentale de $g = 1.90$ correspond à la valeur attendue de $g = 2.00$ pour un comportement paramagnétique de $Mn(II)$.

Les COLUMNANES de $Fe(II)$ et de $Co(II)$ ont donc un comportement similaire; la valeur de $g = 2.10$ observée pour le premier correspond à du $Fe(II)$ high spin, avec une annulation presque complète du moment cinétique orbitalaire; les propriétés magnétiques sont par conséquent dominées par l'état de spin quintet Γ_5 . La valeur de $g = 4.04$ calculée à 4.2 K pour le second correspond à du $Co(II)$ dans un environnement octaédrique distordu, et est en accord avec la valeur théorique attendue pour une symétrie octaédrique ayant uniquement le niveau Γ_6 peuplé:

$$g(\Gamma_6) = 4.33 \quad (\text{limite du champ faible})$$

$$g(\Gamma_6) = 4.00 \quad (\text{limite du champ fort})$$

Le COLUMNANE de $Fe(II)$ montre un comportement paramagnétique normal entre 1.3 K et 310 K. En comparaison, le monomère $[Fe(pzmc)_2(H_2O)_2]$ [47], ayant une coordination similaire à celle du COLUMNANE autour de l'atome de $Fe(II)$, présente des interactions antiferromagnétiques obtenues à travers des ponts hydrogène reliant les atomes de Fe , par l'intermédiaire de 3 atomes

$Fe - O - H \cdots O - Fe$. Dans le COLUMNANE de $Fe(II)$ une interaction d'échange à travers des ponts hydrogène impliquerait au moins 8 atomes; par conséquent le chemin le plus probable pour des interactions d'échange passe le long des chaînes du polymère, à travers le système π conjugué du ligand pont.

D'après l'absence d'effets d'échange détectables dans les valeurs magnétiques jusqu'à 1.3 K, nous pouvons estimer que la constante d'échange J doit être inférieure à 1 cm^{-1} ; cette valeur très basse peut être due à l'orientation quasi parfaite du ligand H_2pztc^{2-} dans le plan d_{xy} du $Fe(II)$, qui ne laisse que deux électrons du $Fe(II)$ disponibles pour contribuer à l'échange.

D'autre part les axes $Fe - N$ ne sont pas colinéaires à cause de la présence des groupes carboxylates non coordonnés dans le COLUMNANE; ceci a certainement pour conséquence de réduire les interactions à longue distance entre les centres métalliques. Notons également que la constante d'échange J peut être composée de contributions orbitales ferromagnétiques et antiferromagnétiques, avec la possibilité d'une compensation partielle de ces deux termes.

Le polymère $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ est donc susceptible de présenter un couplage antiferromagnétique. Par rapport aux COLUMNS de Fe(II) et de Co(II), ce polymère possède un arrangement parallèle des unités de ligand, où tous les groupes carboxylates sont coordonnés. Le Mn(II) se trouve dans un environnement octaédrique déformé, en raison de la coordination tridentée du ligand.

4. 6. DÉSHYDRATATION SPONTANÉE D'UN POLYMÈRE DE ZINC

La déshydratation spontanée du polymère $\{K_2[Zn(pztc)(H_2O)] 2 H_2O\}_\infty$ pour donner un composé anhydre est inhabituelle, car elle se produit également lorsque ce polymère reste en contact avec les eaux-mères de synthèse.

Cette déshydratation conduit à une modification de la structure du polymère. Il apparaît donc vraisemblable que celui-ci se forme sous un contrôle cinétique de la cristallisation, la déshydratation ultérieure conduisant à une structure thermodynamiquement stable.

La perte d'eau que nous observons n'est pas nécessairement une condition pour cette modification de structure, mais elle en est la conséquence. Nous ne connaissons pas la structure du composé déshydraté; nous pouvons toutefois supposer que le second atome d'azote du cycle pyrazine se coordonne à l'atome de zinc, libérant ainsi la molécule d'eau précédemment liée. Ce réarrangement de structure implique une orientation différente des ligands, ce qui pourrait également expliquer la perte des molécules d'eau de cristallisation.

Une étude cinétique comparative de la déshydratation du polymère initial et du composé ayant subi cette modification structurale (voir tableau 31) révèle qualitativement une augmentation de l'ordre de réaction et un abaissement de l'énergie d'activation pour ce dernier composé.

Cette observation suggère la création d'un solide poreux, où la formation initiale de défauts de surface crée des passages pour les molécules d'eau libérées de la structure; ces défauts facilitent ensuite la réaction de déshydratation, ce qui se traduit par une baisse de l'énergie d'activation nécessaire.

Le polymère isostructural de manganèse $\{K_2[Mn(pztc)(H_2O)] \cdot 2 H_2O\}_\infty$ n'a pas montré de phénomène de déshydratation six mois après sa formation.

Par contre un phénomène de déshydratation spontanée est également observé pour le composé $K_2[Cu(pztc) \cdot 4 H_2O]$ dont la structure diffère de celle du polymère de zinc.

4. 7. DECARBOXYLATION THERMIQUE DES COLUMNANES $\{[M(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O\}_\infty$

La décarboxylation des COLUMNANES de Zn et de Co par thermogravimétrie conduit à la formation des acides pyrazine-monocarboxylique, -2,5 dicarboxylique, -tricarboxylique et -tétracarboxylique. Aucune trace des acides pyrazine-2,3 et -2,6 dicarboxyliques n'est observée, et parmi ces isomères la présence exclusive de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique atteste la régiospécificité attendue de cette réaction de décarboxylation. Ceci est en accord avec la coordination du ligand établie dans la structure de ces COLUMNANES et montre que la décarboxylation du ligand H_2pztc^{2-} se déroule sans réarrangement de la sphère de coordination du centre métallique.

Le COLUMNANE de Zn montre la sélectivité la plus grande pour la formation de $H_2pz-2,5$ dc: ce comportement était prévisible au vu de la meilleure séparation du pic DTG de décarboxylation de ce composé (voir fig.82), et ceci confirme le bien-fondé de ce choix par rapport aux autres COLUMNANES. La décarboxylation du COLUMNANE de Fe n'a pas été étudiée car la thermogravimétrie de ce composé ne montre qu'une faible séparation des pics DTG de décarboxylation, révélant ainsi une réaction plus difficile à contrôler. D'autre part la formation de Fe(III) durant la réaction de décarboxylation pourrait conduire à une oxydation du ligand, avec la réduction correspondante du Fe(III) en Fe(II), comme le décrit une publication récente de Magri [52].

Le rendement de la réaction de décarboxylation dépasse 98 %, mais il tend à diminuer lorsque la température de chauffage augmente, la décomposition du produit décarboxylé étant alors favorisée. De ce point de vue le

COLUMNANE de Co, qui nécessite une température plus élevée pour sa décarboxylation, est également moins favorable (voir tabl.35). La température à laquelle se fait la décarboxylation a une influence sur la répartition des différents composés obtenus. Pour le COLUMNANE de Zn la température optimale se trouve à 260 °C; la comparaison avec les résultats à 255 °C et 265 °C (voir tabl.35) montre qu'une température inférieure favorise H₃pztrc au détriment de H₂pz-2,5 dc, alors qu'une température supérieure diminue la quantité de H₄pztc et favorise également la formation de H₃pztrc. Cette observation est aussi valable pour le COLUMNANE de Co.

La présence de l'acide pyrazinemonocarboxylique, en quantité essentiellement constante, avec les acides pyrazinetri- et tétra-carboxyliques montre que la sélectivité de la méthode n'est pas totale et en limite nécessairement l'application en vue de la synthèse de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique. Une réaction de décarboxylation conduite dans des conditions optimales fournit toutefois 70 % du seul isomère H₂pz-2,5 dc, ce qui est une voie de synthèse valable en comparaison des méthodes de synthèse de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique décrites dans la littérature: la décarboxylation de l'acide pyrazinetricarboxylique [31] fournit principalement l'isomère H₂pz-2,6 dc (73%) associé à l'isomère H₂pz-2,5 dc (12%) et au composé de départ (9%); cette méthode est moins bonne car d'une part les deux isomères obtenus doivent être séparés, et d'autre part c'est l'isomère H₂pz-2,6 dc qui est obtenu en majorité. Les autres voies de synthèse de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique sont essentiellement l'oxydation de la diméthyl-2,5 pyrazine par KMnO₄ [29] (rendement 4 %) ou par SeO₂ [30] (rendement 25 %), ou le couplage de deux unités d'acide bromopyruvique en présence d'ammoniaque et de HgCl₂ pour former un cycle pyrazine substitué en positions 2 et 5 par deux fonctions carboxyliques [53] (rendement 20 %). Le rendement de ces méthodes de synthèse est assez faible.

La méthode de décarboxylation d'un COLUMNANE de Zn offre donc une sélectivité valable en faveur de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique, sélectivité qui ne peut être obtenue en décarboxylant directement le composé organique H₄pztc ou H₃pztrc.

5. CONCLUSION

Ce travail de recherche orienté vers l'obtention de composés à structure unidimensionnelle a permis de mettre en évidence plusieurs polymères de coordination infinis, avec des structures différentes selon les centres métalliques utilisés et les conditions de synthèse choisies.

Nous avons recensé dans la littérature diverses études portant sur des composés de coordination de l'acide pyrazinemonocarboxylique et des acides pyrazine-2,3, -2,5, et -2,6 dicarboxyliques, mais aucune sur l'acide pyrazinetétracarboxylique que nous avons choisi comme ligand. Ainsi les polymères de coordination que nous avons obtenus sont des composés totalement nouveaux, présentant des structures qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été décrites jusqu'à présent.

Avec le Fe(II), le Co(II) et le Zn(II) une structure linéaire de type COLUMNANE est obtenue, où deux groupes carboxylates du ligand H_4pztc demeurent protonés et non coordonnés. Par contre ces mêmes groupes carboxylates protonés sont coordonnés dans le cas du Mn(II), créant ainsi une structure différente où les unités de ligand ne se trouvent plus dans un même plan mais sont perpendiculaires entre elles et forment une chaîne en zig-zag. Avec le Mn(II) et le Zn(II) et après neutralisation du ligand une structure encore différente d'un polymère de coordination est obtenue, où les unités de ligand sont parallèles entre elles.

Ces derniers résultats nous montrent que la structure des composés obtenus va dépendre fortement des conditions de pH lors de leur synthèse, l'acide pyrazinetétracarboxylique étant un ligand fortement acide d'après la détermination de ses constantes de dissociation.

La structure du COLUMNANE imaginée dans le but du travail, avec les unités de ligand perpendiculaires entre elles et totalement coordonnées, n'a pas été observée parmi les structures qui ont été déterminées. Il n'en demeure pas moins que plusieurs composés de Fe(II) ayant une composition en accord avec cette structure ont été isolés, malheureusement toujours sous forme de poudres ce qui n'a pas permis une analyse de leur structure par diffraction aux rayons-X. La situation est identique pour les composés présentant un rapport métal/ligand de 2:1, où l'alternative entre un dimère et un

polymère infini ayant un centre métallique comme contre-ion est encore ouverte, des monocristaux de ces composés n'ayant pu être obtenus.

Les polymères de coordination que nous avons décrits sont intéressants à plus d'un titre : la déshydratation spontanée des polymères de Zn(II) et de Cu(II) est inhabituelle car elle se produit même lorsque les cristaux de ces composés restent en contact avec les eaux mères de synthèse. La modification de structure du polymère de Zn(II) qui résulte de cette déshydratation ne nous est pas connue, ainsi que la cause de cette transformation car le polymère isostructural de Mn(II) n'a montré aucun signe d'un tel phénomène de déshydratation.

La structure particulière des COLUMNS de Fe(II), de Co(II) et de Zn(II), avec deux groupes carboxylates protonés et non coordonnés, nous a suggéré une méthode de décarboxylation thermique de ces composés pour former régio-spécifiquement l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique. Le COLUMNNE de Zn(II) a montré la meilleure sélectivité pour cette réaction, avec un rendement en acide pyrazine-2,5 dicarboxylique égal à 70 %. Cette voie de synthèse semble tout à fait valable en comparaison des autres méthodes de synthèse de l'acide pyrazine-2,5 dicarboxylique proposées dans la littérature, qui présentent toutes un rendement assez faible.

L'examen des propriétés magnétiques des polymères de Mn(II), de Fe(II) et de Co(II) a révélé un comportement particulier dans le cas du Mn(II), où un couplage antiferromagnétique semble se manifester à basse température. Des mesures supplémentaires sont encore nécessaires pour confirmer cette observation. Les valeurs du moment magnétique effectif observées pour les COLUMNS de Fe(II) et de Co(II) montrent une annulation partielle du moment cinétique orbitaire; pour ces deux composés aucun couplage antiferromagnétique n'est détecté.

La spectroscopie Mössbauer a permis de déterminer l'état d'oxydation des atomes de fer dans nos composés; des échantillons contenant à la fois du Fe(II) et du Fe(III) n'ont toutefois pas pu être identifiés avec certitude comme étant des composés à valence mixte sur la base de leurs spectres Mössbauer. Dans certains composés, la présence d'un site inhabituel de spin $S = 1$ n'a pas pu être expliquée mais constitue également un point intéressant de ce travail.

En conclusion nous pouvons dire que les polymères de coordination mis en évidence au cours de ce travail semblent avoir le potentiel nécessaire pour assurer une conductivité électrique unidirectionnelle, pour autant que l'on puisse réaliser une oxydation partielle de leurs centres métalliques.

La poursuite de ce travail devrait se faire dans cette direction, en examinant le comportement électrique et magnétique de polymères de coordination à valence mixte, et avec pour espoir l'obtention de composés ayant des propriétés de semiconducteur, voire de supraconducteur.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Yu Pei, O. Kahn, J. Sletten. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 3143.
- [2] K. Beechgard, D. Jérôme, Scientific American, 1982, 247, 52.
- [3] E. B. Yagubskii, M. L. Khidekel', Russ. Chem. Rev., 1972, 41, 1011.
- [4] J. L. Fox, Chem. & Eng. News, 1983, 27.
- [5] L. Wolff, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1887, 20, 425.
- [6] L. Wolff, Ber. Deutsch., Chem. Ges., 1893, 26, 721.
- [7] F. O. Chattaway, W. G. Humphrey, J. Chem. Soc., 1929, 645.
- [8] Mead, Johnson & Co., (A.R.J. Ramsay), Brit. Pat. 565778,
par Chem. Abs., 1946, 40, 5458.
- [9] H. I. X. Mager, W. Berends, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1957, 76, 28.
- [10] S. Maffei, M. Aymon, Gazzetta Chim. Ital., 1954, 84, 667.
- [11] O. W. Webster, R. W. Begland & al., J. Org. Chem., 1974, 39, 1235.
- [12] R. W. Begland & al., J. Org. Chem., 1974, 39, 1235.
- [13] R. J. Light, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 1961, 26, 1296.
- [14] T. Asao, Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 151.
- [15] P.-A. Marioni, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1982.
- [16] A. Magri & al., Annali di Chimica, 1978, 68, S85.
- [17] J. W. Sausville, P. E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 3153.
- [18] S. F. Mason, J. Chem. Soc., 1959, 1247.
- [19] D. Ventur, K. Wieghardt, Z. Anorg. Allg. Chem., 1985, 524, 40.
- [20] O. M. Sharefkin, P. E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1637.
- [21] A. S.-C. Chia, R. F. Trimble, J. Phys. Chem., 1961, 65, 863.
- [22] A. Albert, R. Goldacre, J. Phillips, J. Chem. Soc., 1948, 2240.
- [23] L. F. Wiggins, W. S. Wise, J. Chem. Soc., 1956, 4780.
- [24] P. J. Brignell & al., J. Chem. Soc. (8), 1967, 1233.
- [25] A. E. Martell, R. M. Smith, Critical Stability Constants, Vol.1,
Plenum Press, New-York, 1974, 367.
- [26] P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, H.-U. Güdel,
Publication en préparation.
- [27] P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, H.-U. Güdel, A. Williams,
Helv. Chim. Acta, 1986, 69, 1004.
- [28] P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, Publication en préparation.

- [29] I. J. Krems, P. E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 527.
- [30] W. J. Schut, H. I. X. Mager, W. Berends, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1961, 80, 391.
- [31] H. I. X. Mager, W. Berends, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1958, 77, 827.
- [32] P. Oietrich, D. Mercier, J. Chromatog., 1958, 1, 67.
- [33] C. Davies, R. D. Hartley, G. J. Lawson, J. Chromatog., 1965, 18, 47.
- [34] F. Uchimaru, S. Okada, A. Kosasayama, T. Konno, Chem. and Pharm. Bull. Japan, 1972, 20, 2204.
- [35] M. Depraz, Travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, 1986.
- [36] J. Porret, Travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, 1985.
- [37] C. Gränicher, Travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, 1985.
- [38] J. P. Rebouillat, Thèse de doctorat, CNRS, Grenoble, 1972.
- [39] D. D. Perrin, I. G. Sayce, Talanta, 1967, 14, 833.
- [40] D. Perret, G. Vuille, Collection de programmes non publiés, Université de Neuchâtel, 1981.
- [41] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, "Die komplexometrische Titration", 5^e éd., F. Enke, Stuttgart, 1965, 209.
- [42] G. Charlot, Chimie analytique quantitative, 6^e éd., Masson & Cie, Paris, 1974, 499.
- [43] G. Charlot, Chimie analytique quantitative, 6^e éd., Masson & Cie, Paris, 1974, 444, 455.
- [44] A. I. Vogel, A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4^e éd., Longman, London, 1978, 742, 156.
- [45] R. E. Kitson, Anal. Chem., 1950, 27, 664.
- [46] P. Richard, O. Tran Qui, E. F. Bertaut, Acta Cryst., 1974, 830, 628.
- [47] C. L. Klein, C. J. O'Connor & al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 2419.
- [48] P. Richard, O. Tran Qui, E. F. Bertaut, Acta Cryst., 1973, 829, 1111.
- [49] R. W. Matthews, R. A. Walton, Inorg. Chem., 1971, 10, 1433.
- [50] C. J. O'Connor, E. Sinn, Inorg. Chem., 1981, 20, 545.
- [51] F. E. Mabbs, O. J. Machin, Magnetism and Transition Metal Complexes, Chapman & Hall, London, 1973, 2D.
- [52] M. A. Franco, A. L. Magri & al., Inorg. Chim. Acta, 1985, 98, 95.
- [53] L. Bernardi, G. Larini, Ann. Chimica Rome, 1958, 48, 239.
- [54] The Aldrich Library of NMR Spectra, 2^eme éd., Vol. 2, 1983, 723.
- [55] G. B. Barlin, The Pyrazines, The Chemistry of Heterocyclic compounds Vol. 41, John Wiley & Sons, New-York, 1982.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Neuchâtel, du mois de mai 1982 au mois de septembre 1986.

Mes pensées vont tout d'abord à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Werner Marty, tragiquement disparu le 19 septembre 1986. Je n'oublierai jamais la confiance qu'il m'a accordée, son dynamisme, son intérêt constant pour ce nouveau sujet de recherche ainsi que sa gentillesse et sa disponibilité. Je garderai toujours un excellent souvenir de ces quelques années passées avec lui.

Je tiens ensuite à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Klaus Bernauer d'avoir accepté de remplacer mon directeur de thèse pour la présentation de ce travail. Mes remerciements vont également à Madame et Messieurs les Professeurs Helen Stoeckli-Evans, Hans-Ueli Güdel (Université de Berne) et Alan Williams (Université de Genève), ainsi qu'à Monsieur le Docteur Bruno Hilti (Ciba-Geigy SA Bâle) pour leur collaboration fructueuse à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur R.Giovanoli pour avoir effectué les photographies de diffraction aux rayons-X sur poudre, à l'Université de Berne, ainsi que Monsieur K. Mattenberger de l'ETH de Zürich pour les mesures de susceptibilité magnétique. Mes remerciements vont également à l'Organisch-Chemisches Mikrolabor de l'ETH de Zürich pour la réalisation des analyses élémentaires.

Je tiens à remercier tous les membres du département pour leur amitié et leur bonne humeur, en particulier mes collègues Luc Zipper et Michel Ferigo pour leur gentillesse et leur disponibilité durant les quelques années que nous avons passé ensemble.

Je remercie Monsieur Christian Gränicher et Mesdemoiselles Joëlle Porret et Martine Depraz d'avoir participé à ce travail dans le cadre de leurs travaux pratiques avancés. Leur intérêt pour ce sujet, leur gentillesse ainsi que les contributions qu'ils ont apportées m'ont été très précieuses.

Mademoiselle Isabelle Untersee et Messieurs Roland Fahrner et Steve Vallé-
lian ont également contribué à ce travail au cours de leur apprentissage de laborant, en particulier pour la synthèse du ligand. Qu'ils trouvent ici ma reconnaissance pour leur travail, leur amitié et pour la bonne humeur qu'ils ont su faire régner dans le laboratoire.

En tant qu'assistant je tiens aussi à remercier les étudiants des travaux pratiques de chimie pour l'enrichissement humain qu'ils m'ont apporté.

Un grand merci à Mesdemoiselles Brigitte Wipfli et Danièle Piemontesi pour leur travail de dactylographie, ainsi qu'à tous ceux qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à ce travail.

Finalement mes remerciements s'adressent au Département Cantonal de l'Instruction Publique pour m'avoir confié un poste d'assistant, ainsi qu'au Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique qui a soutenu ce projet.

Notre faible quantité de données et la disparité de nos échantillons ne nous permettent pas de trancher pour l'une ou l'autre de ces hypothèses. Les résultats ne sont d'ailleurs pas tous significativement différents d'une répartition théorique égale.

Il est cependant probable que l'activité (c.f. chap.4.6.2) et les déplacements (c.f. chap.5.7.1) plus importants chez les mâles expliquent la sex ratio particulièrement déséquilibrée des mères piégées.

5.1.4. Reproduction

Les informations obtenues sur les différentes phases du cycle de reproduction des mères du Jura sont en accord avec celles fournies par la littérature.

Une brève revue de ces phases nous sera utile pour la compréhension de certains changements comportementaux annuels évoqués dans les chapitres suivants.

La période d'activité sexuelle des mâles, indiquée par la production de spermatozoïdes matures et le développement testiculaire, dure environ trois mois. De juin à août pour Schmidt (1943), en juin et juillet pour Danilov & Tumanov (1972) et pour Krott (1973). Danilov & Tumanov (1972) trouvent des spermatozoïdes matures depuis mai, et notent une régression puis le repos de la spermatogenèse de la fin août à mi-mars. Il y a donc peu de chance pour que des fécondations aient lieu pendant l'appariement secondaire hivernal. La fréquence maximale d'accouplement se situe d'après plusieurs de ces auteurs en juillet. L'accouplement chez M. americana se produit à la même époque (revue des auteurs par Clark et al. 1987).

Les femelles ayant mis bas sont donc fécondées à l'époque du sevrage des jeunes. Les vulves proéminentes des femelles en oestrus et les appariements observés dans le Jura se placent tous pendant la période d'accouplement décrite pour les mâles.

Schmidt (1943) constate que (en nature) plusieurs mâles peuvent couvrir la même femelle. Réciproquement, nos résultats sur la répartition spatiale des domaines vitaux (c.f. chap.4.8.4) montrent clairement la possibilité pour un mâle de couvrir plusieurs femelles.

Les ovules fécondés se développent en blastocystes demeurant libres dans la cavité utérine durant 8 à 9 mois, pour ne s'implanter qu'en février ou mars suivant (Canivenc 1970, Danilov & Tumanov 1975, Sandell 1985). Ce phénomène d'implantation retardée ou différée, que l'on observe également chez la fouine et l'hermine par exemple, a fait l'objet de plusieurs discussions notamment sur ses avantages et ses origines par Sandell (1984, 1985) et King (1984). L'implantation serait contrôlée par la photopériode (Pearson & Enders 1944).

La durée de la gestation (suivant l'implantation) est d'environ 1 mois (environ 27 jours chez *M. americana*, Jonckel & Weckwerth 1963). Ainsi que nous l'avons constaté dans le Jura, la parturition a lieu de la mi-mars à fin avril (Schmidt 1943, Krott 1973, Baudvin et al. 1985b), parfois jusqu'en mai (Danilov & Tumanov 1975).

Le nombre de jeunes par portée est en moyenne de 3 (3.3 N=36, pour Danilov & Tumanov 1975), mais varie de 1 à 6 (Schmidt 1943, Krott 1973, Danilov & Tumanov 1975, Baudvin et al. 1985b, Velander 1983).

Le développement des jeunes, détaillé par Habermehl (1985), est assez rapide, puisqu'ils atteignent leur taille et leur poids d'adulte à environ 6 mois (Ryabov 1962, Habermehl 1985). Peu d'informations existent sur la séparation des jeunes de leur mère; elle a probablement lieu aux alentours de septembre-octobre (Krott 1973, Habermehl 1985). La dispersion et l'établissement des juvéniles dans une aire vitale n'ont pas encore été étudiés.

Le développement sexuel est tardif puisque les femelles, bien que parfois matures à 15 mois (Schmidt 1943, Krott 1973), ne mettent souvent bas pour la première fois qu'à l'âge de trois ans (Danilov & Tumanov 1975). D'après nos observations les femelles matures n'ont pas forcément des jeunes chaque année. Danilov & Tumanov (1975) signalent malgré tout une stimulation des organes sexuels (donc hormonale) chez les femelles non portantes, qui explique peut-être le cycle d'activité particulier des femelles au printemps (c.f. chap.4.6.2).

En général, les mâles ne sont matures qu'après deux ans (Danilov & Tumanov 1972).

Mis à part les rencontres pendant les périodes de rut et l'appariement hivernal, mâles et femelles vivent solitaires. A l'encontre de Krott (1973) nous pensons que le mâle ne participe pas à l'élevage des jeunes. La formation d'un couple serait contraire à une stratégie polygynique de reproduction (Moors 1980, Sandell 1984).

5.1.5. Structure d'âge et longévité

Les proportions de juvéniles des deux échantillons de mères capturées ou décédées présentent, malgré leur provenance différente, des similitudes remarquables.

Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées dans la littérature: Rossolimo & Pavlinov (1974) en Russie 31.1%¹⁾, Mal'dzhyunaite (1957) en Russie 45%²⁾, Grakov (1964) en Russie 50.9%²⁾, Kruger (com. pers en 1987) en Allemagne 58.6%¹⁾.

Note : 1) et 2): détermination de l'âge par 1) comptage des anneaux cémentiques 2) mensurations corporelles ou crâniennes.

Mais les données de ces auteurs proviennent généralement d'animaux piégés pour leur fourrure. Strickland et al. (1982, cités par Clark et al. 1987) remarquent que la proportion de juvéniles augmente en fonction de la pression du piégeage. Comme le note Quick (1956), l'élimination de martres résidentes provoque une colonisation des surfaces inoccupées par des individus erratiques, qui sont pour la plupart des juvéniles. Une population régulièrement déséquilibrée par des piégeages intensifs compte donc beaucoup de jeunes de l'année.

Dans ce sens, la structure d'âge de notre lot d'animaux est mieux équilibrée que celle de la plupart des échantillons étudiés par les auteurs; ce lot comprend près de 50% d'individus reproducteurs. Cette "population" ne paraît ni en phase de fort accroissement ou réduction, ni déséquilibrée par le piégeage ou un autre facteur.

La méthode et la période d'échantillonnage peuvent dénaturer passablement les résultats. Quick (1956) et Grakov (1964) observent que la proportion de mâles juvéniles piégés au début de l'hiver est notablement plus élevée que celle des femelles de même âge, contrairement à d'autres périodes de l'année. Debrot (1982) constate chez M.erminea que la proportion de juvéniles est beaucoup plus grande en été qu'aux autres saisons. A propos de M.nivalis, King (1980a) pense que la littérature ne présente pas d'analyses fiables de la dynamique des populations naturelles, vu les méthodes habituellement utilisées.

En raison de ces remarques, et des réserves avancées en début de chapitre - populations -, l'équilibre commenté dans notre cas reste du domaine de l'hypothèse. Nous ne pouvons en effet pas être certains que la structure d'âge des échantillons examinés soit représentative d'une quelconque population naturelle.

Le plus vieil individu identifié est une femelle gravide, âgée de 11 ans. Schmidt (1943) signale une femelle ayant atteint 15 ans en captivité. Clark et al. (1987), se référant à plusieurs études, mentionnent des femelles M.americana de 12 à 15 ans toujours sexuellement actives.

5.1.6. Ectoparasites

1) Ixodides

Même si nous écartons le cas d'infestation massive d'une martre par la tique exophile I.ricinus, celle-ci reste plus courante que les espèces endophiles I.hexagonus et I.canisuga.

Les deux premières espèces sont également signalées chez la martre en France par Gilot & Aubert (1985). Aubert (1983) relève que dans l'Est de la France I.canisuga est relativement rare chez la martre ou la fouine.

Contrairement à ce que nous avons observé chez la martre, I.hexagonus est l'espèce majoritaire chez l'hermine (Debrot 1982), chez la fouine (Zimmerli 1982, Gilot & Aubert 1985), et est quasiment la seule tique parasitant le putois (Mermod et al. 1983, Gilot & Aubert 1985).

Le comportement et l'écologie des hôtes, au regard de l'habitat usuel de ces tiques, expliquent certainement ces différences. En effet, I.hexagonus est localisée essentiellement au dessous du niveau du sol (cavités, terriers de micromammifères), à l'intérieur d'un abri naturel (tas de feuilles, arbres creux) ou artificiel (fentes de mur, granges) (Gilot & Aubert 1985). Ces lieux sont plus souvent fréquentés par les autres mustélinés que par la martre.

I.canisuga ne peut pratiquement être trouvé, selon Gilot & Aubert (1985), que dans les parties moyennes à profondes des terriers de V.vulpes et de M.meles, ou dans les grottes (inexistantes dans la région de découverte des deux tiques à la Chaux d'Abel), ce qui confirme l'occupation de ces terriers par la martre pour le repos (c.f. chap.4.5.3).

2) Siphonaptères

Aucune des puces récoltées n'est spécifique aux carnivores. M.s.sciurorum, parasite courant de S.vulgaris et parfois des gliridés, a souvent été trouvé chez la martre (Schmidt 1943, Smit 1966, Beaucournu 1973), du reste considérée par Smit comme hôte secondaire. Cette puce est signalée chez tous les mustélinés européens des genres Martes et Mustela (Beaucournu 1973, Artz 1975, Debrot & Mermoud 1982, Zimmerli 1982).

T.o.octodecimdentata, également lié aux sciuridés, se rencontre plus rarement chez la martre (Beaucournu 1973) ou la fouine (Zimmerli 1982).

Les deux autres espèces identifiées n'ont pas encore été signalées, à notre connaissance, chez la martre.

Les deux espèces de puces liées à l'écureuil vivent essentiellement dans les nids de cet animal ou dans les nids d'oiseaux qu'il fréquente (Smit 1966, Beaucournu 1973). Comme ce rongeur n'a été qu'une proie exceptionnelle pour nos martres, nous pensons qu'elles acquièrent surtout ces puces aux gîtes de repos; et plus rarement par contact direct avec les proies. Il en va certainement de même pour O.g.gallinulae, habitant les nids d'oiseaux.

Lors de la visite des nids ayant servi de gîtes aux martres, nous avons été plusieurs fois envahis et agressés par ces parasites indésirables.

5.2. MORPHOMETRIE

Le tableau 26 rassemble les données de poids et de tailles corporels des martres que nous avons trouvées dans la littérature. Les comparaisons de nos résultats avec ces données sont difficiles, car elles n'indiquent le plus souvent que les valeurs extrêmes des mesures (Min., Max.); le nombre d'animaux examinés est parfois très faible ou n'est pas mentionné (Schmidt 1943); les classes d'âges ne sont que rarement séparées.

Auteurs, Pays	MALES			FEMELLES		
	TC	Q	PDS	TC	Q	PDS
Corbet&Southern(1977),GB 1)	441-507 (3)	205-241 (3)	1049-1418 (3)	430-439 (2)	202-225 (2)	1049-1418 (3)
Heptner et al.(1967)URSS 2)	405-473 (93)	185-228(104)	670-1050 (59)	365-420(102)	170-210(100)	484- 850 (49)
Schmidt(1943),D 3)	480-530	250-280	1200-1650	400-450	230-260	800-1350
Pucek(1981),POL	420-590 (23)	185-255 (23)	790-1490 (14)	385-425 (19)	160-225 (19)	983-1070 (13)
Hutterer&Geraets(1978),I 4)	420-570 (6)	190-230 (6)		490 (1)	190 (1)	1500 (1)
König&Müller(1986),D	420-510 (31)	207-280 (31)	1050-1865 (31)	410-455 (14)	178-225 (14)	870-1380 (14)
Présente étude(1989),CH 5)	425-480 (45)	205-260 (44)	1226-1850 (37)	405-450 (20)	200-237 (17)	856-1300 (25)
Ryabov (1962), URSS 6)	466 (53)	240 (53)	1360 (53)	430 (73)	227 (73)	950 (73)

Tableau 26 Mesurations morphométriques (Min. et Max.) de Martes martes : Quelques données de la littérature.

PDS : poids (g) TC - Q : tailles (mm) Chiffres entre parenthèses : collectif mesuré (N)

1) poids des mâles non distingués de ceux des femelles 2) cités par Corbet & Southern (1977)
 3) N inconnu 4) Sardaigne 5) juvéniles et adultes regroupés 6) Caucases, tailles et poids moyens d'animaux adultes (> 12 mois).

Les martres russes de Heptner et al. (1967, dans Corbet & Southern 1977) sont nettement plus petites et plus légères que les nôtres. Nos mesures sont au contraire proches de celles des autres auteurs, à la différence près que les martres d'Allemagne et du Caucase paraissent un peu plus grandes, et celles de Pologne plus légères. D'après des mensurations crâniennes, Anderson (1970) note que les martres de Finlande et d'Europe centrale sont plus petites que celles du Danemark, de Suède et d'Angleterre.

Les mensurations de nos martres adultes ne se distinguent en général pas statistiquement de celles des juvéniles, ce qui est compréhensible puisque ces derniers sont tous âgés de plus de 6 mois (c.f. chap. 5.1.4).

Les variations saisonnières de poids observées ne confirment pas celles mises en évidence par Schmidt (1943) et König & Müller (1986), ou par Weckwerth & Hawley (1962) pour M.americana. Ces auteurs trouvent pour les deux sexes des valeurs plus élevées de mars ou avril à octobre qu'en hiver.

Bien que non quantifiées, les réserves de graisse intra-abdominales nous ont paru (lors des dissections) moins abondantes chez les martres que chez les fouines. Une étude détaillée de ces réserves serait certainement intéressante en vue d'une comparaison des stratégies alimentaires et adaptatives de ces espèces. Les réserves plus importantes de la fouine lui permettent peut-être de jeûner plus longtemps que la martre en période de disette hivernale, et donc d'être moins dépendante de la disponibilité en nourriture. Elles lui seraient favorables d'autre part pour la reproduction (mortalité des embryons et des jeunes réduite). Ce facteur intervient probablement aussi dans la considérable expansion des populations de fouines observée en Europe.

Le poids est sujet à de grandes variations suivant la quantité de nourriture ingérée avant la capture ou la mort de l'animal. Si le tube digestif d'une dizaine de martres s'est révélé absolument vide d'aliments, nous avons en revanche trouvé jusqu'à 80g de proies diverses, voire près de 135g de fruits (S.aria, P.malus), dans les estomacs de trois individus.

Le dimorphisme sexuel des martres a souvent été relevé. Lampio (1951) estime que les mâles sont environ 12% plus grands que les femelles. Clark et al. (1987) signalent des valeurs plus élevées pour M.americana. Les raisons et les avantages du dimorphisme sexuel des mustélidés, encore plus marqué chez les espèces du genre Mustela que chez celles du genre Martes, ont suscité quelques discussions:

Brown & Lasiewski (1972) pensent qu'il permet de diminuer la compétition intersexuelle pour les ressources alimentaires, chaque sexe pouvant exploiter des proies de tailles différentes. Moors (1980) est plus nuancé. S'il ne rejette pas totalement l'hypothèse alimentaire, il considère que le dimorphisme sexuel a surtout un rôle adaptatif, chaque sexe étant soumis à des pressions sélectives différentes pour la reproduction.

La petite taille des femelles leur permet de dépenser moins d'énergie pour leur propre maintenance, énergie qu'elles réservent en période de mise bas pour l'élevage des jeunes. Les mâles sont plus grands à cause de la sélection sexuelle favorisant la mobilité (accès aux femelles) et peut-être la dominance (compétition intrasexuelle pour les femelles). L'hypothèse de Moors est confortée par l'étude récente de Powell & Leonard (1983) sur les dépenses d'énergie des femelles Martes pennanti pendant la lactation.

5.3. REGIME ALIMENTAIRE

5.3.1. Proies et techniques de chasse

L'étroite relation apparaissant entre l'écologie des proies (en grande partie forestières) ingérées par la martre et les milieux de chasse qu'elle fréquente (c.f. chap.4.4.1), démontre que ce mustélidé trouve l'essentiel de sa nourriture en forêt, ou - si elle est facilement accessible - en lisière, dans les clairières et dans les pâturages boisés.

Contrairement à la fouine, la martre exploite peu les proies commensales de l'homme ou d'autres types de nourriture liés à l'activité humaine, tels que souris, rats, moineaux, étourneaux, ou fruits des vergers. En certaines occasions, les régimes de ces deux espèces peuvent pourtant montrer de grandes similitudes (Marchesi et al. 1989).

La plupart des proies sont de petite taille, pesant moins de 50g, vivent au sol (mulots, campagnols roussâtres, carabidae), ou sont de moeurs endogées, comme les taupes et les campagnols terrestres.

Le comportement des proies et leur mode d'activité, souvent polyphasique pour les micromammifères, agit aussi sur la composition saisonnière du régime alimentaire de la martre. Ainsi, les techniques commentées pour la chasse des micromammifères souterrains n'expliquent pas les proportions maximales de taupes trouvées en juillet, ou en janvier et février. En hiver, les taupes s'enfoncent fréquemment plus profondément dans le sol pour rechercher leur nourriture (vers de terre, etc.), et leurs galeries sont de plus régulièrement recouvertes d'une épaisse couche de neige. Mais le caractère saisonnier de cette prédation s'éclaircit si on garde en mémoire que la dispersion de ces insectivores juvéniles a lieu précisément en juillet, et que leurs déplacements réguliers à la surface du sol les rend particulièrement vulnérables aux prédateurs (Corbet & Southern 1977, Stone 1986). D'autre part, la terre des galeries profondes creusées en hiver par les taupes doit être évacuée en surface (Stone 1986), et cette nécessité a pour effet de placer les taupes à la portée de la martre, comme en témoignent les fréquents creusages dans la neige observés à cette période de l'année.

Plusieurs études laissent supposer que l'écureuil est la proie préférée de la martre, qui peut ainsi avoir une grande influence sur les populations de ce rongeur. Ce sujet a été longtemps débattu par les auteurs scandinaves et russes. Dans ce travail, on constate que cette espèce ne représente qu'un faible pourcentage des proies. Nous pensons que la capture d'un écureuil, qui est aussi agile que la martre dans les arbres, exige une importante dépense d'énergie de la part du prédateur. Il est donc probable que les individus capturés soient pour la plupart des jeunes ou des adultes pris au nid, ou qu'il s'agit de cadavres découverts par la martre (ce que nous avons pu observer à une ou deux reprises en hiver). Les considérations de Yazan (1970) vont dans ce sens. Selon cet auteur, l'écureuil n'est qu'une proie secondaire, la martre ne s'y attaquant systématiquement que lorsque les proies principales - tels les campagnols - sont rares.

Il en va peut-être de même pour les tétraonidés : le grand tétaras (Tetrao urogallus) et la gelinotte (Tetrastes bonasia) sont présents dans la région des Cornées, et, pour la gelinotte, dans la région de Valangin. Or, nous n'avons jamais identifié ces proies dans les fèces de martres. Il est cependant possible que cette absence soit imputable au hasard, ces deux oiseaux étant en effet assez rares dans les régions mentionnées.

Les autres espèces gibier n'apparaissent que rarement (lièvres, chevreuils) voire pas du tout (bécasses des bois (Scolopax rusticola)) dans le régime de nos martres.

5.3.2. Niche alimentaire

La liste des espèces consommées (Tabl.2, 3) montre à l'évidence le très large spectre alimentaire de la martre, caractéristique d'un carnivore généraliste. Même si les micromammifères constituent sa nourriture de base, nos résultats démontrent que, parfaitement opportuniste, la martre peut profiter des périodes de fructification des arbres et des arbustes sauvages ou cultivés, ce qui provoque de fortes variations saisonnières et régionales dans le régime, ou encore peut se nourrir, partiellement tout au moins, d'oiseaux, d'insectes ou de lombrics.

Si nous comparons nos résultats à ceux d'autres auteurs, on retrouve chez ces derniers cette même diversité. Pour Nyholm (1970), les proies principales sont des mammifères; parmi ceux-ci, Höglund (1960), Lockie (1961), Gribova (1964), Yazan (1970), Morozov (1976) observent surtout des rongeurs, Rzebiak-Kowalska (1972) et Pulliainen (1981a, 1983) insistent sur le rôle des arvicolidés. Les mammifères dominants sont souvent: le campagnol roussâtre, les *Microtus*, l'écureuil, plus rarement le lièvre ou le lemming (Lemmus lemmus). Rivera & Rey (1983), de même que Baudvin et al. (1985b), relèvent les quantités importantes de fruits consommés, particulièrement ceux de Sorbus spp. et de Vaccinium spp.

La télémétrie, qui permet de suivre des animaux particuliers, nous a permis de récolter leurs fèces sur une période assez longue, et de démontrer ainsi l'existence de préférences individuelles pour certains fruits, ce qui n'avait - à notre connaissance - pas encore été relevé chez ces mustélidés. Ces observations sont d'autant plus étonnantes que certaines baies ingérées contiennent des substances toxiques: taxine dans les graines d'if, et viscotoxine, choline et acétylcholine dans les baies de qui (Becker 1984). Cependant, la martre ne digère que l'arille (pulpe) de l'if qui est inoffensif.

5.3.3. Sexe et régime alimentaire

Si nous constatons effectivement une différence de régime entre mâles et femelles, ils ont tout de même beaucoup de proies communes, ce que nous indique entre autres la valeur très élevée du chevauchement.

Au chapitre 5.2, nous avons vu que, pour Brown & Lasiewski (1972), la compétition alimentaire intersexuelle est la cause du dimorphisme sexuel des mustélidés. Les femelles ont tendance à se nourrir de proies plus petites que les mâles. Pour Erlinge (1979) et Moors (1980), les différences de régime observées entre les sexes sont plutôt une conséquence du dimorphisme sexuel. Ce dimorphisme étant nettement moins marqué chez les martres que chez les espèces du genre Mustela (c.f. chap.5.2), on peut s'attendre à de faibles variations alimentaires entre les sexes. Moors (1980) remarque aussi que le dimorphisme est plus grand chez les espèces spécialistes carnivores que chez les généralistes et opportunistes. La martre se classe dans ces dernières et, par conséquent, "les habitudes alimentaires des mâles et des femelles sont variables et mal définies, aussi bien quant aux types qu'aux tailles des proies" (Moors 1980). Nos résultats étayaient fortement cette théorie: les variations observées portent en effet moins sur la taille des proies que, semble-t-il, sur des comportements de chasse différents. Les femelles, plus légères, ne consomment en général pas des aliments de plus petite taille, mais des proies demandant plus d'agilité pour leur capture (passereaux, écureuils) que celles des mâles. Ces derniers, plus mobiles (c.f. chap.5.7.1) et peut-être plus audacieux dans leurs recherches hors du couvert forestier (c.f. chap.4.4.2), se nourrissent, quant à eux, plus de lièvres, de cadavres rencontrés lors de leurs déplacements, et de proies de milieux ouverts (Microtus, Arvicola) ou liées aux activités humaines (fruits cultivés, corvidés). Ces remarques concordent avec celles de Yazan (1970), de Pulliainen (1981a), et de Morozov (1976). Pulliainen (1981a) n'observe que peu de différences entre les sexes, alors que Yurgenson (1947) détermine la présence d'un plus grand nombre d'écureuils et de "gros oiseaux" dans le régime des mâles. Selon Powell (1979), les différences que Yurgenson observe entre l'alimentation des mâles et celle des femelles ne sont pas statistiquement significatives.

Les particularités alimentaires des mâles ou des femelles sont donc assez subtiles, et sont surtout liées à des dissemblances de comportement de chasse, d'activité (c.f. chap.4.6.2 et 5.7.1), et d'utilisation de l'habitat (c.f. chap.4.4.2).

5.3.4. Comparaison entre les zones étudiées

La disponibilité des proies varie dans l'espace et dans le temps. Les trois zones étudiées diffèrent fortement par l'altitude, la couverture forestière et la présence humaine, trois facteurs qui peuvent influencer la distribution des proies, leur abondance, voire leur présence (insectes et végétaux par exemple). Il est donc compréhensible que, dans ce travail, des différences dans l'alimentation des martres aient été observées, bien que la distance à vol d'oiseau séparant les deux zones les plus éloignées ne soit que de 30 km. Le régime des martres aux Cornées est surtout de caractère forestier. A Valangin, il est fortement influencé par l'activité humaine (région proche d'une ville et d'une zone agricole). A la Chaux d'Abel, où le paysage est varié, avec des haies, des pâturages boisés et des forêts, le régime comprend plus d'espèces de milieux ouverts et de lisières. Certaines différences entre la Chaux d'Abel et les deux autres régions sont peut-être aussi dues en partie à un décalage de la période des observations : les recherches ont débuté aux Cornées pour se terminer à la Chaux d'Abel. La période des observations à Valangin chevauche les autres.

5.3.5. Accessibilité des aliments

La valeur énergétique des aliments absorbés par la martre est, comme nous l'avons dit précédemment, très difficile à estimer, de même que le taux d'assimilation, certainement plus faible pour des fruits que pour des proies animales. On ne peut donc pas établir de véritable bilan, mais, plus simplement, considérer la dépense d'énergie nécessitée pour l'obtention des différentes catégories alimentaires: même si les petits mammifères sont nombreux en automne, on constate que les martres consomment plus de fruits et d'insectes à cette saison. Ces catégories sont toutes abondantes à cette période de l'année, mais les fruits sont d'accès plus facile. Nous avons remarqué que, en automne et en hiver, des martres se nourrissaient parfois pendant une à deux semaines presque exclusivement de fruits, aliments riches en hydrates de carbone (calories), en vitamine C (inutile pour les mustélidés qui la synthétise, Ewer 1973), mais pauvres en protéines.

Au contraire, au printemps et dans les régions étudiées, la martre ne dispose pratiquement d'aucune autre ressource alimentaire que celle des micromammifères, d'où leur importance à cette saison dans le régime alimentaire.

5.4. HABITAT

5.4.1. Milieux préférés

La martre est connue depuis longtemps comme un animal typiquement sylvicole. De nombreuses études européennes mentionnent sa prédilection pour le milieu forestier (Yurgenson 1939, Schmidt 1943, Lockie 1961, Nyholm 1970, Waechter 1975, Pulliainen 1981b, Labrid 1983, Velander 1983, Nesvadbová & Zejda 1984, Marchesi 1985, Herrmann 1986).

Se basant sur des données de piégeages, Waechter (1975) observe en Alsace que 70.3% des prises sont faites en forêt, et le solde en lisière. Ces résultats sont proches des nôtres. Nesvadbová & Zejda (1984), en Tchécoslovaquie, relèvent de plus fortes densités de martres dans les bois de conifères et les bois mixtes que dans ceux de feuillus. Plusieurs auteurs remarquent les mêmes prédilections pour les forêts de conifères et mixtes. Nos données ne nous permettent pas de dégager de réelles préférences (à cause de la méthode de relevé des biotopes). Nous observons pourtant dans les forêts mixtes ou de feuillus de la zone de Valangin des densités qui excèdent celles des étendues de conifères des autres zones (c.f. chap.4.8.5). Cependant ces différences proviennent certainement de la diversité et de l'abondance des ressources alimentaires, qui sont moindres en forêts de résineux d'altitude.

Nos martres, à l'encontre de celles étudiées par la majorité des auteurs, ne vivent pas uniquement dans les grands massifs forestiers. Plusieurs individus occupent des surfaces très hétérogènes, où les forêts sont morcelées par des prairies et des cultures. L'un de ces animaux ne dispose même que de petits bois isolés (c.f. chap.4.8.2). La martre peut donc s'adapter aux surfaces transformées par l'agriculture, pour autant que les cordons boisés soient respectés.

Ce mustélide n'apprécie pas la présence humaine, mais à l'occasion il s'approche très près des habitations, vient se nourrir dans les vergers ou sur les composts, et peut se reposer au bord des routes. Les rares maisons visitées sont en principe inhabitées. Quelques martres ont été trouvées écrasées en ville de Neuchâtel, l'une d'elles à plus de 300m de la forêt.

Les milieux ouverts, sans arbres ni arbustes, sont clairement évités, ou parcourus à peu de distance de la lisière. Leur traversée est rapide, rectiligne, et ne dépasse guère 300m. Ces observations renforcent celles de Pulliainen (1981b), et sont identiques aux comportements signalés notamment par Hawley & Newby (1957), Soutière (1979), et Spencer et al. (1983) pour M.americana.

5.4.2. Variations annuelles et entre les sexes de l'habitat, relations avec l'alimentation

Nous avons déjà mentionné au chapitre 5.3.1 les relations étroites existant entre le régime alimentaire et l'habitat des martres.

Les variations annuelles de l'habitat reflètent les fluctuations et la disponibilité des aliments, et les cycles saisonniers de la végétation qui joue aussi un rôle de protection lors des déplacements. Les amplitudes de ces variations sont pourtant peu marquées et difficiles à interpréter, car la forêt demeure, tout au long de l'année, le principal habitat de la martre, aussi bien pour le repos que pour l'activité locomotrice.

En hiver, ce mustélidé quitte peu les milieux forestiers, sauf pour se nourrir par exemple sur des églantiers proches de la lisière. Comme le souligne Pulliainen (1981b), le pelage foncé de la martre la rend peut-être plus vulnérable sur la neige en milieu ouvert que l'hermine. Mais cette explication ne nous paraît pas suffisante car la fouine, au pelage également très sombre, traverse souvent à cette époque de l'année les surfaces non boisées. Nous pensons que la martre visite peu les espaces ouverts à cette saison car la nourriture y est plus difficilement accessible qu'en forêt où la couche de neige est moins épaisse (ce qui facilite aussi le déplacement), et où le prédateur peut rechercher les proies dans leurs refuges (tas de branchages, cavités sous des arbres etc.).

Au printemps, les martres fréquentent beaucoup les milieux ouverts et les écotones à la recherche de micromammifères. La fonte des neiges leur permet d'accéder aux nids et aux galeries de surface des rongeurs de prairie.

Les milieux forestiers sont très parcourus en été; notamment les forêts en juin, et les pâturage boisés en août. La martre y trouve, à cette saison, une abondance et une diversité de nourriture suffisante (carabes, fruits, oiseaux nicheurs, etc.) pour ne pas avoir à quitter le couvert forestier.

En automne, les fruits sont très recherchés en lisière et dans les haies.

Les différences d'habitat observées entre les sexes confirment les hypothèses avancées au chapitre 5.3.3 concernant le régime alimentaire. Les femelles chassent plus régulièrement en milieux forestiers que les mâles. Ces derniers prospectent davantage les surfaces ouvertes et les écotones, où ils peuvent trouver d'autres proies. Ces constatations corroborent les impressions de Pulliainen (1981b), pour qui les femelles semblent également plus liées à l'habitat optimum de l'espèce (forêt) que les mâles.

5.5. GITES

5.5.1. Localisation

La majorité des gîtes observés se situe en forêts ou en lisière de forêts. La comparaison des pourcentages de présence obtenus en périodes de repos ou d'activité, dans les différents biotopes, (tabl. 12, 17) montre que les lisières et les arbres épars sont significativement plus fréquentés pendant le repos (χ^2 ; $p < 0.01$), tandis que les pâturages boisés et les pâturages-prairies le sont en périodes d'activité locomotrice (χ^2 ; $p < 0.01$ et $p < 0.05$). Aucun refuge n'a été localisé dans les labours-cultures. Les raisons de cette disparité sont, semble-t-il, d'ordre comportemental et environnemental: les milieux ouverts offrent certainement peu d'abris favorables à l'espèce, et les nids de corvidés nous ont parus plus fréquents dans les écotones qu'aux centres des massifs forestiers.

Nos résultats complètent et confirment la diversité de gîtes mentionnés dans la littérature (par ex: Schmidt 1943, Pulliainen 1981b, Krott 1973, Velander 1983, Labrid 1983, Herrmann 1986). Quelques refuges ayant servis pour la mise bas sont signalés dans des trous de pic ou d'autres cavités dans les arbres, ainsi que dans des nichoirs à rapaces (Baudvin et al. 1985b).

La plus grande partie des gîtes observés au cours de cette étude, aussi bien en hiver que durant le reste de l'année, se situe sur les arbres. Une même préférence pour les refuges placés au-dessus du niveau du sol est remarquée par Herrmann (1986) chez des martres aussi bien captives que sauvages. Labrid (1983) ne signale qu'un seul abri à terre sur les 26 gîtes occupés par sa martre femelle. A l'inverse, Pulliainen (1981b) mentionne moins de 6% (N=666) de gîtes sur les arbres pendant la période nivale. La majorité des abris qu'il décrit sont des cavités recouvertes par la neige, et les observations des auteurs russes qu'il cite sont identiques.

5.5.2. Fréquentation

La martre retourne rarement au gîte de la veille. Habituellement, elle se repose dans un site proche de l'endroit où ses dernières activités nocturnes l'ont conduite. Il se peut pourtant, particulièrement en hiver, qu'elle exécute de longues distances à l'aube pour revenir à un gîte préféré (c.f. fig.24). L'importance de certains abris se concrétise par des taux plus élevés de retour au gîte en hiver pour les deux sexes, et au printemps (en période de mise bas) pour les femelles. Il est probable que le vagabondage des mâles en été ne favorise pas les retours au gîte.

Pour expliquer cette faible réoccupation, nous émettons l'hypothèse que les grands déplacements nocturnes de la martre

amènent souvent l'animal à une distance respectable de son abri de départ. Il lui serait donc coûteux du point de vue énergétique, voire vain, de regagner ce gîte, puisque de nombreux autres refuges potentiels existent dans son aire d'activité. Cette inconstance de fréquentation implique une très bonne mémorisation des sites potentiels qui, tels les nids par exemple, doivent être très difficilement détectables de nuit. Cette détection est peut-être facilitée par les marquages (urine, crottes, sécrétions des glandes péri-génitales) déposés lors de la découverte d'un nouveau refuge. Ces remarques permettent également d'expliquer les déplacements rectilignes vers un abri, en fin d'activité nocturne (Pulliainen 1981b, obs.pers.), et les dépôts de fèces remarqués à l'entrée, autour, voire à l'intérieur des gîtes. Les marquages trouvés sur des nichoirs (Baudvin et al. 1985b, obs. pers.), ou sur d'autres objets proéminants tels que souches et murs de pierres, servent certainement aussi à cette orientation spatiale olfactive. Les fonctions multiples des marquages, intra ou inter-spécifiques, ont été analysées par Lockie (1966) et Pulliainen (1981b, 1982). La recherche de nouveaux refuges peut aussi être stimulée par leurs courtes durées de vie: bon nombre de nids et de cavités se dégradent et disparaissent en moins d'une année.

5.5.3. Fonctions et valeurs des gîtes

Nos résultats montrent que le choix d'un gîte est très nettement influencé par les facteurs météorologiques. Lors de précipitations (pluie, neige), les gîtes exposés aux intempéries sont délaissés. Les baisses de températures incitent les martres à sélectionner des abris offrant une meilleure protection thermique comme les nids d'écureuil, ou une isolation thermique renforcée par la couverture de neige, comme les cavités au sol ou entre les racines d'arbres. Ces abris protègent aussi la martre des vents hivernaux. Buskirk et al. (1988) remarquent que les sites de repos de la martre sous la neige présentent une température relativement constante (-2.5 à -1°C), supérieure à celle de l'environnement. Ils constatent d'autre part que ces sites sont réchauffés par les pertes de chaleur de l'animal, dont la température corporelle varie autour des 38°C. La préférence marquée pour les gîtes au sol en hiver, ou l'influence que peut avoir la protection thermique des abris sur le bilan énergétique des martres, sont relevées par quelques auteurs (Pulliainen 1981b, Steventon & Major 1982, Buskirk 1984, Marchesi 1985, Buskirk et al. 1988). Dans leur étude sur la thermorégulation de M.americana au repos, Buskirk et al. (1988) trouvent une température minimale critique équivalente à 16°C pour ces martres. Si la température ambiante descend au-dessous de ce seuil de thermoneutralité, l'animal doit augmenter son taux métabolique pour compenser les pertes de chaleur (Calder 1984). Or, les martres étudiées par Buskirk et al., à l'instar de celles de nos régions, sont souvent exposées à des températures très inférieures à cette température

critique. Elles sont, poursuivent-ils, par ailleurs mal adaptées au froid puisque: leurs réserves de graisses sont extrêmement limitées, leur forme allongée et leur pelage au pouvoir isolant médiocre favorisent les pertes de chaleur (c.f. chap.5.6.2), elles sont actives même par les températures les plus basses, et enfin elles ne font pas (ou peu) de réserves de nourriture.

Nos observations confirment plusieurs de ces points pour M.martes. Brown & Lasiewski (1972) signalent encore que la position en forme de "disque" prise par l'hermine au repos, position que nous avons généralement observé chez la martre, ne limite pas les pertes de chaleur aussi efficacement que la position sphérique adoptée par d'autres mammifères.

Le bilan énergétique des martres au repos et les caractéristiques des gîtes sont, selon Buskirk et al., des facteurs très critiques pour la survie de l'animal. Ces auteurs relèvent trois stratégies adaptatives permettant notamment à la martre d'atténuer les pertes énergétiques:

- elle réduit sa température corporelle de 2.9°C en moyenne (Max: 5.1°C) durant son sommeil, ce qui permet une économie d'énergie journalière d'environ 4%.
- comme nous l'avons relevé, elle sélectionne des gîtes de bonne protection thermique, pouvant facilement être réchauffés, et améliore leur isolation par des fibres de bois ou autres débris.
- elle augmente la durée de son repos par grands froids.

Ces stratégies ne sont certainement pas uniques, mais elles ont l'avantage d'éclairer certains des comportements étonnants que nous avons observés chez nos martres en hiver. Une étude comparative de la thermodynamique des martres et des fouines au repos permettrait probablement de préciser les disparités des niches écologiques de ces espèces.

5.6. ACTIVITE

5.6.1. Rythme circadien

Peu d'informations sur le rythme d'activité de la martre sont disponibles dans la littérature. Les données fournies par les auteurs sont souvent ponctuelles, basées sur une quantité restreinte d'observations visuelles, obtenues par l'étude de quelques individus, ou portent uniquement sur la période hivernale.

Schmidt (1943) et Lockie (1961) pensent que la martre est plutôt diurne et crépusculaire. Nyholm (1970), et Pulliainen (1981b) la décrivent comme généralement nocturne (en période nivale); les deux martres mâles équipées de colliers émetteurs et suivies par Herrmann (1986) le sont également. Ces martres, précise-t-il, sont malgré tout plus souvent actives de jour que les fouines.

Les résultats obtenus dans la présente étude font clairement ressortir la prédominance nocturne et crépusculaire de l'activité locomotrice, ainsi que le caractère unimodal du rythme circadien de la martre.

Des variations apparaissent cependant au cours de l'année. L'activité diurne, inexistante en hiver, augmente à mesure que les nuits se font plus courtes; elle a été remarquée surtout de juin à septembre. Ce phénomène s'observe également chez le putois (Weber 1987), la fouine (Skirnisson 1986), et *M. americana* (Zielinski et al. 1983). Les variations annuelles de la durée de la luminosité (cycle nycthéral) semblent être le facteur exogène exerçant le plus d'influence sur le rythme circadien des mammifères (Aschoff 1964, Saint Girons 1966). Ce facteur paraît très important chez la martre, dont l'activité locomotrice est réglée durant une bonne partie de l'année par les heures du coucher et du lever du soleil. Ces dernières peuvent être considérées, au sens énoncé par Aschoff (1964), comme des synchroniseurs (Zeitgeber) qui règle le rythme interne (horloge biologique) de l'animal.

S'il est probable que les martres compensent, dans une certaine mesure, la durée réduite des nuits en été par des déplacements diurnes plus fréquents, les différences trouvées entre les sexes prouvent que l'influence de l'activité sexuelle ne doit pas être négligée. Pendant l'époque du rut, les mâles sont plus actifs, notamment de jour, que les femelles. L'inverse se vérifie au printemps, mais il nous est difficile d'évaluer le rôle joué par la reproduction (c.f. chap.5.1.4), puisque nous n'avons pu certifier qu'une seule mise bas chez les femelles étudiées. Powell & Leonard (1983) constatent par exemple une augmentation de l'activité chez la femelle *M. pennanti* élevant une nichée.

5.6.2. Influences des facteurs exogènes

De nombreux facteurs écologiques autres que l'intensité lumineuse peuvent modifier la durée et l'intensité de l'activité (Aschoff 1964, Saint Girons 1966). L'action souvent très temporaire de ces facteurs est parfois difficile à mettre en évidence car ils sont en constante interaction. Nous avons néanmoins pu constater l'influence de certains d'entre eux sur l'activité de la martre.

La couverture nuageuse et les précipitations exercent des effets assez variables suivant l'heure et la saison. Leurs actions sont fréquemment cumulées à celle d'autres facteurs. De nuit, la martre préfère se déplacer et chasser par temps

couvert et humide. En période nivale, l'activité diminue par chutes de neige. Ce facteur doit certainement être lié aux difficultés de déplacement provoquées par une couche de neige fraîche. Tous ces éléments agissent aussi sur l'activité des animaux-proies, et donc indirectement sur celle de la martre.

Nos résultats sur les relations entre l'activité et la température en période froide paraissent entrer en contradiction avec ce qui est communément observé chez les mammifères vivant sous les mêmes latitudes. Ceux-ci diminuent ordinairement leur activité par température basse afin de réduire les pertes de chaleur corporelle qui, en devenant trop importantes, pourraient conduire à un déséquilibre du bilan énergétique de l'animal. Ces pertes sont élevées chez les mustélidés à cause de leur corps allongé et du mauvais pouvoir isolant de leur fourrure (Scholander et al. 1950, Iversen 1972, Brown & Lasiewski 1972). Or, non seulement nos martres montrent une plus grande quantité d'activité en hiver qu'aux autres saisons, mais leur activité ne diminue pas par les températures les plus froides. Zielinski et al. (1983) remarquent également une corrélation négative entre l'activité (surtout nocturne) de M. americana et la température en hiver, et une relation inverse en été. Ils notent en revanche une quantité d'activité supérieure en été. Les martres (M. americana) étudiées par Buskirk et al. (1988) sont toujours actives en hiver, même par les températures les plus basses et par les vents les plus forts. Le froid ne gêne donc pas ces deux espèces "cousines".

Skirnisson (1986) et Herrmann (1987) apportent des comparaisons intéressantes sur les comportements assez divergents des fouines vivant à la campagne et de celles établies en milieu urbain. Si ces deux catégories de fouines réduisent la durée et l'intensité de leurs activités avec les baisses de températures hivernales, cette diminution est nettement moins marquée chez les fouines de la campagne. Ces auteurs expliquent que les fouines pouvant profiter des habitations, comme cela est aussi le cas pour le putois (Weber 1987) et les hermines (Marchesi 1983) en période froide, bénéficient d'une nourriture plus abondante, et d'abris mieux isolés. Leurs pertes énergétiques sont donc moindres que celles des fouines "forestières" (Wald oder Freilandmardern), qui dépensent plus de temps et d'énergie à rechercher de la nourriture.

Cette explication s'applique sans conteste à la martre, qui ne pénètre qu'exceptionnellement dans les maisons. Le phénomène est certainement amplifié par le climat plus froid de nos régions. En hiver, les fouines des Cornées et de la Chaux d'Abel se reposent très souvent dans les habitations.

En définitive nos martres ne peuvent pas se permettre de rester trop longtemps (plus de 2 jours) inactives, et doivent même probablement augmenter leur temps de chasse par grand froid pour trouver des proies à ce moment dispersées, moins abondantes et souvent peu actives.

5.7. DEPLACEMENTS

5.7.1. Longueur et vitesse des déplacements

Les résultats obtenus à l'aide de la télémétrie donnent, compte tenu de la sinuosité du trajet, un déplacement moyen avoisinant 5 à 7 km par nuit. Le maximum observé est d'environ 14 km pour une demi-nuit. Ces valeurs concordent avec celles des suivis de traces qui varient de 0 à 15 km. En général, nos données sont proches de celles fournies par les auteurs qui ont pisté les martes sur neige dans le Nord et l'Est de l'Europe. En Finlande, Nyholm (1970) mentionne des déplacements moyens de 8.4 km (N=133, variation: 0-21 km) pour les martes résidentes, et de 30.7 km (N=22, var: 16-54 km) pour les individus erratiques. Dans le même pays, Pulliainen (1981b) indique un déplacement nocturne moyen de 4.6 km (N=506, var: 0-28.2 km), il cite également des moyennes de 7.8 km, 7.2 km (N=20), et 5 km (N=29) énoncées par des auteurs russes.

La télémétrie paraît donc une méthode valable pour l'étude des déplacements en dehors de la période nivale, période à laquelle étaient limitées les recherches sus-mentionnées.

Le partage de la nuit en deux sessions de radio-tracking, et la réduction des données qui en a résulté, ne favorise malheureusement pas les comparaisons saisonnières.

Statistiquement, les longueurs des déplacements ne diffèrent pas au cours de l'année, mais elles tendent tout de même à diminuer en période nivale. Une réduction des parcours et de l'activité en hiver ou par température basse se remarque chez plusieurs espèces de mustélidés (c.f. chap.5.6.2). En ce qui nous concerne, nous n'observons pas de diminution de l'activité chez la martre due au froid, mais nous notons régulièrement des trajets plus courts lorsque l'épaisseur de neige au sol perturbe la locomotion. Dans ce sens, il est significatif de constater que la martre passe le plus souvent possible au pied des arbres, là où la neige est généralement moins épaisse. Pour faciliter également sa progression elle emprunte parfois les pistes d'autres animaux. Une croûte de neige gelée en surface, condition fréquente à la fin de l'hiver, favorise en revanche les grands trajets. La présence et la qualité de la couverture neigeuse agissent donc plus que la température sur la longueur des déplacements.

Les parcours des mâles sont en moyenne plus longs que ceux des femelles, leur vitesse de progression est sensiblement plus élevée, et leurs gîtes successifs sont en général plus éloignés les uns des autres. Cette plus grande mobilité des mâles, remarquée chez nombre de mustélidés, est en relation certaine avec le dimorphisme sexuel de ces animaux.

Le corps allongé, et surtout les pattes relativement courtes des mustélidés, adaptations pour la chasse dans les galeries, les cavités et les fourrés, ne leur permettent pas une progression

très rapide. La vitesse moyenne de déplacement des martres est comparable à celle du putois: 0.5 km/h (Weber 1987), et de *M.americana*: 0.3 à 0.6 km/h (Taylor & Abrey 1982). Elle est un peu inférieure à la vitesse enregistrée par Skirnisson (1986) pour la fouine: 0.5 à 1.5 km/h.

Si nous considérons les différentes valeurs individuelles mesurées, nous observons une corrélation linéaire positive entre les longueurs moyennes de déplacement par demi-nuit et les vitesses moyennes ($r=0.69$, $p<0.05$), et entre ces longueurs moyennes et les surfaces des domaines vitaux, que celles-ci soient calculées par la méthodes du PC ($r=0.91$, $p<0.001$) ou par celle de l'HMT 95% ($r=0.86$, $p<0.001$). Autrement dit, les individus occupant de grands domaines se déplacent en moyenne plus rapidement et sur de plus grandes distances que les autres.

5.7.2. Comportement de déplacement, et exploitation de l'espace vital

Les faibles taux de retour au gîte et les déplacements minimaux nocturnes observés montrent que la martre exploite rarement son domaine à partir d'un gîte principal, mais alterne plutôt de lieux de repos (plusieurs martres ont même alterné chaque jour, pendant une semaine ou plus, entre deux zones de repos ou entre deux gîtes). Les trajets de la martre ne rayonnent donc pas habituellement à partir d'un lieu central, mais sont plutôt de nature itinérante.

Nos martres, comme celles de Nyholm (1970) et de Pulliainen (1981b) se déplacent presque exclusivement au sol. Si leurs parcours varient en général d'un jour à l'autre (voir Pulliainen 1984), certains voies de passage peuvent être utilisées régulièrement. Ces passages leur offrent non seulement une bonne protection (couvert végétal en milieux ouverts par exemple), une facilité de déplacement, mais aussi de la nourriture (Mermod & Marchesi 1988). Au regard des nombreux marquages (fèces, mictions) observés, il est très probable que ces voies particulières servent également à l'orientation de l'animal dans son milieu.

A cause du coût énergétique non négligeable impliqué par la locomotion, la martre a intérêt à minimiser l'amplitude et la vitesse de ses déplacements. Les déplacements rapides et relativement rectilignes pour atteindre par exemple un gîte en fin de nuit, un autre secteur du domaine, ou pour traverser une surface non boisée, sont peu fréquents ou limités dans le temps. Nous n'avons pas d'autre part observé de "patrouilles" régulières en limites d'aire, qui leur demanderaient certainement trop de temps et d'énergie (Lockie 1966, Pulliainen 1984).

La martre doit en revanche contrôler ses déplacements afin d'exploiter au mieux les ressources alimentaires dont elle dispose. Les comportements de déplacement observés sont vraisemblablement très dépendant de la répartition de la nourriture dans l'habitat, de son abondance, et de son taux de renouvellement. Les parcours de chasse sont généralement de type exploratoire, aléatoire, l'animal trouvant ses proies au hasard de ses déplacements. La martre ne pratique en principe pas de chasse à l'affût (Spencer & Zielinski (1983) en relèvent cependant quelques observations pour *M.americana*). La chasse exploratoire est particulièrement évidente lorsque les proies sont dispersées dans le milieu, comme cela peut être le cas pour des insectes, des fruits ou des rongeurs forestiers. Les trajets sont alors peu sinueux et de vitesse moyenne assez régulière; la martre ne s'arrête en général qu'un court instant pour inspecter les nombreux refuges potentiels de ses proies.

La capture d'une proie induit souvent la recherche d'autres aliments dans le secteur. Aussi, lorsque l'animal traverse une zone où les proies sont agrégées et abondantes, la sinuosité de son trajet va nettement augmenter et sa vitesse diminuera. Cette dernière sera pratiquement nulle si les aliments sont groupés et statiques (fruits par exemple). Lorsque les proies sont abondantes, la martre reviendra dans ce secteur les jours ou les semaines suivants, jusqu'à ce que le taux de prise de nourriture descende en dessous du seuil de rentabilité.

La chasse exploratoire est donc couplée à une chasse dirigée vers des endroits connus. L'exploitation régulière de composts, de charniers ou d'arbres fruitiers atteste la mémorisation spatiale de lieux aux ressources profitables. Nous pouvons également signaler que certains individus sont revenus intentionnellement à des placettes de piégeage où nous déposions des oeufs six mois plus tôt.

La martre concentre donc souvent son activité sur des surfaces qui varient au cours de l'année en fonction des ressources disponibles. Cette utilisation "en taches" de l'espace est illustrée par l'occupation irrégulière des refuges et par l'alternance des trois principaux comportements de déplacement décrits au chapitre 4.7.4.

En définitive, ce mustélidé adapte son comportement d'exploitation à l'hétérogénéité de son environnement en modulant la sinuosité et la vitesse de ses déplacements, et en mémorisant les secteurs les plus favorables de son habitat.

5.8. DOMAINES VITaux

5.8.1. Tailles des domaines vitaux

Les surfaces vitales mentionnées par Corbet & Southern (1977), Nyholm (1970), et Pulliainen (1981b, 1984) pour les martres du Nord de l'Europe, sont basées sur l'étude des traces en hiver; elles varient de 1.3 à 82 km². Nous n'avons pas trouvé de superficies aussi étendues, et les surfaces moyennes obtenues sont inférieures à celles de Pulliainen (1984): 22 km², (nous trouvons 20 km² d'après ses données), et à celles calculées à l'aide de plusieurs travaux par Goszczyński (1986): 13.5 km². Relevons que les comparaisons peuvent être gênées par les méthodes différentes utilisées pour l'étude des animaux et pour la mesure de leurs domaines. Nos résultats se rapprochent plus de ceux obtenus à l'aide de la télémétrie et de la méthode du PC par Labrid (1983), en France, pour une martre femelle: 2.4 km², ou pour *M.americana* : 3 à 20 km² (valeurs citées par Clark et al. 1987). Les surfaces fournies par la technique de capture-recapture, comme c'est apparemment le cas pour *M.americana* (Stevenson & Major 1982, Clark et al. 1987), sont en général plus faibles. En ce qui nous concerne, elles ne dépasseraient guère 1 km² pour MM4 (4 captures) et pour MM11 (6 captures). Harestad & Bunnell (1979) notent que "indépendamment du statut trophique ou du poids moyen de l'espèce, la taille des domaines vitaux des mammifères tend clairement à augmenter avec la latitude". Cette constatation explique peut-être également les écarts qui peuvent ressortir entre nos résultats et ceux des auteurs nordiques.

Dans la présente étude, nous avons observé des différences parfois importantes dans les tailles des domaines selon les individus, selon leurs sexes, mais aussi, bien que portant sur moins de données, selon les zones d'étude. Ces variations dépendent souvent de plusieurs facteurs dont l'importance est parfois difficile à mettre en évidence. Ainsi, les différences notées dans une région entre les individus de même sexe, sont certainement liées aux caractéristiques de l'habitat, mais aussi aux méthodes appliquées (PC et HMT 95%), qui peuvent englober de larges surfaces inutilisées par l'animal lorsque son environnement est très hétérogène. Ce phénomène est bien illustré par la très grande surface calculée pour MM15, alors que ce mâle n'exploite en réalité que de petites aires disjointes.

Nous avons vu au chapitre 4.8.1 que les superficies des domaines vitaux varient également suivant les zones d'étude. Ces différences résultent probablement de facteurs alimentaires, qui varient en fonction de l'altitude et du milieu forestier. Par ailleurs, nous avons trouvé une densité de martres plus forte dans les forêts de feuillus de basse altitude de Valangin que dans les bois de conifères des autres zones. Du reste, Harestad & Bunnell (1979) signalent à ce propos que la taille du domaine

d'un animal dépend de la productivité de l'habitat. L'influence de ce facteur est soulignée par plusieurs auteurs pour les mustélinés, notamment pour le genre Martes (par ex: Lensink et al. 1955, Weckwerth & Hawley 1962, Steventon & Major 1982, Skirnisson 1986, Thompson & Colgan 1987).

Nos résultats, à l'instar de ceux de Pulliainen (1984), montrent que le domaine vital des martres mâles est généralement supérieur à celui des femelles, ce qui s'observe également chez nombre de mustélinés (par ex: King 1975a, Harestad & Bunnell 1979, Debrot & Mermod 1983, Skirnisson 1986, Clark et al. 1987). Nous pouvons établir le rapport suivant entre la taille des domaines des femelles et ceux des mâles: 0.3 (PC) et 0.37 (HMT 95%). Ces résultats sont comparables à celui que nous avons obtenu en nous basant sur les données de Pulliainen (1984): 0.34. Les différences de superficies observées peuvent certainement être mises en relation avec le dimorphisme sexuel de ces animaux, et donc avec leurs activités liées à la reproduction.

En résumé, il apparaît que la taille des domaines vitaux des martres dépend non seulement de la disponibilité alimentaire, mais aussi de leurs activités sexuelles et de la qualité de leurs habitats; l'importance de ces facteurs variant dans l'espace et le temps. De plus, ces facteurs influent sur la longueur et la vitesse des déplacements qui sont corrélés positivement avec les surfaces vitales individuelles (c.f. chap.5.7.1).

5.8.2. Utilisation des domaines vitaux

L'estimation de la superficie occupée temporairement par un individu est une première approche nécessaire à la description de son domaine, qui permet notamment de quantifier l'amplitude maximale de ses mouvements. Cependant cette approche n'est pas suffisante, car le domaine vital ne correspond pas uniquement à une surface globale d'occupation au sens défini par Burt (1943), mais il présente une véritable structure interne qui dépend de l'intensité d'utilisation par l'animal de différentes parties de ce domaine. Les représentations par les méthodes du quadrat et de l'HMT 50% nous ont permis de démontrer que la martre n'exploite pas son espace vital de manière uniforme: certains secteurs ne sont que rarement voire jamais parcourus par l'animal, tandis que d'autres sont souvent visités. Les aires de plus intense activité (core area) se répartissent de façon aléatoire dans les domaines, et leurs emplacements varient au cours de l'année. Elles se situent ordinairement dans des secteurs forestiers propices au niveau des gîtes et des ressources alimentaires, et sont par là le reflet de l'hétérogénéité de l'environnement occupé par l'animal. Cette utilisation en "tache" de l'espace s'accorde bien aux comportements de déplacement décrits au chapitre 5.7.2.

La martre explore chaque nuit une portion très variable de son domaine, qui peut s'élever à un quart, voire à la moitié de sa surface (polygone convexe de suivis de traces). Plusieurs jours devraient donc être nécessaires pour que la totalité du domaine soit visitée. En réalité la martre ne couvre pas à chaque saison l'ensemble de cette surface, mais concentre de préférence son activité dans des secteurs qui comprennent souvent des places de nourrissage avantageuses.

Il apparaît que seule la méthode du quadrat donne une image fidèle des milieux réellement fréquentés par ces animaux. Toutes les autres méthodes englobent des surfaces plus ou moins grandes de milieux ouverts que les martres évitent. Les représentations par quadrats mettent bien en évidence d'autre part les voies de passages importantes à travers ces milieux, et les parcours de liaison entre les sites privilégiés. Cette méthode demande malheureusement une quantité considérable de localisations pour que l'ensemble des mailles potentiellement visitables par un animal au domaine aussi vaste que celui de la martre soit évalué. Ainsi, nous pensons que les mailles vides apparaissant dans les milieux forestiers correspondent certainement à un manque de données.

5.8.3. Stabilité des domaines vitaux

Les domaines vitaux des femelles nous ont parus stables durant leur période d'étude (3 mois à une année et demi). La fidélité de la femelle MM11 à son domaine pendant près de 18 mois, puis sa recapture, 2 ans et 10 mois après son premier piégeage, à moins de 300m de la limite Sud de son domaine, démontrent une stabilité possible de la surface vitale sur plusieurs années. D'autres part, aucune des femelles étudiées n'a pratiqué de grandes excursions exceptionnelles en dehors de son domaine habituel, phénomène que nous avons observé chez les mâles.

La stabilité des domaines des mâles est moins claire, en effet, hormis les excursions mentionnées, deux d'entre eux ont changé subitement de surface d'activité après 2 et 10.5 mois d'occupation d'une aire bien définie (MM3 et MM17). De plus, la première et la dernière capture (après plus de 2 ans) du mâle MM9 ont été réalisées à plusieurs kilomètres de la surface qu'il avait régulièrement parcourue durant ses 3.5 mois d'observation. De pareilles excursions ou changements d'aires avec retour éventuel, sont décrits par Nyholm (1970), Pulliainen (1984), Taylor & Abrey (1982, pour *M.americana*).

Les excursions observées sont probablement des déplacements exploratoires permettant à l'animal soit de découvrir de nouvelles sources de nourriture, soit de reconnaître les éventuels occupants, mâles ou femelles, des domaines voisins, soit enfin de chercher des femelles pour l'accouplement (MM9 en juin 1985). Ces excursions peuvent durer une nuit ou quelques jours. Comme nous le verrons par la suite, elles offrent également à l'animal la possibilité de trouver une nouvelle surface à coloniser. Nous pouvons donner comme exemple

l'excursion effectuée par le mâle MM3 dans la forêt de Chincul, où un autre mâle et une femelle résidaient. Ces individus furent ensuite piégés par le garde-chasse. Ces excursions paraissent donc compatibles avec les grands domaines et la mobilité des mâles, que nous avons mis en relation avec l'accès aux femelles. Les individus erratiques remarqués au cours des piégeages de Hawley & Newby (1957), de Weckwerth & Hawley (1962), et par Nyholm (1970), relèvent peut-être de telles excursions.

En ce qui concerne les déplacements d'aires observés pour les mâles, nous émettrons les hypothèses suivantes:

- Le mâle peut exploiter de manière très irrégulière un domaine particulièrement grand, restant plusieurs mois dans un secteur défini, puis se déplaçant pour en occuper un autre. Cette hypothèse serait peu compatible avec le concept de territorialité intrasexuelle admis par plusieurs auteurs pour les mustélidés (Lockie 1966, Powell 1979), un mâle voisin pouvant par exemple s'approprier le secteur vacant.
- La surface d'activité subit un déplacement progressif, régulier, peut-être de direction aléatoire, qui dépend des besoins de l'animal. Si sa taille peut rester relativement constante, sa position variera dans l'espace et dans le temps. Ce domaine de caractère "dynamique à déplacement progressif" ne correspond toutefois pas aux changements d'aires subits relevés chez les mâles.
- La stabilité des domaines est temporaire. Le mâle occupe une surface définie durant quelques mois, voire quelques années (Hawley & Newby 1957), puis il en colonise une autre. Un retour dans une aire précédente est possible. Les informations concernant les comportements de dominance et d'agressivité dans la littérature sont insuffisantes (voir à ce propos les considérations de Powell 1979 sur le genre Martes, et de Pulliainen 1984) pour établir si un mâle résidant peut être chassé par un nouvel arrivant. Cette hypothèse paraît plus compatible que les précédentes avec les brusques déplacements de domaines observés, et avec l'extension progressive des nouvelles surfaces occupées par les deux mâles. Les observations de Nyholm (1970) sur des martres alternant entre plusieurs territoires de chasse s'inscrivent peut-être dans cette hypothèse.

Soulignons que les déplacements de domaines précèdent en général la période de rut (en avril pour MM17) ou celle dite de "rut secondaire" (en novembre pour MM3), et correspondent peut-être (du moins pour le premier) à la restructuration de la distribution spatiale signalée par Debrot & Mermod (1983) chez l'hermine mâle au printemps.

Une étude à plus long terme devrait permettre de préciser les variations temporelles des domaines vitaux qui semblent plus dynamiques chez les mâles que chez les femelles.

5.8.4. Organisation spatiale

L'organisation spatiale et les relations interindividuelles des martres adultes étudiées dans le Jura peuvent être résumées de la manière suivante:

- En dehors de la reproduction et des rencontres fortuites (notamment en hiver), les martres vivent solitaires. Elles occupent, au moins pendant plusieurs mois, des aires définies et dont la structure leur est connue, qui sont certainement personnalisées par des marquages de caractère visuel et olfactif.
- Le domaine vital des mâles peut apparemment recouvrir le domaine vital de plusieurs femelles, et un mâle peut partager un lieu de nourrissage avec une femelle. Leur présence simultanée en ce lieu a pu être observée en quelques occasions.
Si certains gîtes ont été utilisés alternativement par un mâle et par une femelle, nous n'y avons jamais remarqué les deux individus en même temps.
- Les surfaces vitales des mâles, ainsi que celles des femelles, peuvent être exclusives, ou se chevaucher partiellement. Il nous apparaît dans ce dernier cas que les animaux de même sexe n'occupent pas simultanément le secteur de recouvrement des domaines (ségrégation spatiotemporelle). Quelques observations de plusieurs mâles se nourrissant d'une même proie, faites par Pulliainen (1981b) prouvent que des exceptions sont possibles (lors de disette?)
- En dehors de la fonction présumée de reconnaissance interindividuelle des marquages urinaires ou fécaux, aucun comportement territorial tel que patrouille ou marquage intensif en limite de domaine, agression entre individus, ou relation de dominance ne peut être signalé.
- Des obstacles topographiques (vallons, gorges) ou d'origine humaine (surfaces déboisées, constructions) peuvent limiter et séparer les domaines.
- La martre partage très souvent son domaine et ses ressources alimentaires avec d'autres carnivores, notamment avec le putois et la fouine. Mis à part les morsures de chats trouvées sur MM6, aucune prédation par ces espèces n'a été remarquée.

RESUME - CONCLUSION

Divers aspects de l'écologie de la martre (Martes martes) ont été étudiés dans trois régions du Jura suisse. Les données proviennent essentiellement de l'analyse de fèces et de contenus stomacaux, de l'étude des traces en hiver, des captures et recaptures de 20 martres différentes, et de l'observation de 12 individus par radiotracking.

Les thèmes abordés dans ce travail ont permis de préciser la niche écologique de ce mustélide, son utilisation de l'espace et du temps, et de relever quelques comportements particuliers.

Vu les difficultés de capture de ces animaux, les questions relatives aux caractéristiques de population n'ont été que partiellement abordées. Les quelques résultats obtenus confirment cependant les données également peu abondantes de la littérature.

Les dates mises en évidence pour les différentes phases du cycle de reproduction des martres dans le Jura suisse correspondent à celles relevées dans les autres pays d'Europe. Le rut a lieu durant les mois de juin à août, et la mise-bas dans le courant du mois d'avril. Les femelles n'ont pas forcément des jeunes chaque année.

Dans le lot de cadavres analysés, plus de la moitié des individus étaient en âge de se reproduire. Les juvéniles, âgés de moins d'une année, n'ont jamais représenté plus du 30% des martres échantillonnées. Le comptage des anneaux cémentiques des racines dentaires a démontré que les martres pouvaient atteindre 11 ans en milieu naturel. Une femelle de cet âge se révélait gravide.

Aucun des ectoparasites récoltés n'est spécifique à la martre. Celle-ci les acquiert surtout dans ses gîtes de repos (puces) et lors de ses déplacements au sol (tiques).

Les mensurations morphométriques effectuées sur les animaux capturés et décédés, ont révélé que les adultes se distinguent mal des juvéniles de plus de 6 mois et que le dimorphisme sexuel est davantage marqué chez les adultes que chez les juvéniles, mais il reste inférieur à celui des espèces du genre Mustela. Enfin les mesures des martres du Jura sont comparables à celles que signalent les auteurs européens.

Les analyses alimentaires démontrent pleinement le caractère généraliste du régime de la martre, qui consomme aussi bien des proies animales que végétales. Les micromammifères et les fruits des genres Sorbus et Rosa, constituent sa nourriture principale, suivis des insectes, des oiseaux et des diverses autres proies. Les variations régionales et saisonnières du régime montrent des différences significatives qui reflètent, en grande partie, la disponibilité des proies dans l'espace et dans le temps. Ces variations illustrent bien le comportement alimentaire opportuniste de la martre. La majorité des proies consommées sont de petite taille et proviennent du milieu forestier ou de son voisinage immédiat.

Les relevés de télémétrie ont confirmé que la martre chasse et se repose essentiellement dans ces milieux. Tous les types de forêts sont fréquentés, indifféremment de leurs tailles et des essences qui les composent. Cependant, les densités de martres observées se sont révélées plus fortes dans les forêts de feuillus de basse altitude que dans les bois de conifères de montagne. La disponibilité de la nourriture explique probablement ces différences.

Les milieux ouverts sont peu parcourus et ne sont traversés généralement qu'au long de structures particulières, telles que haies et murets, qui offrent couvert et nourriture. La martre peut s'adapter aux surfaces transformées par l'agriculture et s'approcher occasionnellement des habitations, pour autant que des cordons boisés soient conservés.

L'activité locomotrice de la martre est surtout nocturne et crépusculaire. Le cycle annuel du lever et du coucher du soleil est certainement le synchroniseur principal du rythme circadien d'activité. Conformément aux théories émises par Aschoff (1964) pour les animaux nocturnes, un léger décalage des débuts et fins d'activité est observé au cours de l'année par rapport à ce cycle. Si l'activité est strictement nocturne en hiver, des déplacements diurnes sont observés en été. L'influence d'autres facteurs exogènes et de facteurs endogènes sur l'activité a pu être relevée.

De jour, la martre se repose essentiellement sur les arbres, les nids de corvidés ou d'autres animaux constituant la majorité de ses gîtes. Il a été démontré que le choix d'un type de gîte ne dépend pas uniquement de sa fréquence dans le milieu, mais également du sexe de l'animal, des conditions météorologiques et de la saison.

Si la martre se repose et se nourrit parfois dans les arbres, ses déplacements se font essentiellement au sol. Elle parcourt de 5 à 7 km par nuit, à une vitesse moyenne de 0.5 km/h.

La martre explore chaque nuit une portion très variable de son domaine, dont l'ensemble de la surface n'est pas nécessairement couvert à chaque saison.

Les superficies des domaines vitaux calculées par la méthode du polygone convexe, s'étendent de 1.3 à 24 km². Celles des mâles sont en général supérieures à celles des femelles. Il apparaît que ces superficies sont difficiles à estimer pour la martre, en raison de leur caractère dynamique. Comme nous l'avons vu, les surfaces occupées peuvent varier en fonction des saisons; d'autre part, quelques déplacements de domaines vitaux ont été observés chez les mâles.

Les observations obtenues à l'aide de la télémétrie et des traces sur neige, ont permis d'illustrer quelques aspects de l'utilisation de l'espace vital. Ainsi, les comportements de déplacement décrits peuvent être mis en relation avec des stratégies visant à optimiser l'exploitation des ressources alimentaires. Ces stratégies vont dépendre de l'accessibilité et de la disponibilité de la nourriture.

Si les parcours de chasse sont généralement de type exploratoire, la martre trouvant ses proies au hasard de ses déplacements, cette recherche aléatoire est régulièrement couplée à une chasse dirigée vers des endroits connus, où les proies sont abondantes.

La martre concentre donc souvent son activité sur des surfaces particulières qui varient en cours d'année. Cette utilisation "en tache" de l'espace s'exprime également par les faibles taux de réoccupation des gîtes, et par les zones d'intense activité (concentration des localisations), ou "core area", mises en évidence par les méthodes de l'"harmonic mean transformation" et du quadrat.

Si les martres, en dehors de la période de rut, vivent solitaires, les domaines vitaux des mâles recouvrent apparemment ceux de plusieurs femelles. Des rencontres sont donc possibles, et ont notamment été observées en hiver. En revanche, les domaines vitaux des individus de même sexe s'excluent ou ne se chevauchent que partiellement.

Enfin, quelques particularités saisonnières méritent d'être mentionnées:

- En période nivale (de novembre à avril), la niche alimentaire de la martre est étroite, et son régime se compose principalement de micromammifères et de fruits d'églantier (Rosa spp.). Si, durant ces saisons, la martre est essentiellement nocturne, une augmentation de l'activité diurne a été observée chez les femelles en période de mise-bas. Les baisses de température, même importantes, n'affectent pas l'activité de ce mustélidé, mais ses déplacements peuvent être entravés par la neige.

La température intervient en revanche dans le choix des gîtes, qui doivent offrir une bonne protection thermique. Les conséquences de ce choix sur le bilan énergétique de l'animal sont examinées.

- En période estivale (de mai à octobre), la niche alimentaire est plus large, l'animal trouvant une grande diversité de nourriture. De nombreuses espèces de fruits, aliments facilement accessibles, sont consommées en automne. De juin à septembre, une activité diurne s'ajoute à l'activité nocturne du reste de l'année. Ce regain d'activité a été mis en relation avec la période de rut, et avec la grande mobilité des mâles. Peut-être joue-t-il également un rôle dans la diminution des poids corporels observés à cette période.

L'ensemble des observations réalisées au cours de ce travail fait ressortir la complexité des relations s'établissant entre les paramètres écologiques étudiés et les facteurs environnementaux, dont les actions sont souvent synergiques. Si les résultats obtenus en éclairent certains points, de nombreuses perspectives de recherche restent ouvertes.

Il serait intéressant de compléter ce travail par une étude des relations intraspécifiques au niveau de l'organisation spatiale, et des relations interspécifiques, notamment avec la fouine lorsque celle-ci cohabite avec la martre.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Aspekte der Ökologie des Marders (Martes martes) wurden in 3 Gebieten des schweizerischen Juras untersucht. Die Gebiete unterscheiden sich in der Höhenstufe und in der Zusammensetzung des Lebensraumes. Die Ergebnisse stammen hauptsächlich aus der Analyse von 823 Faeces und 41 Mageninhalten, dem Studium von Spuren im Winter, aus Fängen und Wiederfängen von 20 verschiedenen Mardern und der Beobachtung von 12 Individuen mit Hilfe der Radiotelemetrie. Die in dieser Arbeit untersuchten Themen erlauben genauere Aussagen über die ökologische Nische dieses Musteliden, über ihre zeitliche und räumliche Nutzung, sowie über einige spezielle Verhaltensweisen.

Da diese Tiere nur schwer zu Fangen sind, konnten nicht alle Fragen zu den Populationsmerkmalen erschöpfend beantwortet werden. Die vorhandenen Ergebnisse bestätigen jedoch die wenigen Daten, die aus der Literatur bekannt sind.

Wie die Befunde zeigen, entsprechen die verschiedenen Phasen des Reproduktionszyklus der Marder im schweizerischen Jura denjenigen, die in anderen Ländern Europas ermittelt wurden. Die Brunst findet in den Monaten Juni bis August statt, der Wurf im April. Die Weibchen werfen nicht unbedingt jedes Jahr.

Mehr als die Hälfte der untersuchten toten Individuen waren geschlechtsreif. Der Anteil an Jungtieren, die weniger als 12 Monate alt waren, überstieg niemals 30%. Das Auszählen der Anuli im Wurzel-Cementum ergab, daß Marder in natürlicher Umgebung 11 Jahre alt werden können.

Keiner der gefundenen Ektoparasiten war typisch für den Marder. Der Marder wird hauptsächlich am Ruheplatz von Parasiten befallen (Siphonaptera) oder bei der Fortbewegung am Boden (Ixodidae).

Morphologische Messungen an gefangenen und toten Tieren ergaben nur geringe Unterschiede zwischen Adulten und Juvenilen, die älter als 6 Monate waren. Der Geschlechtsdimorphismus ist bei Adulten deutlicher ausgeprägt als bei Jungtieren, ist jedoch geringer als bei anderen Arten der Gattung Mustela. Die Maße der Marder aus dem Jura sind mit denen, die andere europäische Autoren angeben, vergleichbar.

Die Nahrungsanalysen beweisen deutlich, daß der Marder ein Allesfresser ist. Er friß sowohl tierische, als auch pflanzliche Nahrung. Seine Hauptnahrung sind Säugetiere. Bevorzugt werden Wühlmäuse (Clethrionomys, Microtus), Waldmäuse (Apodemus) und Insektenfresser (Talpa, Sorex) gefressen, gefolgt von Früchten (vor allem Sorbus und Rosa) und Insekten (Carabidae, Vespula, Apis). Vögel (vor allem Singvögel), deren Eier und andere Beutetiere wurden weniger häufig gefunden (Annelida, Abfälle). In der Nahrungszusammensetzung ergeben sich signifikante regionale und saisonale Unterschiede, die zum großen Teil das zeitliche und räumliche Nahrungsangebot widerspiegeln. Diese Variationen zeigen deutlich das opportunistische Nahrungsverhalten des Marders. Kleine Lebewesen machen den größten Anteil der Beute aus und stammen aus dem Wald oder der unmittelbaren Umgebung des Waldes.

Die Ergebnisse der Radiotelemetrie (N=4602) bestätigen, daß der Marder hauptsächlich in dieser Waldgebieten jagd und ruht. Alle Waldtypen werden aufgesucht, unabhängig von der Größe und der Zusammensetzung des Waldes. Die Dichte der beobachteten Marder ist jedoch in Laubwäldern in niedriger Höhe größer als in montanen Nadelwäldern. Dies ist wahrscheinlich durch Unterschiede im Nahrungsangebot zu erklären. Offene Flächen werden kaum aufgesucht und nur entlang von Strukturen, die Deckung und Nahrung bieten wie z.B. Hecken und Steinmauern, überquert. Der Marder kann sich an durch Bewirtschaftung veränderte Flächen anpassen und dringt gelegentlich bis in bewohnte Zonen vor, vorausgesetzt daß einige Waldstreifen stehen geblieben sind.

Der Marder ist vor allem nacht- und dämmerungsaktiv. Das Aktivitätsmaximum findet sich gegen 21 Uhr. Im Jahresverlauf ergeben sich allerdings Unterschiede: Während die Marder im Winter strikt nachtaktiv ist, konnten im Sommer auch Bewegungen während des Tages beobachtet werden. Exogene Einflüsse (Wetterbedingungen) und endogene Einflüsse (sexueller Zyklus) konnten festgestellt werden. Tagesüber ruht der Marder vor allem auf Bäumen. Die Mehrzahl der Schlafplätze waren Nester von Corviden oder anderen Tieren (N=476). Es konnte gezeigt werden, daß die Wahl des Ruheplatzes nicht nur von der Häufigkeit des Vorkommens in der Umgebung abhängt, sondern auch vom Geschlecht des Tieres, sowie von den Wetterbedingungen und von der Jahreszeit.

Auch wenn der Marder auf Bäumen ruht und dort auch manchmal Nahrung aufnimmt, so findet seine Fortbewegung im allgemeinen doch auf dem Boden statt.

Er wandert 5 bis 7 km pro Nacht mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0.5 km/h.

Der Marder sucht jede Nacht einen unterschiedlich großen Teil seines Reviers ab. Während einer Saison wird nicht unbedingt das gesamte Revier benützt. Die Reviergröße, berechnet nach der Minimum-Convex-Polygon-Methode, beträgt 1.3 bis 24 km². Reviere der Männchen sind im allgemeinen größer als die der Weibchen. Es stellte sich heraus, daß die Größe eines Marderreviers wegen der für sie charakteristischen Dynamik schwierig zu schätzen ist. Wie wir gesehen haben, ist die Nutzung eines Reviers von Jahreszeit abhängig. Außerdem konnten einige Revierverlegungen bei Männchen beobachtet werden.

Die Beobachtungen mit Hilfe von Radiotelemetrie und die Auswertung der Spuren auf Schnee erlauben es, einige Aspekte der Raumnutzung aufzuzeigen. So kann das beschriebene Bewegungsverhalten mit Strategien in Verbindung gebracht werden, die auf eine optimale Nutzung des Nahrungsangebotes zielen. Diese Strategien hängen von der Erreichbarkeit und der Verfügbarkeit der Nahrung ab.

Die Nahrungsjagd erfolgt in der Regel explorativ, d.h. der Marder findet seine Beute per Zufall während der Fortbewegung. Diese Zufallsjagd kann aber mit einer gezielten Jagd verbunden sein, bei der der Marder vorzugsweise Orte aufzucht, an denen reichlich Beute vorhanden ist. So konzentriert der Marder seine Aktivitäten häufig auf bestimmte Stellen seines Reviers, die jedoch im Laufe des Jahres wechseln. Diese eher "punktuelle" Ausnutzung des Reviers wird gleichermaßen durch die niedrige Wiederbenützungsrates von Schlafplätzen, wie auch durch die Zonen verstärkter Aktivität - "core area"- (lokale Konzentration) verdeutlicht, die durch die Methoden der "harmonic mean transformation" und der Quadratierung bestimmt werden konnten.

Außerhalb der Brunstzeit leben Marder solitär, wobei die Reviere der Männchen jedoch die Reviere mehrerer Weibchen überdecken. Dadurch sind Begegnungen möglich, die vor allem im Winter beobachtet werden konnten. Im Gegensatz dazu überlappen sich die Reviere gleichgeschlechtlicher Individuen nicht oder nur wenig.

Zum Schluß soll noch auf einige jahreszeitliche Besonderheiten hingewiesen werden:

- Während der Schneefallperiode (November bis April) ist die Nahrungsnische des Marders eng begrenzt. Die Nahrung besteht hauptsächlich aus Kleinsäugetern und Hagebutten (Rosa spp.). Auch wenn die Marder während dieser Zeit hauptsächlich nachtaktiv sind, so konnte doch bei Weibchen eine Zunahme der Tagesaktivität festgestellt werden. Selbst ein deutliches Absinken der Temperatur hat keinen Einfluß auf die Aktivität der Musteliden, während jedoch die Fortbewegung durch den Schnee erschwert sein kann.

Die Temperatur beeinflusst aber die Wahl des Schlafplatzes, der bei Kälte einen guten Wärmeschutz bieten muß wie z.B. ein Eichhörnchennest oder eine schneebedeckte Höhle. Der Erfolg der Schlafplatzwahl auf die Energiebilanz der Tiere wurde untersucht.

- Während der Sommerperiode (Mai bis Oktober) ist die Nahrungsnische größer; das Tier findet eine reichliche Auswahl an Nahrung. Im Herbst werden viele Arten von Früchten, die leicht zu erbeuten sind, verzehrt. Von Juni bis September läßt sich neben der gewohnten Nachtaktivität eine gewisse Tagesaktivität beobachten. Diese Aktivitätszunahme läßt sich sowohl mit der Brunst als auch mit der großen Mobilität der Männchen in Verbindung bringen. Vielleicht steht diese Aktivitätszunahme auch mit dem in dieser Zeit beobachteten Gewichtsverlust in Zusammenhang.

SUMMARY

Different aspects of the pine marten (Martes martes) ecology were studied in three areas of the Swiss Jura Mountains. These areas differ in their altitude as well as in their environmental composition. The data are mainly the result of the analyses of 823 faeces and 41 stomach contents, tracking on snow, the capture and recapture of 20 different martens and the radiotracking of 12 individuals.

The topics of this work have enabled us to determine precisely the ecological niche of this mustelid, its use of space and time and to point out a few particularities of its behaviour.

Since these animals were difficult to trap, the different questions concerning the population characteristics were only partly approached. However, the results obtained confirm the few available data in the existing literature.

The different phases of the marten reproduction cycle in the Swiss Jura correspond to those in other European countries. The mating season lasts from June to August and parturition takes place in April. The females do not necessarily have young every year.

Among the analysed carcasses more than half of the individuals were in age to reproduce. Juveniles, aged under 12 months, did not represent more than 30% of the sampled martens. Counting of annuli in tooth cementum allowed an estimation of ages, that can amount to 11 years in the wild (a gravid female).

None of the ectoparasites were specific to the pine marten. These parasites are picked up by the animal on resting sites (Siphonaptera) and while travelling on the ground (Ixodidae).

The morphometric measures taken on live trapped or dead animals showed that the adults hardly differ from the juveniles of 6 months or more.

The sexual dimorphism is also more pronounced in adults, but it stays inferior to that of the other Mustela genus species. The measurements of the pine marten of the Jura were comparable to those from other European countries.

Faeces analysis clearly showed the marten's generalist diet, the animal feeding as well on animals as on plants. Mammals are the main source of food and are represented mostly by voles (Clethrionomys, Microtus), yellow-necked and wood mice (Apodemus) and insectivores (Talpa, Sorex). Fruits come next (especially Sorbus and Rosa), followed by insects (Carabidae, Vespula, Apis). Birds (essentially passerines), their eggs and other preys (Annelida, garbage) are less frequent. Regional and seasonal variations of the diet show significant differences, reflecting to a large extent the availability of preys in time and space. These variations illustrate well the opportunistic dietary behaviour of the marten. The majority of preys are small and are found in or nearby woodland.

Telemetric fixes (N=4602) confirmed that the marten preys and rests essentially in wooded habitats, the type of forest, height and species of the trees being indifferent. Nevertheless, the density of the studied marten was higher in low altitude deciduous forest than in mountain coniferous forest. The abundance of food probably explains this difference. Open surfaces are avoided; when crossed, martens use certain structures such as hedges or low walls that offer cover and food. The marten adapts itself to areas altered by agriculture and occasionally approaches houses, but only if a wooded habitat is present.

The locomotor activity of the marten is essentially nocturnal or crepuscular, with a peak at 9 p.m. Variations occur during the year: in winter the activity is only nocturnal, whereas diurnal travelling is observed in summer. Other factors, that could be exogenous (weather conditions) or endogenous (sexual cycle), also influence this activity.

During the day, martens rest mostly in trees. Nests of corvids or other animals are the main sites used (N=476). It was shown that the choice of a resting site doesn't only depend on its frequency in an area, but also on the sex of the animal, the weather conditions and the season.

The marten normally travels on the ground, 5 to 7 km a night, with an average speed of 0.5 km/h. Every night a varying portion of the home range is explored, the surface of which may not necessarily be entirely covered each season.

The home range surface, calculated by the minimum-area method, is of 1.3 to 24 km². Males generally occupy larger surfaces than females do. Because of their dynamic character, marten home ranges are difficult to estimate: not only do they vary with the season, but a change of home ranges has been observed in certain males.

Telemetric and snow track observations made it possible to illustrate a few aspects of the marten's use of space. The above mentioned travelling behaviour can be linked with optimal foraging strategies. These will depend on the accessibility and abundance of food.

The hunting circuit of the marten is generally one of the exploration type, during which prey is found randomly. This foraging technique is also coupled to a planned hunt directed towards known places where preys are numerous. The marten thus centers its activity on particular areas that change during the year. This "spotted" use of space is also enhanced by the low rate of reoccupied resting sites and by zones of intense activity or core areas clearly seen through the harmonic mean transformation and grid cell methods.

Marten are solitary animals except during the mating season. Since the male home ranges cover those of several females, meetings are possible and have been observed in winter. On the other hand, the home ranges of individuals of the same sex are exclusive or overlap only slightly.

At last, a few seasonal particularities need to be mentioned:

- During the snow period (November to April), the marten's food niche is narrow; its diet mainly consists of small mammals and of dog-rose fruit (Rosa spp.). The marten is essentially nocturnal in winter but females increase their diurnal activity around parturition time. Even very low temperatures do not alter the activity of this mustelid, but its travelling can be hindered by snow. Temperature does, on the other hand, determine the choice of the resting sites, that must offer good thermal protection, such as found in squirrels' nests and snow covered hollows. The consequences of this choice on the animal's energetic budget are discussed.
- During the summer period (May to October) the food niche is larger as the choice of food is greater. Many species of easily accessible fruits are eaten in autumn. From June to September a diurnal activity is added to yearlong nocturnal activity. This revival of activity has been linked to the mating season and the great mobility of the males. It may also explain the weight loss observed during this period.

10. REMERCIEMENTS

Je tiens sincèrement à remercier ici toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu au long de ce travail.

Ma gratitude va tout d'abord:

- au Prof. Dr. Claude Mermod, directeur de thèse, pour sa disponibilité, ses conseils et la peine qu'il s'est donnée pour corriger les manuscrits
- au Prof. Dr. A. Aeschlimann, directeur de l'Institut de zoologie de l'Université de Neuchâtel, pour son soutien moral et pour le matériel mis à ma disposition, sans lequel ce travail n'aurait pas été réalisable
- aux membres du jury de thèse, le Prof. Dr. W. Matthey de l'Université de Neuchâtel, le Dr. S. Debrot de l'Université de Fribourg, et le Dr. M. Delibes de la Estacion Biologica de Doñana, Sevilla, España
- au Dr. J.-C. Pedroli, ancien Inspecteur de la chasse et de la pêche du canton de Neuchâtel pour les diverses autorisations qu'il m'a accordées, ainsi qu'au garde-chasse J.-J. Humbert.
- à J. Moret, conseillère en statistique de la faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel dont l'aide et les conseils m'ont grandement aidé à analyser mes données
- à N. Jeanneret pour la correction du manuscrit, ainsi que I. Messerknecht, T. Haug, et D. Robert-Bliss pour les traductions
- à F. Huguenin, "braconnier", qui m'a initié à l'art du piégeage

- à D. Weber pour m'avoir familiarisé aux pratiques du radiotracking et pour tous ses précieux renseignements
- à D. Borcard pour son aide appréciable dans la détermination des carabidae et pour les discussions enrichissantes que nous avons eues
- à V. Manhart du Museum de Genève qui a bien voulu déterminer les Siphonaptères, ainsi qu'à B. Papadopoulos et L. Toutoungi de l'Université de Neuchâtel pour la détermination des Ixodides
- à A. Kappeler de l'Université de Berne pour son aide dans les analyses des dents de martres.

Je tiens à remercier également tous mes collègues de laboratoire et de terrain, C. Barroffio, S. Blackwell, F. Chappuis, G. Donzé, J. Mariaux, A. Paratte, F. Saucy, B. Seeger, J.-M. Weber, et tout particulièrement M. Borboën et Ph. Debiève pour leur enthousiasme aux piégeages et Stéphane Aubry pour ses nombreux "coups de mains" lors des analyses en laboratoire.

Que les familles Roland Fatton, Robert Fatton, Huguenin, Sunier et Noirjean qui m'ont si bien accueilli, séché et réchauffé lors de mon travail sur le terrain, soient ici remerciées.

Un grand merci encore à mes parents, et à la famille Burri pour l'intérêt, les encouragements et les conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

Je remercie enfin tout particulièrement ma femme Nathalie tant pour la patience qu'elle a su montrer lors de ses longues nuits de solitude que pour l'aide inestimable qu'elle m'a apportée sur le terrain et pour la rédaction de cet ouvrage.

9. ANNEXES

Tableau 27 Liste descriptive des mustélidés capturés et des cadavres.

m : mâle f : femelle

* : animal décédé avant ou après la capture

Pds : poids TC : longueur tête corps Q : long. queue

PP : long. patte postérieure (mesures en g et mm)

I) MARTRES (*Martes martes*)

Martres capturées

No	Sexe	Age	Lieu (canton)	Date	Pds	TC	Q	PP	Origine
01	MM1	m juv (0+)	Pouetta Raisse (Ne)	24.02.84	1226	470	260	87.5	
02	MM2	f juv (0+)	Pouetta Raisse (Ne)	29.02.84	1000	407	230	81.0	
03	MM3	m ad	Cornées (Ne)	10.08.84	1240	461	252	86.0	
				24.08.84	1252	---	---	---	
04	MM4	f ad	Cornées (Ne)	14.03.85	1011	440	225	81.0	
05	MM4	f ad	Cornées (Ne)	24.03.85	---	---	---	---	
06	MM4	f ad	Cornées (Ne)	01.05.85	1012	---	---	---	
07	MM4	f ad	Cornées (Ne)	08.08.85	1030	---	---	---	
08	MM5	f ad	Gorges du Seyon (Ne)	19.06.85	982	435	228	83.0	
09	MM5	f ad	Valangin (Ne)	04.09.85	1065	---	---	---	
10	MM6	f ad	Combe à la Biche (Be)	18.06.85	1144	450	218	86.0	
11	MM6	f ad	Combe à la Biche (Be)	18.09.85	856	---	---	---	
				08.10.85	1264	---	---	---	
12	MM6*	f ad (8+)	Combe à la Biche (Be)	31.10.85	930	---	---	---	
13	MM7	m ad	Combe à la Biche (Be)	18.06.85	1306	457	243	86.0	
14	MM7	m ad	Combe du Pelu (Be)	28.06.85	---	---	---	---	

15	MM7*	m	ad	(4+)	Gros Verron (Be)	11.07.85	----	----	----	----	----	----	----
16	MM8	f	ad		Les Combes (Be)	20.06.85	990	418	210	78.5			
17	MM9	m	ad		Les Combes (Be)	20.06.85	1495	450	245	92.0			
18	MM9	m	ad		Les Breuleux (Ju)	24.10.85	1425	----	----	----	----	----	----
19	MM9	m	ad		Combe à la Biche (Be)	22.10.87	1392	----	----	----	----	----	----
20	MM10	m	ad		Pierrabot (Ne)	27.08.85	1395	460	259	90.0			
21	MM10	m	ad		Pierrabot (Ne)	04.09.85	----	----	----	----	----	----	----
22	MM11	f	ad		Combe à la Biche (Be)	20.09.85	884	446	237	84.0			
23	MM11	f	ad		Combe à la Biche (8e)	27.01.86	970	----	----	----	----	----	----
24	MM11	f	ad		Grande Coronelle (Be)	22.05.86	977	----	----	----	----	----	----
25	MM11	f	ad		Combe à la Biche (8e)	23.05.86	1109	----	----	----	----	----	----
26	MM11	f	ad		Grande Coronelle (Be)	14.11.86	1111	----	----	----	----	----	----
27	MM11	f	ad		Petite Coronelle (Be)	14.04.87	1060	----	----	----	----	----	----
28	MM12	m	ad		Pierrabot (Ne)	26.11.85	1530	471	260	92.0			
29	MM12*	m	ad	(3+)	Borcaderie (Ne)	10.06.86	1610	----	----	----	----	----	----
30	MM13	f	ad		Chanet (Ne)	14.12.85	926	414	221	80.5			
31	MM14	m	juv	(0+)	Trois Bornes (Ne)	13.03.86	1310	439	212	85.0			
32	MM15	m	ad		La Cernia (Ne)	21.03.86	1310	452	228	85.0			
33	MM15	m	ad		La Bonneville (Ne)	08.07.86	1342	----	----	----	----	----	----
34	MM15	m	ad		La Bonneville (Ne)	26.10.86	1311	----	----	----	----	----	----
35	MM16	m	ad		La Cernia (Ne)	11.06.86	1538	465	230	89.0			
36	MM16	m	ad		Pont de Fenin (Ne)	01.07.86	1335	----	----	----	----	----	----
37	MM17	m	ad		Les Allevaux (Be)	20.06.86	1323	456	223	85.0			
38	MM17	m	ad		Les Combes (Be)	30.10.86	1308	----	----	----	----	----	----
39	MM17	m	ad		Les Breuleux (Ju)	28.04.87	1500	----	----	----	----	----	----
40	MM18	m	ad		Grande Coronelle (Be)	21.08.86	1303	455	223	87.5			
41	MM19*	m	ad	(8+)	Combe à la Biche (Be)	21.08.86	1257	467	220	87.5			
42	MM20	m	ad		Mont Soleil (Be)	09.04.87	1516	475	205	89.0			
43	M01	m	juv	(0+)	Rodersdorf (So)	08.02.84	1340	450	253	92.0			
44	M02	f	ad		Leymen (Ba)	25.09.84	1100	440	----	83.0			
43	MA2	m	juv	(0+)	La Bonneville (Ne)	24.10.78	1350	468	215	92.0			

Cadavres de martres

01	M1	m	juv	(0+)	Lucelle (Ju)	30.10.83	----	457	241	----	----	----	tirée
02	M2	f	juv	(0+)	Rebeuvelier (Ju)	01.10.83	----	419	222	----	----	----	tirée
03	M3	f	ad	(7+)	Bellelay (Ju)	18.11.83	----	----	----	----	----	----	tirée
04	M4	m	ad	(1+)	Le Vaud (Vd)	22.12.83	1450	458	240	95.0	écrasée		
05	M5	m	ad		Les Jordans (Ne)	05.12.83	1737	460	244	92.0	piégée		
06	M6	f	ad	(5+)	Pierrabot (Ne)	17.01.83	1170	420	215	79.5	piégée		
07	M7	m	ad	(2+)	Bellelay (Ju)	14.11.83	----	469	230	----	----	----	tirée
08	M8	m	ad	(3+)	Lignièrre (Ne)	18.02.84	1800	463	245	87.7	piégée		
09	M9	m	juv	(0+)	Vue des Alpes (Ne)	30.03.84	1600	465	244	91.5	écrasée		
10	M10	m	ad	(1+)	Gruyères (Fr)	01.84	----	450	230	----	----	----	piégée
11	M11	m	ad	(1+)	Albeuve (Fr)	01.84	----	456	255	----	----	----	piégée
12	M12	m	ad	(2+)	La Trème (Fr)	01.84	1430	453	236	----	----	----	piégée
13	M13	m	juv	(0+)	Moutier (Ju)	05.01.84	----	447	240	----	----	----	tirée
14	M14	f	ad	(1+)	Pierrabot (Ne)	20.04.84	1160	405	208	83.0	écrasée		
15	M15	m	ad	(1+)	Lignièrre (Ne)	10.83	----	480	244	----	----	----	tirée
16	M16	f	ad	(3+)	Courtedoue (Ju)	12.07.84	----	415	213	----	----	----	écrasée
17	M17	m	ad	(2+)	Les Jordans (Ne)	19.11.84	----	460	252	----	----	----	piégée
18	M18	m	ad	(3+)	Combe Pellaton (Ne)	24.11.84	----	449	226	----	----	----	piégée
19	M19	m	juv	(0+)	Canton du Jura	10.84	----	461	252	----	----	----	tirée
20	M20	f	ad		La Sagne (Ne)	17.10.84	1220	----	----	----	----	----	tirée

21	M22	f	ad	(4+)	Les Brenets (Ne)	10.84	----	406	227	----	écrasée
22	M23	f	juv	(0+)	Le Doubs (Ne)	10.84	1300	436	227	----	tirée
23	M24	m	ad	(6+)	Lignière (Ne)	02.02.85	1750	466	225	----	piégée
24	M25	m	ad	(3+)	Mont Tramelan (Ju)	20.10.84	----	455	245	----	écrasée
25	M26	m	ad	(4+)	Vue des Alpes (Ne)	27.05.85	1850	430	237	98.0	écrasée
26	M27	m	ad	(3+)	Préalpes bernoise	15.01.85	1450	465	230	----	écrasée
27	M28	f	juv	(0+)	Jura vers Yverdon (Vd)	30.11.84	----	439	225	----	écrasée
28	M29	m	ad	(3+)	Enge (Ne)	18.11.85	----	452	230	----	piégée
29	M30	f	juv	(0+)	Landeron (Ne)	31.01.86	----	419	200	----	tirée
30	M31	m	ad	(2+)	Guggisberg (Be)	07.01.85	1750	442	244	----	tirée
31	M32	m	ad	(1+)	La Sagne (Ne)	10.10.85	----	442	257	----	tirée
32	M33	m	juv	(0+)	La Sagne (Ne)	01.86	----	449	212	----	tirée
33	M34	m	ad	(3+)	Creux du Van (Ne)	15.05.86	1510	473	220	89.0	piégée
34	M35	m	ad	(3+)	Gaumois (Fr)	27.06.86	----	433	215	----	écrasée
35	M36	m	juv	(0+)	Montfaucon (Ju)	10.10.85	----	451	211	----	écrasée
36	M37	f	juv	(0+)	Moutier (Ju)	10.12.85	----	425	---	----	écrasée
37	M38	m	juv	(0+)	Anet (Be)	11.86	----	450	243	----	tirée
38	M39	m	juv	(0+)	Lac Noir (Fr)	01.86	----	461	246	----	tirée
39	M40	m	ad	(2+)	Delémont (Ju)	02.04.85	----	460	---	----	écrasée
40	M41	m	ad	(3+)	Noiraigue (Ne)	14.09.85	----	448	225	----	tirée
41	M42	f	ad	(10+)	Saint Imier (Be)	25.03.85	----	421	---	----	écrasée
42	M43	m	ad	(1+)	Singine (Fr)	01.86	----	459	235	----	piégée
43	M44	m	ad	(3+)	Neuchâtel (Ne)	15.06.87	1550	452	214	89.0	écrasée
44	M45	m	ad	(1+)	Lucens (Vd)	05.05.85	----	469	236	----	écrasée
45	M46	m	juv	(0+)	Saint Imier (Be)	29.08.85	1240	425	235	89.0	écrasée
46	M47	m	ad	(4+)	Chaux du Milieux (Ne)	28.06.86	1468	448	235	88.0	écrasée
47	M48	m	ad	(1+)	La Sagne (Ne)	07.03.86	----	454	233	----	tirée
48	M49	m	juv	(0+)	Les Jordans (Ne)	03.85	----	465	234	----	piégée
49	M50	m	ad	(2+)	Jaunpass (Fr)	18.11.85	----	437	247	----	écrasée
50	M51	m	juv	(0+)	Val de Travers (Ne)	20.12.84	1450	460	232	----	piégée
51	M52	m	ad	(2+)	Mont de Boudry (Ne)	01.84	----	---	---	----	piégée
52	M53	m	ad	(2+)	Treytel (Ne)	21.08.87	1750	435	235	92.5	écrasée
53	M60	m	ad	(3+)	Bonneville (Ne)	10.86	----	---	---	----	écrasée
54	MA3	f	ad		Pierrabot (Ne)	24.02.83	1151	432	220	85.0	écrasée
55	MA4	f	ad		Pierrabot (Ne)	08.04.79	1245	440	205	80.0	écrasée
56	MA5	m	ad		Sorvillier (Ju)	01.07.79	1537	455	250	91.0	écrasée
57	M0	m	juv		Côtes aux Fées (Ne)	24.01.81	----	---	---	----	piégée

II) FOUINES (Martes foina)

Fouines capturées

01	F8	m	juv	(0+)	Fleurier (Ne)	16.08.84	1780	481	241	81.0	
02	F9	f	juv	(0+)	Môtiers (Ne)	30.08.84	1024	412	230	75.5	
03	F10	f	ad		Verrières (Ne)	14.03.85	1068	395	210	73.0	
04	F10*	f	ad		Verrières (Ne)	10.04.85	1075	---	---	----	
05	F16	f	juv	(0+)	Cornées (Ne)	08.08.85	1022	396	220	73.0	
06	F17	f	ad		Gorge du Seyon (Ne)	11.12.85	1295	455	218	76.0	
07	F30	f	ad		Peseux (Ne)	04.04.86	----	---	---	----	
08	F31	m	juv	(0+)	Borcaderie (Ne)	04.07.86	----	---	---	----	
09	FA4	m	ad		Les Combes (Be)	18.06.86	1572	470	240	82.0	
10	FA6	f	juv	(0+)	Combe à la Biche (Be)	19.08.86	770	388	218	75.5	
11	FA6	f	juv	(0+)	Combe à la Biche (Be)	25.08.86	----	---	---	----	
12	FA7	m			Combe à la Biche (Be)	12.11.86	1316	440	259	84.0	

13	FA7*	m		Combe à la Biche (Be)	----	---	---	----	
14	FA9	f	ad	Combe des Allevaux (Be)	07.04.87	1260	455	220	79.0

Cadavres de fouines

01	F2	m	ad	Côtes aux Fées (Ne)	17.01.81	2050	467	282	86.0	piégée
02	F3	m	ad	Les Jordans (Ne)	19.11.84	----	455	234	82.0	piégée
03	F4	m	juv (0+)	Boveresse (Ne)	01.12.84	----	444	252	----	piégée
04	F5	f	ad	Les Jordans (Ne)	24.11.84	----	431	251	----	piégée
05	F6	m	juv (0+)	Rochefort (Ne)	29.11.84	----	445	252	----	écrasée
06	F11	f	juv (0+)	Cornaux (Ne)	25.05.85	800	340	182	74.0	trouvée
07	F12	m	juv (0+)	Cornaux (Ne)	25.05.85	740	340	182	71.5	trouvée
08	F14	f	ad	La Sagne (Ne)	30.01.84	----	407	200	----	piégée
09	F15	m	ad	Cornaux (Ne)	22.06.85	2015	466	252	84.4	écrasée
10	F18	m	juv (0+)	Robella (Ne)	22.05.86	234	210	85	41.5	trouvée
11	F19	f.	juv (0+)	Robella (Ne)	22.05.86	223	215	84	40.5	trouvée
12	F20	f	ad	Les Jordans (Ne)	12.84	----	403	231	----	piégée
13	F21	f	ad	Les Jordans (Ne)	12.84	----	435	231	----	piégée
14	F22	m	juv (0+)	Les Jordans (Ne)	12.84	----	448	223	----	piégée
15	F23	f	ad	Les Jordans (Ne)	15.11.84	----	437	243	----	piégée
16	F24	m	ad	Les Jordans (Ne)	01.85	----	480	255	----	piégée
17	F25	f	ad	Les Jordans (Ne)	01.85	----	432	---	----	piégée
18	F26	f	ad	Chaumont (Ne)	07.87	1550	398	232	75.5	écrasée

III) PUTOIS (Mustela putorius) (capturés)

01	P48	m	ad (1+)	Nôtiers (Ne)	25.09.83	617	379	143	53.5
02	P51	m	ad (2+)	Trémalmont (Ne)	08.01.85	1435	434	134	61.0
03	P55	m	juv (0+)	Trémalmont (Ne)	14.04.85	1210	410	145	62.0
04	P56	m	juv (0+)	Trémalmont (Ne)	21.01.85	1074	424	153	62.0

8. BIBLIOGRAPHIE

- Ables, E.D. 1969. Home-range studies of red foxes (Vulpes vulpes). J. Mamm. 50 : 708 - 720.
- Anderson, D.J. 1982. The home range: a new nonparametric estimation technique. Ecology, 63 (1) : 103 - 112.
- Anderson, E. 1970. Quaternary evolution of the genus Martes (Carnivora, Mustelidae). Acta Zool. Fenn. 130 : 1 - 132.
- Artz, V. 1975. Zur Synökologie der Ektoparasiten von Kleinsäugetern in Norddeutschland (Siphonaptera, Acarina, Coleoptera: Leptinidae). Entomol. Ger. 1 (2): 105 - 143.
- Aschoff, J. 1964. Die Tagesperiodik licht-und dunkelaktiver Tiere. Rev. Suisse Zool. 71 : 528 - 558.
- Aschoff, J. 1981. Handbook of behavioral neurobiology vol 4. Plenum Press New York. : 563 pp.
- Aubert, M.F.A. 1983. Contribution à l'étude des ectoparasites du Renard et d'autres Carnivores sauvages de l'Est de la France et à l'étude du rôle des Arthropodes dans l'épizootie de Rage vulpine. Thèse de doctorat, Université de Nancy I : 346 pp.
- Bang, F. & P. Dahlström. 1977. Guide des traces d'animaux. Delachaux & Niestlé, Neuchâtel : 240 pp.
- Baudvin, H., J.-L. Dessolin, G. Barabant & G. Olivier. 1985a. Quelques données recueillies en visitant des nichoirs à chouette de Tengmalm (Aegolius funereus). Nos Oiseaux 38 : 19 - 24.
- Baudvin, H., J.-L. Dessolin & C. Riols. 1985b. L'utilisation par la martre (Martes martes) des nichoirs à chouettes dans quelques forêts bourguignonnes. Circonia 9 (2) : 61-104.
- Beaucournu, J.-C. 1973. Notes sur les Siphonaptères parasites de Carnivores en France. Annls Parasit. hum. comp. 48 : 497 - 516.

- Becker, G. 1984. Plantes toxiques. Gründ, Paris : 224 pp.
- Borcard, D. 1981. Utilisation de pièges Barber dans l'étude des carabides forestiers sur un transect Grand-Marais-Chasseral. Bull. Soc. neuchâtel. Sci. Nat. 104 : 107-118.
- Brown, J.H. & R.C. Lasiewski. 1972. Metabolism of weasels: The cost of being long and thin. Ecology 53 (5) : 939 - 943.
- Burt, W.H. 1943. Territoriality and home range concepts as applied to mammals. J. Mamm. 24 : 346 - 352.
- Buskirk, S.W. 1984. Seasonal use of resting sites by marten in south-central Alaska. J. Wildl. Manage. 48 (3) : 950-953.
- Buskirk, S.W., H.J. Harlow & S.C. Forrest. 1988. Temperature regulation in american marten (Martes americana) in winter. National Geographic Research 4 (2) : 208 - 218.
- Canivenc, R. 1970. Contrôle de la biologie lutéale chez les espèces à ovo-implantation différée. Colloque C.N.R.S. No 927 : 223 - 233.
- Caughley, G. 1977. Analysis of vertebrate populations. J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto : 234 pp.
- Clark, T.W., E. Anderson, C. Douglas & M. Strickland. 1987. Martes americana. Ed Am. Soc. Mamm., Mammalian Species 289 : 1 - 8.
- Calder, W.A. 1984. Size, Function, and Life History. Harvard Univ. Press : 431 pp.
- Chaline, J., H. Baudvin, D. Jammot & M.-C. Saint-Girons. 1974. Les proies des rapaces (petits mammifères et leur environnement). Doin, Paris: 141 pp.
- Chaigneau, A. 1957. Les animaux nuisibles à la chasse. La Maison Rustique, Paris : 176 pp.
- Conover, W.J. 1980. Practical nonparametric statistics. John Wiley & Sons, New York : 493 pp.
- Corbet, G.B. & H.N. Southern. 1977. The Handbook of British Mammals. Blackwell Scientific Publications : 520 pp.
- Dajoz, R. 1975. Précis d'écologie. Bordas, Paris (3ème ed.) : 549 pp.
- Danilov, P.I. & I.L. Tumanov. 1972. Male reproductive cycles in the mustelidae. In : King, C.M. ed. 1980. Biology of mustelids : some soviet research, vol 2 : 70 - 80.
- Danilov, P.I. & I.L. Tumanov. 1975. Female reproductive cycles in mustelidae. In : King, C.M. ed. 1980. Biology of mustelids : some soviet research, vol 2 : 81 - 92.
- Day, M.G. 1966. Identification of hair and feather remains in the gut and faeces of stoats and weasels. J. Zool., London 148 : 201 - 217.
- Debrot, S. 1982. Ecologie de Mustela erminea L.: dynamique des composantes structurales, trophiques et parasitaires de deux populations. Thèse de doctorat non publiée. Univ. Neuchâtel. : 279 pp.

- Debrot, S. & C. Mermod. 1982. Quelques Siphonaptères de Mustélidés, dont Rhadinopsylla pentacantha (Rothschild, 1897), nouvelle espèce pour la Suisse. Rev. Suisse Zool. 89 (1) : 27 - 32.
- Debrot, S. & C. Mermod. 1983. The spatial and temporal distribution pattern of the stoat (Mustela erminea L.). Oecologia 59 : 69 - 73.
- Debrot, S., G. Fivaz, C. Mermod & J.-M. Weber. 1982. Atlas des poils de mammifères d'Europe. Ed. Institut de Zoologie, Univ. de Neuchâtel : 208 pp.
- Desse, J. 1975. Vestiges témoignant d'une activité de pelleterie sur le chantier néolithique récent d'Auvernier Brise-Lames. Bull. Soc. neuchâtel. Sci. Nat. 98 : 203 - 208.
- Dixon, K.R. & J.A. Chapman. 1980. Harmonic mean measure of animal activity areas. Ecology, 61 (5) : 1040 - 1044.
- Erlinge, S. 1979. Adaptive significance of sexual dimorphism in weasels. Oikos 33 : 233 - 245.
- Ewer, R.F. 1968. Ethology of Mammals. Legos Press, London, England : 418 pp.
- Ewer, R.F. 1973. The Carnivores. Cornell Univ. Press : 494 pp.
- Gilot, B. & M.F.A. Aubert. 1985. Les Ixodidae (Acariens, Ixodoidea) parasites de Carnivores sauvages dans les Alpes françaises et leur avant-pays. Acarologia 26 : 215 - 233.
- Goszczyński, J. 1976. Composition of the food of martens. Acta Theriol. 21 : 527 - 534.
- Goszczyński, J. 1986. Locomotor activity of terrestrial predators and its consequences. Acta Theriol. 31 (6) : 79 - 95.
- Grakov, N.N. 1964. Studying the sex and age structure of populations of the pine marten. N.V. Biol. Abstr. 45, No 54402.
- Gribova, Z.A. 1964. Food of the pine marten in the Vologda district. N.V. Biol. Abstr. 45, No 22262.
- Grue, H. & B. Jensen 1979. Review of the formation of incremental lines in tooth cementum of terrestrial mammals. Danish Rev. Game Biol. 11 (3) : 1 - 48.
- Habermehl, K.-H. 1985. Altersbestimmung bei Wild- und Pelztieren. Verlag P. Parey, 2 Auflage, Hamburg und Berlin. : 223 pp.
- Hainard, R. 1971. Mammifères sauvages d'Europe. Delachaux & Niestlé, Neuchâtel vol 1 : 320 pp.
- Harestad A.S. & F.L. Bunnell. 1979. Home range and body weight-a reevaluation. Ecology 60 (2) : 389 - 402.

- Harvey, M.J. & R.W. Barbour. 1965. Home range of Microtus ochrogaster as determined by a minimum area method. J. Mamm. 46 : 398 - 402.
- Hawley, V.D. & F.E. Newby. 1957. Marten home ranges and population fluctuations. J. Mamm. 38 : 174 - 184.
- Hayne, D.W. 1949. Calculation of size of home range. J. Mamm. 30 : 1 - 18.
- Hespenheide, H.A. 1975. Prey characteristics and predator niche width. pp: 158-180. In : Ecology and evolution of communities (M.L.Cody & J.M.Diamond, eds). Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass. : 545 pp.
- Herrmann M. 1986. Freilanduntersuchungen und Aufzuchtbeobachtungen Steinmardern (Martes foina) und Baumardern (Martes martes). Poster 10 Ethologentreffen Hamburg : 12 pp.
- Herrmann M. 1987. Zum Raum-Zeit-System von Steinmarderrüden (Martes foina, Erxleben 1777) in unterschiedlichen Lebensräumen des südöstlichen Saarlandes. Travail de diplôme non publié, Bielefeld Deutschland : 64 pp.
- Hill, M.O. 1973. Reciprocal averaging: an eigenvector method of ordination. J. Ecol. 61 : 237 - 249.
- Hoeher, S. 1973. Nids et oeufs des oiseaux d'Europe centrale et occidentale. Delachaux & Niestlé, Neuchâtel : 272 pp.
- Höglund, N.H. 1960. Studier över näringen vintertid hos marden (Martes m.martes Lin.) i Jämtlands län. Viltrevy 1 : 319 - 337.
- Hutterer, R. & A. Geraets. 1978. Über den Baumarder (Martes martes) Sardiniens. Z. Säugetierk. 43 (6) : 374 - 380.
- Iversen, J.A. 1972. Basal energy metabolism of mustelids. J. comp. Physiol. 81 : 341 - 344.
- Jennrich, R.I. & F.B. Turner. 1969. Measurement of non-circular home range. J. Theoret. Biol., 22 : 227 - 237.
- Jonckel, C.J. & R.P. Weckwerth. 1963. Sexual maturity and implantation of blastocysts in the wild pine marten. J. wildl. Manage. 27 (1) : 93 - 98.
- Jornod, G. 1985 à 1988. Observations météorologiques faites à l'Observatoire cantonal de Neuchâtel. Bull. Soc. neuchâtel. Sci. Nat., vol. 108 à 111.
- Kalpers, J. 1983. Contribution à l'étude éco-éthologique de la fouine (Martes foina). Stratégie d'utilisation du domaine vital et des ressources alimentaires. I Introduction générale et analyse du régime alimentaire. Cahiers d'Ethol. Appl. (3) 2 : 145 - 163.
- Kenward, R. 1987. Wildlife Radio Tagging: Equipment, Field Techniques and Data Analysis. Academic Press, London : 222 pp.
- King, C.M. 1975a. The home range of the weasels (Mustela nivalis) in an English woodland. J. Anim. Ecol. 44 : 639 - 668.

- King, C.M. 1975b. Biology of Mustelids, some soviet research: volume 1. British Lib. Lend. Div., Boston Spa. : 266 pp.
- King, C.M. 1980a. Population biology of the weasel (Mustela nivalis) on British game estates. Holarctic Ecol. 3 (3): 160 - 168.
- King, C.M. 1980b. Biology of Mustelids, some soviet research: volume 2. Sciences Information Division, Dpt. Scientific and Industrial Research, Wellington, New Zealand : 214pp.
- King, C.M. 1984. The origin and adaptative advantages of delayed implantation in Mustela erminea. Oikos 42 (1) : 126 - 128.
- König, R. & F. Müller. 1986. Morphometrische Untersuchungen am mitteleuropäischen Baumarder (Martes martes L.) und Steinmarder (Martes foina Erxl.) I. Jagd & Hege 4 : 31-33.
- Krott, P. 1973. Die fortpflanzung des Edelmartes (Martes martes) in freier Wildbahn. Zool. Jagdwiss. 19 : 113 - 117.
- Labrid, M. 1983. Utilisation de l'espace et du temps par la martre (Martes martes) et la fouine (Martes foina) en forêt de Chizé (deux-Sèvres), par la méthode de radio-tracking. Travail de diplôme non publié, Univ. de Paris XIII : 85 pp.
- Lampio, T. 1951. On the sex-ratio, sex differentiation and regional variation in the marten in Finland. Pap. Game Res. Helsinki 7 : 1 - 120.
- Lensink, C.J., R.O. Skoog & J.L. Buckley. 1955. Food habits of marten in interior Alaska and their significance. J. Wildl. Manage. 19 (3) : 364 - 368.
- Lockie, J.D. 1961. The food of the pine marten Martes martes in West Ross-Shire, Scotland. Proc. Zool. Soc. Lond. 136 : 187 - 195.
- Lockie, J.D. 1964. Distribution and fluctuations of the pine marten, Martes martes (L.), in Scotland. J. Anim. Ecol. 33 : 349 - 356.
- Lockie, J.D. 1966. Territory in small carnivores. Symp. Zool. Soc. Lond. 18 : 143 - 165.
- Macdonald, D.W., F.G. Ball & N.G. Hough. 1980. The evaluation of home range size and configuration using radio tracking data. In: A Handbook on Biotelemetry and Radio Tracking (C.J. Amlaner & D.W. Macdonald, eds). Pergamon Press, Oxford : 405 - 424.
- Mal'dzhyunaite, S.A. 1957. Age determination and age structure of pine martens in Lithuania. In : King, C.M. ed. 1975. Biology of mustelids : some soviet research, vol 1 : 132 - 144.
- Mal'dzhyunaite, S.A. 1959. Biology of marten in forest of Lithuania (en russe). Trud. Akad. Nauk. Lith. SSR Ser. B. 1 (17) : 189 - 201.

- Marchesi, P. 1983. Ecologie de Mustela erminea L. dans les Préalpes vaudoises. Travail de licence non publié. Univ. Neuchâtel : 90 pp.
- Marchesi, P. 1985. Ecologie de la Martre (Martes martes L.) en forêt montagnarde du Jura suisse : résultats préliminaires. Trans. Congr. Int. Union game Biol. 17 : 303 - 310.
- Marchesi, P. & C. Mermod. 1989. Régime alimentaire de la martre (Martes martes L.) dans le Jura suisse (Mammalia : Mustelidae). Rev. Suisse Zool. 96 (1) (sous presse)
- Marchesi, P., N. Lachat, R. Lienhard, P. Debiève & C. Mermod. 1989. Comparaison des régimes alimentaires de la fouine (Martes foina Erxl.) et de la martre (Martes martes L.) dans une région du Jura suisse. Rev. Suisse Zool. (sous presse)
- Mark, K., D.R. Aldred & T.E. Martin. 1980. Feces, bile acids and furbearers. Chapman J.A., Pursley D. (eds). Worldwide Furbearer Conf., vol.2 : 1143 - 1150.
- Merck, E. 1975. Réactifs Merck, révélateurs pour la chromatographie en couche mince et papier. E. Merck, Darmstadt, Deutschland.
- Mermod, C. & P. Marchesi. 1983. Etude d'une population de mustelidés dans les Alpes vaudoises (Suisse); comparaison avec une population du Jura. Actes VII Coll. Nat. Mammalogie, Grenoble : 143 - 153
- Mermod, C. & P. Marchesi. 1988. Les petits carnivores. Atlas Visuel, Payot, Lausanne : 64 pp.
- Mermod, C., S. Debrot, P. Marchesi, & J.-M. Weber. 1983. Le Putois (Mustela putorius L.) en Suisse romande. Rev. Suisse Zool. 90 (4) : 847 - 856.
- Mohr, C.O. 1947. Table of equivalent populations of North American small mammals. American Midland Naturalist. 37 : 223 - 249.
- Moors, P.J. 1980. Sexual dimorphism in the body size of mustelids (Carnivora): the role of food habits and breeding systems. Oikos 34 (2) : 147 - 158.
- Morozov, V.F. 1976. Osobennosti pitaniya lesnoj kunicy v razlicnyh oblastjah severo-zapada SSSR. Zool.Zurnal 55 : 1886 - 1892.
- Müller, H. 1970. Beitrage zur Biologie des Hermelins (Mustela erminea L.). Säugetierk. Mitt. 18 : 293 - 380.
- Nesvadbová, J. & J. Zejda. 1984. The pine marten (Martes martes) in Bohemia and Moravia. Folia Zoologica 33 (1) : 57 - 64.
- Nyholm, E. 1970. Näddän elintavoista, saalistuksesta ja ravinnosta. Suomen Riista 22 : 105 - 118.
- Pearson O.P. & R.K. Enders. 1944. Duration of pregnancy in certain mustelids. J. Exp. Zool. 95 : 21 - 25.
- Pelikan, J. & J. Vackar. 1978. Densities and fluctuations in number of red fox, badger and pine marten in the "Buccin" forest. Folia Zool. 27 (4) : 289 - 303.

- Pianka, E.R. 1975. Niche relations of desert lizards pp: 292-314. In: Ecology and Evolution of communities, (M.L.Cody & J.M.Diamond eds). Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass. : XII + 545 pp.
- Powell, R.A. 1979. Mustelid Spacing Patterns: Variations on a Theme by Mustela. Z. Tierpsychol. 50 : 153 - 165.
- Powell, R.A. & D. Leonard. 1983. Sexual dimorphism and energy expenditure for reproduction in female fisher Martes pennanti. Oikos 40 : 166 - 174.
- Pucek, Z. 1981. Keys to vertebrates of Poland Mammals. PWN Polish Sci. Publ., Warszawa : 367 pp.
- Pulliaainen, E. 1981a. Food and feeding habits of the pine marten in Finnish Forest Lapland in winter. Chapman J.A., Pursley D. (eds). Worldwide Furbearer Conf. Proc., vol. 1 : 580 - 598.
- Pulliaainen, E. 1981b. Winter habitat selection, home range, and movements of the pine marten (Martes martes) in a Finnish Lapland forest. Chapman J.A., Pursley D. (eds). Worldwide Furbearer Conf. Proc., vol 2 : 1068 - 1087.
- Pulliaainen, E. 1982. Scent-marking in the pine marten (Martes martes) in Finnish Forest Lapland in winter. Z. Säugetierkunde 47 (2) : 91 - 99.
- Pulliaainen, E. 1983. Näädän Talviekologiaa. Oulanka Reports 4 : 92 - 95.
- Pulliaainen, E. 1984. Use of the home range by pine martens (Martes martes L.). Acta Zool. Fenn. 171 : 271 - 274.
- Quick, H.F. 1956. Effects of exploitation on a marten population. J. Wildl. Manage. 20 (3) : 267 - 274.
- Rivera, J.G. & A.C. Rey. 1983. Structure d'une communauté de carnivores dans la cordillère Cantabrique occidentale. Rev. Ecol.(Terre Vie), vol 37 : 145 - 160.
- Rossolimo, O.L. & I.J. Pavlinov. 1974. Sexual dimorphism in the development, size, and proportions of the skull in the pine marten (Martes martes L.: Mammalia, Mustelidae). In : King, C.M. ed. 1980. Biology of mustelids : some soviet research, vol 2 : 180 - 191.
- Ryabov, L.S. 1962. The morphological development of Caucasien pine martens and stone martens in relation to age determination. In : King, C.M. ed. 1975. Biology of mustelids : some soviet research, Vol 1 : 145 - 157.
- Rzebik-Kowalska, B. 1972. Badania nad pokarmem ssaków drapieżnych w Polsce. Acta Zool. Cracoviensia, 17 : 415-506.
- Saint Girons, M.C. 1966. Le rythme circadien de l'activité chez les mammifères holarctiques. Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle. Série A, Zoologie. 15 (3) : 101-187.

- Samuel, M.D., D.J. Pierce & E.O. Garton. 1985. Identifying areas of concentrated use within the home range. *J. Anim. Ecol.* 54 : 711 - 719.
- Sandell, M. 1984. To have or not to have delayed implantation : the example of the weasel and stoat. *Oikos* 42 (1) : 123-126.
- Sandell, M. 1985. Ecology and behavior of the stoat Mustela erminea and a theory on delayed implantation. Dissertation, Univ. Lund, Sweden. pp. : 83 - 115.
- Schmidt, F. 1943. Naturgeschichte des Baum- und des Steinmarders. Monogr. Wildsäugetiere 10, Leipzig: 258 pp.
- Scholander, P.F., R. Hock, V. Walters & L. Irving. 1950. Adaptation to cold in arctic and tropical mammals and birds in relation to body temperature, insulation, and basal metabolic rate. *Biol. Bull.* 99 : 259 - 271.
- Siegel, S. 1956. Non parametric statistics for the behavioral sciences. Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo, Japan : 312 pp.
- Siniff, D.B. & J.R. Tester. 1965. Computer analysis of animal movement data obtained by telemetry. *Biosciences* 15 : 104 - 108.
- Skirnisson, K. 1986. Untersuchungen zum Raum-Zeit-System freilebender Steinmarder (Martes foina Erxleben 1777). *Beitr. Wildbiologie* 6, Hamburg : 200 pp.
- Smit, F.G.A.M. 1966. *Insecta helvetica*. I : Siphonaptera. Imprimerie de la Concorde, Lausanne. : 107 pp.
- Soutière, E.C. 1979. Effects of timber harvesting on marten in Maine. *J. Wildl. Manage.* 43 (4) : 850 - 860.
- Spencer, W.D. & W.J. Zielinski. 1983. Predatory behavior of pine martens Martes americana. *J. Mamm.* 64 (4) : 715 - 717.
- Spencer, W.D., R.H. Barrett & W.J. Zielinski 1983. Marten habitat preferences in the northern Sierra Nevada. *J. Wildl. Manage.* 47 (4) : 1181 - 1186.
- Spencer, W.D. & R.H. Barret. 1984. An evaluation of the harmonic mean measure for defining carnivore activity areas. *Acta Zool. Fen.* 171 : 225 - 259.
- Steventon, J.D. & J.T. Major. 1982. Marten use of habitat in a commercially clear-cut forest. *J. Wildl. Manage.* 46 : 175 - 182.
- Stickel, L.F. 1954. A comparison of certain methods of measuring ranges of small mammals. *J. Mamm.* 35 : 1 - 15.
- Stone, D. 1986. Moles. *Mammal Society Series*. England. (A. Nelson Ltd) : 20 pp.
- Strickland, M.A., C.W. Douglas, M.K. Brown & G.R. Parsons. 1982. Determining the age of fisher from cementum annuli of the teeth. *New York Fish and Game Journal* 29 (1) : 90 - 94.
- Svendsen, G.E. 1980. Identifying scats by recovery of bile acids. *J. Wildl. Manage.* 44 (1) : 290 - 293.
- Taylor M.E. & N. Abrey. 1982. Marten, Martes americana, movements and habitat use in Algonquin Provincial Park, Ontario. *Canadian Field-Nat.* 96 (4) : 439 - 447.

- Thompson, I.D. & P.W. Colgan. 1987. Numerical responses of martens to a food shortage in northcentral Ontario. *J. Wildl. Manage.* 51 (4) : 824 - 835.
- Twigg, G.I. 1978. Marking mammals by tissue removal. In: *Animal marking, recognition marking of animals in research* (B. Stonehouse, ed), pp. : 109-118. The Macmillan Press, London : 257 pp.
- Voigt, D.R. & R.R. Tinline. 1980. Strategies for analyzing radio tracking data. In: *A Handbook on Biotelemetry and Radio Tracking* (C.J. Amlaner & D.W. Macdonald, eds). Pergamon Press, Oxford : 387 - 404.
- Velander, K.A. 1983. Pine marten survey of Scotland, England and Wales 1980 - 1982. V.W.T., London. : 28 pp.
- Waechter, A. 1975. Ecologie de la fouine en Alsace. *Rev. Ecol. (Terre Vie)*, vol 29 (3) : 399 - 457.
- Waechter, A. 1982a. Les populations de Fouines et de Martres dans l'Alsace du Nord. Rapport D.P.N. (1): 68 pp.
- Waechter, A. 1982b. Etude de la dynamique des populations de Martres et de Fouines dans les Vosges du Nord. Rapport D.P.N. (2) : 48 pp.
- Weber, D. 1987. Zur Biologie des Iltisses (Mustela putorius L.) und den Ursachen seines Rückganges in der Schweiz. Thèse de doctorat Univ. Basel, Nat. Hist. Museum Basel: 194 pp.
- Weber, J.-M. 1986. Aspects quantitatifs du cycle de Skrybingylus nasicola (Leuckart, 1842) nématode parasite des sinus frontaux des mustélidés. Thèse de doctorat Univ. Neuchâtel. : 136 pp.
- Weckwerth, R.P. & V.D. Hawley. 1962. Marten food habits and population fluctuations in Montana. *J. Wildl. Manage.* 26 (1) : 55 - 74.
- Yazan, Yu.P. 1970. Relations between the marten (Martes martes), sable (Martes zibellina), and kidas (M.martes x M.zibellina) as predators, and the squirrel (Sciurus vulgaris) as a prey. In : King, C.M. ed. 1980. *Biology of mustelids : some soviet research*, vol 2 : 36 - 45.
- Yurgenson, P.B. 1939. [Types of habitat and the forest marten: a contribution to the ecology of the marten]. *Voprosy. Ekologii i Biotenologii* (Problems in Ecol. & Biocenol.), 4, 142. {Translation 84, Elton Library, Oxford.}
- Yurgenson, P.B. 1947. Sexual dimorphism in feeding as an ecological adaptation of a species. In : King, C.M. ed. 1975. *Biology of mustelids : some soviet research*, vol 1 : 79 - 83.
- Yurgenson, P.B. 1954. On the influence of marten (Martes martes L.) on the numbers of squirrels (Sciurus vulgaris L.) in the Northern Taiga. *Zool. Zhurn.* 33 (1) : 166 - 173.

- Zielinski, W.J., D. Spencer & R.H. Barrett 1983. Relationship between food habits and activity patterns of pine martens. *J. Mamm.* 64 (3) : 387 - 396.
- Zimmerli, J. 1982. Etude des parasites de la Fouine (Martes foina) dans le canton de Vaud durant la période 1980-1981. Thèse de doctorat non publiée. Univ. de Berne. : 101 pp.