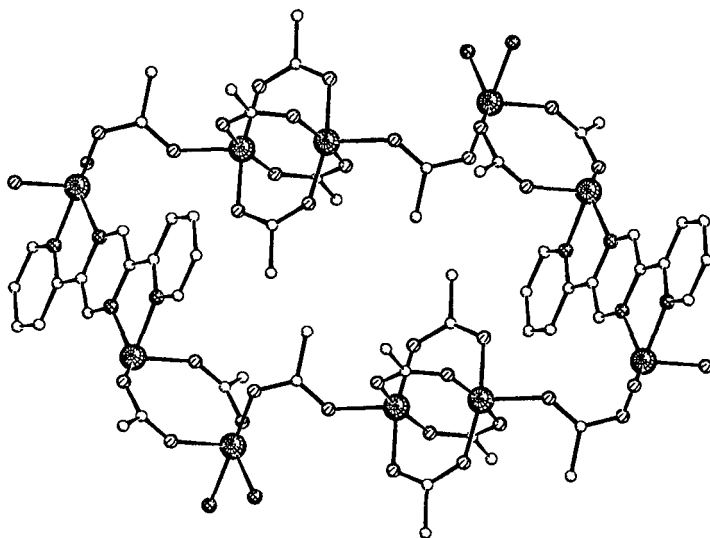


1264

DU MONOMERE AU POLYMERE

CHIMIE DE COORDINATION DE LA  
2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE

SYNTHESES, STRUCTURES ET PROPRIETES  
PHYSIQUES



Antonia Neels

Neuchâtel 1995

UNIVERSITE DE NEUCHATEL  
FACULTE DES SCIENCES

**DU MONOMERE AU POLYMERE**

**CHIMIE DE COORDINATION DE LA  
2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE**

**SYNTHESES, STRUCTURES ET PROPRIETES  
PHYSIQUES**

Thèse à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel pour  
l'obtention du grade de docteur ès sciences

présentée par

Antonia Neels

Chimiste diplômée de l'Université Humboldt de Berlin / Allemagne

1995

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Du monomère au polymère: Chimie de coordination de la  
2,5-bis-(2-pyridyl)pyrazine

de Mme Antonia Neels

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,  
Mme et MM. H. Stoeckli-Evans, K. Bernauer et J. Ribas  
(Barcelone)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 12 juillet 1995

Le doyen:



H.-H. Nägeli

*A mes parents*

Le présent travail a été effectué d'octobre 1991 à juin 1995 dans les laboratoires de Chimie Physique II de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans.

Je tiens en premier lieu à exprimer ma sincère gratitude à ma directrice de thèse, Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans, pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour sa gentillesse, sa constante disponibilité et son enthousiasme ainsi que pour les nombreux conseils et encouragements qu'elle m'a prodigués durant ce travail. Je la remercie de m'avoir initiée aux merveilles de la cristallographie.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Klaus Bernauer pour les conseils enrichissants, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner en tant que membre du jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Joan Ribas (Universitat de Barcelona, Espagne) pour la collaboration fructueuse à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens ensuite à remercier Messieurs les Professeurs Albert Escuer et Ramon Vicente (Universitat de Barcelona, Espagne) pour les mesures magnétiques et les discussions intéressantes.

Je remercie également Madame le Docteur Cécile Pasquier d'avoir effectué les recherches dans les Chemical Abstracts.

J'adresse ma reconnaissance aux laborantines Natacha Huguenin et Gaëlle Soguel qui ont contribué à ce travail durant leur apprentissage. En plus de leur disponibilité, elles ont su apporter la bonne humeur à la vie du laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à

- Monsieur le Docteur Gerd Rheinwald pour sa grande disponibilité et les discussions enrichissantes.
  
- Monsieur le Docteur Thierry Chuard pour ses nombreux conseils concernant la chimie des équilibres.
  
- Monsieur le Professeur Carl Wilhelm Schläpfer (Université de Fribourg) pour l'enregistrement et la discussion des spectres RPE.
  
- Monsieur Heinz Bursian pour la réalisation des spectres RMN.
  
- Mes collègues Madame le Docteur Marion Graf, Messieurs Maciej Posel et Yi Wang ainsi que Mesdames les Docteurs Ruth Warmuth, Annette Meister, Monsieur le Docteur Götz Meister, Monsieur Hermann-Josef Hilgers et Mademoiselle Susanne Haak pour leur collaboration et pour l'enrichissement humain qu'ils ont apporté durant les quelques années que nous avons passé ensemble.

Un grand merci à tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à ce travail.

Finalement je remercie Monsieur le Professeur Fritz Stoeckli et l'Etat de Neuchâtel de m'avoir confié un post d'assistant, ainsi que le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique qui a soutenu ce projet.

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	1
1. COMPLEXES POLYNUCLEAIRES CONNUS DE LA PYRAZINE ET DE SES DERIVES	2
1.1. Polymères de coordination unidimensionnels	3
1.2. Polymères de coordination bidimensionnels	9
1.3. Polymères de coordination tridimensionnels	11
1.4. Propriétés physiques particulières	12
1.4.1. Propriétés magnétiques	12
1.4.2. Propriétés électriques	13
<b>PARTIE GENERALE</b>	14
1. COMPLEXES POLYNUCLEAIRES	14
1.1. Ligands potentiels pour la formation des polymères de coordination	14
1.1.1. Pyrazine et ses dérivés	14
1.1.2. Choix du ligand	15
1.2. Formation des polymères de coordination	16
2. LE LIGAND 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE	18
2.1. Synthèse	18
2.2. Caractérisation	19
2.3. Comparaison des structures (1) - (5)	28
3. COMPLEXES AVEC LA 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE	29
3.1. Complexes de manganèse(II)	29
3.1.1. Complexe mononucléaire de manganèse (II)	30
3.1.2. Complexes binucléaires de manganèse (II)	33
3.1.3. Comparaison des complexes de manganèse (II)	41

3.2.	Complexe de fer (II)	43
3.3.	Complexes de cuivre (II)	46
3.3.1.	Complexes mononucléaires de cuivre (II)	47
3.3.2.	Complexes binucléaires de cuivre (II)	53
3.3.3.	Polymères de coordination 1D	60
3.3.4.	Polymères de coordination 2D	70
3.3.5.	Comparaison des complexes de cuivre (II)	80
3.4.	Complexe de palladium (II)	84
3.5.	Complexes de zinc (II)	90
3.6.	Complexe de cadmium (II)	95
4.	LE LIGAND 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE-N-OXYDE	98
4.1.	Synthèse	98
4.2.	Caractérisation	99
5.	COMPLEXES AVEC LE 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE-N-OXYDE	105
<b><i>DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION</i></b>		<b>107</b>
1.	DISCUSSION	107
1.1.	Les ligands bppz et bppzNO	107
1.2.	Complexes avec bppz	108
1.3.	Propriétés physiques	112
1.4.	Complexes avec bppzNO	112
2.	CONCLUSION	113

<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	115
1. GENERALITES	115
2. MESURES PHYSIQUES	115
2.1. Diffraction des rayons X	115
2.2. Magnétisme	115
2.3. Spectroscopie infrarouge	116
2.4. Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C	116
2.5. Spectroscopie RPE	116
2.6. Spectroscopie UV - VIS	116
2.7. Analyses élémentaires	116
3. SYNTHESSES DU LIGAND BPPZ ET DE COMPLEXES CONTENANT LE LIGAND BPPZ OU SA FORME PROTONEE	117
2.5-bis(2-pyridyl)pyrazine (bppz) (1)	117
[H <sub>2</sub> bppz]Cl <sub>2</sub> (2)	119
[H <sub>2</sub> bppz](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3)	120
{[LaCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][H <sub>2</sub> bppz]}Cl <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O (4)	120
[CdCl <sub>4</sub> ][H <sub>2</sub> bppz] (5)	121
3.1 Complexes de Mn(II)	121
[MnCl <sub>3</sub> (Hbppz)(H <sub>2</sub> O)] (6)	121
[Mn <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bppz)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (7)	122
[Mn <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (bppz)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (8)	122
[Mn <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> (bppz) <sub>3</sub> ](H <sub>2</sub> O) (9)	123
3.2. Complexe de Fe(II)	123
[Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (bppz)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (10)	123

3.3.	Complexes de Cu(II)	124
	[Cu(acac)Cl(bppz)](CHCl <sub>3</sub> ) (11)	124
	[Cu(SCN) <sub>2</sub> (bppz)(dmsol)] (12)	124
	[Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> (bppz)(dmsol) <sub>2</sub> ] (13)	125
	Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bppz)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (14)	125
	[Cu <sub>2</sub> (bppz)(dmf) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (15)	126
	[[Cu <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> )(OAc) <sub>2</sub> (bppz)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (16)	126
	[[Cu <sub>2</sub> (OBz) <sub>3</sub> (bppz)](ClO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (17)	126
	[[Cu <sub>2</sub> (OBz) <sub>1.5</sub> (OH)(bppz)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (18)	127
	[Cu <sub>4</sub> (OAc) <sub>8</sub> (bppz)] <sub>n</sub> (19)	127
3.4.	Complexe de Pd(II)	128
	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (bppz)] (20)	128
3.5.	Complexes de Zn(II)	128
	[ZnCl <sub>2</sub> (bppz)(dmf)] (21)	128
	[Zn <sub>3</sub> (OAc) <sub>6</sub> (bppz) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) (22)	129
3.6.	Complexe de Cd(II)	130
	[[Cd(OAc) <sub>2</sub> (bppz)](H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sub>n</sub> (23)	130
4.	SYNTHESES DU LIGAND BPPZNO ET DE COMPLEXES CONTENANT LE LIGAND BPPZNO OU SA FORME PROTONNEE	131
		131
	2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine-N-oxide (bppzNO) (24)	132
	[H <sub>2</sub> bppzNO](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (25)	132
	[Cu <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][bppzNO] (26)	132
	[[CuCl <sub>2</sub> (bppzNO)](H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> ] <sub>n</sub> (27)	133
	[[CoCl <sub>2</sub> (bppzNO)](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (28)	133

## ABREVIATIONS

A	anion
L	ligand organique
M	ion métallique de transition
X	halogénures (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> )
acac	acétylacétonate
bppz	2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine
bppzNO	2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine-N-oxyde
1D	unidimensionnel
2D	bidimensionnel
dmf	diméthylformamide
dmp	diméthylpyrazine
dmsO	diméthylsulfoxyde
mp	méthylpyrazine
OAc	acétate
OBz	benzoate
pyz	pyrazine
py	pyridine
THF	tétrahydrofuranne
tmp	tétraméthylpyrazine
IR	infrarouge
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
UV	ultraviolet
T	température
$\tau$	index du degré de trigonalité des métaux pentacoordinés
$\lambda$	longueur d'onde
$\delta$	déplacement chimique
$\epsilon$	coefficient d'extinction molaire
$\chi$	susceptibilité magnétique

## *INTRODUCTION*

La chimie des polymères de coordination, comprise comme polymérisation de complexes de coordination, présente aujourd'hui un domaine important dans la recherche et le développement de nouveaux matériaux. Les propriétés macroscopiques comme le magnétisme, la conductivité ou les propriétés optiques non-linéaires sont responsables d'une large application de ces polymères de coordination dans de nombreux domaines de la technologie [1]. Les structures chimiques et électroniques des substances - les propriétés microscopiques - sont la base de la compréhension des ces propriétés physiques fascinantes.

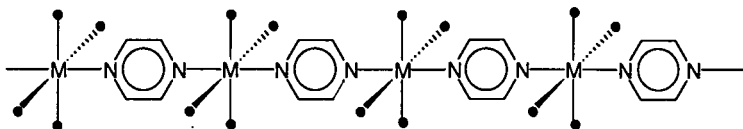
Une grande activité est dirigée vers les systèmes contenant des ligands ponts entre les centres métalliques ainsi que vers les composés comportant des interactions métal-métal. Ces polymères de coordination sont des substances dont les unités sont disposées en ensembles unidimensionnels, bidimensionnels ou tridimensionnels. Elles sont caractérisées par une forte anisotropie de leurs propriétés physiques.

Ce travail est orienté vers l'investigation systématique de la chimie de coordination d'un centre métallique par des ligands ponts, le but étant la formation de polymères infinis. Des complexes mononucléaires et oligonucléaires sont également étudiés. Les oligomères et leurs propriétés physiques sont souvent fondamentaux pour comprendre le comportement de polymères infinis.

## 1. COMPLEXES POLYNUCLEAIRES CONNUS DE LA PYRAZINE ET DE SES DERIVES

La pyrazine (1,4-diazine) et les pyrazines substituées sont connues depuis longtemps pour leur capacité à former des ponts linéaires entre des centres métalliques, elles fonctionnent comme ligands bidentés. En conséquence un grand nombre de complexes oligomères [2-6] et polymères, principalement avec des métaux de transition, a été synthétisé et caractérisé.

Les polymères de coordination présentent une structure où alternent des ions métalliques et des ligands. La Fig. 1 montre un exemple d'un arrangement linéaire, c'est-à-dire la formation d'un polymère unidimensionnel.



**Fig. 1.** Structure schématique d'un polymère de coordination linéaire qui contient la pyrazine comme ligand bis-monodenté (● sites de coordination libres du métal).

Les sites de coordination du métal peuvent être complétés avec des anions ou avec des molécules neutres. Les anions ont la possibilité de fonctionner comme :

1. ligand monodenté
2. ligand bidenté chélatant
3. ligand pont

Dans le dernier cas il se forme des polymères bidimensionnels ou tridimensionnels. Ces anions qui contiennent un ou plusieurs atomes coordonnateurs sont également capables de remplacer la pyrazine dans les polymères unidimensionnels en formant des chaînes alternées. Un exemple est donné en Fig. 2.

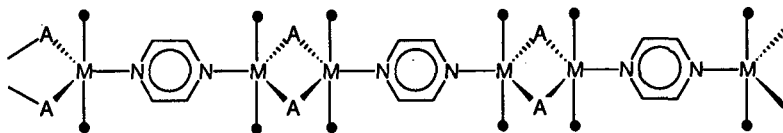


Fig. 2. Structure schématique d'une chaîne alternée.

Un certain nombre de dérivés de pyrazine a été synthétisé par la substitution des protons du cycle de pyrazine. Les ligands bis-bidentés et bis-tridentés sont d'un intérêt particulier (Fig. 3).

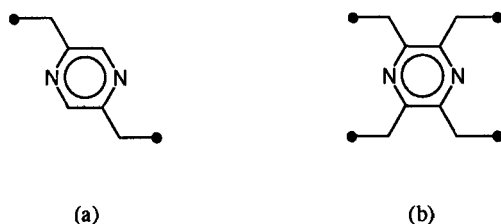


Fig. 3. Structures schématiques d'un ligand bis-bidenté (a) et bis-tridenté (b) (• N, O).

Une formation des structures linéaires peut surtout être forcée par des ligands bis-tridentés dont les atomes coordonnateurs ont une grande probabilité de se trouver dans le même plan. Ces composés sont caractérisés par une anisotropie marquée qui devrait influencer leurs propriétés magnétiques, électriques ou optiques.

### 1.1. Polymères de coordination unidimensionnels

En 1962 Nyholm et ses collaborateurs ont déjà utilisé la pyrazine ainsi que des dérivés méthylés de la pyrazine comme ligands pour former une série de complexes intéressants [7-9]. En dépendance du rapport métal / ligand deux groupes de polymères de

coordination,  $[M(X)_2L]_n$  et  $[M(X)_2L_2]_n$  ( $M = Ni, Co$ ;  $X = Cl, Br, J$ ;  $L = pyz, mp, dmp, tmp$ ), ont été obtenus. La sphère de coordination du métal a été déterminée par des méthodes spectroscopiques ainsi que par magnétisme.

Le complexe  $[NiBr_2(dmp)]_n$  (Fig. 4) a été caractérisé comme substance diamagnétique et son spectre infrarouge a indiqué une coordination des deux atomes d'azote du cycle de pyrazine. Une coordination plane carrée du nickel a été proposée. La structure déterminée par Ayres et al. en 1964 [10] confirme cette hypothèse.

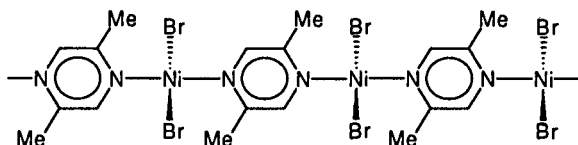


Fig. 4. Structure idéalisée de  $[NiBr_2(dmp)]_n$ .

Ce complexe présente un arrangement linéaire de nickel ponté par la 2,5-bisméthylpyrazine. Le groupe  $NiBr_2$  se trouve perpendiculaire au plan du système de pyrazine.

Le nitrate de cuivre, dont la structure moléculaire a été déterminée par Santoro et al. en 1969 [11], forme aussi un complexe avec un rapport  $Cu(NO_3)_2$  : pyrazine = 1 : 1. Le plan qui contient l'atome de cuivre et les groupes nitrates est perpendiculaire à l'axe de la chaîne. Le cuivre présente une coordination octaédrique déformée constituée de deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène qui se trouvent dans les positions équatoriales (Cu-N 1.98 Å, Cu-O 2.01 Å) et de deux atomes d'oxygène qui occupent les positions axiales (Cu-O 2.49 Å).

Quelques années plus tard Hatfield et ses collaborateurs ont effectué des mesures de susceptibilité magnétique de plusieurs complexes du type  $[Cu(NO_3)_2(L)_2]$  ( $L = pyrazine, méthylpyrazine, diméthylpyrazine, chloropyrazine$ ) [12].

Le composé  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pyz})]_n$  montre des propriétés antiferromagnétiques. Le modèle de Heisenberg a été appliqué pour des chaînes comportant des couplages antiferromagnétiques. Un mécanisme  $\pi$  est proposé pour l'interaction de spin. L'échange se produit par le recouvrement des orbitales  $\pi_s$  et  $\pi_a^*$  de la pyrazine avec la combinaison symétrique et antisymétrique des orbitales du cuivre ( $d_s = (1/\sqrt{2})(d^1_{x^2-y^2} + d^2_{x^2-y^2})$ ,  $d_a = (1/\sqrt{2})(d^1_{x^2-y^2} - d^2_{x^2-y^2})$ ). Les orbitales moléculaires liantes pour le système Cu-pyz-Cu sont représentées en Fig. 5 ((a) :  $\phi_s = (1/\sqrt{2})(d_s + \pi_s)$ , (b) :  $\phi_a = (1/\sqrt{2})(d_s + \pi_a)$ ). Les orbitales antiliantes ( $\phi_s^*$  et  $\phi_a^*$ ) peuvent être visualisées par l'inversion des signes des orbitales du cuivre en relation avec les orbitales  $\pi$  du carbone. Le schéma MO du fragment Cu-pyz-Cu est également illustré.

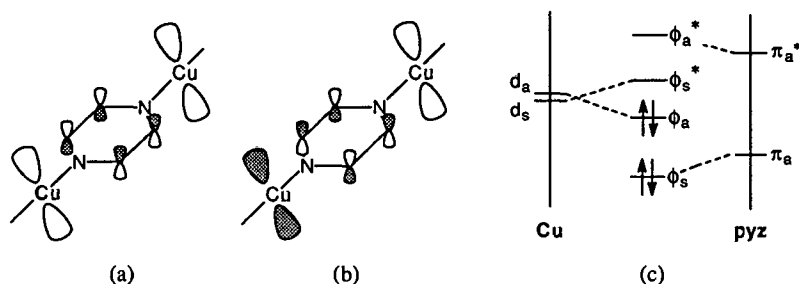


Fig. 5. Orbitales moléculaires liantes du système Cu-pyz-Cu (a, b) et schéma MO du fragment Cu-pyz-Cu (c).

La ressemblance des valeurs  $g$  ( $2.13 \leq g \leq 2.15$ ), déterminées par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), ainsi que des énergies de transition d-d (17.8 - 18.3 kK) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pyz})]_n$  et des complexes contenant les pyrazines substituées suppose qu'il s'agit de structures isostructurales. Les mesures de la susceptibilité magnétique indiquent une interaction antiferromagnétique pour tous les complexes étudiés ( $-8.0 \leq J \leq -2.8 \text{ cm}^{-1}$ ).

La réaction de l'acétate de cuivre avec la pyrazine donne un produit de composition  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{pyz})]$  [13]. La détermination de la structure par diffraction des rayons X montre un autre type de polymère unidimensionnel [14]. Le complexe est constitué de chaînes ligand-alternées. Les centres métalliques ne sont pas seulement pontés par la pyrazine mais également par l'acétate dans sa configuration cis-cis (Fig. 6).

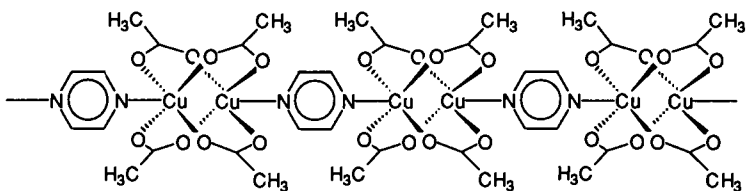


Fig. 6. Structure schématique de  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{pyz})]_n$ .

Les mesures magnétiques indiquent une forte interaction antiferromagnétique entre les atomes de cuivre pontés par les quatre groupes acétates ( $J \approx -300 \text{ cm}^{-1}$ ).

D'autres polymères unidimensionnels de Cu(II) contenant la pyrazine ou des pyrazines substituées comme ligand bidenté ont été étudiés, et ceci surtout pour leur comportement magnétique [15].

Strähle et al. ont porté leur intérêt sur les propriétés électriques des polymères unidimensionnels [16-18]. La conductivité électrique résulte du système  $\pi$  étendu au travers de la chaîne polymère. Les composés de cobalt(II) ne montrent pas de conductivité parce que la coordination du métal dans la chaîne unidimensionnelle est très faible ( $\text{Co-N} = 2.24 \text{ \AA}$ ). Par contre les complexes de fer montrent une conductivité électrique d'environ  $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Une conductivité plus élevée ( $2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) est observée pour  $[\text{FeL}(\text{pyz})]_n$  ( $\text{L} = \text{phthalocyanate}$ ), lequel a été synthétisé par Hanack et al. [19].

Des complexes de Cu(I) ont été synthétisés et caractérisés par Thompson et ses collaborateurs [20-22] et par Kitagawa et ses collaborateurs [23]. Dans ces composés l'atome de cuivre se trouve dans un environnement tétraédrique déformé.

Une substitution des hydrogènes du cycle de pyrazine par des groupes qui portent également des atomes coordonneurs rend possible la formation de ligands bis-bidentés ou bis-tridentés. A partir de ces ligands, qui forcent un arrangement linéaire, quelques complexes comprenant des métaux de transition ont été étudiés. Un intérêt particulier est porté principalement sur des complexes paramagnétiques comme celui du Cu(II). O'Connor et ses collaborateurs ont cristallisé un complexe de cuivre formé avec l'acide pyrazine 2,3-dicarboxylique (Fig. 7)[24].

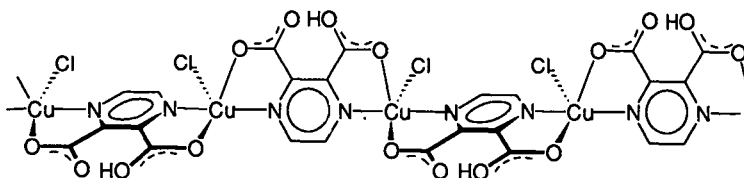
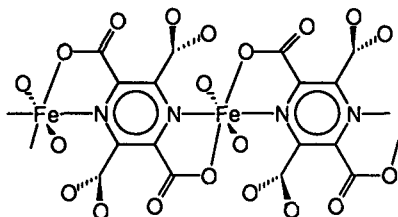


Fig. 7. Structure idéalisée de  $[\text{Cu}(\text{Cl})\text{L}]_n$  (L = acide pyrazine dicarboxylique).

La susceptibilité magnétique mesurée sur un échantillon polycristallin indique une interaction ferromagnétique à basse température. Pour la première fois un couplage ferromagnétique de deux centres paramagnétiques via le système de pyrazine a été observé. Ce comportement est expliqué par l'orientation des orbitales magnétiques provoquée par l'angle de  $91^\circ$  entre deux ligands voisins.

D'autres complexes polymères du type  $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})]_n$  (M = Co, Zn; L = acide pyrazine dicarboxylique) sont connus [25]. La structure du complexe de Co(II) montre un arrangement parallèle des systèmes de pyrazine.

Marioni et al. ont synthétisé un complexe high-spin de fer(II) avec l'acide pyrazine tétracarboxylique ( $H_4pztc$ ) [26]. Le  $H_4pztc$  agit comme ligand bis-bidenté entre les cations, deux substituants  $COOH$  ne coordonnant pas. Deux molécules de  $H_2O$  complètent la coordination octaédrique du fer.



**Fig. 8.** Structure idéalisée de  $[Fe(H_2O)(H_2pztc)]_n$ .

Les mesures magnétiques effectuées dans l'intervalle de température de 1.3 à 310 K n'indiquent aucune interaction des ions de fer. Ce résultat est expliqué par la planarité des ligands ponts (Fig. 8) qui empêche aux électrons non couplés (à l'exception de deux) de participer à l'échange.

La réaction de  $CuCl_2$  avec l'acide pyrazine tétracarboxylique dans différentes solutions tampon ( $CH_3CO_2X / CH_3CO_2H$ ,  $X = K^+, Rb^+, Cs^+$ ;  $(CH_3CO_2)_2Mg/CH_3CO_2H$ ) donne une série de complexes polymères avec des structures intéressantes [27].

La première structure d'un polymère de coordination contenant un ligand bis-bidenté neutre a été publiée en 1993 par Morgan et al. [28]. L'atome de cuivre se trouve dans un environnement octaédrique déformé et forme avec le ligand 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine une chaîne en zigzag.

Pour compléter la présentation des polymères unidimensionnels de la pyrazine et les dérivés de pyrazine il est indispensable d'ajouter qu'il existe des complexes de Ru(II), de Ru(III) et des composés à valence mixte Ru(II)/Ru(III). Ceux-ci sont étudiés pour leur comportement électrique [29,30] et magnétique [31].

## 1.2. Polymères de coordination bidimensionnels

La formation de polymères bidimensionnels est possible par liaison des chaînes entre elles à partir des centres métalliques. En tenant compte des façons différentes de ponter ces arrangements linéaires  $[-M-L-]_n$  une classification en deux groupes paraît évidente :

- chaînes liées par la pyrazine ou par des pyrazines méthylées
- chaînes liées par des anions

Ces différents types de polymères sont obtenus par la réaction du métal avec un ou deux équivalents du ligand organique en présence de l'anion.

Les complexes de composition  $[MX_2(py)_2]_n$  sont surtout étudiés pour leur comportement magnétique. Pour une interprétation de ces propriétés macroscopiques il est indispensable de connaître leur structure exacte. Beaucoup de composés synthétisés dans les années 70 ont été obtenus sous forme de poudres insolubles [8-10]. De ce fait, les conclusions structurales ont résulté de l'exploitation de valeurs spectroscopiques. Plus tard une corrélation magnéto-structurale a été possible par la détermination précise de la structure par diffraction des rayons X sur des monocristaux.

Les structures, qui sont en général semblables pour ces complexes, comprennent des couches parallèles dont les métaux, liés par les groupes pyrazines bis-monodentés, forment un arrangement carré infini (Fig. 9).

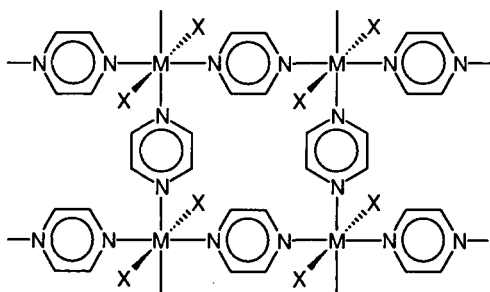


Fig. 9.

Structure idéalisée des complexes  $[MX_2L_2]_n$ .

Le métal ( $M = \text{Cu(II)}$  [31-35],  $\text{Fe(II)}$  [36,37],  $\text{Co(II)}$  [38]) est fixé dans un environnement octaédrique dans lequel quatre positions sont occupées par l'azote du système de pyrazine et deux par l'anion simplement coordonné ( $X = \text{ClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , halogènes, pseudohalogènes).

Tous ces complexes sont antiferromagnétiques. Le degré de l'interaction dépend fortement du recouvrement des orbitales magnétiques  $d_{x^2-y^2}$  du métal et des orbitales  $\pi$  de la pyrazine. Plus l'angle entre le système de pyrazine et le plan  $xy$  est grand plus le recouvrement des orbitales correspondantes est important.

Les polymères bidimensionnels du deuxième type  $[\text{MX}_2(\text{pyz})]_n$  ( $M = \text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ;  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) se forment rapidement en ajoutant le ligand dans une solution aqueuse ou alcoolique du sel du métal [8-10]. Pour ces composés il a été proposé, par l'analyse des poudres, une structure polymère dans laquelle les métaux ne sont pas seulement pontés par la pyrazine mais aussi par les halogènes.

20 ans plus tard Fetzer et al. ont réussi à obtenir des monocristaux de  $[\text{CuCl}_2(\text{pyz})]_n$  et  $[\text{CuBr}_2(\text{pyz})]_n$  [39] par une nouvelle méthode de cristallisation - la cristallisation dans un gel contenant du tétraméthoxysilane.

L'analyse des structures par rayons X a montré que les chaînes homogènes  $[-M-\text{pyz}-]_n$  sont pontées par les halogènes, formant ainsi un polymère bidimensionnel (Fig.10).

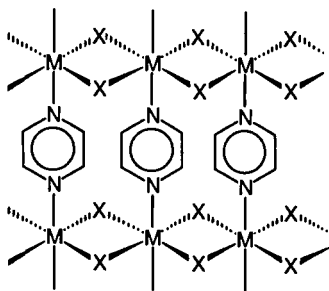


Fig. 10. Structure idéalisée des complexes  $[\text{MX}_2\text{L}]_n$ .

### 1.3. Polymères de coordination tridimensionnels

Un seul polymère de coordination tridimensionnel contenant la pyrazine comme unité liante a été publié [40]. L'arrangement linéaire  $[-Cd-pyz-]_n$  est ponté par les groupes cyanures à partir des atomes de cadmium pour former une structure polymère tridimensionnelle (Fig. 11).

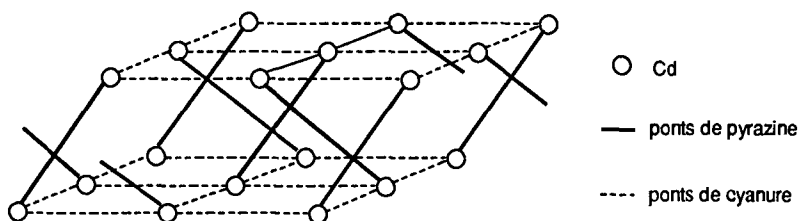


Fig. 11. Structure schématique de  $[Cd(CN)_2(pyz)]_n$ .

La structure de  $[Cd(CN)_2(pyz)]_n$  consiste en des couches parallèles de  $Cd(CN)_2$  liées entre elles par les groupes pyrazines. Chaque couche apparaît comme une grille contenant les cations, chacun de ceux-ci étant liés à quatre autres cations, pontés par les anions. L'atome de cadmium a une coordination octaédrique composée de deux N (2.41 Å) et de deux C (2.29 Å) de cis-cyanure dans les couches ainsi que de deux N de pyrazine localisés dans les positions axiales (2.45 Å).

## 1.4. Propriétés physiques particulières

### 1.4.1. Propriétés magnétiques

Des aimants classiques sont utilisés dans tous les domaines de la science et de la technique [41]. Ils sont constitués de centres métalliques présentant des orbitales d ou f et ils ont des structures étendues bi- ou tridimensionnelles. Ces aimants métalliques sont fabriqués par des processus métallurgiques à haute température.

La transformation des matériaux inorganiques en systèmes organométalliques polymères rend possible un changement des propriétés magnétiques dans le sens désiré. Une application large est imaginable en combinant celles-ci avec des propriétés mécaniques, électriques et optiques. Les températures peu élevées auxquelles s'effectue la synthèse de ces composés est un grand avantage.

Les interactions magnétiques observées dans les complexes de coordination contenant des métaux de transition ( $S = n + 0.5$ ,  $n = 1,2$ ) pontés par des ligands hétérocycliques sont étudiées depuis longtemps [42]. Ces composés montrent en général un couplage spin-spin à basse température. Nous distinguons deux cas principaux :

- a) le ferromagnétisme (Fig. 12a)
- b) l'antiferromagnétisme (Fig. 12b)

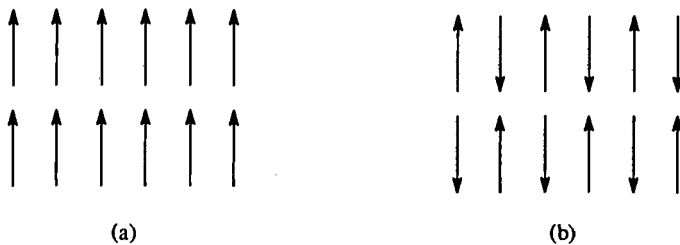


Fig. 12. Représentation schématique d'un arrangement bidimensionnel de spins :  
a) spins alignés, b) spins opposés.

Des propriétés ferromagnétiques sont observées si les spins couplants sont alignés dans la même direction. Des spins opposés provoquent l'antiferromagnétisme d'une substance.

#### 1.4.2. Propriétés électriques

Les conducteurs électriques sont classés en composés organiques purs, en complexes organométalliques et en conducteurs inorganiques.

Le polyacétylène, faisant partie du premier groupe, est un très faible conducteur. Par dotation de  $\text{ClO}_4^-$  une conductivité plus élevée de  $500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  est atteinte [43].

Le composé  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est un conducteur inorganique avec des interactions métal-métal [44].

Des systèmes organométalliques du type  $[\text{ML}^1\text{L}^2]_n$  ( $M = \text{Fe}$ ;  $\text{L}^1 =$  bisdiméthylglyoximate, bisdiphénylglyoximate, 1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolate;  $\text{L}^2 =$  pyz) ont été étudiés par Strähle et ses collaborateurs [45]. Les conductivités électriques de ces polymères unidimensionnels se trouvent dans le domaine de celles des semi-conducteurs.

Thomas et Underhill [46] ont montré que la conductivité parallèle à l'axe des polymères  $\sigma_{\parallel}$  est supérieure à la conductivité perpendiculaire  $\sigma_{\perp}$ . Par exemple, pour les complexes de Pt(II) et de Pd(II) la conductivité électrique  $\sigma_{\parallel} \approx 300 \sigma_{\perp}$ . Lorsqu'on augmente la pression sur les échantillons cette anisotropie est encore plus remarquable et peut atteindre  $\sigma_{\parallel} \approx 10^9 \sigma_{\perp}$ .

## ***PARTIE GENERALE***

### **1. COMPLEXES POLYNUCLEAIRES**

#### **1.1. Ligands potentiels pour la formation des polymères de coordination**

##### **1.1.1. Pyrazine et ses dérivés**

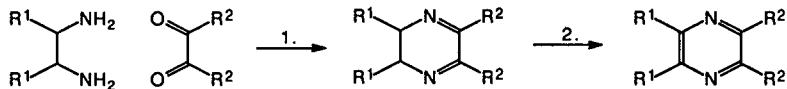
Une grande activité de recherche est orientée vers les polymères de coordination, leurs structures fascinantes et leurs propriétés exceptionnelles. L'idée de lier des centres métalliques avec des ligands ponts dans une, deux ou trois dimensions ouvre un grand nombre de possibilités de synthèse.

La pyrazine et ses dérivés sont capables, par leurs atomes donneurs, de ponter deux métaux de façon linéaire. Le cycle de pyrazine présente un système aromatique, donc une délocalisation électronique en vue d'une conductivité électrique est possible.

Des structures intéressantes contenant des ligands bis-monodentés ont été déterminées. Non seulement la formation de polymères unidimensionnels a été observée mais aussi celle de composés bidimensionnels et tridimensionnels.

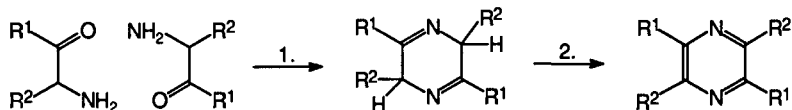
La possibilité de former des arrangements bi- ou tridimensionnels est fortement limitée si les hydrogènes du cycle de pyrazine sont substitués par d'autres groupes donneurs. Ces ligands bis-bidentés et bis-tridentés (dans le cas d'une substitution symétrique) forcent une disposition des molécules en chaînes.

La méthode de synthèse des pyrazines substituées la plus ancienne et la plus générale consiste à condenser des  $\alpha,\beta$ -dicétones avec les  $\alpha,\beta$ -diamines (Fig. 13)[47].



**Fig. 13.** Schéma de synthèse des pyrazines substituées : 1. condensation, 2. oxydation.

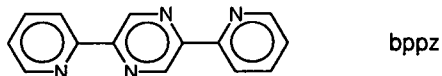
Une autre méthode classique est l'autocondensation des composés  $\alpha$ -aminocarbonylés (Fig. 14).



**Fig. 14.** Schéma de synthèse des pyrazines substituées : 1. autocondensation, 2. oxydation.

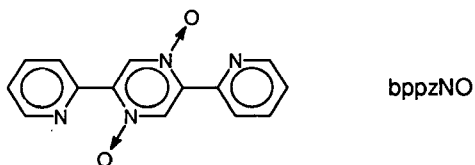
### 1.1.2. Choix du ligand

La 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine (abrégée bppz) est le ligand que nous avons choisi pour notre travail. Il est synthétisé en quatre étapes [48-50].



Il peut agir comme ligand mono-bidenté ou bis-bidenté. Dans cette molécule organique une grande délocalisation électronique est possible. Le cycle aromatique pyrazine permet de relier des centres métalliques le long d'un axe. Il reste des positions de coordination libres pour effectuer un arrangement bidimensionnel des molécules.

La 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine a été utilisée comme produit de départ dans la synthèse de 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine-N-oxyde (bppzNO). Ce nouveau ligand peut aussi fonctionner soit comme ligand mono-bidenté soit comme ligand bis-bidenté.



## 1.2. Formation des polymères de coordination

Les complexes de coordination avec la 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine étaient inconnus jusqu'en 1986, quand Kaim et al. ont publié des complexes tétracarbonyles de molybdène, de chrome et de tungstène [51,52]. Plus tard, Balzani et ses collaborateurs [53-57] ainsi que d'autres [58-60] ont étudié le comportement photochimique de complexes de ruthénium. Quelques complexes de rhénium et d'osmium ont aussi été publiés [61-63]. La 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine a également été utilisée comme ligand pont dans la formation des supramolécules [64,65]. En 1993 Ribas et ses collaborateurs ont synthétisé des complexes binucléaires de cuivre, de nickel et de cobalt [66].

Nous nous sommes intéressés à l'étude de composés contenant des métaux de transition 3d : le manganèse(II), le fer(II) et le cuivre(II). Des complexes de zinc(II), de palladium(II) et de cadmium(II) ont également été au centre de notre recherche.

A l'état d'oxydation +2, les métaux utilisés sont labiles. De ce fait, en solution, ils permettent un réarrangement rapide des structures. Dans les conditions choisies une cristallisation des espèces polymères thermodynamiquement les plus stables est attendue.

La formation de polymères de longueur infinie est favorisée par :

- l'arrangement des atomes coordinateurs du ligand bis-bidenté
- la disponibilité des sites de coordination des centres métalliques solvatés.

L'alternance des ligands ponts et des centres métalliques montre que des quantités équivalentes de métal doivent être engagées dans les synthèses. Il existe un grand nombre de possibilités dans la formation de complexes si on postule une coordination bidentée du ligand :

a) Lorsque le rapport métal/ligand est égal à 1, la formation de complexes monomères (Fig. 15, réaction 1) et de polymères comprenant des chaînes homogènes (Fig. 15, réaction 2) est favorisée. Les chaînes homogènes peuvent être liées entre elles en formant un arrangement bidimensionnel des molécules.

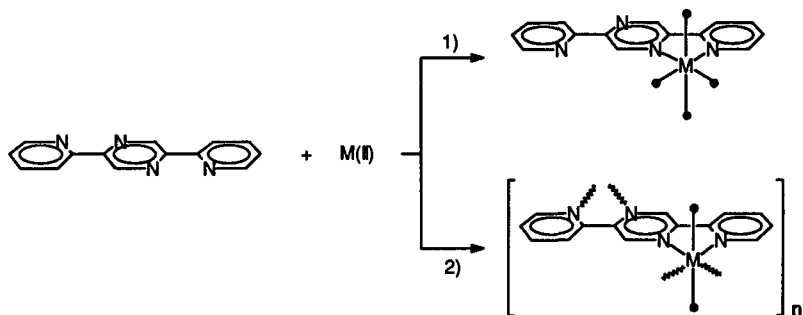


Fig. 15. Formation du complexe à partir d'un rapport métal/ligand = 1/1 (• sites de coordination libres).

b) Par l'augmentation du rapport métal/ligand à 2 la réaction conduit à la formation de complexes binucléaires (Fig. 16, réaction 1), ainsi que polynucléaires (Fig. 16, réaction 2) lorsque les anions fonctionnent également comme ponts entre les métaux. Dans ce cas on obtient un arrangement linéaire ligand-alterné. Une polymérisation dans deux dimensions est possible par la liaison des chaînes entre elles, soit par un anion soit par une molécule neutre.

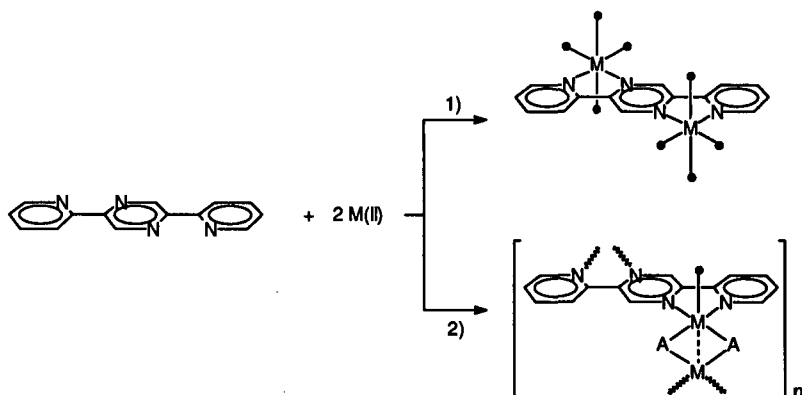


Fig. 16. Formation du complexe à partir d'un rapport métal/ligand = 2/1 (• sites de coordination libres).

## 2. LE LIGAND 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE (1)

### 2.1. Synthèse

La synthèse de bppz est décrite dans la littérature [66]. Le rendement total de 10 % après quatre étapes a été augmenté à  $\approx 17\%$  par des modifications des conditions de réaction (Fig. 17). Nous avons d'abord suivi le procédé de Neber et Huh [48] à partir d'acétylpyridine. Le méthyl- $\alpha$ -pyridinylketoxime et le p-tosyl-2-acétylpyridineoxime synthétisés selon Clemo et al. [49] sont faciles à obtenir avec un très bon rendement. La transformation en 2- $\alpha$ -aminoacétylpyridine s'effectue avec un rendement d'environ 60 %. La dernière étape, l'autocondensation de l'hydrochlorure de l'amine, est effectuée selon Haarmann [50] en présence d'ammoniaque.

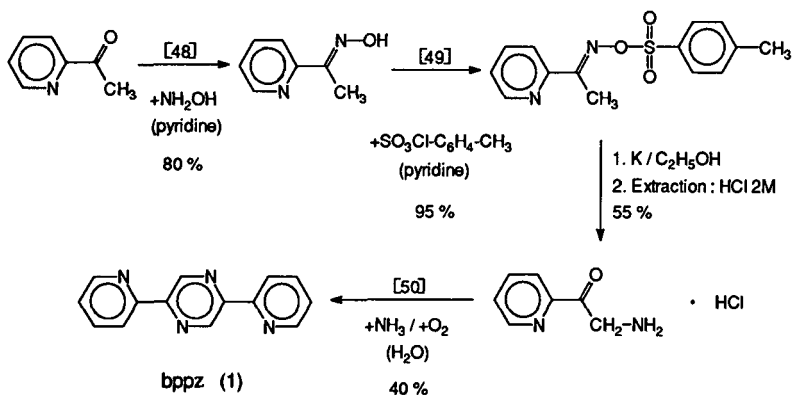
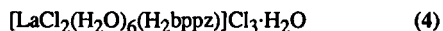


Fig. 17. Synthèse de la 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine (1).

Le chlorhydrate du ligand est obtenu par traitement de bppz avec une solution aqueuse d' $\text{HCl}$  (Fig. 18). De manière analogue, en utilisant les acides correspondants, le nitrate, le tétrachlorocadmiate et un composé contenant des ions  $\text{LaCl}_2^+$  ont été préparés.



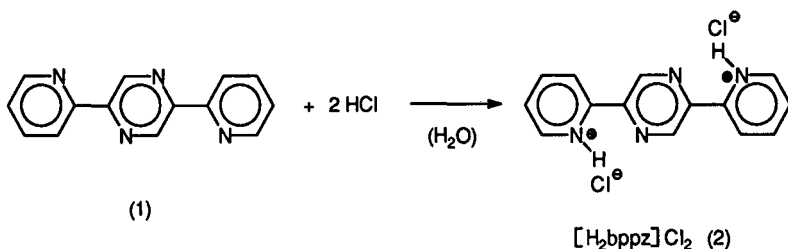


Fig. 18. Protonation de 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine.

## 2.2. Caractérisation

Les spectres infrarouges des produits contenant la forme protonée de bppz sont différents de celui de la bppz. Les vibrations de valence de C=N et C=C des noyaux pyrazine et pyridine apparaissent entre 1435 et 1590 cm<sup>-1</sup> pour bppz et sont légèrement déplacées pour le ligand protoné (1455 - 1620 cm<sup>-1</sup>) :

Composé	$\nu$ (C=N), $\nu$ (C=C) [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (CH)
bppz (1)	1585 (s), 1566 (m), 1455 (s), 1435 (s)	785 (ss)
[H <sub>2</sub> bppz] <sup>2+</sup> (2)	1620 (s), 1615 (sh), 1539 (m), 1466 (s)	779 (ss)
(3)	1611 (m), 1541 (w), 1541 (w), 1484 (m)	783 (m)
(4)	1617 (s), 1605 (s), 1536 (m), 1479 (m), 1460 (s)	777 (ss)
(5)	1616 (s), 1599 (ss), 1533 (s), 1525 (w), 1479 (s), 1459 (ss)	790 (ss)

Le spectre de [CdCl<sub>4</sub>][H<sub>2</sub>bppz] (5) montre plus de bandes d'absorption dans cette région, dues à la structure particulière du système de ligand protoné.

Une bande d'intensité très forte située à environ 780 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations de déformation de CH pour ces composés.

Une comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  de bppz et de  $[\text{H}_2\text{bppz}](\text{NO}_3)_2$  (3) est donnée en Fig. 19. Le spectre du ligand libre est caractérisé par cinq signaux qui correspondent aux déplacements chimiques des protons aromatiques de la pyrazine et de la pyridine. Chaque signal, basé sur la symétrie  $\text{C}_2$  des molécules, représente deux hydrogènes.

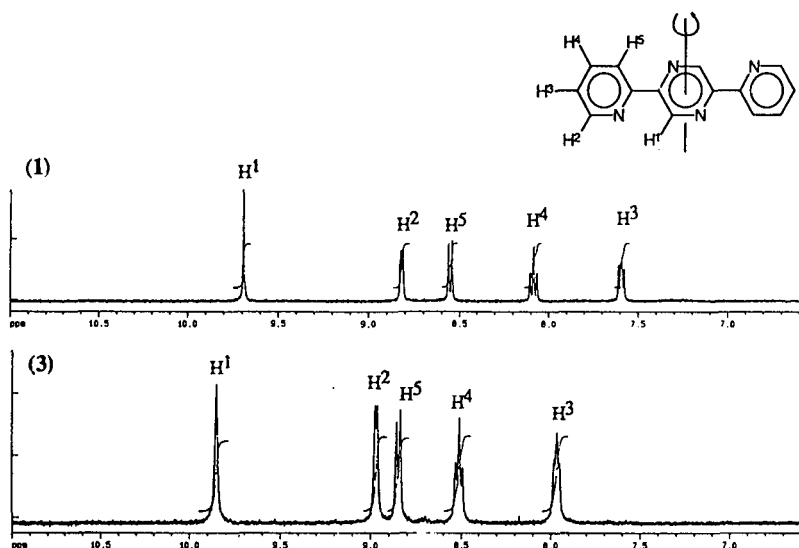


Fig. 19. RMN  $^1\text{H}$  400 MHz de bppz (1) et de  $[\text{H}_2\text{bppz}](\text{NO}_3)_2$  (3) dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Le spectre d'absorption UV de 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine présente deux maxima à 318 nm ( $\epsilon = 29400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et à 250 nm ( $\epsilon = 12100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Afin de comparer la basicité du ligand bppz avec celles d'autres ligands déjà existants, un essai de détermination des constantes d'équilibre pour la protonation du ligand a été effectué. L'insolubilité de bppz dans l'eau a nécessité l'utilisation d'un mélange eau / méthanol (1 : 1) pour les mesures spectrophotométriques.

Une série de solutions a été préparée avec une concentration en ligand constante ( $3.64 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ) mais avec des quantités variables soit d' $\text{HCl}$  soit de  $\text{NaOH}$ . La force

ionique n'a pas été fixée à cause de la mauvaise solubilité de  $\text{NaNO}_3$  dans le mélange eau / méthanol et la grande variation de la concentration d' $\text{HCl}$  dans les différentes solutions. Après 24 heures, les spectres UV (200 - 500 nm) ainsi que l'activité  $a$  des protons ( $a = \gamma [\text{H}^+]$ ) de chaque solution sont mesurés.

Dans les spectres UV il y a non seulement une variation dans les intensités mais également un déplacement important du maximum dû au noyau pyrazine, avec trois points isosbestiques à 320 nm, 255 nm (bien définis) et à 270 nm. Les deux maxima dus à l'absorption des noyaux pyridine (250 nm) et pyrazine (318 nm) subissent un déplacement bathochrome à mesure que le ligand est protoné (Fig. 20).

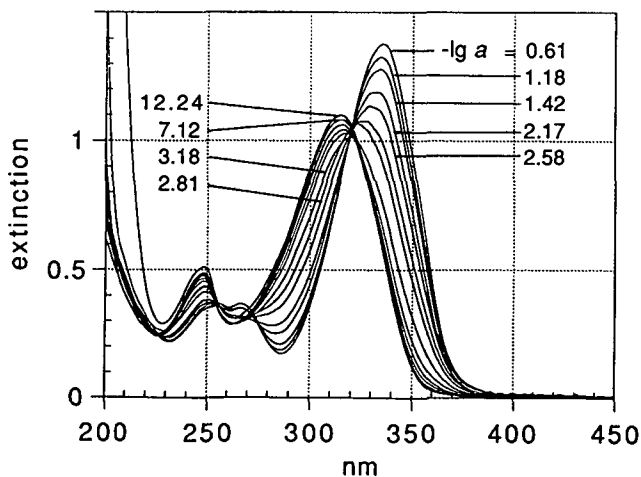
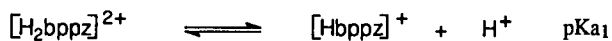


Fig. 20. Spectres UV en fonction de  $-\lg a$  pour le ligand bppz (1).

Ces observations reflètent les équilibres suivants :



Une protonation double du ligand bppz est proposée. Les  $pK_a$  des deux équilibres sont probablement très proche l'un de l'autre. La présence de l'espèce  $[H_2bppz]^{2+}$  est également prouvée par la spectroscopie RMN  $^1H$ . Ce spectre du ligand protoné est caractérisé par 5 signaux qui correspondent aux déplacements chimiques des protons aromatiques, chaque signal basé sur la symétrie  $C_2$  de la molécule représente deux hydrogènes.

Le spectre UV mesuré à  $-\lg a = 0.61$  correspond à la formation quantitative de  $[H_2bppz]^{2+}$ , ce qui permet de calculer son coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{[H_2bppz]^{2+}}$  à 335 nm ( $\epsilon = 37900 M^{-1}cm^{-1}$ ).

Afin de déterminer le  $p\bar{K}a$  de  $[H_2bppz]^{2+}$  ( $p\bar{K}a = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$ ), deux longueurs d'onde ont été choisies pour présenter l'extinction en fonction de  $-\lg a$  (Fig. 21).

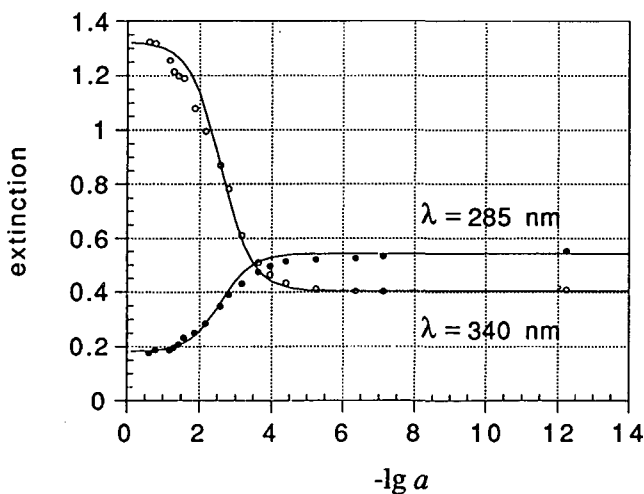


Fig. 21. Extinctions de bppz (1) à 285 nm et à 340 nm en fonction de  $-\lg a$  (° points expérimentaux, — courbe calculée).

Les constantes sont calculées à partir de ces deux courbes pour chaque point de mesure par l'utilisation de la loi de Lambert-Beer :

$$\overline{Ka} = \frac{[H^+]^2 \cdot [bppz]}{[H_2bppz^{2+}]}$$

$$-\log \overline{Ka} = p\overline{Ka}$$

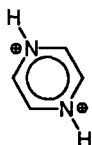
On trouve pour la valeur moyenne :

$$p\overline{Ka} = 2.6 \pm 0.2$$

La validité de cette valeur obtenue est limitée parce que :

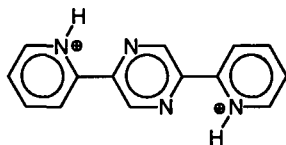
- les mesures ont été effectuées dans un mélange méthanol / eau
- il y a une grande variation de la force ionique
- la détermination spectrophotométrique d'une constante d'équilibre n'est pas très précise

La constante d'acidité calculée nous montre que la basicité de bppz se trouve entre celle calculée pour la pyrazine et celle de la pyridine.

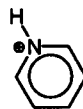


$$pKa_1 = -5.78$$

$$pKa_2 = 0.60$$



$$p\overline{Ka} = 2.6$$

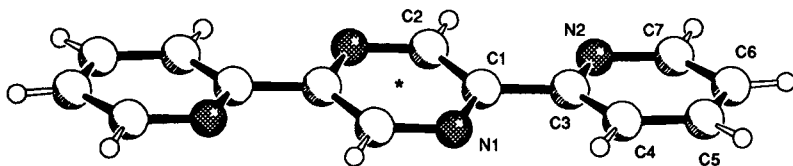


$$pKa = 5.23$$

Les protons sont probablement fixés aux noyaux pyridines à cause de la basicité plus élevée de ceux-ci. De plus, une interaction entre le groupement N-H et l'atome d'azote du noyau pyrazine peut être considérée.

***bppz (1)***

Une analyse par diffraction des rayons X sur un monocristal de **bppz (1)** a permis d'établir sa structure (Fig. 22) [67]. La molécule présentant une symétrie  $C_i$  est pratiquement plane avec un angle dièdre de  $7.9(1)^\circ$  formé entre les plans moyens des deux cycles pyrazine et pyridine.



**Fig. 22.** Structure moléculaire de **bppz (1)** (\* = centre de symétrie).

Les distances interatomiques et les angles de liaison correspondent aux valeurs attendues.

L'étude radiocristallographique du chlorhydrate (**2**) et des autres composés contenant le ligand doublement protoné (3-5) a montré que la protonation s'effectue sur le cycle pyridine. Par l'interaction entre l'atome d'azote de la pyrazine et le proton de l'azote protoné, le système  $N_{\text{pyz}}-C-C-N_{\text{py}}$  se trouve dans la configuration cis.

***[H<sub>2</sub>bppz]Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (2)***

Le chlorhydrate de **bppz (2)** cristallise sous forme de blocs transparents avec quatre molécules  $H_2O$  dans sa structure (Fig. 23). Le ligand protoné  $[H_2b\text{ppz}]^{2+}$  possède également un centre de symétrie. Les cycles pyrazine et pyridine sont approximativement plans avec un angle dièdre de  $1.8(2)^\circ$  entre eux.

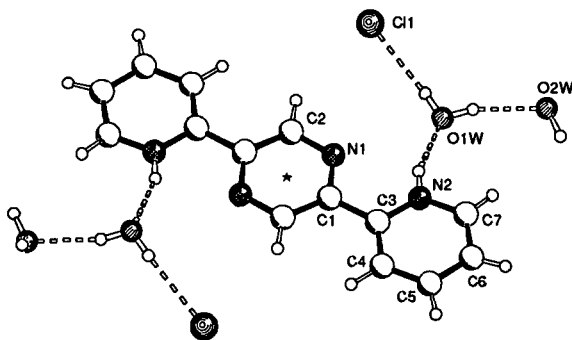
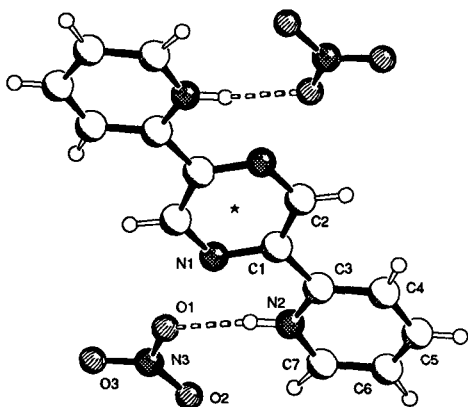


Fig. 23. Structure moléculaire de  $[H_2bppz]Cl_2(H_2O)_4$  (2) (\* = centre de symétrie).

Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec le cation et les anions chlorures ( $N2-H \cdots O1W = 2.689(4)$  Å,  $O1W-H1W1 \cdots O2W = 2.779(3)$  Å,  $O1W-H2W1 \cdots Cl1 = 3.182(3)$  Å).

### $[H_2bppz](NO_3)_2$ (3)



La structure moléculaire de  $[H_2bppz](NO_3)_2$  (3) ne présente pas de différences marquantes par rapport à celle de  $[H_2bppz]Cl_2(H_2O)_4$  (2). Les anions nitrates et le cation  $[H_2bppz]^{2+}$  sont unis par deux liaisons hydrogène  $N2-H \cdots O1N3 = 2.756(6)$  Å (Fig. 24). L'angle dièdre ( $11.6(5)^\circ$ ) est plus grand que dans le composé précédent.

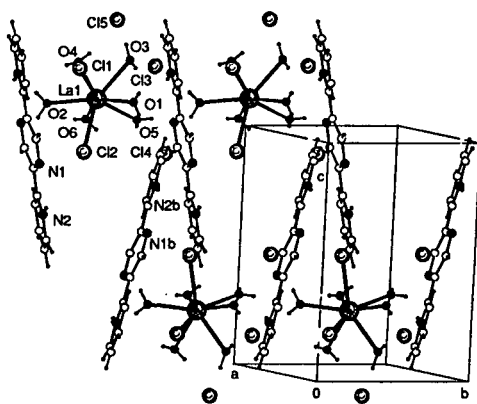
Fig. 24. Structure moléculaire de  $[H_2bppz](NO_3)_2$  (3)

(\* = centre de symétrie).

***[LaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>bppz)]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (4)***

La réaction du chlorure de lanthane hexahydraté avec une solution chlorhydrique contenant bppz conduit à la formation du sel de cation complexe [LaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>bppz)]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (4). Les cristaux recueillis, de couleur jaune, ont été obtenus par évaporation lente de la solution chlorhydrique. Le composé est formé des deux cations [LaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> et [H<sub>2</sub>bppz]<sup>2+</sup> et d'anions Cl<sup>-</sup> (Fig. 25).

Le lanthane (III) est octacoordiné : les longueurs La–Cl et La–O, données ci-dessous, sont en accord avec celles indiquées dans la littérature [68]. Le cation [H<sub>2</sub>bppz]<sup>2+</sup> possède un système approximativement plan. Il présente un centre d'inversion dans le noyau pyrazine et il est cristallisé sous deux formes, lesquelles se différencient par leur angle dièdre entre les cycles pyrazine et pyridine (pyz<sup>^</sup>py = 8.5(4)°, pyz<sub>b</sub><sup>^</sup>py<sub>b</sub> = 1.2(2)°).



**Distances interatomiques**

La(1)-Cl(1)	2.844(1) Å
La(1)-Cl(2)	2.839(1) Å
La(1)-O(1)	2.520(3) Å
La(1)-O(2)	2.508(3) Å
La(1)-O(3)	2.556(3) Å
La(1)-O(4)	2.572(3) Å
La(1)-O(5)	2.517(3) Å
La(1)-O(6)	2.532(3) Å

**Fig. 25.** Vue en perspective de  
[LaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>bppz)]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (4).

L'empilement moléculaire est constitué de cations  $[\text{LaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  pris en sandwich entre les cations  $[\text{H}_2\text{bppz}]^{2+}$ . Cette organisation contribue à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements  $[\text{H}_2\text{bppz}]^{2+}$  et les atomes Cl, coordinés ou libres.

### $[\text{CdCl}_4][\text{H}_2\text{bppz}]$ (5)

La réaction du chlorure de cadmium avec bppz dans une solution chlorhydrique avec un rapport métal/ligand équimolaire conduit à la formation du sel d'anion complexe  $[\text{CdCl}_4][\text{H}_2\text{bppz}]$  (5). La cristallisation, obtenue par évaporation lente de la solution chlorhydrique, donne des cristaux transparents. Le composé est constitué d'anions  $\text{CdCl}_4^-$  pontés par les cations  $[\text{H}_2\text{bppz}]^{2+}$  à l'aide de liaisons hydrogène ( $\text{N}(3)-\text{H}\cdots\text{Cl} = 3.128(4)$ ,  $\text{N}(4)-\text{H}\cdots\text{Cl} = 3.202(5)$  Å) (Fig. 26).

La formation de ces liaisons à partir de l'atome de chlore est responsable d'une augmentation minimale de la longueur de liaison Cd-Cl(4) de 0.03 Å. Les anions constituent des tétraèdres déformés. Les longueurs Cd-Cl ( $\text{Cd}-\text{Cl}(1-3) \approx 2.458$  Å,  $\text{Cd}-\text{Cl}(4) = 2.491(1)$  Å) ainsi que les angles de liaison Cl-Cd-Cl ( $103.27^\circ - 116.94^\circ$ ) sont en accord avec les valeurs indiquées dans la littérature [69].

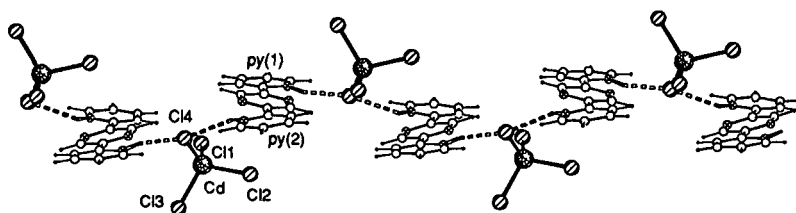


Fig. 26. Arrangement de  $[\text{CdCl}_4][\text{H}_2\text{bppz}]$  (5) en chaînes par formation de liaisons hydrogène.

La géométrie du ligand protoné est caractérisée par l'absence d'un centre de symétrie. De ce fait les angles dièdres varient pour les deux cycles pyridines par rapport au cycle pyrazine ( $\text{pyz}^{\wedge}\text{py}(1) = 8.0(2)^\circ$ ,  $\text{pyz}^{\wedge}\text{py}(2) = 15.2(2)^\circ$ ).

### 2.3. Comparaison des structures (1) - (5)

Le composé bppz (1) présente une molécule plane avec une configuration *trans* des atomes d'azote du système  $N_{pyz}-C-C-N_{py}$ .

La protonation du cycle pyridine provoque une transformation de la configuration *trans* en *cis* pour le système  $N_{pyz}-C-C-N_{py}$  qui est observée pour tous les composés contenant la forme protonée de bppz. L'interaction entre le proton de l'azote protoné et l'atome d'azote de la pyrazine provoque une coplanarité des cycles pyridine et pyrazine.

Des interactions supplémentaires par formation de liaisons hydrogène ont été observées pour les composés (2-5). Ces interactions du cation  $[H_2bppz]^{2+}$  avec les contre-ions ou des molécules d'eau sont probablement responsables de la variation de l'angle dièdre  $pyz^{\wedge}py$ .

Les liaisons hydrogène et les angles correspondants des composés (2), (3), (4) et (5), présentés dans le tableau 1, sont en accord avec les valeurs attendues [70,71].

Les distances  $N_{py}-H\cdots Cl$  dans le composé (5) sont plus courtes que celles trouvées pour le composé  $(mepnH_2)_2[Cd_3Cl_{10}]$  (3.213(4) et 3.212(5) Å,  $mepn = N$ -méthylpropane-1,3-amine) [69].

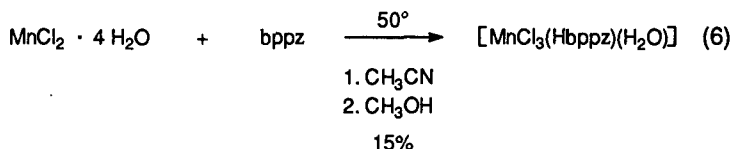
**Tableau 1.** Angles dièdres, liaisons hydrogène avec les angles correspondants pour les composés (2), (3), (4) et (5) ( <sup>b</sup> molécule b, <sup>1</sup> cycle pyridine 1, <sup>2</sup> cycle pyridine 2).

Composé	(2)	(3)	(4)	(5)
$pyz^{\wedge}py$ [°]	11.6(5)	1.8(2)	8.5(4) / 1.2(2) <sup>b</sup>	8.0(2) <sup>1</sup> / 15.2(2) <sup>2</sup>
$N_{pyz}-H1N_{py}$ [Å]	2.27(5)	2.32(3)	2.24(5) / 2.21(5) <sup>b</sup>	2.16(5) <sup>1</sup> / 2.17(6) <sup>2</sup>
$N_{py}-H\cdots O,Cl$ [Å]	2.756(6)	2.689(4)	3.109(4)	3.128(4) <sup>1</sup> / 3.202(5) <sup>2</sup>
$N_{py}-H$ [Å]	0.83(5)	0.84(3)	0.85(6) / 0.90(6) <sup>b</sup>	0.95(6) <sup>1</sup> / 0.82(6) <sup>2</sup>
$H1N_{py}\cdots O,Cl$ [Å]	1.99(5)	1.89(3)	2.38(6)	2.34(6) <sup>1</sup> / 2.54(6) <sup>2</sup>
$N_{py}-H\cdots O,Cl$ [°]	152(4)	157(3)	143(5)	141(4) <sup>1</sup> / 139(5) <sup>2</sup>



### 3.1.1. Complexe mononucléaire de manganèse (II)

Ce complexe mononucléaire de manganèse est obtenu par réaction du chlorure de manganèse avec le ligand bppz. Le précipité, obtenu dans une solution d'acétonitrile, est dissous par ajout de méthanol. Après quelques jours, des cristaux orange ont été obtenus par évaporation lente du solvant.



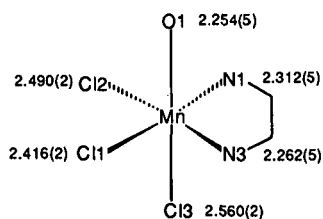
Le spectre infrarouge présente des bandes intenses entre 1620 et 1430 cm<sup>-1</sup> qui sont caractéristiques des vibrations C=N et C=C du ligand (tableau 2). Les valeurs observées sont plus élevées que pour le ligand libre et attestent une coordination au centre métallique. Le grand nombre de bandes de vibration dans cette région permet de supposer une absence de centre de symétrie dans la molécule.

**Tableau 2.** Comparaison des spectres IR de (1) et (6).

Composé	$\nu (\text{C}=\text{N}), \nu (\text{C}=\text{C}) \quad [\text{cm}^{-1}]$
bppz (1)	1585 (s), 1566 (m), 1455 (s), 1435 (s)
(6)	1597 (s), 1558 (w), 1532 (m), 1506 (w), 1492 (m), 1471 (m), 1456 (s), 1439 (s)

**[MnCl<sub>3</sub>(Hbppz)(H<sub>2</sub>O)] (6)**

Une analyse par diffraction des rayons X sur un monocristal du composé (6) a permis d'établir la structure d'un complexe mononucléaire inattendu (Fig. 27). Le ligand bppz est coordonné au métal par deux atomes d'azote. L'environnement de l'atome de manganèse comprend ainsi trois atomes de chlore et un atome d'oxygène qui forment un octaèdre légèrement déformé.



Les distances interatomiques Mn-N, Mn-Cl et Mn-O données ci-dessous en Å sont en accord avec les données de la littérature concernant des composés de même type [72]. La distance Mn-N<sub>pyz</sub> est plus longue que la distance Mn-N<sub>py</sub>.

L'atome de manganèse est déplacé de 0.080(2) Å par rapport au plan formé par les atomes N1, N2, Cl1 et Cl2. L'angle N<sub>pyz</sub>-Mn-N<sub>py</sub> est de 70.7(2)°. Dans le ligand, qui présente un système pratiquement plan, les angles dièdres formés entre les plans moyens des cycles pyridine (py1 et py2) et pyrazine valent 3.2(1)° (pyz^py1) et 13.4(1)° (pyz^py2).

Le deuxième cycle pyridine est protoné. Comme on l'a déjà dit pour les composés contenant la forme protonée du ligand, l'interaction du proton N-H avec l'atome d'azote de la pyrazine provoque une configuration cis du système N<sub>pyz</sub>-C-C-N<sub>py</sub>.

On trouve plusieurs exemples dans la littérature de cette abstraction de l'hydrochlorure dans la formation de complexes stables [73]. Le méthanol a souvent été utilisé comme solvant de recristallisation.

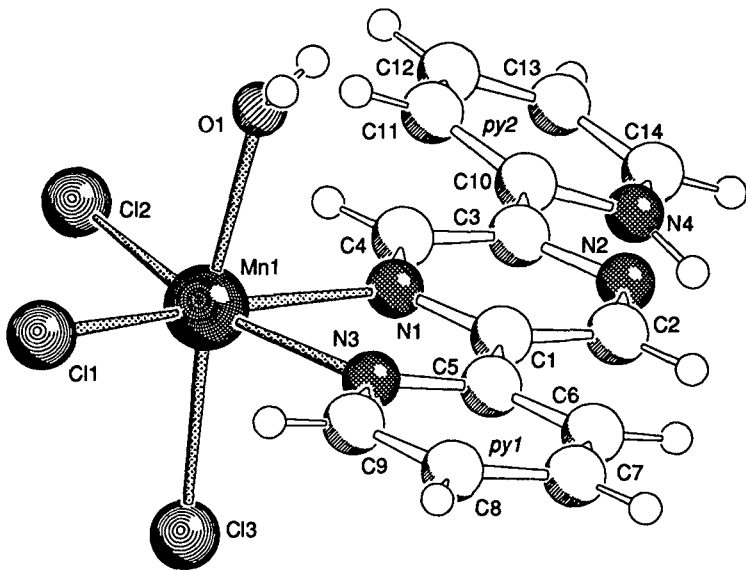
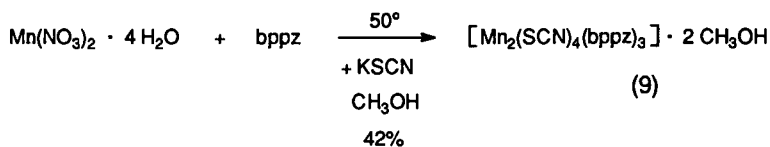
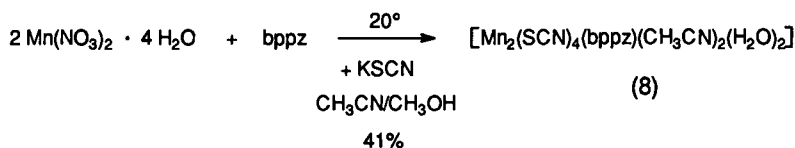
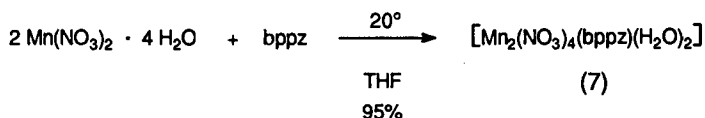


Fig. 27. Structure moléculaire de  $[\text{MnCl}_3(\text{Hbppz})(\text{H}_2\text{O})]$  (6).

La cohésion cristalline est assurée par des contacts van der Waals. Les molécules neutres sont disposées en chaînes par des liaisons hydrogène ( $\text{O1-H} = 0.90(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}3^a = 2.35(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{O1-H}\cdots\text{Cl}3^a = 178(2)^\circ$ , <sup>a</sup> opération de symétrie :  $-x+0.5, y+0.5, -z+1.5$ ) avec une distance Mn-Mn intermoléculaire de  $6.927(1) \text{ \AA}$ .

### 3.1.2. Complexes binucléaires de manganèse (II)

Les synthèses de ces complexes binucléaires se font à partir du nitrate de manganèse (II) dans différents solvants organiques. La synthèse de complexes dans l'eau n'est pas possible en raison de la solubilité trop faible du ligand bppz. L'addition du ligand bppz donne une solution de couleur orange. Il est possible d'isoler trois composés différents par la variation des conditions expérimentales.



Tous les composés obtenus sont jaune orange et stables à l'air. Les analyses élémentaires indiquent une composition Mn / bppz = 2 : 1 pour les complexes (7) et (8) et une composition 2 : 3 pour le complexe (9).

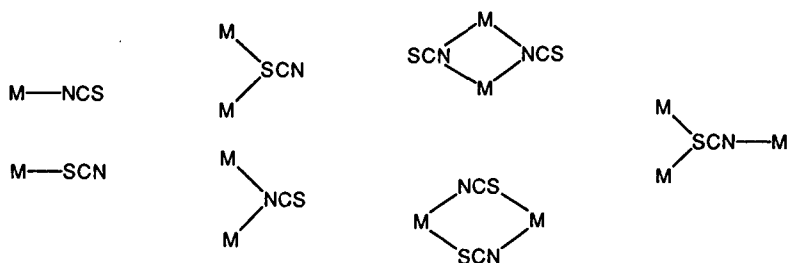
Les spectres IR indiquent tous la présence et la coordination du ligand bppz. Une comparaison des vibrations de valence C=N C=C des trois composés montre que pour (7) et (8) les bandes se trouvent aux mêmes fréquences. Un résumé des bandes de vibration les plus importantes est donné dans le tableau 3.

Les bandes intenses dues aux vibrations Mn–N se trouvent dans l'IR lointain (vers 220-225  $\text{cm}^{-1}$  pour  $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$  [57]) et ne sont pas visibles sur nos spectres.

**Tableau 3.** Comparaison des spectres IR de (1), (7), (8) et (9).

Composé	$\nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{C}=\text{C})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{anion})$
bppz (1) complexes	1585 (s), 1566 (m), 1455 (s), 1435 (s)	
(7)	1651 (m), 1603 (m), 1574 (w), 1499 (s)	1385 (ss)
(8)	1634 (m), 1600 (w), 1572 (w), 1505 (w)	2092 (ss), 2072 (ss)
(9)	1599 (m), 1590 (w), 1571 (w), 1506 (w)	2053 (ss)

Les anions présents dans nos complexes de Mn(II) se trouvent dans tous les cas dans la sphère de coordination du métal. Dans le composé (7), le nitrate coordonné se présente par la formation de bandes supplémentaires autour de 1385  $\text{cm}^{-1}$  à cause de l'abaissement de la symétrie de l'ion  $\text{NO}_3^-$  (par rapport à  $\text{NO}_3^-$  dans le sel  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Les bandes des anions  $\text{SCN}^-$  sont bien visibles parce qu'ils ont leurs vibrations caractéristiques dans une région où on n'observe pas de bandes du bppz. Le  $\text{SCN}^-$  représente un ligand ambident qui pourrait agir comme ligand monodenté, bidenté ou tridenté [74]. Il existe une grande flexibilité de cet anion à réaliser une coordination sur un centre métallique. Quelques possibilités sont représentées :



Les trois complexes binucléaires de manganèse (II) ont été cristallisés par évaporation lente du solvant. La structure de ces composés a été établie par diffraction des rayons X sur des monocristaux.

Les complexes (7) et (8) contiennent le ligand bppz comme ligand pont bis-bidenté. Le ligand bppz est pratiquement plan et présente un centre de symétrie dans le cycle pyrazine.

$[Mn_2(NO_3)_4(bppz)(H_2O)_2]$  (7)

Dans ce complexe  $[Mn_2(NO_3)_4(bppz)(H_2O)_2]$  (7) [67] le manganèse est heptacoordiné (Fig. 28). L'environnement du métal comprend deux atomes d'azote venant du ligand organique ainsi que cinq atomes d'oxygène (tableau 4). Le nitrate fonctionne comme ligand chélatant.

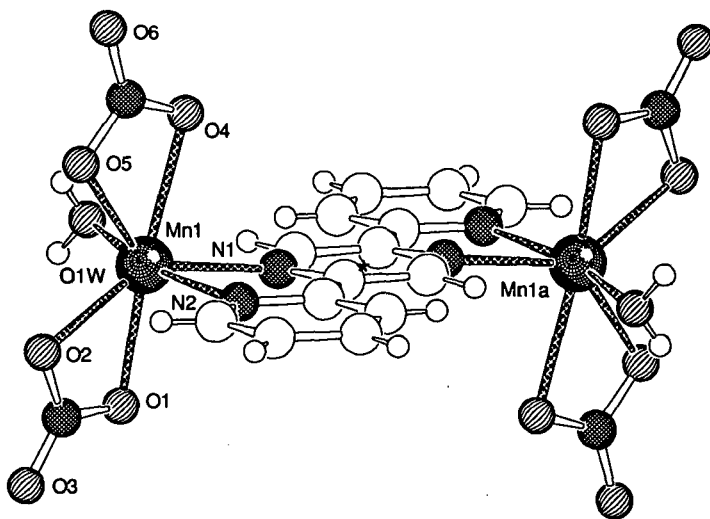


Fig. 28. Structure moléculaire de  $[Mn_2(NO_3)_4(bppz)(H_2O)_2]$  (7) (\* = centre de symétrie).

Le bppz lie deux atomes de manganèse à une distance de 7.276(2) Å (1-x, -y, -z). La distance Mn–Mn intermoléculaire de 5.610(2) Å (1-x, 0.5+y, 0.5-z) est plus courte. La molécule est pratiquement plane avec un angle dièdre de 2.6(5)° entre les cycles pyrazine et pyridine. Le noyau pyrazine se situe sur un centre de symétrie. Les molécules neutres sont associées par des liaisons hydrogène, formées entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène (O1, O5) des anions nitrates de la molécule voisine.

**Tableau 4.** Distances et angles de liaison dans  $[\text{Mn}_2(\text{NO}_3)_4(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (7).

<u>Angles de liaison [°]</u>		<u>Distances de liaison [Å]</u>	
O(1)–Mn(1)–O(2)	55.93(15)	Mn(1)–O(1)	2.305(4)
O(1)–Mn(1)–O(4)	164.73(16)	Mn(1)–O(2)	2.257(4)
O(1)–Mn(1)–O(5)	138.60(14)	Mn(1)–O(4)	2.433(4)
O(1)–Mn(1)–N(1)	89.95(15)	Mn(1)–O(5)	2.217(4)
O(1)–Mn(1)–N(2)	93.95(16)	Mn(1)–N(1)	2.274(4)
O(1)–Mn(1)–O(1W)	89.77(17)	Mn(1)–N(2)	2.242(5)
O(2)–Mn(1)–O(4)	137.77(16)	Mn(1)–O(1W)	2.151(5)
O(2)–Mn(1)–O(5)	83.30(15)		
O(2)–Mn(1)–N(1)	141.39(17)	Mn(1)–Mn(1) a	7.276(2)
O(2)–Mn(1)–N(2)	90.82(17)		
O(2)–Mn(1)–O(1W)	104.58(19)		
O(4)–Mn(1)–O(5)	54.49(14)		
O(4)–Mn(1)–N(1)	78.90(15)		
O(4)–Mn(1)–N(2)	92.59(17)		
O(4)–Mn(1)–O(1W)	80.21(18)		
O(5)–Mn(1)–N(1)	130.97(15)		
O(5)–Mn(1)–N(2)	93.43(15)		
O(5)–Mn(1)–O(1W)	94.43(17)		
N(1)–Mn(1)–N(2)	72.44(15)		
N(1)–Mn(1)–O(1W)	91.42(17)		
N(2)–Mn(1)–O(1W)	163.41(17)		

a) 1-x, -y, -z

$[Mn_2(SCN)_4(bppz)(CH_3CN)_2(H_2O)_2]$  (8)

Le complexe  $[Mn_2(SCN)_4(bppz)(CH_3CN)_2(H_2O)_2]$  (8) comprend le manganèse dans un environnement octaédrique, comme dans le complexe mononucléaire (Fig. 29).

Les positions équatoriales sont occupées par les atomes N1, N2, N3, et N4, le manganèse étant situé à 0.080(1) Å du plan moyen formé par ces atomes. Le tableau 5 indique les distances interatomiques et les angles de liaison de ce composé.

Les contre-ions  $SCN^-$  sont coordonnés par l'atome d'azote et agissent comme ligands monodentés. La distance Mn–Mn intramoléculaire est, avec 7.381(2) Å (-x, -y+1, -z+1), un peu plus longue que celle du complexe (6). L'angle dièdre est de 6.4(4)°.

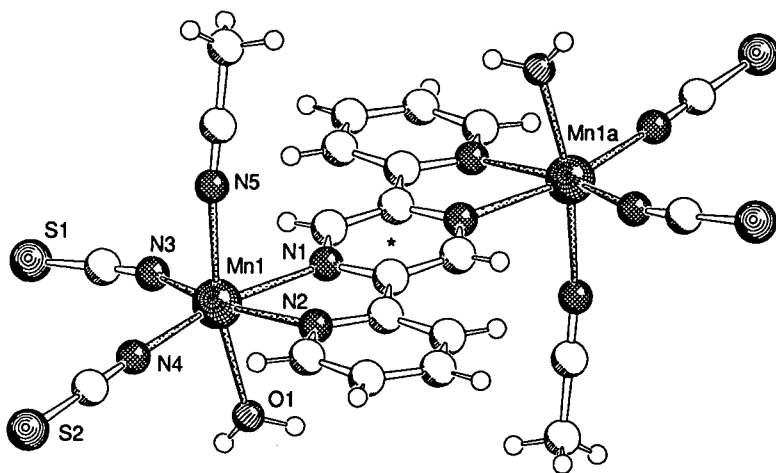


Fig. 29. Structure moléculaire du complexe  $[Mn_2(SCN)_4(bppz)(CH_3CN)_2(H_2O)_2]$  (8) (\* = centre de symétrie).

Tableau 5. Distances et angles de liaison dans  $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (8).

Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
N(3)-Mn-N(4)	100.05(11)	Mn(1)-N(1)	2.310(3)
N(3)-Mn-O(1)	89.25(11)	Mn(1)-N(2)	2.291(3)
N(4)-Mn-O(1)	92.86(12)	Mn(1)-N(3)	2.112(3)
N(3)-Mn-N(5)	99.57(11)	Mn(1)-N(4)	2.140(3)
N(4)-Mn-N(5)	93.34(12)	Mn(1)-N(5)	2.255(3)
O(1)-Mn-N(5)	168.18(11)	Mn(1)-O(1)	2.228(3)
N(3)-Mn-N(2)	97.28(10)		
N(4)-Mn-N(2)	162.30(10)	Mn(1)-Mn(1)a	7.381(2)
O(1)-Mn-N(2)	83.77(11)		
N(5)-Mn-N(2)	87.29(10)		
N(3)-Mn-N(1)	166.92(10)		
N(4)-Mn-N(1)	91.64(10)		
O(1)-Mn-N(1)	84.27(10)		
N(5)-Mn-N(1)	85.49(10)		
N(2)-Mn-N(1)	70.77(9)		

Les molécules neutres sont associées les unes aux autres par des liaisons hydrogène O1-H1O...S1<sup>a</sup> (<sup>a</sup> -x, -y+1, -z; 3.211(3) Å; O1-H1O = 0.75(4) Å; H1O...S1<sup>a</sup> = 2.50(4) Å; O1-H1O...S1<sup>a</sup> = 159(3)°) et O1-H2O...S2<sup>b</sup> (<sup>b</sup> -x+0.5, y+0.5, -z+0.5; 3.217(3) Å; O1-H2O = 0.89(4) Å; H2O...S2<sup>b</sup> = 2.33(4) Å; O1-H2O...S1<sup>b</sup> = 173(4)°). La distance Mn-Mn intermoléculaire est de 5.610(2) Å (-x-0.5, y+0.5, -z+0.5).

### $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})_3](\text{CH}_3\text{OH})_2$ (9)

Pour le complexe binucléaire  $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})_3](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (9) une structure surprenante a été trouvée (Fig. 30). Un centre d'inversion est localisé dans le noyau pyrazine, entre les atomes de manganèse. Ces deux atomes sont pontés par une molécule de bppz (distance intramoléculaire Mn-Mn 7.426(2) Å; -x, -y, -z) qui agit comme ligand bis-bidenté. On observe la coordination d'une deuxième molécule de bppz liée comme ligand mono-bidenté. Les atomes d'azote des anions SCN<sup>-</sup> complètent la coordination octaédrique distordue de Mn(II). L'atome de manganèse est situé à 0.121(1) Å du plan moyen formé par les atomes N1, N3, N5 et N7. Les liaisons Mn-N<sub>pyz</sub> (2.349(3), 2.359(4) Å) sont plus longues que les liaisons Mn-N<sub>py</sub> (2.269(3), 2.270(3) Å). La distance intermoléculaire Mn-Mn est de 7.719(3) Å (-x+1, -y+1, -z+1).

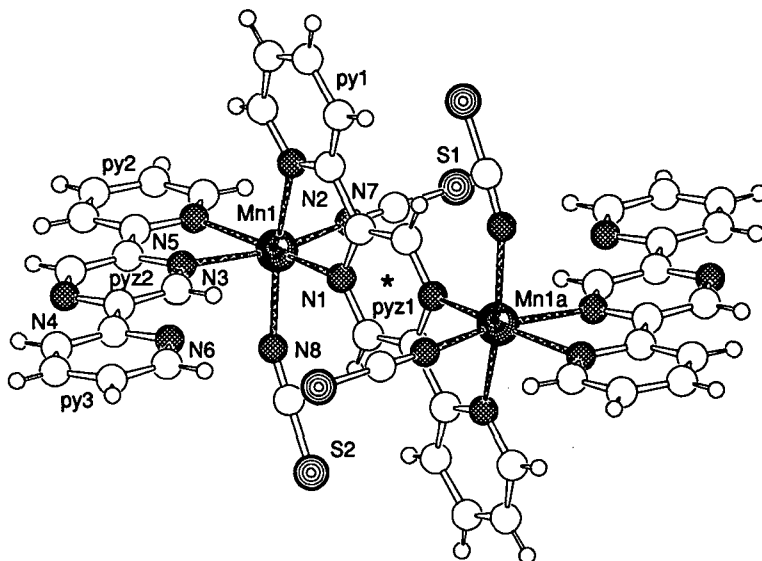


Fig. 30. Structure moléculaire du complexe  $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})_3](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (9) (\* = centre de symétrie).

Tableau 6. Distances et angles de liaison dans  $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})_3](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (9).

Distances de liaison [Å]		Angles de liaison [°]	
Mn(1)-N(1)	2.349(3)	N(2)-Mn(1)-N(1)	70.92(11)
Mn(1)-N(2)	2.269(3)	N(2)-Mn(1)-N(3)	86.05(12)
Mn(1)-N(3)	2.359(4)	N(2)-Mn(1)-N(5)	101.06(11)
Mn(1)-N(5)	2.270(3)	N(5)-Mn(1)-N(3)	70.51(12)
Mn(1)-N(7)	2.111(4)	N(7)-Mn(1)-N(1)	97.27(13)
Mn(1)-N(8)	2.104(4)	N(7)-Mn(1)-N(2)	91.89(14)
Mn(1)-Mn(1)a	7.426(2)	N(7)-Mn(1)-N(5)	97.37(14)
a) -x, -y, -z		N(8)-Mn(1)-N(1)	88.70(13)
		N(8)-Mn(1)-N(3)	87.7(2)
		N(8)-Mn(1)-N(5)	96.52(13)
		N(8)-Mn(1)-N(7)	98.7(2)
Angles entre les cycles aromatiques [°]			
pyz(1)^py(1)	7.5(5)		
pyz(2)^py(2)	1.2(2)		
pyz(2)^py(3)	0.4(3)		

Les mesures de susceptibilité magnétique  $\chi_m$ , effectuées dans le domaine de température 4-300 K, n'indiquent pas d'interaction de spin pour le complexe binucléaire (9). La représentation graphique de  $\chi_m T$  en fonction de la température (Fig. 31) montre des valeurs constantes avec l'abaissement de la température.

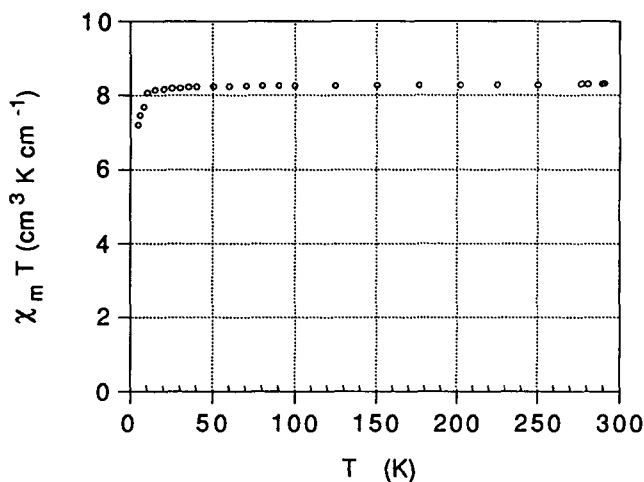


Fig. 31. Représentation graphique de  $\chi_m T = f(T)$  pour (9).

La valeur de  $\chi_m T$ , trouvée à température ambiante, est de  $8.31 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  et correspond approximativement à la valeur attendue ( $\chi_m T = (N\beta^2/3k)2g_i^2S_i(S_i+1) = 8.75$ ) pour deux atomes de manganèse non couplés ( $S_i = 5/2$ ,  $g_i = 2$ ).

Le complexe  $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})_3](\text{CH}_3\text{OH})_2$  ne présente pas de couplage de spin entre les centres paramagnétiques.

### 3.1.3. Comparaison des complexes de manganèse (II)

Pour le manganèse l'état d'oxydation + 2 est le plus important et le plus stable. Les ions  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  donnent une couleur rose clair en solution neutre et sont relativement stables à l'oxydation avec un potentiel d'oxydation de 1.51 V. Le manganèse (II) possède dans sa configuration  $d^5$  des différences remarquables en comparaison avec les éléments qui le suivent dans la série des métaux de transition. L'ion Mn(II) est plus grand que les ions de Fe(II) à Cu(II) et ne montre pas d'énergie de stabilisation dans le champ de ligand dans ses complexes. La configuration  $d^5$  provoque des transitions spin-interdite dans un champ octaédrique. De ce fait ces complexes sont très faiblement colorés.

Le ligand bppz réagit avec le manganèse (II) en présence des différents anions en formant des complexes. Les contre-anions sont coordonnés dans tous les cas, ce qui implique la neutralité de ces complexes. Les complexes (6), (8) et (9) présentent une coordination octaédrique du manganèse et ne montrent pas de différences remarquables. Dans le complexe (7) le nombre de coordination est de 7 à cause du nitrate qui fonctionne comme ligand bidenté. Les distances Mn-Mn varient de 7.276 Å pour (7) à 7.426 Å pour (9).

Les cycles chélatants  $\text{N}_{\text{pyz}}\text{-Mn-N}_{\text{py}}$  sont très tendus (angles de 70.9° pour (9) à 72.4° pour (7)).

Une comparaison des complexes obtenus (6-9) avec ceux décrits dans la littérature par Stoeckli-Evans et ses collaborateurs [75,76] est donnée dans le tableau 7. La sphère de coordination du métal n'est pas identique et montre de petites différences dues aux ligands différents ( $\text{L}_1$  et  $\text{L}_2$  présentant des ligands bis-tridentés).

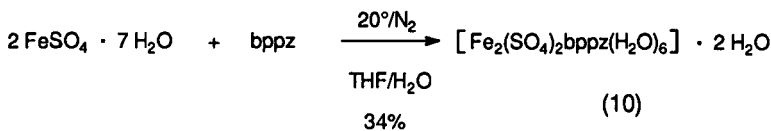
Tableau 7. Comparaison des distances et angles importants des complexes (6), (7), (8) et (9) avec les valeurs correspondantes dans  $[\text{Mn}(\text{tampyz})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $\text{MnL}_1$ ) [75] et  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{pztc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $\text{MnL}_2$ ) [76].

Composé	(6)	(7)	(8)	(9)	$\text{MnL}_1$	$\text{MnL}_2$
Distance (Å) $\text{N}_{\text{pyz}}-\text{Mn}$	2.312(5)	2.274(4)	2.310(2)	2.348(4) <sup>b</sup> 2.358(5)	2.216(2)	2.463(1)
Distance (Å) $\text{N}_{\text{py}}-\text{Mn}$	2.262(5)	2.242(5)	2.291(3)	2.268(4) <sup>b</sup> 2.270(4)	2.314(3) <sup>c</sup> 2.253(3) <sup>c</sup>	2.233(1) <sup>d</sup> 2.411(1) <sup>d</sup>
Angle (°) $\text{N}_{\text{pyz}}-\text{Mn}-\text{N}_{\text{py}}$	70.7(2)	72.4(2)	70.8(9)	71.0(2) <sup>b</sup> 70.5(2)	73.1(1) <sup>c</sup> 74.6(1) <sup>c</sup>	67.05(3) <sup>d</sup> 63.91(3) <sup>d</sup>
Distance (Å) $\text{Mn}-\text{Mn}_{\text{intra}}$	-	7.276(2)	7.381(2)	7.426(2)	7.149(1)	7.644(1)
Distance (Å) $\text{Mn}-\text{Mn}_{\text{inter}}$	6.927(1)	5.610(2)	7.222(2)	7.719(3)	6.975(2)	6.541(1)
Angle dièdre (°) $\text{pyz}^{\wedge}\text{py}$	3.2(1) <sup>a</sup> 13.4(1)	2.6(5)	6.4(4)	7.5(5) <sup>b</sup> 1.2(2) <sup>a</sup> 0.4(3)	-	-

(<sup>a</sup> côté coordonné, <sup>b</sup> le ligand lie sur le centre de symétrie, <sup>c</sup> les atomes d'azote des groupes  $\text{NH}_2$  sont les atomes coordinateurs, <sup>d</sup> les atomes d'oxygène des groupes carboxylates sont les atomes coordinateurs)

### 3.2. Complexe de fer (II)

La synthèse de  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  (**10**) [67] se fait à partir du sulfate de fer (II) en milieu aqueux, à température ambiante et sous azote afin de prévenir l'oxydation du Fe(II). L'addition du ligand bppz, dissous dans une solution de tétrahydrofurane, donne une solution de couleur bleue très intense.



Le rapport métal / ligand engagé dans la réaction conduit à la formation d'un complexe binucléaire.

Comme pour les complexes de manganèse (II), le spectre IR du composé de fer (II) est caractérisé par des bandes dues au ligand bppz et à l'anion sulfate.

La coordination du ligand bppz est confirmée par un déplacement des bandes de vibration des noyaux pyrazine et pyridine. Une comparaison des vibrations de valence C=N et C=C du complexe de fer avec celles des complexes de manganèse montre que la coordination du ligand doit être symétrique.

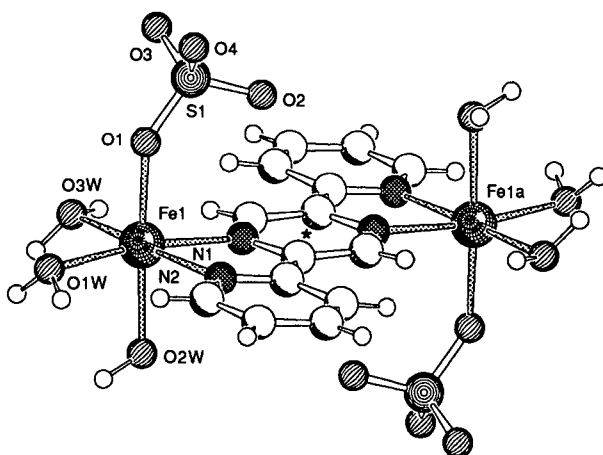
Les bandes larges du sulfate coordonné apparaissent à 1099 et à 627  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre indique la présence d'eau dans le composé mais il ne permet pas de déterminer de manière sûre si ces molécules sont coordonnées ou non.

Le degré d'hydratation et la décomposition de (**10**) ont été déterminés par une analyse thermogravimétrique (tableau 8). Les molécules d'eau sont éliminées à des températures relativement basses ( $T = 138^\circ$ ). Une différence de température entre l'élimination des molécules coordonnées et celles qui ne présentent pas de coordination n'est pas constatée. La décomposition et l'oxydation du complexe à l'air donnent un résidu rouge brun de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T = 544^\circ$ ).

**Tableau 8.** Données thermogravimétriques de  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  (**10**).

$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ PM = 682.20 g mol <sup>-1</sup>	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
TG à l'air				
- 8 H <sub>2</sub> O	21.11	22.38	+ 6.0	138
décomposition / oxydation				544
résidu (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	23.41	26.48	+ 13.1	

Des monocristaux sous forme d'aiguilles gris noir ont été obtenus par cristallisation entre deux phases (H<sub>2</sub>O/THF) contenant les deux produits de départ. Une analyse par diffraction des rayons X a permis d'établir sa structure comme étant celle d'un complexe binucléaire (Fig. 32).



**Fig. 32.** Structure moléculaire de  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  (**10**) (\* = centre de symétrie).

Dans ce complexe le ligand pont bppz présente une coordination bis-bidentée. Trois molécules d'eau et le contre-ion  $\text{SO}_4^{2-}$  complètent la coordination octaédrique du Fe(II). Le tableau 9 indique les distances et les angles de liaison de ce composé.

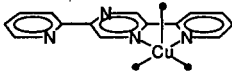
Tableau 9. Distances et angles de liaison dans le complexe (10).

<u>Angles de liaison [°]</u>		<u>Distances de liaison [Å]</u>	
O(1)-Fe(1)-O(1W)	92.9(6)	Fe(1)-O(1)	2.059(14)
O(1)-Fe(1)-O(3W)	90.7(6)	Fe(1)-O(1W)	2.091(14)
O(1W)-Fe(1)-O(3W)	85.6(6)	Fe(1)-O(2W)	2.16(2)
O(1)-Fe(1)-O(2W)	177.9(5)	Fe(1)-O(3W)	2.146(13)
O(1W)-Fe(1)-O(2W)	88.9(6)	Fe(1)-N(1)	2.185(14)
O(3W)-Fe(1)-O(2W)	90.5(6)	Fe(1)-N(2)	2.18(2)
O(1)-Fe(1)-N(2)	90.8(6)		
O(1W)-Fe(1)-N(2)	99.5(6)	Fe(1)-Fe(1)a	7.091(5)
O(3W)-Fe(1)-N(2)	174.6(5)		
O(2W)-Fe(1)-N(2)	87.8(6)		
O(1)-Fe(1)-N(1)	94.5(5)		
O(1W)-Fe(1)-N(1)	171.1(6)		
O(3W)-Fe(1)-N(1)	99.2(6)		
O(2W)-Fe(1)-N(1)	83.6(6)		
N(2)-Fe(1)-N(1)	75.5(5)		

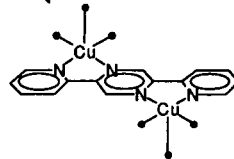
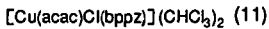
La molécule possède une symétrie cristallographique  $C_i$ , le ligand bppz est plan ( $\text{py}^{\wedge}\text{py} = 2(2)^\circ$ ) et lie les deux centres métalliques à une distance de 7.091(5) Å. La distance Fe-Fe intermoléculaire (-x+2, -y+1, -z+1) la plus courte est de 6.403(5) Å. Les molécules neutres sont unies par des liaisons hydrogène entre les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  coordonnées et non-coordonnées et les atomes d'oxygène du groupe  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Des mesures de susceptibilité magnétique  $\chi_m$  ont été effectuées dans le domaine de température de 4 à 300 K pour le complexe binucléaire de fer (II). Par abaissement de la température les valeurs  $\chi_m T$  restent pratiquement constantes, la montée minimale de  $\chi_m T$  à basse température, due au couplage ferromagnétique (avec une valeur  $J < 0.5$ ) est négligeable. Le complexe  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  (10) ne présente pas d'interaction de spin entre les centres métalliques.

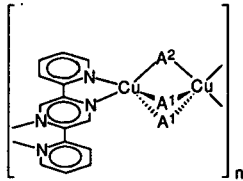
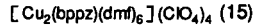
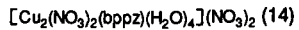
### 3.3. Complexes de cuivre (II)



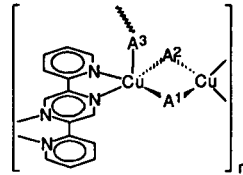
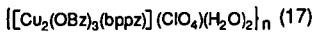
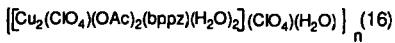
Complexes mononucléaires :



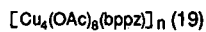
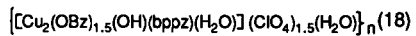
Complexes binucléaires :



Polymères de coordination 1D :

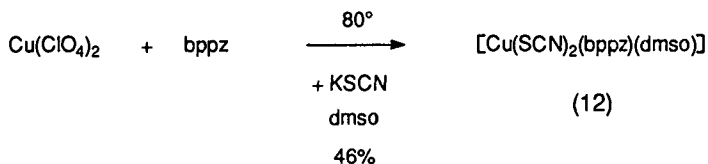
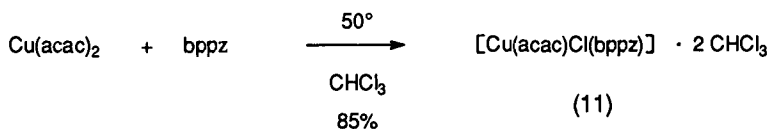


Polymères de coordination 2D :



### 3.3.1. Complexes mononucléaires de cuivre (II)

Les complexes mononucléaires de cuivre (II) sont formés par réaction avec le ligand bppz dans un solvant organique ( $\text{CHCl}_3$ , dmsO).



Le rapport métal / ligand engagé est très important pour la synthèse du composé (12). Un excès du métal conduit à la formation du complexe binucléaire (13) décrit dans le chapitre 3.3.2. Des cristaux vert foncé de ces composés ont été obtenus par évaporation lente du solvant organique.

Le rapport métal / ligand trouvé par analyse élémentaire indique qu'il s'agit d'un complexe monomère ou polymère avec un arrangement  $[\text{-Cu-bppz-}]_n$ . Une comparaison des spectres IR montre clairement que la molécule de bppz ne possède pas de centre de symétrie. Une coordination mono-bidentée est probable.

Les spectres IR caractéristiques des deux composés (11) et (12) montrent les bandes principales du bppz, celles des anions  $\text{acac}^-$  et  $\text{SCN}^-$  et celles des molécules de solvatation. Une interprétation du spectre IR du composé (12) est plus facile que celle du complexe (11) parce qu'il n'y a pas de superposition des bandes dues aux vibrations de valence des noyaux pyridine et pyrazine avec celles des anions. L'anion  $\text{SCN}^-$  montre des absorptions fortes à  $2101$  et  $2059 \text{ cm}^{-1}$ . La région de  $1350$  à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  est caractérisée par les bandes d'absorption  $\text{C}=\text{N}$  et  $\text{C}=\text{C}$  des cycles pyridine et pyrazine. Le déplacement et l'apparition de bandes supplémentaires montrent que le ligand est coordonné et qu'il ne

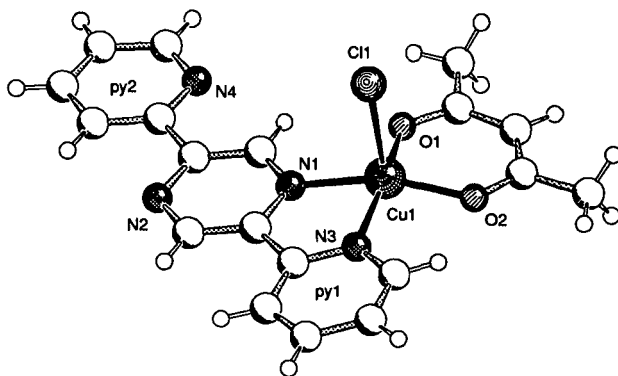
comprend pas de centre de symétrie (tableau 10). La bande à  $1008\text{ cm}^{-1}$  est due au solvant de cristallisation (dmso).

**Tableau 10.** Comparaison des spectres IR de (1) et (12).

Composé	$\nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{C}=\text{C})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
bppz (1)	1585 (s), 1566 (m), 1455 (s), 1435 (s)
(12)	1605 (m), 1579 (m), 1524 (w), 1501 (w), 1475 (w), 1457 (m), 1443 (s), 1431 (m)

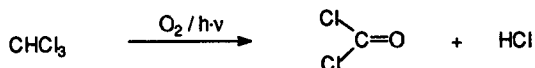
***[Cu(acac)Cl(bppz)](CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11)***

La formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{acac})\text{Cl}(\text{bppz})](\text{CHCl}_3)_2$  (11) était inattendue. La détermination de la structure par diffraction des rayons X a montré que le cuivre se trouve dans un environnement pyramidal carré dont les positions équatoriales sont occupées par deux atomes d'azote du ligand et deux atomes d'oxygène du contre-ion acétylacétonate (Fig. 33).



**Fig. 33.** Structure moléculaire de  $[\text{Cu}(\text{acac})\text{Cl}(\text{bppz})](\text{CHCl}_3)_2$  (11).

La présence de l'atome de chlore qui est coordiné au métal dans la position axiale est surprenante. Par la décomposition du chloroforme des ions chlorures se libèrent dans le mélange réactionnel [77] :



Pour des raisons stériques le cuivre préfère la coordination du chlorure plutôt que celle d'un deuxième acétylacétonate.

Le bppz est coordiné comme ligand mono-bidenté et il ne possède pas de centre de symétrie. La coordination pyramidale carrée est distordue avec une distance de 0.250(2) Å entre l'atome de cuivre et le plan moyen défini par N1, N3, O1 et O2. Les atomes coordinateurs équatoriaux se trouvent à une distance de  $\approx 1.92$  Å (O1 et O2) et de  $\approx 2.02$  Å (N1 et N2) du cuivre. La distance Cu-Cl est plus longue avec 2.586(2) Å.

Addison et al. ont défini le paramètre géométrique  $\tau$  comme index du degré de trigonalité des métaux pentacoordinés [78]. De ce fait, un continuum structural peut être représenté entre une coordination pyramidale carrée et une coordination bipyramidale trigonale.

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60} \quad \begin{array}{l} \beta = \text{angle de base le plus grand} \\ \alpha = \text{deuxième angle le plus grand} \end{array}$$

Pour une coordination pyramidale carrée idéale  $\tau = 0$  ( $\alpha = \beta = 180^\circ$ ) et pour une géométrie bipyramidale trigonale  $\tau = 1$  ( $\beta = 180^\circ$ ,  $\alpha = 120^\circ$ ).

Le paramètre  $\tau$  vaut 0.06 pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{acac})\text{Cl}(\text{bppz})](\text{CHCl}_3)_2$  (**11**) et il n'y a aucun doute que le cuivre se trouve dans un environnement pyramidal carré. La molécule du ligand coordiné est pratiquement plane avec des angles dièdres de  $3.5(3)^\circ$  (pyz^py1) et de  $3.1(3)^\circ$  (pyz^py2) pour le côté non-coordiné. Les distances et les angles du composé (**11**) sont représentés dans le tableau 11.

**Tableau 11.** Distances et angles de liaison dans [Cu(acac)Cl(bppz)](CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11).

<u>Angles de liaison [°]</u>		<u>Distances de liaison [Å]</u>	
O(2)-Cu(1)-O(1)	94.4(2)	Cu(1)-Cl(1)	2.486(2)
O(2)-Cu(1)-N(3)	91.6(2)	Cu(1)-O(1)	1.927(4)
O(1)-Cu(1)-N(3)	165.3(2)	Cu(1)-O(2)	1.917(4)
O(2)-Cu(1)-N(1)	162.0(2)	Cu(1)-N(1)	2.021(4)
O(1)-Cu(1)-N(1)	90.1(2)	Cu(1)-N(3)	2.011(4)
N(3)-Cu(1)-N(1)	80.3(2)		
O(2)-Cu(1)-Cl(1)	100.88(13)		
O(1)-Cu(1)-Cl(1)	96.58(13)		
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	95.47(13)		
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	95.90(12)		

Ce complexe cristallise avec deux molécules de chloroforme. Les cristaux perdent rapidement ces molécules de solvation à l'air. Pour cette raison, l'analyse de la structure par diffraction des rayons X a été effectuée à basse température (-80 °) et le monocristal transféré directement de la solution sur la tête du goniomètre.

Il n'existe pas la possibilité de former des ponts hydrogène entre les complexes binucléaires. De ce fait les molécules sont indépendantes les unes des autres (distance Cu-Cu intermoléculaire = 5.572(2) Å; -x, -y, -z).

**[Cu(SCN)<sub>2</sub>(bppz)(dmsu)] (12)**

Le deuxième complexe mononucléaire de Cu(II), obtenu par évaporation du solvant (dmsu), comprend l'atome de cuivre dans un environnement pyramidal carré ( $\tau = 0.21$ ) formé par quatre atomes d'azote dans les positions équatoriales et un atome d'oxygène dans la position axiale (Fig. 34).

Le cuivre est situé à 0.115(3) Å du plan moyen formé par les quatre atomes d'azote coordonnés. Le bppz présente une molécule pratiquement plane avec des angles dièdres de 4.8(2)° (pyz^py1) et 3.5(3)° (pyz^py2).

Les angles et les distances de liaison du complexe (12) sont résumés dans le tableau 12.

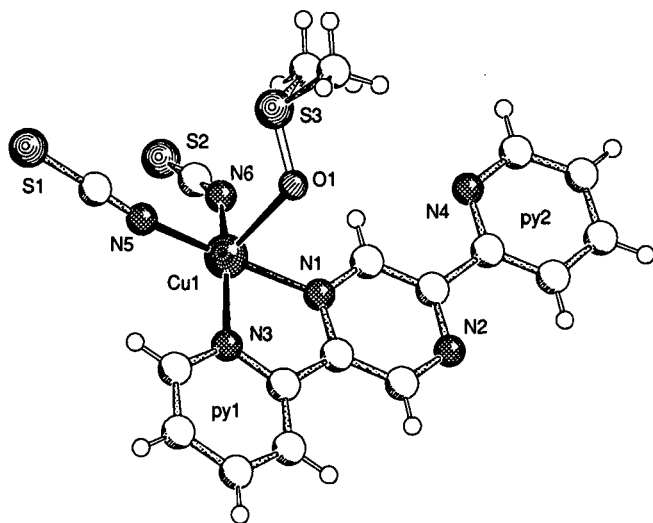


Fig. 34. Structure moléculaire de  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{bppz})(\text{dmsO})]$  (12).

Tableau 12. Distances et angles de liaison dans  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{bppz})(\text{dmsO})]$  (12).

<u>Angles de liaison [°]</u>		<u>Distances de liaison [Å]</u>	
N(5)-Cu(1)-N(6)	93.5(2)	Cu(1)-O(1)	2.405(4)
N(5)-Cu(1)-N(1)	171.2(2)	Cu(1)-N(1)	2.017(4)
N(6)-Cu(1)-N(1)	93.2(2)	Cu(1)-N(3)	2.027(4)
N(5)-Cu(1)-N(3)	95.7(2)	Cu(1)-N(5)	1.936(5)
N(6)-Cu(1)-N(3)	158.4(2)	Cu(1)-N(6)	1.953(5)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.0(2)		
N(5)-Cu(1)-O(1)	90.4(2)		
N(6)-Cu(1)-O(1)	101.9(2)		
N(1)-Cu(1)-O(1)	82.7(2)		
N(3)-Cu(1)-O(1)	97.6(2)		

La distance Cu-Cu intermoléculaire est de 5.450(2) Å (-x, -y+1, -z). La Fig. 35 montre que la structure est constituée de dimères.

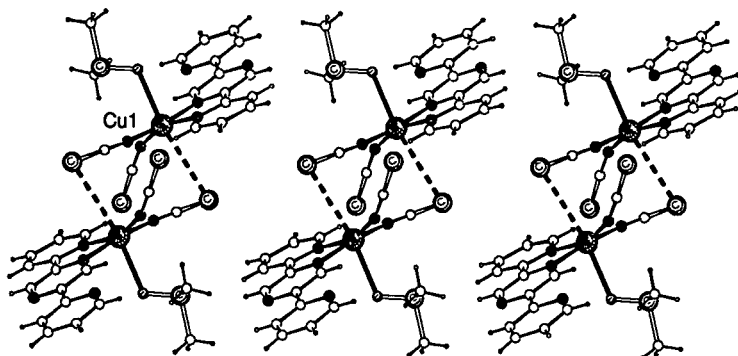


Fig. 35. Association des molécules dans le complexe (12).

Les deux molécules appartenant au même dimère sont unies par des interactions entre l'atome de cuivre et l'atome de soufre de la molécule voisine ( $\text{Cu}\cdots\text{S} = 3.460(2) \text{ \AA}$ ;  $-x, -y+1, -z$ ). La structure est analogue aux structures de  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{bipy})]$  [79] et de  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})]$  [80] (tableau 13).

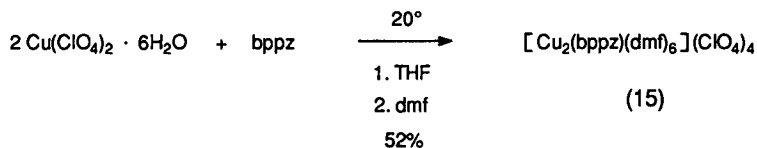
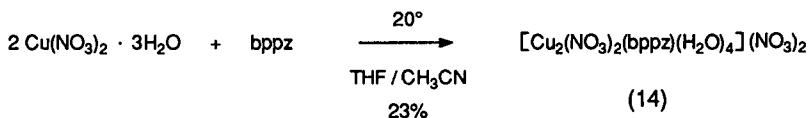
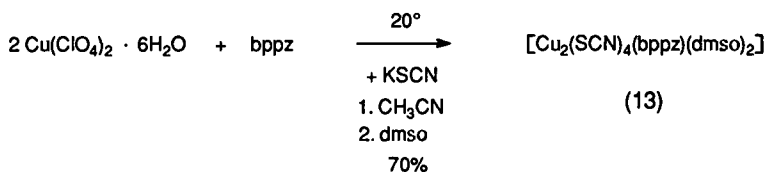
Tableau 13. Comparaison des distances importantes de (12) avec celles de  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{bipy})]$  et de  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})]$ .

Composé	Distances de liaison [ $\text{Å}$ ]	
	Cu–N(NCS)	Cu–S(SCN)
(12)	1.936(5), 1.953(5)	3.460(2)
$[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{bipy})]$	1.946(3)	3.220(1)
$[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})]$	1.945(4)	3.163(2)

Les anions  $\text{SCN}^-$  ne se trouvent pas dans le plan du ligand bppz. Les angles de torsion  $\text{N}(5)\text{--Cu--N}(3)\text{--C}(9)$  de  $11.6(5)^\circ$  et  $\text{N}(6)\text{--Cu--N}(1)\text{--C}(4)$  de  $27.5(5)^\circ$  sont comparables avec les angles correspondants de  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{bipy})]$  ( $19.7^\circ$ ) et de  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})]$  ( $21.9^\circ$ ).

### 3.3.2. Complexes binucléaires de cuivre (II)

Le cuivre (II) forme facilement des complexes binucléaires avec le ligand pont bppz. Le ligand est symétrique et il fonctionne comme ligand bis-bidenté entre les centres métalliques. Dans la sphère de coordination les autres ligands varient en dépendance du contre-ion et du solvant.



Les trois composés ont été obtenus sous forme de cristaux verts par évaporation du solvant. Les composés (13) et (14) sont solubles dans le méthanol et dans des mélanges méthanol / eau. Par contre le complexe (15) se décompose dans ces solvants.

Les spectres IR indiquent la présence du ligand, des contre-anions ainsi que des molécules du solvant utilisé dans la réaction. La coordination bis-bidentée du ligand est

confirmée par le déplacement typique des bandes de vibration de valence des cycles pyrazine et pyridine en comparaison avec le ligand libre.

Le spectre du composé (13) présente une bande de vibration du nitrate à  $1384\text{ cm}^{-1}$  et également des bandes dues aux molécules d'eau d'hydratation. Les contre-ions  $\text{SCN}^-$  contenus dans le complexe (14) sont caractérisés par deux bandes intenses à  $2055\text{ cm}^{-1}$  et  $2071\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations du perchlorate dans les complexes sont décrites par Rosenthal [81]. Bien que cet ion est un faible complexant, il peut se coordiner au métal et perdre sa symétrie  $T_d$  en faveur de la symétrie  $C_{3v}$  dans le cas d'une coordination monodentée ou en faveur de la symétrie  $C_{2v}$  dans le cas d'une coordination bidentée du ligand. Ce changement de symétrie du  $\text{ClO}_4^-$  se présente pour (15) sous forme d'un dédoublement de la bande qui se trouve entre  $620\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$ . Cet abaissement de symétrie est dû à une faible coordination de  $\text{ClO}_4^-$  au centre métallique.

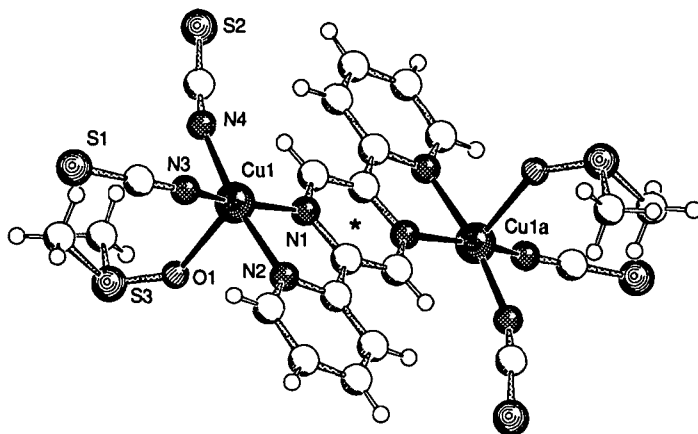
Les spectres des composés (14) et (15) contiennent des bandes supplémentaires qui correspondent aux solvants organiques utilisés pour la cristallisation (dmsO :  $1025\text{ cm}^{-1}$ , dmf :  $1651\text{ cm}^{-1}$ ).

La résolution des structures par diffraction des rayons X montre que bppz agit comme ligand bis-bidenté. Il présente un système pratiquement plan avec des angles dièdres entre  $2^\circ$  et  $9^\circ$ . La distance Cu–Cu intramoléculaire varie légèrement entre  $6.644\text{ \AA}$  et  $6.760\text{ \AA}$ .

### *$[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})(\text{dmsO})_2]$ (13)*

Dans le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})(\text{dmsO})_2]$  (13) l'atome de cuivre est pentacoordiné. Sa géométrie pyramidale carrée ( $\tau = 0.07$ ) est formée de quatre atomes d'azote dans le plan et un atome d'oxygène en position axiale (Fig. 36).

Les longueurs des liaisons et les angles autour du métal (tableau 14) sont comparables à ceux discutés pour le complexe monomère (12).



**Fig. 36.** Structure moléculaire de  $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})(\text{dmsO})_2]$  (13) (\* = centre de symétrie).

**Tableau 14.** Distances et angles de liaison dans  $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{bppz})(\text{dmsO})_2]$  (13).

Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
N(4)-Cu(1)-N(3)	92.9(2)	Cu(1)-O(1)	2.264(4)
N(4)-Cu(1)-N(2)	170.1(2)	Cu(1)-N(1)	2.048(4)
N(3)-Cu(1)-N(2)	93.6(2)	Cu(1)-N(2)	2.015(5)
N(4)-Cu(1)-N(1)	92.4(2)	Cu(1)-N(3)	1.956(5)
N(3)-Cu(1)-N(1)	165.8(2)	Cu(1)-N(4)	1.937(5)
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.5(2)	Cu(1)-Cu(1)a	6.844(1)
N(4)-Cu(1)-O(1)	97.9(2)	Cu(1)-Cu(1)b	3.733(1)
N(3)-Cu(1)-O(1)	102.4(2)		
N(2)-Cu(1)-O(1)	88.0(2)	a) $-x+2, -y, -z+1$	
N(1)-Cu(1)-O(1)	89.9(2)	b) $-x+1.5, -y+0.5, -z+1$	

La distance intramoléculaire Cu1-Cu1a avec 6.844(1) Å ( $-x+2, -y, -z+1$ ) est plus longue que celles des deux autres complexes binucléaires de cuivre ((14) 6.670 Å, (15) 6.745 Å).

Une très courte distance intermoléculaire Cu1–Cu1b de 3.733(1) Å ( $-x+1.5, -y+0.5, -z+1$ ) résulte d'un arrangement des molécules en chaînes (Fig. 37).

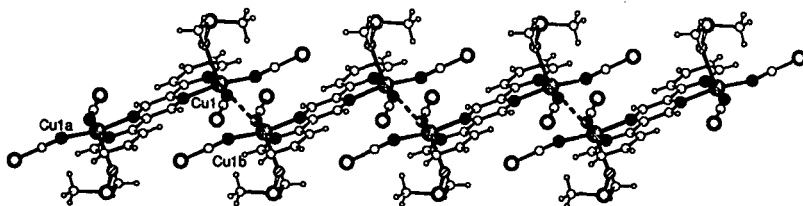


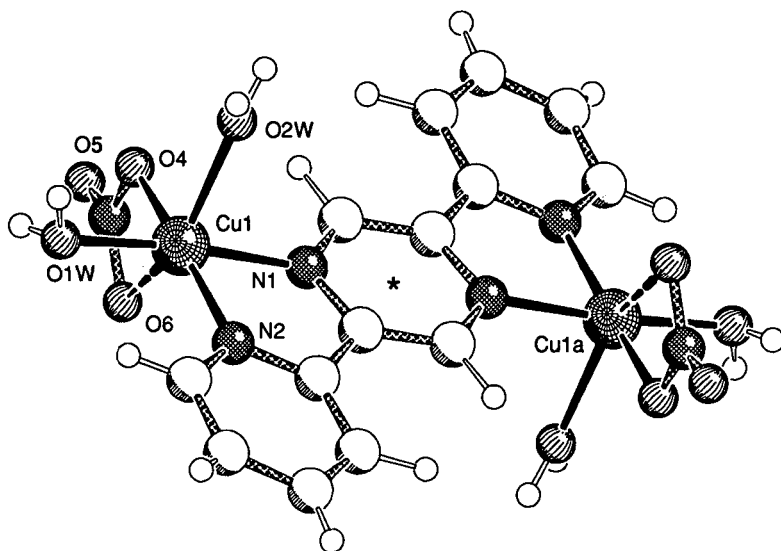
Fig. 37. Arrangement des molécules dans le complexe (13).



Le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  (14) [67] comprend l'atome de cuivre dans un environnement pyramidal carré ( $\tau = 0.06$ ) (Fig. 38, tableau 15).

Les atomes N1, N2, O4 et O1W liés au Cu se trouvent dans les positions équatoriales à une distance de 2 Å. L'atome de cuivre est situé à 0.093(2) Å du plan moyen défini par les mêmes atomes. Une deuxième molécule d'eau occupe la position axiale de la pyramide (Cu–O2W = 2.182(3) Å). Il existe une faible interaction d'un deuxième atome d'oxygène du nitrate coordonné (Cu–O6 = 2.657(5) Å).

Le composé est formé de cations  $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  et d'anions  $\text{NO}_3^-$ . La formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau coordonnées et les anions non-coordinés assure un arrangement bidimensionnel en couches. La distance Cu–Cu intermoléculaire la plus courte est de 5.174(1) Å ( $-x, -y, -z$ ), elle est plus grande que celle observée pour le complexe (13). Ceci est probablement dû à la coordination pseudo-octaédrique du cuivre dans (14), l'occupation des deux positions axiales empêchant le rapprochement de deux molécules l'une de l'autre.



**Fig. 38.** Structure moléculaire de  $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  (14) (\* = centre de symétrie).

**Tableau 15.** Distances et angles de liaison dans  $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  (14).

Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
O(4)-Cu(1)-N(1)	92.86(13)	Cu(1)-O(4)	1.990(3)
O(4)-Cu(1)-N(2)	169.70(13)	Cu(1)-O(1W)	1.958(3)
O(4)-Cu(1)-O(1W)	92.66(13)	Cu(1)-O(2W)	2.182(3)
O(4)-Cu(1)-O(2W)	91.04(16)	Cu(1)-N(1)	2.021(3)
N(1)-Cu(1)-N(2)	80.98(12)	Cu(1)-N(2)	2.012(3)
N(1)-Cu(1)-O(1W)	173.57(12)		
N(1)-Cu(1)-O(2W)	89.33(13)	Cu(1)-Cu(1a)	6.670(1)
N(2)-Cu(1)-O(1W)	93.08(12)	Cu(1)-O(6)	2.657(5)
N(2)-Cu(1)-O(2W)	97.10(16)		
O(1W)-Cu(1)-O(2W)	93.87(13)		
		a) -x, -y, 1-z	

Le spectre RPE (Fig. 39) d'un échantillon polycristallin de (14), enregistré à température ambiante, donne une valeur  $g$  qui est de  $\approx 2$ . On trouve pour les valeurs  $g$  :  $g_{\parallel} = 2.24$  et  $g_{\perp} = 2.10$ . Une structure hyperfine n'est pas visible.

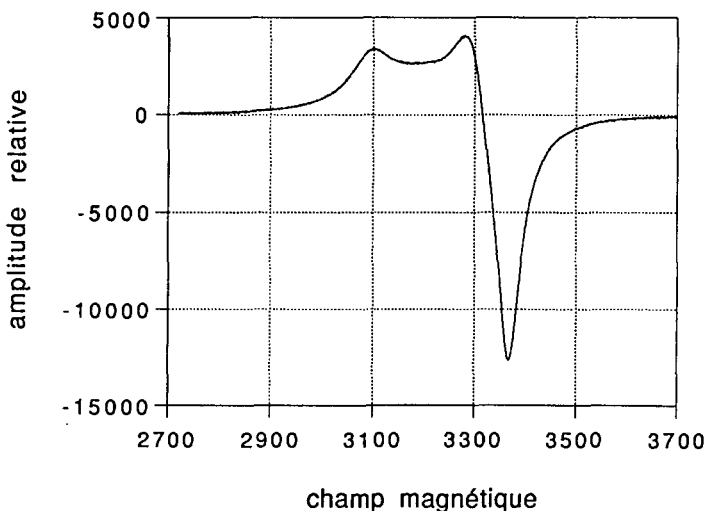


Fig. 39. Spectre RPE du composé (14).

***[Cu<sub>2</sub>(bppz)(dmf)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (15)***

Dans le complexe  $[Cu_2(bppz)(dmf)_6](ClO_4)_4$  (15) les ions Cu(II) sont pentacoordinés dans un environnement pyramidal carré (Fig. 40, tableau 16) dont les positions équatoriales sont occupées par les atomes N1, N2 du ligand bppz et O1, O2 des molécules de diméthylformamide. Les distances Cu-N et Cu-O se trouvent dans l'intervalle de 1.945(4) Å à 2.008(4) Å. Une troisième molécule de diméthylformamide (Cu-O3 = 2.242(4) Å) complète la coordination pyramidale carrée du cuivre.

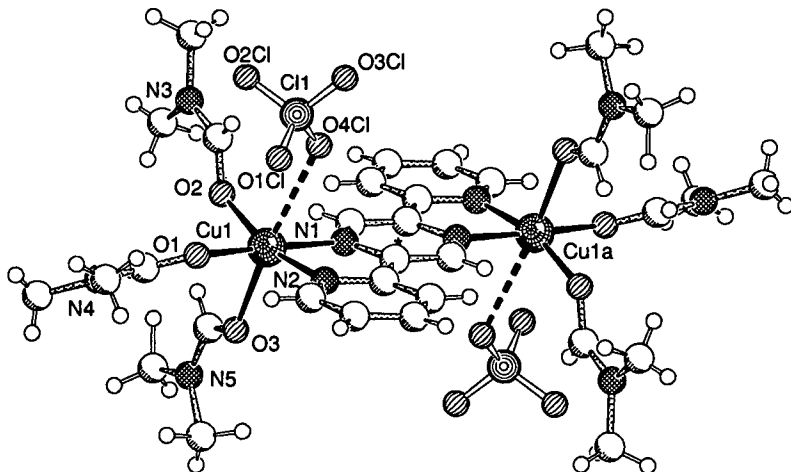


Fig. 40. Structure moléculaire de  $[\text{Cu}_2(\text{bppz})(\text{dmf})_6](\text{ClO}_4)_4$  (15) (\* = centre de symétrie).

Tableau 16. Distances et angles de liaison dans  $[\text{Cu}_2(\text{bppz})(\text{dmf})_6](\text{ClO}_4)_4$  (15).

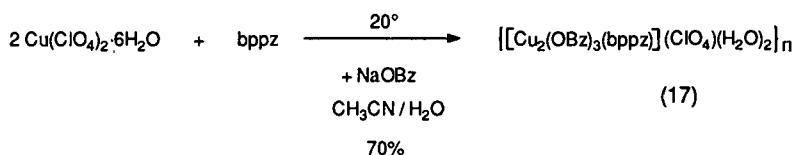
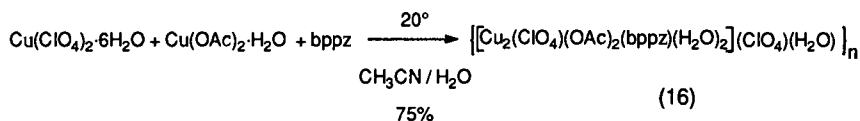
Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
O(1)-Cu(1)-O(2)	92.9(2)	Cu(1)-O(1)	1.945(4)
O(1)-Cu(1)-N(2)	93.0(2)	Cu(1)-O(2)	1.976(4)
O(2)-Cu(1)-N(2)	164.4(2)	Cu(1)-O(3)	2.242(4)
O(1)-Cu(1)-N(1)	174.1(2)	Cu(1)-N(1)	2.008(4)
O(2)-Cu(1)-N(1)	92.6(2)	Cu(1)-N(2)	1.990(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)	81.2(2)	Cu(1)-Cu(1)a	6.745(2)
O(1)-Cu(1)-O(3)	90.6(2)	Cu(1)-O(4Cl)	2.738(4)
O(2)-Cu(1)-O(3)	89.6(2)		
N(2)-Cu(1)-O(3)	104.7(2)		
N(1)-Cu(1)-O(3)	91.7(2)		

a) -x, -y+1, -z

Chaque atome de cuivre est entouré par trois molécules neutres de diméthylformamide et par le ligand bppz qui forme le pont entre eux. De ce fait la structure est constituée de cations  $[\text{Cu}_2(\text{dmf})_6(\text{bppz})]^{4+}$  et d'anions  $\text{ClO}_4^-$ . Une interaction entre deux anions  $\text{ClO}_4^-$  et le cation est observée (Cu-O4Cl = 2.738(4) Å).

### 3.3.3. Polymères de coordination 1D

Cu(II) forme avec bppz des polymères unidimensionnels. Des unités binucléaires  $\text{Cu}_2(\text{bppz})$  sont pontées par un autre ligand pont - l'acétate ( $\text{OAc}^-$ ) ou le benzoate ( $\text{OBz}^-$ ) - en formant des arrangements unidimensionnels. Les synthèses ont été effectuées dans un mélange acétonitrile / eau.



Les produits sont peu solubles dans le méthanol et se décomposent dans  $\text{H}_2\text{O}$ . Des mélanges  $\text{R-COO}^- / \text{ClO}_4^-$  sont idéals pour la polymérisation des unités binucléaires  $\text{Cu}_2(\text{bppz})$ . Un rapport  $\text{OAc}^- / \text{ClO}_4^- = 1 : 1$  a été utilisé pour former le composé (16) et un rapport  $\text{OBz}^- / \text{ClO}_4^- = 3 : 1$  pour la synthèse du complexe (17).

Les spectres IR des complexes (16) et (17) sont caractérisés par les bandes dues au ligand bppz, celles des anions  $\text{OAc}^-$ ,  $\text{OBz}^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  et celles des molécules d'eau d'hydratation.

Une interprétation des vibrations de bppz (noyau de pyrazine et de pyridine) est difficile parce qu'on trouve dans cette région les bandes correspondant à  $\text{OAc}^-$  et  $\text{OBz}^-$ . Ces bandes larges se trouvent à  $1603 \text{ cm}^{-1}$  et  $1514 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé (16) et à  $1609 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1569 \text{ cm}^{-1}$  et  $1385 \text{ cm}^{-1}$  pour le complexe (17), le déplacement des bandes indique une coordination. L'anion  $\text{ClO}_4^-$ , présent dans les deux composés, peut également se coordiner au métal, bien qu'il soit faiblement complexant. Dans le spectre du composé (16) un dédoublement de la bande large, due aux vibrations  $\text{ClO}_4^-$ , est observé ( $1112, 1079 \text{ cm}^{-1}$ ). La présence de deux anions  $\text{ClO}_4^-$ , l'un coordonné l'autre non-coordonné, peut être proposée. Par contre, dans le complexe (17) la bande due aux vibrations de  $\text{ClO}_4^-$  n'est pratiquement pas déplacée ( $1189 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à

la bande correspondante pour  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1154 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour cette raison une coordination est peu probable.

Les deux complexes (16) et (17) ont été obtenus sous forme des magnifiques cristaux verts. Une analyse par diffraction des rayons X a permis d'établir que ces composés sont des polymères unidimensionnels infinis.



Le complexe  $\{[\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)(\text{OAc})_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (16) présente un arrangement en zigzag des unités  $\text{Cu}_2(\text{bppz})$ , pontées par deux groupes acétates et un anion perchlorate (Fig. 41). Le noyau pyrazine présente un centre d'inversion. Les atomes de carbone des anions acétates, l'atome de chlore ainsi que l'atome d'oxygène de l'anion pont  $\text{ClO}_4^-$  se trouvent dans un plan de réflexion. Les chaînes portent des charges positives parce qu'il y a des contre-ions  $\text{ClO}_4^-$  non-coordinés.

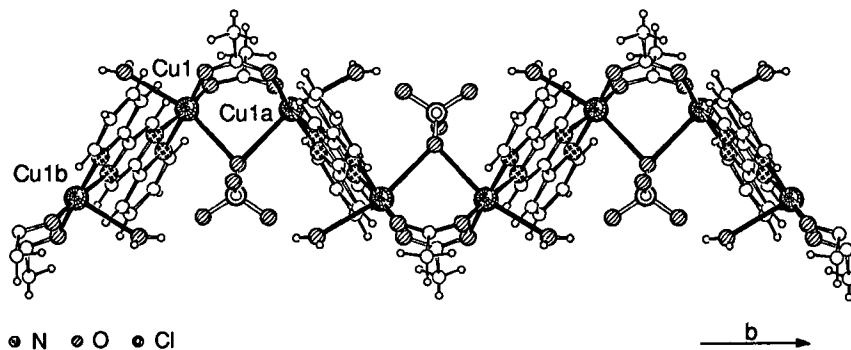


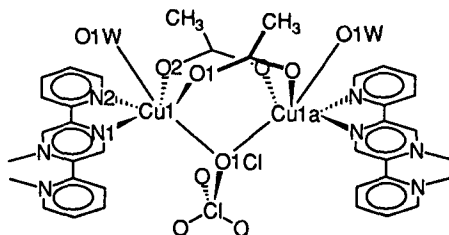
Fig. 41. Structure moléculaire du polymère  $\{[\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)(\text{OAc})_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (16).

Le cuivre (II) peut être considéré comme étant hexacoordiné avec quatre courtes liaisons  $\text{Cu}-\text{N}$  (coordination du ligand  $\text{bppz}$ ) et  $\text{Cu}-\text{O}$  (coordination des deux acétates) dans les positions équatoriales (tableau 17) et deux longues liaisons  $\text{Cu}-\text{O}$  (coordination d'une molécule d'eau :  $\text{Cu}-\text{O}1\text{W} = 2.582(4) \text{ \AA}$  et d'un anion perchlorate  $\text{Cu}-\text{O}1\text{Cl} = 2.659(3) \text{ \AA}$ ) dans les positions

axiales. L'atome de cuivre est situé à 0.080(1) Å du plan moyen défini par N1 et N2 du ligand bppz et O1 et O2 des anions acétates. Les centres métalliques sont liés entre eux par les groupes acétates à une distance de 3.599(1) Å ( $x, -y+0.5, z$ ) et par le ligand bppz à une distance de 6.772(1) Å ( $-x+1, -y, -z+2$ ) ( $\text{pyz}^{\wedge}\text{py} = 4.4(5)^{\circ}$ ).

L'arrangement de deux atomes de cuivre liés par deux groupes acétates, coordonnés dans le mode syn-syn, a aussi été trouvé pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  [82], la distance Cu–Cu intramoléculaire de 2.965(3) Å est plus courte en comparaison avec celle de 3.599(1) Å dans (16). La formation de chaînes polynucléaires avec un ligand pont provoque l'augmentation de la distance métal-métal dans les unités  $\text{M}(\text{OAc})_2\text{-M}$ . Les cycles pyrazines du ligand bppz forment un angle de 76.8(3)° entre eux dans ces chaînes alternées, par contre les ligands bpy dans le complexe binucléaire décrit dans [82] sont arrangés parallèlement.

Tableau 17. Distances et angles de liaison pour le complexe (16).



Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
O(2)-Cu(1)-O(1)	96.05(10)	Cu(1)-O(1)	1.935(2)
O(2)-Cu(1)-N(2)	170.43(11)	Cu(1)-O(2)	1.913(2)
O(1)-Cu(1)-N(2)	93.23(11)	Cu(1)-N(1)	2.024(3)
O(2)-Cu(1)-N(1)	89.57(10)	Cu(1)-N(2)	1.999(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	170.49(12)	Cu(1)-O(1w)	2.582(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)	80.92(11)		
Cu(1)-O(1C1)-Cu(1)a	85.2(1)	Cu(1)-O(1C1)	2.659(3)
		Cu(1)-Cu(1)a	3.599(1)
		Cu(1)-Cu(1)b	6.772(1)

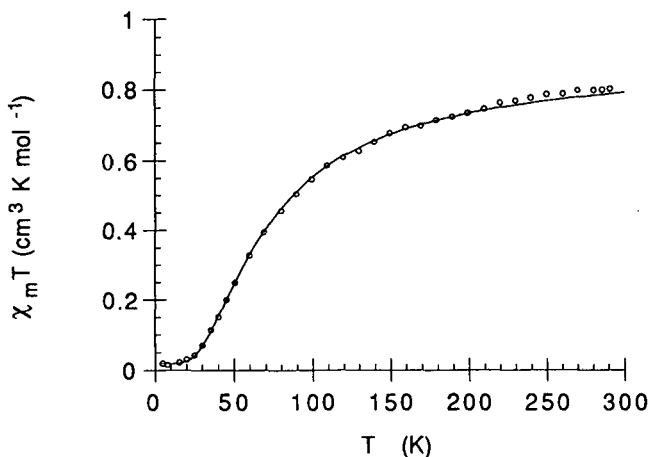
a)  $x, -y+0.5, z$   
b)  $-x+1, -y, -z+2$

L'empilement moléculaire est constitué de chaînes cationiques et d'anions perchlorates. Des molécules d'eau forment des ponts hydrogène intermoléculaires constituant un réseau bidimensionnel (tableau 18).

**Tableau 18.** Liaisons hydrogène (distances et angles) dans le complexe (16) (<sup>a</sup> -x+1, -y, -z+1).

Liaison	D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
O1W-H1W...O4Cl	2.942(5)	0.81(3)	2.14(7)	173(6)
O1W-H2W...O1W <sup>a</sup>	2.922(7)	0.79(3)	2.51(6)	114(5)

La mesure de la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  a été faite dans le domaine de température de 4.9 à 290 K et indique une forte interaction antiferromagnétique (Fig. 42) pour le complexe polymère  $\{[\text{Cu}_2(\text{OAc})_2(\text{ClO}_4)(\text{bppz})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (16). La valeur  $\chi_m T$  ( $0.79 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  à température ambiante) diminue régulièrement jusqu'à environ 110 K. Au-dessous de cette température elle montre un abaissement très net ( $0.02 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  à 4 K).



**Fig. 42.** Représentation graphique de  $\chi_m T$  en fonction de la température pour  $\{[\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)(\text{OAc})_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (16).

La susceptibilité molaire  $\chi_m$  ( $2.6 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  à température ambiante) augmente avec un abaissement de la température, un large maximum étant atteint à 78 K ( $\chi_m = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) (Fig. 43). Ce maximum indique un fort couplage antiferromagnétique.

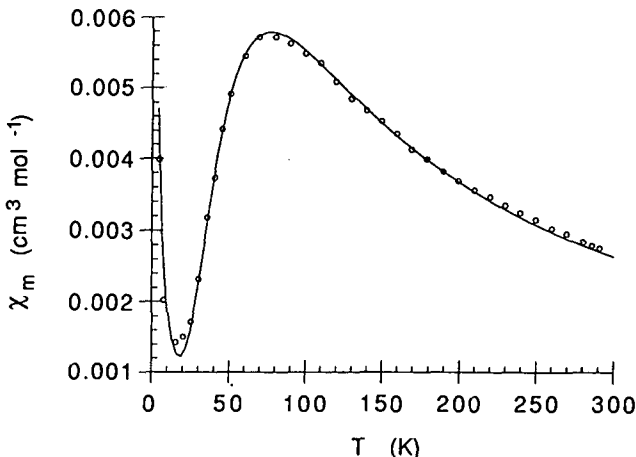


Fig. 43. Représentation graphique de  $\chi_m$  en fonction de la température pour  $\{[\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)(\text{OAc})_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (16).

L'analyse de ce système indique deux interactions possibles, les différents chemins de l'échange magnétique sont : les deux groupes carboxylates coordonnés dans le mode syn-syn entre les atomes de cuivre (J1) et le ligand pont bppz dans le dimère  $\text{Cu}_2\text{bppz}$  (J2). Le couplage des spins au travers du ligand bppz est peu probable [66]. L'interaction des atomes de cuivre liés par des groupes acétates est en générale plus forte, une courte distance  $\text{Cu1}-\text{Cu1a}$  de  $3.599(1) \text{ \AA}$  est observée. De ce fait le couplage de spin est discuté pour l'unité  $\text{Cu}-(\text{OAc})_2-\text{Cu}$ .

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left[ \frac{2}{3 + \exp(-2J/kT)} \right] + N\alpha$$

$N$  = nombre d'Avogadro,  $\beta$  = magnéton de Bohr,  $k$  = constante de Boltzmann,  $N\alpha$  = paramagnétisme température-indépendant.

Les paramètres calculés sont  $J1 = -88 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 2.18$ . La valeur  $R = 5.6 \cdot 10^{-4}$  est calculée par  $R = \sum (\chi_m^{\text{calculé}} - \chi_m^{\text{observé}})^2 / (\chi_m^{\text{observé}})^2$ .

Ce résultat est expliqué par l'arrangement des orbitales magnétiques, le couplage antiferromagnétique de spin se produit probablement par le recouvrement des orbitales magnétiques  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre avec celles des ligands acétates.



Le complexe  $[[\text{Cu}_2(\text{OBz})_3(\text{bppz})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (17) forme également un polymère unidimensionnel (Fig. 44). Comme dans le composé (16) les complexes binucléaires de cuivre  $\text{Cu}_2(\text{bppz})$  pontés par des anions sont disposés en chaînes cationiques non-linéaires, mais deux atomes de cuivre cristallographiquement différents sont observés. Le cycle pyrazine possède un centre de symétrie.

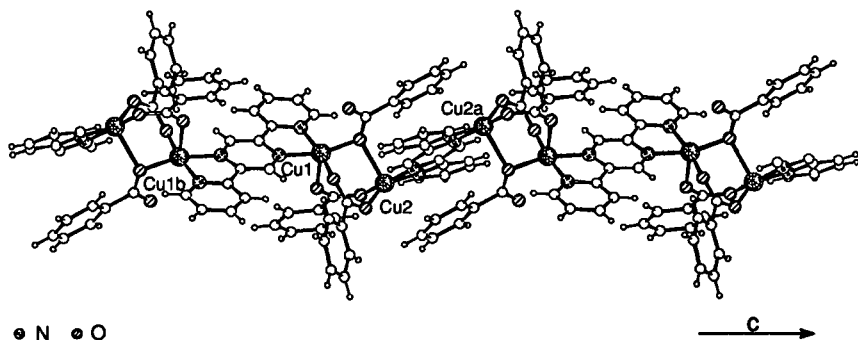
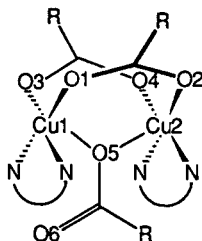


Fig. 44. Structure moléculaire du polymère  $[[\text{Cu}_2(\text{OBz})_3(\text{bppz})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (17).

La structure contient deux atomes de cuivre dans une géométrie pyramidale carrée distordue ( $\tau_{\text{Cu}1} = 0.12$ ,  $\tau_{\text{Cu}2} = 0.35$ ). Les métaux sont liés par le ligand neutre bppz et par les anions benzoates. Cet arrangement résulte de la formation des chaînes alternées. Le ligand bppz agit comme ligand bis-bidenté. Nous distinguons deux types de ponts anions : deux groupes benzoates coordinent avec deux atomes d'oxygène et le troisième forme le pont avec un seul oxygène. Cette façon de lier deux centres métalliques est connue pour les anions  $\text{R-COO}^-$  ( $\text{R} = \text{acétate}$  [83]). De ce fait l'environnement de chaque atome de cuivre comprend deux

atomes d'azote et trois atomes d'oxygène. Les distances de liaison et les angles correspondants sont donnés dans le tableau 19. La distance Cu1–Cu2 intramoléculaire de 3.334(2) Å est plus courte que celle du complexe (16).

Une comparaison de cet arrangement de deux atomes de cuivre liés par trois groupes carboxylates, coordonnés dans deux modes différents, est représentée ci-dessous pour le complexe polymère (17) (R = Ph) et pour le complexe binucléaire [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) [83] (R = Me).

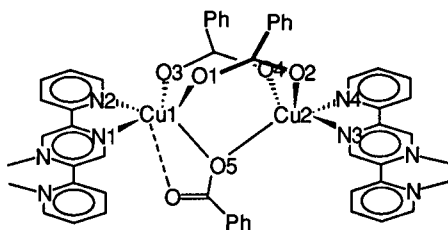


Composé	(17)	[Cu <sub>2</sub> (OAc) <sub>3</sub> (bpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) [83]
$\tau$ (Cu1)	0.12	0.14
$\tau$ (Cu2)	0.35	0.47
Cu1–Cu2 [Å]	3.334(2)	3.392(1)
Cu1–O5, Cu2–O5 [Å]	1.951(4), 2.335(5)	1.977(2), 2.169(2)
Cu1–O6 [Å]	2.649(6)	2.716(2)
C–O1, C–O2 [Å]	1.269(7), 1.251(7)	1.255(3), 1.259(4)
C–O3, C–O4 [Å]	1.243(7), 1.261(7)	1.245(3), 1.270(2)
C–O5, C–O6 [Å]	1.281(8), 1.214(9)	1.319(4), 1.224(4)
Cu1–O5–Cu2 [°]	101.8(2)	109.8(1)

La distance Cu1–Cu2, qui est plus courte dans le complexe (17) que dans le composé décrit dans [83], est surprenante (un groupe benzoate demande plus de place qu'un groupe méthyle). L'interaction Cu1–O6 est également plus forte dans (17) que dans le complexe binucléaire [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>).

Le ligand bppz présente un système pratiquement plan avec des angles dièdres de  $2.5(7)^\circ$  (pour le ligand qui lie Cu1 et Cu1a; Cu1-Cu1a = 6.800(3); -x+1, -y+1, -z+1) et de  $10.5(7)^\circ$  (pour le ligand qui lie Cu2 et Cu2b; Cu2-Cu2b = 6.772(4); -x+1, -y+1, -z+2).

**Tableau 19.** Distances et angles de liaison dans le composé (17).



**Distances de liaison [Å]**

Cu(1)-O(1)	1.958(4)	Cu(2)-O(2)	1.937(4)
Cu(1)-O(3)	2.170(5)	Cu(2)-O(4)	1.915(4)
Cu(1)-O(5)	1.951(4)	Cu(2)-O(5)	2.335(5)
Cu(1)-N(1)	2.033(5)	Cu(2)-N(3)	2.020(5)
Cu(1)-N(2)	2.004(5)	Cu(2)-N(4)	1.994(5)

**Angles de liaison [°]**

O(5)-Cu(1)-O(1)	96.6(2)	O(4)-Cu(2)-O(2)	95.3(2)
O(5)-Cu(1)-N(2)	93.2(2)	O(4)-Cu(2)-N(4)	92.3(2)
O(1)-Cu(1)-N(2)	169.9(2)	O(2)-Cu(2)-N(4)	151.0(2)
O(5)-Cu(1)-N(1)	162.9(2)	O(4)-Cu(2)-N(3)	172.2(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)	89.8(2)	O(2)-Cu(2)-N(3)	92.2(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	80.1(2)	N(4)-Cu(2)-N(3)	80.0(2)
O(5)-Cu(1)-O(3)	98.7(2)	O(4)-Cu(2)-O(5)	96.2(2)
O(1)-Cu(1)-O(3)	93.0(2)	O(2)-Cu(2)-O(5)	100.2(2)
N(2)-Cu(1)-O(3)	87.8(2)	N(4)-Cu(2)-O(5)	106.7(2)
N(1)-Cu(1)-O(3)	96.7(2)	N(3)-Cu(2)-O(5)	84.7(2)

L'empilement moléculaire est constitué de chaînes cationiques et d'anions perchlorates. Des molécules d'eau forment probablement des liaisons hydrogène entre les cations, arrangés parallèlement, et les anions ( $O2Cl \cdots O1W = 3.17(2) \text{ \AA}$ ,  $O6 \cdots O1W^a = 3.26(2) \text{ \AA}$ ;  $a -x+1, -y+1, -z+1$ ).

La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  a été déterminée pour le composé (17) dans le domaine de température de 4.8 à 290 K. La représentation graphique de  $\chi_m$  en fonction de la température montre des propriétés antiferromagnétiques pour ce polymère de coordination unidimensionnel (Fig. 45). Le couplage magnétique s'effectue probablement entre les atomes de cuivre pontés par les groupes benzoates.

La valeur  $\chi_m T$  ( $0.87 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  à température ambiante) diminue régulièrement jusqu'à environ 60 K. Au-dessous de cette température elle montre un abaissement très net ( $0.07 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  à 4 K).

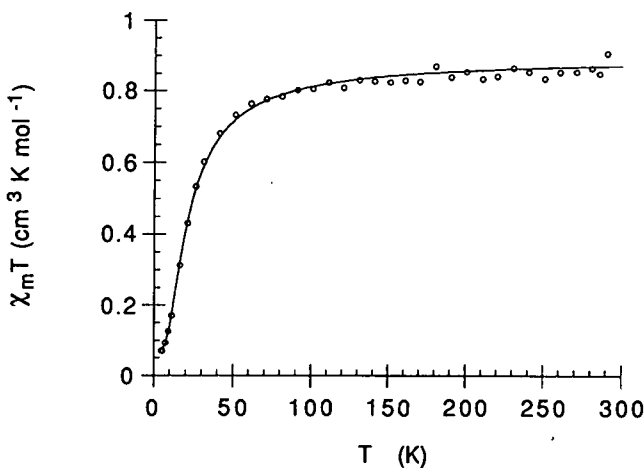


Fig. 45. Représentation graphique de  $\chi_m T$  en fonction de la température pour  $[[\text{Cu}_2(\text{OBz})_3(\text{bppz})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (17).

La susceptibilité molaire  $\chi_m$  ( $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  à température ambiante) augmente avec un abaissement de la température, un large maximum étant atteint à 22 K ( $\chi_m = 2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) (Fig. 46). Ce maximum indique un couplage fortement antiferromagnétique.

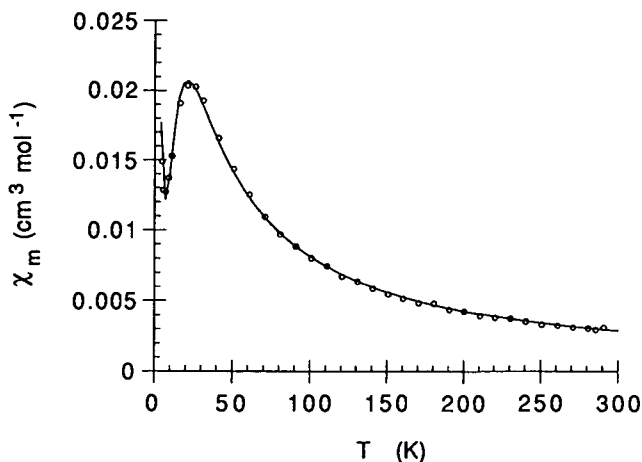


Fig. 46. Représentation graphique de  $\chi_m$  en fonction de la température pour  $\{[\text{Cu}_2(\text{OBz})_3(\text{bppz})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$  (17).

Trois différentes interactions Cu–Cu sont possibles. Les différents chemins de l'échange magnétique sont : les trois groupes benzoates, coordonnés soit dans le mode syn-syn par les deux atomes d'oxygène ou comme pont monoatomique, entre Cu1 et Cu2 ( $J_1$ ) et le ligand pont bppz, soit entre Cu1 et Cu1b ( $\tau_{\text{Cu}1} = 0.12$ ) ( $J_2$ ) soit entre Cu2 et Cu2a ( $\tau_{\text{Cu}2} = 0.35$ ) ( $J_3$ ). Le couplage des spins au travers du ligand bppz est peu probable [66] car l'interaction des atomes de cuivre liés par des groupes carboxylates est en générale plus forte. De ce fait le couplage de spin est discuté pour l'unité  $\text{Cu}1-(\text{OBz})_3-\text{Cu}2$  (Fig. 46).

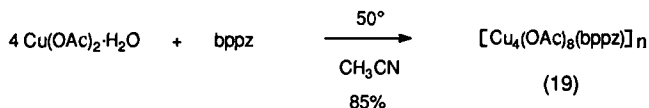
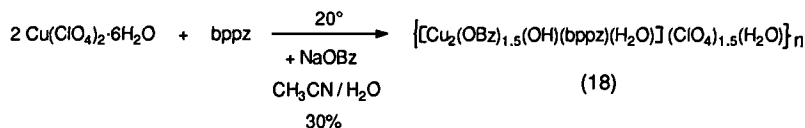
$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left[ \frac{2}{3 + \exp(-2J/kT)} \right] + N\alpha$$

Les paramètres calculés sont  $J = -26.4$  et  $g = 2.19$  (Hamiltonian  $H = -JS_1S_2$ ). La valeur  $R = 4.9 \cdot 10^{-4}$  est calculée par  $R = \sum(\chi_m^{\text{calculé}} - \chi_m^{\text{obs}})^2 / (\chi_m^{\text{obs}})^2$ .

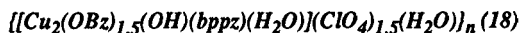
Pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$  [83] un couplage ferromagnétique a été trouvé ( $J = +3.6$  cm<sup>-1</sup>), il est expliqué par l'orthogonalité des orbitales magnétiques  $d_{x^2-y^2}$  des métaux pour l'échange par  $\text{Cu}1-\text{O}5-\text{Cu}2$ . Les propriétés différentes des deux composés (antiferromagnétisme pour (17) et ferromagnétisme pour  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$ ) sont probablement basées sur une orientation différente des orbitales magnétiques ( $\tau_{\text{Cu}2} = 0.47$ ,  $\tau_{\text{Cu}2} = 0.35$  (17)).

### 3.3.4. Polymères de coordination 2D

Deux polymères bidimensionnels de cuivre ont été synthétisés à partir des mêmes sels de cuivre (chapitre 3.3.3.) mais avec d'autres rapports des composés de départ. L'addition du ligand bppz dans la solution de cuivre en présence de différents anions donne une couleur verte très intense pour les deux composés. Par évaporation lente du solvant des cristaux verts ont été obtenus.



Le composé (18) présente dans son spectre infrarouge des bandes d'absorption intense à 1592, 1548, 1444 et 1412  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à des ions benzoates coordonnés. La bande large à 1099  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de moyenne intensité à 624  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux absorptions de l'anion perchlorate qui n'est probablement pas coordonné. Le spectre infrarouge du polymère (19) présente des bandes intenses à 1617, 1564, 1469 et 1442  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations C=O des groupes acétates. La bande d'absorption à 3500  $\text{cm}^{-1}$  provient de vibrations O-H dans  $\text{H}_2\text{O}$ .



L'analyse par diffraction des rayons X sur un monocristal du complexe  $[[\text{Cu}_2(\text{OBz})_{1.5}(\text{OH})(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  (18) a permis d'établir sa structure. L'arrangement bidimensionnel de deux unités  $\text{Cu}_2\text{bppz}$  cristallographiquement différentes, pontées par les anions benzoates, eux-mêmes coordonnés de deux manières différentes, ainsi que par un anion  $\text{OH}^-$  ( $\text{O3-H}$ ) était surprenant (Fig. 47). Un des atomes de cuivre se trouve dans un environnement pyramidal carré distordu ( $\tau_{\text{Cu}2} = 0.27$ ), l'autre présente une coordination pyramidale carrée pratiquement parfaite ( $\tau_{\text{Cu}1} = 0.02$ ) (tableau 20).

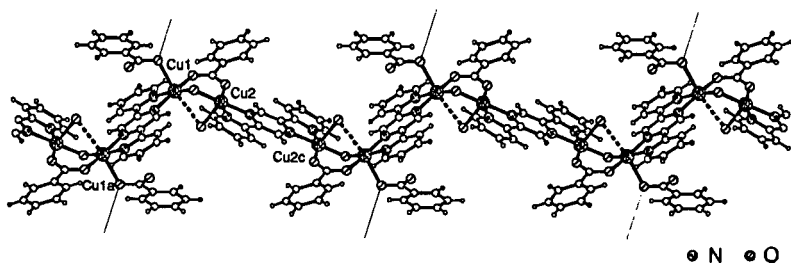
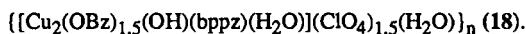
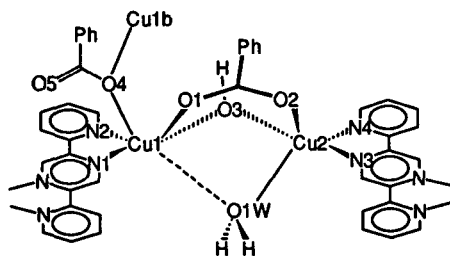


Fig. 47. Structure moléculaire du polymère



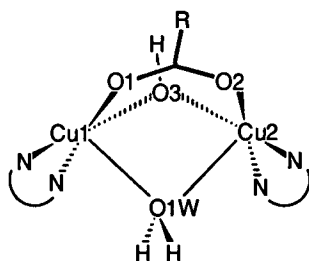
Les sites de coordination sont occupés par les atomes d'azote du ligand pont  $\text{bppz}$  ainsi que par les anions ponts hydroxyde et acétate (coordiné par les deux atomes d'oxygène). Une deuxième molécule d'acétate est coordonnée dans la position axiale de l'atome de  $\text{Cu}1$ , formant un pont monoatomique entre les chaînes infinies. Le cinquième site de coordination de  $\text{Cu}2$  est occupé par une molécule d'eau. Les distances intramoléculaires dans les chaînes sont de  $6.817(3)$  Å pour  $\text{Cu}1-\text{Cu}1a$  ( $-x+1, -y+1, -z$ ), de  $6.787(3)$  Å pour  $\text{Cu}2-\text{Cu}2c$  ( $-x+1, -y+2, -z$ ) et de  $3.163(2)$  Å pour  $\text{Cu}1-\text{Cu}2$ . Les atomes  $\text{Cu}1$  et  $\text{Cu}1b$ , pontés par un groupe benzoate, sont distants de  $4.099(2)$  Å ( $-x+1, y, -z+0.5$ ) et il en résulte un arrangement bidimensionnel des molécules. Le ligand  $\text{bppz}$  présente un système pratiquement plan avec des angles dièdres de  $1(2)^\circ$  ( $\text{Cu}1-\text{bppz}-\text{Cu}1a$ ) et de  $4(2)^\circ$  ( $\text{Cu}2-\text{bppz}-\text{Cu}2c$ ).

**Tableau 20.** Distances et angles de liaison dans le composé (18).

<u>Distances de liaison [Å]</u>			
Cu(1)-O(1)	1.967(7)	Cu(2)-O(2)	1.947(7)
Cu(1)-O(3)	1.921(7)	Cu(2)-O(3)	1.927(7)
Cu(1)-O(4)	2.223(9)	Cu(2)-N(3)	2.019(9)
Cu(1)-N(1)	2.056(8)	Cu(2)-N(4)	1.993(9)
Cu(1)-N(2)	2.008(10)	Cu(2)-O(1W)	2.282(11)
Cu(1)-O(1W)	2.795(12)	Cu(2)-Cu(2)c	6.787(3)
Cu(1)-Cu(1)a	6.817(3)	a) -x+1, -y+1, -z	
Cu(1)-Cu(1)b	4.100(2)	b) -x+1, y, -z+0.5	
Cu(1)-Cu(2)	3.163(2)	c) -x+1, -y+2, -z	
<u>Angles de liaison [°]</u>			
O(3)-Cu(1)-O(1)	96.8(3)	O(3)-Cu(2)-O(2)	96.3(3)
O(3)-Cu(1)-N(2)	170.7(4)	O(3)-Cu(2)-N(4)	96.7(3)
O(1)-Cu(1)-N(2)	91.0(3)	O(2)-Cu(2)-N(4)	160.2(4)
O(3)-Cu(1)-N(1)	91.9(3)	O(3)-Cu(2)-N(3)	176.4(4)
O(1)-Cu(1)-N(1)	169.3(4)	O(2)-Cu(2)-N(3)	86.0(3)
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.8(4)	N(4)-Cu(2)-N(3)	80.3(4)
O(3)-Cu(1)-O(4)	97.1(3)	O(3)-Cu(2)-O(1W)	84.6(3)
O(1)-Cu(1)-O(4)	88.4(3)	O(2)-Cu(2)-O(1W)	93.2(4)
N(2)-Cu(1)-O(4)	88.1(3)	N(4)-Cu(2)-O(1W)	102.7(4)
N(1)-Cu(1)-O(4)	96.8(3)	N(3)-Cu(2)-O(1W)	98.0(4)

Cet arrangement de deux atomes de cuivre liés par trois ponts différents (R-COO<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O) a aussi été trouvé pour le complexe [Cu<sub>2</sub>(OAc)(OH)(H<sub>2</sub>O)(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (complexe ferromagnétique, J = +19.3 cm<sup>-1</sup>)[83].

Une comparaison est donnée ci-dessous entre le complexe polymère (18) (R = Ph) et le complexe binucléaire [Cu<sub>2</sub>(OAc)(OH)(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [83] (R = Me).



Composé	(18)	$[\text{Cu}_2(\text{OAc})(\text{OH})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$
$\tau(\text{Cu1}), \tau(\text{Cu2})$	0.02, 0.27	0.14, 0.24
Cu1–Cu2 [Å]	3.163(2)	3.035(2)
Cu1–O3, Cu2–O3 [Å]	1.921(7), 1.927(7)	1.927(4), 1.930(4)
Cu1–O1W [Å]	2.795(12)	2.405(4)
Cu2–O1W [Å]	2.282(11)	2.379(4)
C–O1, C–O2 [Å]	1.265(11), 1.252(11)	1.267(7), 1.264(7)
Cu1–O3–Cu2 [°]	110.6(4)	103.8(2)
Cu1–O1W–Cu2 [°]	76.3(3)	78.7(1)

L'empilement moléculaire est constitué de couches cationiques et d'anions perchlorates non-coordinés. La cohésion cristalline est assurée par la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupes perchlorates.

### $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$ (19)

Le deuxième polymère bidimensionnel  $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$  (19) [84] présente également une structure surprenante (Fig. 48). Les chaînes comprenant des unités binucléaires Cu-bppz-Cu, pontées par deux ponts acétates symétriques, sont liées entre elles par des dimères  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ , un groupe acétate unique forme le pont entre Cu1 qui se trouve dans les chaînes et Cu2 qui fait partie du dimère  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ .

Les ions de cuivre sont pentacoordinés dans un environnement trigonal bipyramidal fortement distordu pour Cu1 ( $\tau_{\text{Cu1}} = 0.535$ ) et dans un environnement pyramidal carré pour Cu2 ( $\tau_{\text{Cu2}} = 0.07$ ) (tableau 21). L'atome Cu1 est situé à 0.027(4) Å du plan moyen défini par N1, N2 et O3. Les atomes O1 et O2, lesquels occupent les positions axiales de

la bipyramide trigonale, sont distant de 1.091(9) Å et de -2.099(6) Å du même plan. La géométrie du dimère  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$  est voisine de celles décrites par Rao et al. [85]. Le ligand pont bppz est pratiquement plan avec un angle dièdre de 4.2(3)°.

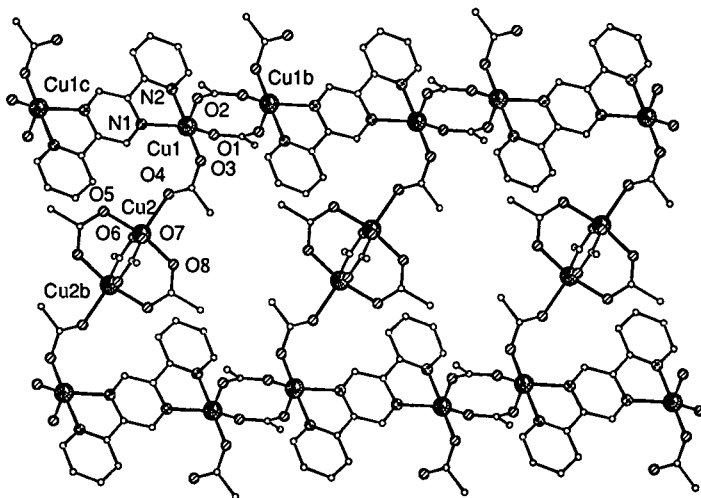


Fig. 48. Structure moléculaire du polymère  $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$  (19).

Tableau 21. Distances et angles de liaison dans  $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$  (19).

Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
O(1)-Cu(1)-O(2)	125.62(20)	Cu(1)-O(1)	1.945(4)
O(1)-Cu(1)-O(3)	93.28(19)	Cu(1)-O(2)	2.128(4)
O(1)-Cu(1)-N(1)	145.15(18)	Cu(1)-O(3)	1.926(4)
O(1)-Cu(1)-N(2)	89.47(19)	Cu(1)-N(1)	2.140(4)
O(2)-Cu(1)-O(3)	89.19(19)	Cu(1)-N(2)	2.024(5)
O(2)-Cu(1)-N(1)	86.85(18)	Cu(2)-O(4)	2.131(4)
O(2)-Cu(1)-N(2)	89.15(19)	Cu(2)-O(5)	1.980(4)
O(3)-Cu(1)-N(1)	100.16(18)	Cu(2)-O(6)	1.987(4)
O(3)-Cu(1)-N(2)	177.25(19)	Cu(2)-O(7)	1.967(5)
N(1)-Cu(1)-N(2)	77.56(18)	Cu(2)-O(8)	1.966(4)
Cu(2)a-Cu(2)-O(4)	177.40(11)		
Cu(2)a-Cu(2)-O(5)	83.32(13)		
Cu(2)a-Cu(2)-O(6)	83.63(12)		
Cu(2)a-Cu(2)-O(7)	88.39(13)		
Cu(2)a-Cu(2)-O(8)	78.85(13)		

Les mesures magnétiques ont été faites dans le domaine de température de 2 à 300 K et indiquent des propriétés antiferromagnétiques pour ce complexe. Le produit molaire  $\chi_m T$  en fonction de la température est présenté dans la Fig. 49. La valeur  $\chi_m T$  ( $1.52 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à température ambiante) diminue rapidement et se stabilise à environ 100 K. Au-dessous de 25 K elle montre un abaissement très net jusqu'à  $0.19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  (2 K).

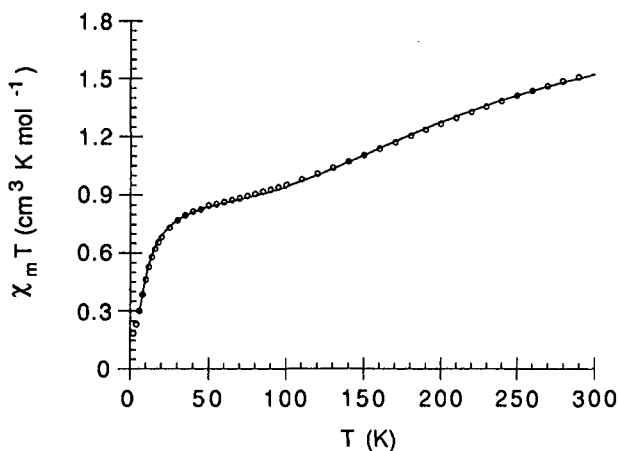


Fig. 49. Représentation graphique de  $\chi_m T = f(T)$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$  (19).

La susceptibilité molaire  $\chi_m$  augmente et on n'observe pas de maximum dans la présentation graphique en fonction de la température (Fig. 50).

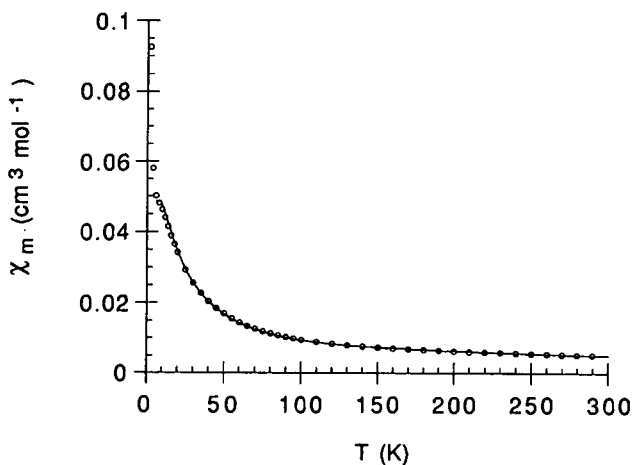
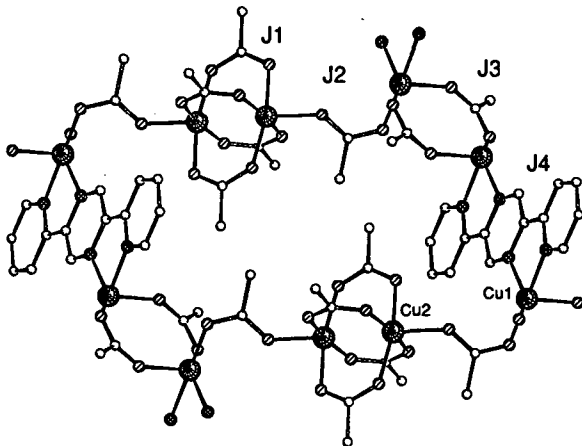


Fig. 50. Représentation graphique de  $\chi_m = f(T)$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$  (19).

L'analyse de ce système magnétique n'est pas facile parce qu'il comporte quatre paramètres  $J$  pour l'échange et deux différentes valeurs  $g$  (Fig. 51). Ces différents chemins de l'échange magnétique sont : les quatre groupes carboxylates coordonnés dans le mode syn-syn entre Cu2 et Cu2b dans le dimère  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$  ( $J_1$ ), le pont acétate coordonné dans le mode syn-anti entre Cu1 et Cu2 ( $J_2$ ), deux groupes acétates entre Cu1 et Cu1b ( $J_3$ ) et le ligand pont bppz entre Cu1 et Cu1c ( $J_4$ ).



Un calcul exact de ces six paramètres (les impuretés paramagnétiques et les interactions entre les couches présente encore deux paramètres de plus) pour ce polymère de coordination bidimensionnel n'est pas possible, mais une bonne approximation a été faite sur la base des valeurs relatives des différentes valeurs  $J$ .

Un grand nombre de dérivés des acétates de cuivre est décrit dans la littérature. Pour ces composés une forte interaction antiferromagnétique a été observée avec des petites variations dues au ligand axial. Une valeur  $J$  de  $-318 \text{ cm}^{-1}$  a été déterminée pour un dimère  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$  avec un groupe acétate dans la position axiale [86]. De ce fait une valeur  $J_1 \approx -300 \text{ cm}^{-1}$  est attendue.

Normalement des propriétés faiblement ferro- ou antiferromagnétique sont observées pour les atomes de cuivre avec une géométrie pyramidale carrée distordue pontés par des groupes acétates coordonnés dans le mode syn-syn ou syn-anti [87]. L'interaction des atomes de cuivre liés par la pyrazine est en générale très faible [88,89]. Si le plan  $xy$  des atomes de cuivre est coplanaire avec le plan de pyrazine lors d'une coordination pyramidale carrée, les atomes de cuivre ne montrent pas de couplage ou un couplage très faible. Si le cycle pyrazine est incliné par rapport au plan de coordination du cuivre, un recouvrement des orbitales  $\pi(b_{1g})$  et des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  provoque des propriétés faiblement antiferromagnétiques. Dans notre cas la sphère de coordination du cuivre est trigonale bipyramidale et l'état fondamental des orbitales des atomes de cuivre présente

une combinaison des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . De ce fait le paramètre de couplage  $J_4$  devrait avoir une valeur faiblement négative.

Au-dessous de 100 K on peut considérer pour le composé  $[\text{Cu}_4(\text{OAc})_8(\text{bppz})]_n$  (**19**) un couplage isolé dans le dimère  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$  ( $J_1$ ) et le couplage des atomes de cuivre dans une chaîne alternée caractérisée par  $J_3$  et  $J_4$ .  $J_2$  n'est probablement pas active et ne détermine pas le magnétisme de ce composé. De ce fait on sait que  $J_1 \gg J_3, J_4$  et que  $J_2$  n'a pratiquement pas d'importance. La courbe approximative calculée pour ce système a estimé un dimère avec un fort couplage et une chaîne avec un faible couplage, les calculs considèrent le système comme chaîne uniforme ( $J_3 = J_4$ ). L'expression utilisée pour l'analyse des valeurs expérimentales est :

$$\chi_m T = 2N\beta / k [g_1^2 (\exp(x)/1 + 3\exp(x) + g_2^2 (0.25 + 0.074975y + 0.05235y^2) / (1 + 0.9931y + 0.172135y^2 + 0.757825y^3))]$$

$N$  = nombre d'Avogadro,  $\beta$  = magnéton de Bohr,  $k$  = constante de Boltzmann  
 $x = J_1/kT$ ,  $y = |J_{3,4}|/kT$

Les paramètres obtenus sont :

$$\begin{array}{ll} J_1 = -297 \text{ cm}^{-1} & g_1 = 2.38 \\ J_3, J_4 = -6.8 \text{ cm}^{-1} & g_2 = 2.23 \end{array}$$

La valeur  $R = 6 \cdot 10^{-4}$  est calculée par :

$$R = \sum (\chi_m^{\text{calculé}} - \chi_m^{\text{obs}})^2 / (\chi_m^{\text{obs}})^2$$

Le spectre RPE (Fig. 51), enregistré sur un échantillon polycristallin de (**19**), donne deux groupes de signaux qui se superposent. Une valeur est centrée autour de  $g = 2$  et le deuxième groupe de bandes, d'une intensité plus faible, est situé dans un champ plus large entre 100 et 6000 G. Un abaissement de la température ne change pratiquement pas l'intensité des signaux qui se trouvent à  $g = 2$  (2.24 et 2.05 à température ambiante). Ces

signaux sont dus aux atomes de cuivre de l'unité  $\text{Cu}_2(\text{bppz})$ . Le deuxième groupe de bandes correspond à l'état triplet partiellement résolu avec une symétrie axiale et une grande valeur  $D$ , à température ambiante les composants sont observés à 110 G ( $H_{Z1}$ ), 4800 G ( $H_{12}$ ) et 5900 G ( $H_{Z2}$ ). Les paramètres  $D$  et  $g$  ( $E = 0$ ) ont été calculés [90] :

$$H_{Z1} = g_x/g_z(H_0 - D); \quad H_{Z2} = g_x/g_z(H_0 + D) \quad \text{et} \quad H_{12} = g_x/g_{11}[(H_0 + D)H_0]^{1/2}$$

Les valeurs obtenues sont :  $D = 0.335 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_z = 2.40$  et  $g_x = g_y = 2.06$ .

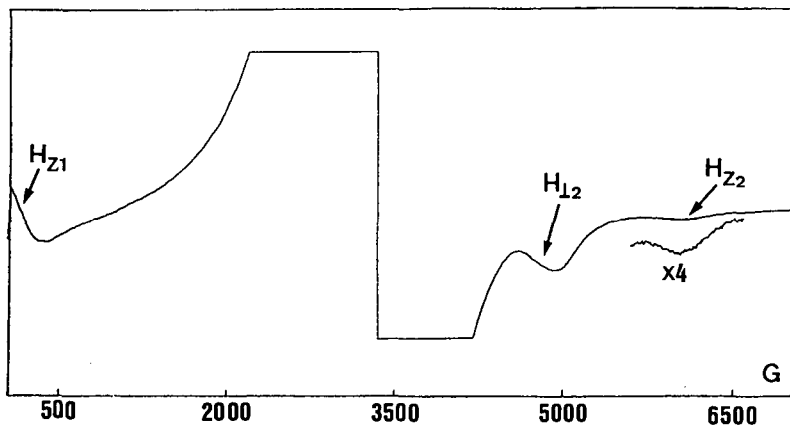


Fig. 51. Spectre RPE du composé (19).

### 3.3.5. Comparaison des complexes de cuivre (II)

Pour le cuivre l'état d'oxydation + 2 est le plus stable. Le cuivre (II) présente une configuration  $d^9$ , sa géométrie de coordination est fortement influencée par des effets Jahn-Teller. Dans les complexes octaédriques du cuivre l'octaèdre est fortement déformé avec un arrangement plan de quatre liaisons courtes et de deux liaisons longues dans les positions axiales.

Il existe de nombreux composés qui comprennent le cuivre (II) pentacoordiné. Dans ces complexes l'atome de cuivre se trouve dans un environnement trigonal bipyramidal ( $\tau = 1$ ) ou pyramidal carré ( $\tau = 0$ ).

Dans les complexes mononucléaires (11) et (12), dans les complexes binucléaires (13) - (15) et dans les polymères de coordination (17) et (18) l'atome de cuivre présente une géométrie pyramidale carrée distordue avec quatre courtes distances et une liaison faible du ligand qui occupe la position axiale de la pyramide. L'atome de cuivre dans le complexe (16) peut être considéré comme étant hexacoordiné avec des liaisons axiales Cu-O très faibles. Le polymère bidimensionnel (19) comprend l'ion  $CuI$  dans un environnement trigonal bipyramidal fortement distordu.

Une comparaison des structures est donnée dans le tableau (22).

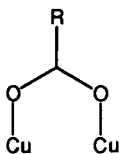
Dans les complexes mononucléaires et binucléaires une coordination du contre-ion au métal a été observée. L'anion agit comme ligand monodenté ( $Cl^-$ ,  $SCN^-$  et  $NO_3^-$ ) ou comme ligand bidenté ( $acac^-$ ) sans former de pont entre deux centres métalliques. Le complexe binucléaire (15) est un cas particulier, l'atome de cuivre est entouré de quatre molécules neutres et les anions perchlorates ne coordinent pratiquement pas (il existe une interaction faible  $Cu-O4Cl = 2.738 \text{ \AA}$ ).

La synthèse de polymères unidimensionnels ou bidimensionnels est favorisée par la réaction du Cu(II) avec le ligand bppz en présence des contre-ions  $ClO_4^-$  et  $R-COO^-$  ( $R = \text{méthyle, phényle}$ ). Dans ces complexes les ions  $ClO_4^-$  ne sont pas coordonnés, les

Tableau 22. Comparaison des structures des composés (11) - (19) .

Composé	Spère de coordination	$\tau$	Distances (Å)				Angles (°)		
			Cu-N <sub>pyz</sub>	Cu-N <sub>py</sub>	Cu-Cu (Cu-pyz-Cu)	Cu-Cu (Cu-(R-COO)-Cu)	N <sub>pyz</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	pyz <sup>^</sup> py	
(11)	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	0.06	2.021(4)	2.011(4)	-	-	80.3(2)	3.5(3) / 3.1(3)	
(12)	N <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	0.21	2.017(4)	2.027(4)	-	-	80.0(2)	4.8(2) / 3.5(3)	
(13)	N <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	0.07	2.048(4)	2.015(5)	6.844(1)	-	79.5(2)	1.8(6)	
(14)	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	2.021(3)	2.012(3)	6.670(1)	-	81.0(1)	8.5(1)	
(15)	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	2.008(4)	1.990(4)	6.745(2)	-	81.2(2)	2.3(7)	
(16)	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	2.024(3)	1.999(3)	6.727(1)	3.599(1) (R = Me)	80.9(2)	4.4(5)	
(17)	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12(Cu1)	2.033(5)	2.004(5)	6.800(3)	3.334(2) (R = Ph)	80.1(2)	2.5(7)	
		0.35(Cu2)	2.020(5)	1.994(5)	6.772(4)		80.0(2)	10.5(7)	
(18)	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02(Cu1)	2.056(8)	2.008(10)	6.817(3)	3.163(2) (R = Ph)	79.8(4)	1(2)	
		0.27(Cu2)	2.019(9)	1.993(9)	6.787(3)	4.099(3)	80.3(4)	4(2)	
(19)	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54(Cu1)	2.140(4)	2.024(5)	7.026(2)	3.941(2) (R = Me)	77.6(2)	4.2(3)	
		0.07(Cu2)				2.665(2)			
						5.167(2) (Cu1-Cu2)			

distances Cu–O sont très longues ( $\approx 2.7 \text{ \AA}$ ). Les ions R-COO<sup>-</sup> forment des ponts entre les centres métalliques :



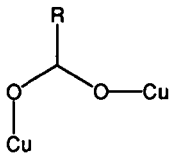
**syn-syn**

(16) R = Me

(17) R = Ph

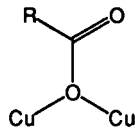
(18) R = Ph

(19) R = Me



**syn-anti**

(19) R = Me



**pont monoatomique**

(17) R = Ph

(18) R = Ph

Les longueurs des liaisons Cu–O (acétate ou benzoate) sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des systèmes comparables.

Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique, effectuées sur des échantillons polycristallins des composés (16), (17) et (19), sont résumés dans le tableau 23.

**Tableau 23.** Paramètres magnétiques pour les composés (14), (16), (17) et (19).

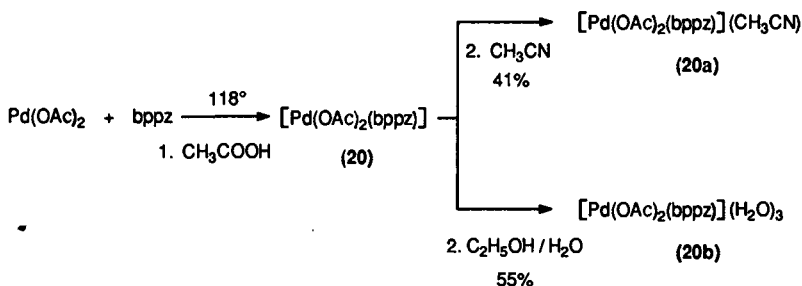
composé	J (cm <sup>-1</sup> )	J (cm <sup>-1</sup> )	g	R
	Cu-pyz-Cu	Cu-(R-COO)-Cu		
(16)	-	-88.0	2.18	$5.6 \cdot 10^{-4}$
(17)	-	-26.4	2.19	$4.9 \cdot 10^{-4}$
(19)	-6.8	-297.0	2.23 (Cu1) 2.38 (Cu2)	$6 \cdot 10^{-4}$

Les mesures indiquent des propriétés antiferromagnétiques pour tous les composés. Dans le complexe (19) le couplage de spin des atomes de cuivre liés par le ligand bppz est faible. Dans les autres composés étudiés il n'y a pas d'interaction de spin au travers du ligand bppz.

Par contre une forte interaction est observée pour les atomes de cuivre pontés par les acétates ou les benzoates. Dans le complexe (19) un recouvrement des orbitales magnétiques  $d_{x^2-y^2}$  du métal avec les orbitales correspondantes des ions acétates provoque des propriétés fortement antiferromagnétiques avec une valeur  $J = -298 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Complexe de palladium (II)

La synthèse du complexe mononucléaire de Pd(II) se fait à partir de l'acétate de palladium dans un milieu aqueux d'acide acétique (99.5 %), l'addition du ligand bppz donne une solution de couleur jaune brun. Le produit brun est recristallisé soit dans l'acétonitrile sous forme de cristaux verts (20a) soit dans un mélange éthanol / eau (1:1) sous forme des cristaux jaunes (20b).



La synthèse a été répétée en utilisant différents rapports métal / ligand (2 : 1, 4 : 1), dans tous les cas un complexe monomère a été obtenu. Les spectres infrarouges indiquent la coordination du ligand par un déplacement des bandes dues aux vibrations de valence C=N et C=C des noyaux pyrazine et pyridine. Les anions acétates se trouvent dans la sphère de coordination du métal (vibrations C-O : 1632, 1585, 1455 cm<sup>-1</sup>).

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé (20) montre les signaux pour les déplacements chimiques des protons aromatiques du ligand bppz (Fig. 52) et ceux des groupes méthyles des anions OAc<sup>-</sup> (δ = 2.24, s, 3H; 2.16, s, 3H). En comparaison avec le spectre RMN du ligand libre on observe la perte de la symétrie de la molécule, de ce fait une coordination mono-bidentée du ligand bppz est proposée. Les déplacements chimiques des protons sont résumés dans le tableau 24.

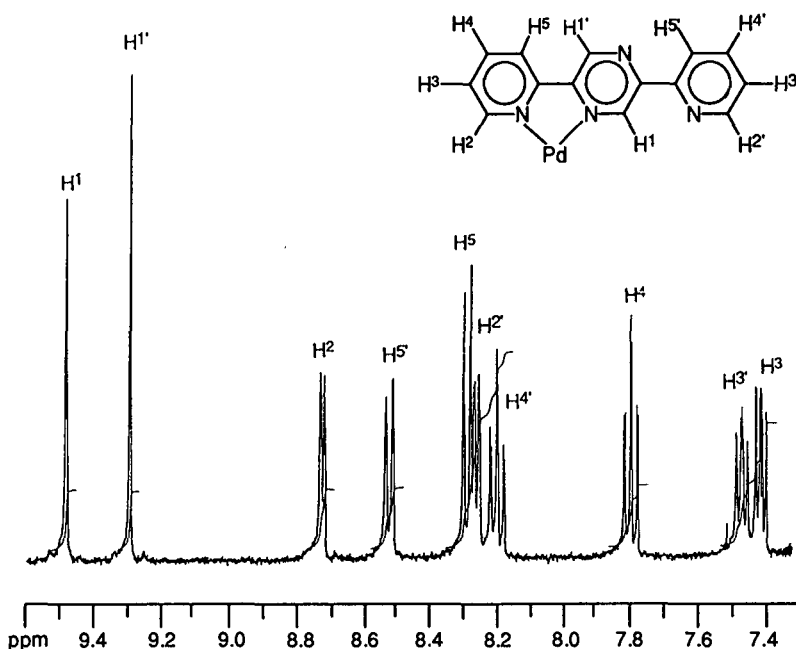


Fig. 52. Spectre RMN  $^1\text{H}$  pour (20) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Tableau 24. Déplacements chimiques  $\delta$  (ppm) avec les constantes de couplage  $J$  (Hz) pour (20).

9.49 (d, $^5J(1,1') = 1.0$ , 1H, $\text{H}^1$ )
9.29 (d, $^5J(1',1) = 1.0$ , 1H, $\text{H}^{1'}$ )
8.72 (ddd, $^3J(2,3) = 4.7$ , $^4J(2,4) = 1.7$ , $^5J(2,5) = 0.9$ , 1H, $\text{H}^2$ )
8.52 (d, $^3J(5',4') = 7.9$ , 1H, $\text{H}^{5'}$ )
8.29 (dd, $^3J(5,4) = 7.9$ , $^4J(5,3) = 1.0$ , 1H, $\text{H}^5$ )
8.26 (dd, $^3J(2',3') = 5.6$ , $^4J(2',4') = 1.0$ , 1H, $\text{H}^{2'}$ )
8.20 (dt, $^4J(4',2') = 1.5$ , $^3J(4',3') = ^3J(4',5') = 7.9$ , 1H, $\text{H}^{4'}$ )
7.81 (dt, $^4J(4,2) = 1.8$ , $^3J(4,3) = ^3J(4,5) = 7.8$ , 1H, $\text{H}^4$ )
7.47 (ddd, $^3J(3',4') = 7.6$ , $^3J(3',2') = 5.6$ , $^4J(3',5') = 1.2$ , 1H, $\text{H}^{3'}$ )
7.42 (ddd, $^3J(3,4) = 7.6$ , $^3J(3,2) = 4.7$ , $^4J(3,5) = 1.2$ , 1H, $\text{H}^3$ )

Le spectre UV-Vis est présenté dans la Fig. 53. Les maxima d'absorption du ligand (318 nm et 250 nm) subissent un déplacement bathochrome à mesure que le ligand est complexé. Des bandes supplémentaires sont également observées sur le spectre du complexe (20) (tableau 25).

Tableau 25. Maxima d'absorption  $\lambda$  (nm) et coefficients d'absorption  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

257 (p, 22800)
287 (p, 12000)
350 (p, 21500)
365 (sh, 17000)

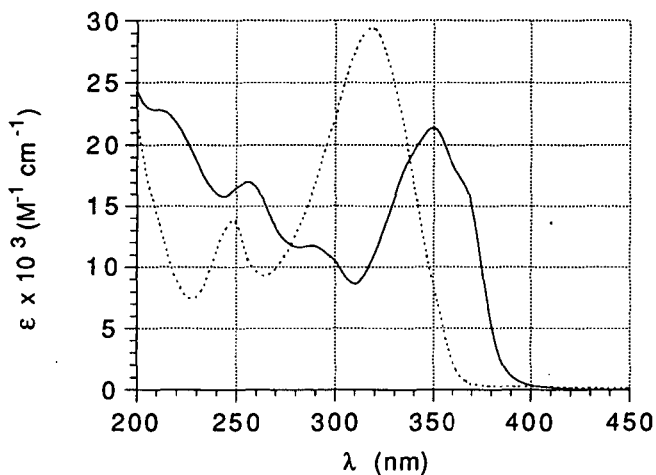
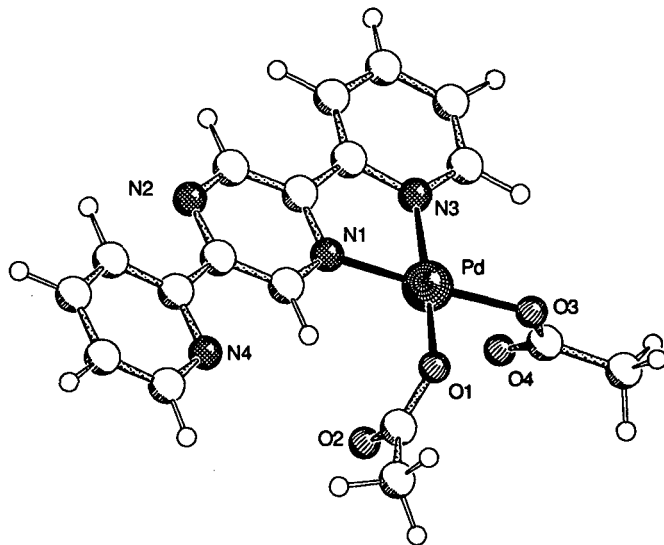


Fig. 53. Spectres UV de bppz (----) et du complexe (20) (—), enregistrés à 25°C, dans un mélange méthanol / eau (1:2).

**[Pd(OAc)<sub>2</sub>(bppz)](CH<sub>3</sub>CN) (20a)**

Des beaux cristaux verts de [Pd(OAc)<sub>2</sub>(bppz)](CH<sub>3</sub>CN) (20a) ont été obtenus par recristallisation dans l'acétonitrile. La structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal de ce composé (Fig. 54). La faible stabilité des cristaux contenant des molécules d'acétonitrile dans leur structure s'explique par le fait qu'en absence de solvant les molécules d'acétonitrile de cristallisation s'échappent, ce qui rend les cristaux friables, le complexe se décompose. Pour cette raison le monocristal a été transféré directement de la solution sur la tête du goniomètre. Une décomposition de 26 % pendant la mesure a été observée.

Le complexe est composé de molécules neutres de [Pd(OAc)<sub>2</sub>(bppz)] et d'acétonitrile. La molécule ne présente pas de centre de symétrie, le ligand bppz fonctionne comme ligand mono-bidenté et est pratiquement plan avec des angles dièdres de 4.9(3)° (pyz<sup>^</sup>py<sub>coord</sub>) et de 5.7(3)° (pyz<sup>^</sup>py). La coordination plane carrée du palladium est complétée avec deux anions acétates unidentés.



**Fig. 54.** Structure moléculaire de [Pd(OAc)<sub>2</sub>(bppz)](CH<sub>3</sub>CN) (20a).

Les distances Pd–N et Pd–O données dans le tableau 26 sont en accord avec celles trouvées pour des complexes comparables de palladium (II) [91]. L'angle N1–Pd–N3 est tendu avec 80.7(3)°.

L'atome de palladium est déplacé de 0.083(3) Å du plan moyen formé par les quatre atomes coordinateurs N1, N3, O1 et O3. Les acétates sont approximativement plans avec une déviation de 0.028(9) Å et de 0.003(9) Å du plan 'N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' observée pour l'atome de carbone du groupe carboxylate. La distance Pd–Pd intermoléculaire (1-x, 1-y, z) de 3.563(2) Å est très courte.

**[Pd(OAc)<sub>2</sub>(bppz)](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (20b)**

Dans le cas d'une recristallisation dans un mélange éthanol / eau (1:1) des cristaux jaunes, correspondant au complexe 20b, ont été obtenus.

La structure ne présente pas de différences marquantes (tableau 26). La sphère de coordination du palladium est identique, le palladium est déplacé de 0.068(2) Å du plan moyen formé par N1, N3, O1 et O3.

**Tableau 26.** Distances et angles de liaison pour 20a et 20b.

complexe 20a	complexe 20b
<u>Distances de liaison [Å]</u>	<u>Distances de liaison [Å]</u>
Pd–O(1) 1.998(5)	Pd–O(1) 2.008(4)
Pd–O(3) 2.008(5)	Pd–O(3) 2.002(4)
Pd–N(1) 1.993(5)	Pd–N(1) 1.991(5)
Pd–N(3) 2.008(5)	Pd–N(3) 2.015(5)
<u>Angles de liaison [°]</u>	<u>Angles de liaison [°]</u>
O(1)–Pd–O(3) 87.69(21)	O(1)–Pd–O(3) 89.11(18)
O(1)–Pd–N(1) 93.32(22)	O(1)–Pd–N(1) 92.64(18)
O(1)–Pd–N(3) 171.88(21)	O(1)–Pd–N(3) 172.31(18)
O(3)–Pd–N(1) 175.94(22)	O(3)–Pd–N(1) 176.21(18)
O(3)–Pd–N(3) 97.94(22)	O(3)–Pd–N(3) 96.99(19)
N(1)–Pd–N(3) 80.67(23)	N(1)–Pd–N(3) 80.99(19)

Les acétates possèdent également une géométrie plane, les atomes de carbone des groupes carboxylates sont situés à 0.012(8) Å et à 0.003(7) Å du plan 'O<sub>2</sub>C'. Les angles dièdres du ligand bppz sont de 7.1(2)° (pyz^py<sub>coord</sub>) et de 10.7(2)° (pyz^py).

La structure est constituée de dimères, il existe une faible interaction Pd–Pd (3.387(1) Å) entre deux molécules voisines (Fig. 55).

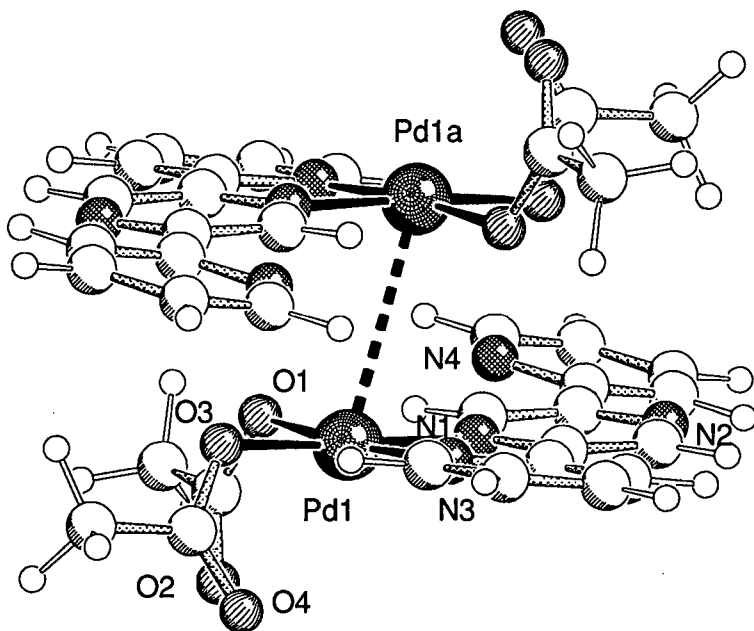
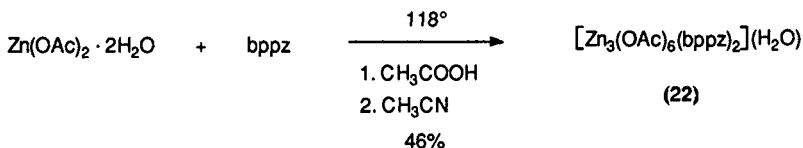
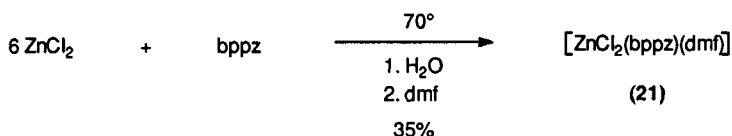


Fig. 55. Structure moléculaire de  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{bppz})](\text{H}_2\text{O})_3$  (20b).

La structure comprend également trois molécules d'eau d'hydratation. Des courtes distances O2–O1W<sup>a</sup> (2.630(8) Å; <sup>a</sup> x, 0.5–y, –0.5+z) et O4–O3W<sup>a</sup> (2.741(7) Å) sont caractéristiques des liaisons hydrogène.

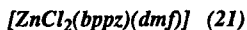
### 3.5. Complexes de zinc (II)

La réaction du ligand bppz avec le chlorure ou l'acétate de zinc (II) conduit à la formation de complexes contenant bppz comme ligand mono-bidenté et les contre-ions dans la sphère de coordination du zinc.



Pour les deux réactions, la modification du rapport métal / ligand (1:1, 2:1) a donné les mêmes produits.

Les spectres IR caractéristiques des composés (21) et (22) indiquent la présence du ligand bppz et des anions acétates. L'absence d'un centre de symétrie fait apparaître des bandes supplémentaires dues aux vibrations de valence C=N et C=C des noyaux pyridine et pyrazine (bien visible dans le spectre IR du complexe (21) parce qu'il n'y a pas de superposition avec les bandes de vibration des contre-ions). Les bandes à 1602 et 1421 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations de valence des acétates.



La structure du complexe [ZnCl<sub>2</sub>(bppz)(dmf)] a été déterminée par diffraction des rayons X. L'atome de zinc est pentacoordiné à une unité bidentée du ligand bppz, à deux atomes de chlore et à un atome d'oxygène provenant d'une molécule de diméthylformamide (solvant de recristallisation) (Fig. 56). Le métal qui se trouve dans un

environnement pyramidal carré est situé à 0.623(2) Å du plan moyen formé par N1, N3, Cl1 et O1. L'atome Cl2 est décalé de 2.839(3) Å du même plan. Les distances et les angles de liaison sont donnés dans le tableau 27. La distance axiale Zn-Cl2 est un peu plus courte que la distance équatoriale Zn-Cl1. Les distances Zn-N1(pyrazine) et Zn-N2(pyridine) sont identiques. Le ligand bppz est approximativement plan avec des angles dièdres de 4.5(2)° (pyz^py1) et de 3.6(2)° (pyz^py2).

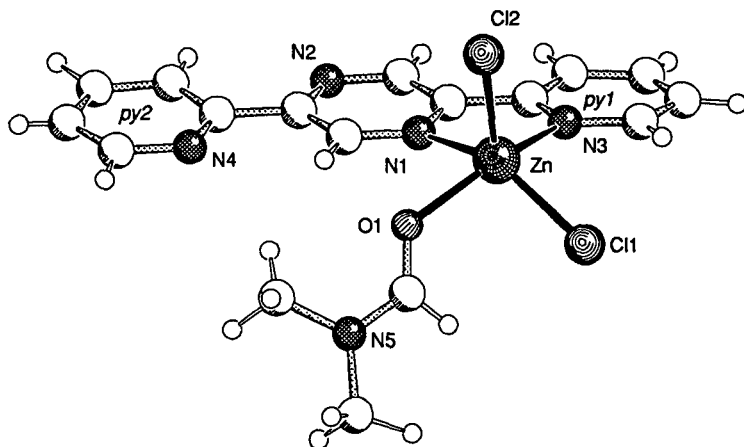


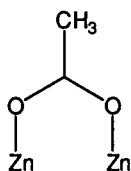
Fig. 56. Structure moléculaire de  $[\text{ZnCl}_2(\text{bppz})(\text{dmf})]$  (21).

Tableau 27. Distances et angles de liaison pour  $[\text{ZnCl}_2(\text{bppz})(\text{dmf})]$ .

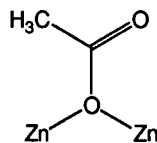
Angles de liaison [°]		Distances de liaison [Å]	
Cl(1)-Zn-Cl(2)	117.67(8)	Zn-Cl(1)	2.282(2)
Cl(1)-Zn-N(1)	142.81(14)	Zn-Cl(2)	2.260(2)
Cl(1)-Zn-N(3)	91.76(14)	Zn-N(1)	2.189(5)
Cl(1)-Zn-O	93.72(13)	Zn-N(3)	2.182(5)
Cl(2)-Zn-N(1)	99.17(14)	Zn-O	2.108(4)
Cl(2)-Zn-N(3)	103.39(14)		
Cl(2)-Zn-O	100.75(14)		
N(1)-Zn-N(3)	73.93(18)		
N(1)-Zn-O	83.63(18)		
N(3)-Zn-O	149.21(19)		

$[Zn_3(OAc)_6(bppz)_2](H_2O)$  (22)

La structure du complexe  $[Zn_3(OAc)_6(bppz)_2](H_2O)$  (22) est formée de molécules trinuécléaires avec un arrangement linéaire des atomes de zinc liés par deux différents types de ponts acétates. La coordination de l'atome Zn1 est complétée avec le ligand mono-bidenté *bppz* ( $\text{pyz}^{\wedge}\text{py1} = 4.1(4)^\circ$ ,  $\text{pyz}^{\wedge}\text{py2} = 5.4(5)^\circ$ ). L'atome Zn2, situé sur un centre de symétrie, est distant de 3.347(1) Å de Zn1. Les contre-ions lient les centres métalliques :



a) pont symétrique



b) pont monoatomique

Les distances C–O (1.25 Å) dans les ponts acétates symétriques sont pratiquement identiques à cause de la délocalisation électronique dans le système Me–COO<sup>-</sup>. Le troisième acétate forme le pont avec un seul atome d'oxygène, les distances C–O (1.22(1) Å, 1.28(1) Å) sont caractéristiques pour des liaisons doubles et simples bien localisées. Une faible interaction a été observée entre l'atome d'oxygène venant du groupe C=O du pont acétate monoatomique et le zinc (Zn–O = 2.791(8) Å). L'atome Zn1 présente une coordination pyramidale carrée distordue. La liaison Zn1–N1 (pyrazine) est plus longue que la liaison Zn1–N2 (pyridine) (tableau 29). La géométrie de l'atome Zn2 est octaédrique avec quatre distances de  $\approx 2.07$  Å et deux de  $\approx 2.14$  Å, les angles de liaison correspondent parfaitement à 90°.

Cet arrangement de trois atomes de zinc liés par des groupes acétates, coordonnés dans deux modes différents, a aussi été trouvé pour le complexe  $[Zn_3(\text{crotonate})_6(\text{quinoline})_2]$  [92]. La distance Zn–Zn de 3.54 Å est plus longue en comparaison avec celle de 3.347(1) Å dans (22) et les distances Zn–O (2.11 - 2.18 Å) sont également plus longues que celles trouvées pour le composé (22).

Pour le cation  $[\text{Zn}_2(\text{OAc})_3(\text{bpy})_2]^+$ , dans lequel les centres métalliques sont pontés de la même façon [93], la distance intramoléculaire Zn–Zn est de 3.28 Å, elle est plus courte que celle observée pour (22).

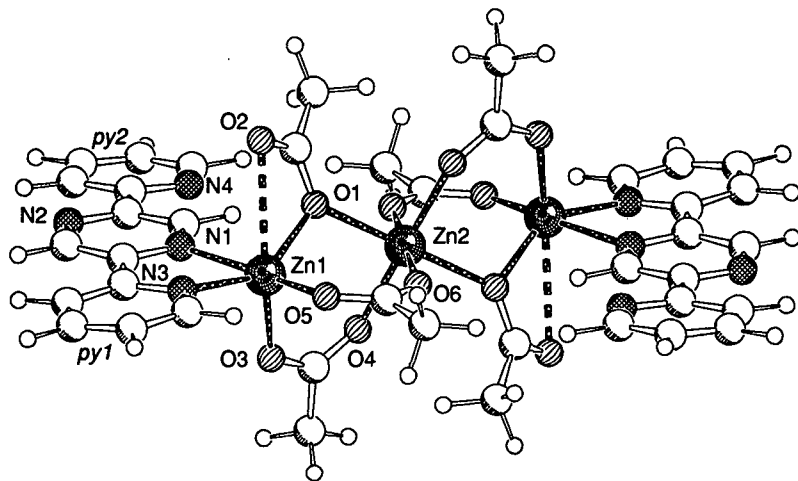


Fig. 57. Structure moléculaire de  $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{bppz})_2](\text{H}_2\text{O})$  (22).

La structure comprend deux molécules neutres de  $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{bppz})_2]$ , les distances interatomiques et les angles de liaison varient légèrement. Une comparaison de quelques paramètres importants des deux molécules A (la molécule présentée ci-dessus) et B est donnée dans le tableau 28.

Tableau 28. Comparaison des distances (Å) et des angles de liaison (°) pour les molécules A et B dans  $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{bppz})_2](\text{H}_2\text{O})$  (22).

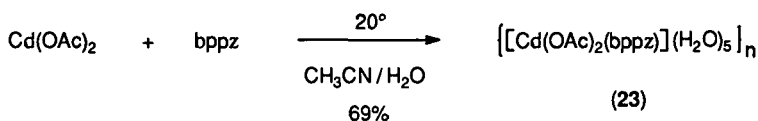
Molécule	Zn1–Zn2	Zn–N <sub>pyz</sub>	Zn–N <sub>py</sub>	Zn–O2	pyz^py1	pyz^py2
A	3.347(1)	2.237(8)	2.128(8)	2.719(8)	4.1(4)	5.4(5)
B	3.347(1)	2.214(8)	2.105(7)	2.623(8)	2.8(4)	2.4(4)

**Tableau 29.** Distances et angles de liaison pour  $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{bppz})_2](\text{H}_2\text{O})$  (22) (molécule A).

<u>Angles de liaison [°]</u>		<u>Distances de liaison [Å]</u>	
N(1A)-Zn(1A)-N(3A)	74.1(3)	Zn(1A)-N(1A)	2.236(8)
N(1A)-Zn(1A)-O(1A)	87.2(3)	Zn(1A)-N(3A)	2.129(8)
N(1A)-Zn(1A)-O(3A)	88.8(3)	Zn(1A)-O(1A)	2.010(6)
N(1A)-Zn(1A)-O(5A)	165.9(3)	Zn(1A)-O(3A)	1.995(7)
N(3A)-Zn(1A)-O(1A)	142.3(3)	Zn(1A)-O(5A)	2.006(7)
N(3A)-Zn(1A)-O(3A)	103.2(3)	Zn(2A)-O(1A)	2.140(6)
N(3A)-Zn(1A)-O(5A)	92.8(3)	Zn(2A)-O(1A)a	2.140(6)
O(1A)-Zn(1A)-O(3A)	109.0(3)	Zn(2A)-O(4A)	2.083(7)
O(1A)-Zn(1A)-O(5A)	100.6(3)	Zn(2A)-O(4A)a	2.083(7)
O(3A)-Zn(1A)-O(5A)	99.7(3)	Zn(2A)-O(6A)	2.067(7)
O(1A)-Zn(2A)-O(1A)a	179.9	Zn(2A)-O(6A)a	2.067(7)
O(1A)-Zn(2A)-O(4A)	90.5(3)		
O(1A)-Zn(2A)-O(4A)a	89.5(3)	<u>Transformation de symétrie :</u>	
O(1A)-Zn(2A)-O(6A)	89.9(3)	a) -x,1-y,1-z	
O(1A)-Zn(2A)-O(6A)a	90.1(3)		
O(1A)a-Zn(2A)-O(4A)	89.5(3)		
O(1A)a-Zn(2A)-O(4A)a	90.5(3)		
O(1A)a-Zn(2A)-O(6A)	90.1(3)		
O(1A)a-Zn(2A)-O(6A)a	89.9(3)		

### 3.6. Complexe de cadmium (II)

Le complexe de cadmium (II) a été synthétisé à partir de l'acétate de cadmium dans un mélange acétonitrile / eau (4:1). L'addition du ligand bppz provoque un changement de couleur de transparent à jaune orange. Des cristaux jaunes ont été obtenus après quelques jours par évaporation lente du solvant.



Les produits obtenus ont toujours une composition M : L = 1 : 1, quel que soit le rapport métal / ligand engagé dans la synthèse.

Le spectre infrarouge du composé de cadmium (II) est caractérisé par les bandes dues au ligand bppz et surtout celles des anions acétates. Une interprétation des vibrations de valence des noyaux pyrazine et pyridine (1400 - 1600 cm<sup>-1</sup>) est délicate car on y trouve les bandes correspondantes des groupes acétates (1559 et 1435 cm<sup>-1</sup>).

La structure présente une disposition des molécules en chaînes formant un polymère unidimensionnel (Fig. 58). Les centres métalliques sont liés par le ligand bis-bidenté bppz. Le cadmium comprend également deux anions acétates dans sa sphère de coordination, chacun étant coordonné avec ses deux atomes d'oxygène. Le nombre de coordination de 8 est relativement rare [94], la géométrie est celle d'un hexagone irrégulier.

Les deux groupes carboxylates sont liés asymétriquement sur le même atome de cadmium, une liaison Cd-O étant plus longue que l'autre (tableau 31). Les distances Cd-O du premier groupe acétate sont de l'ordre de grandeur des valeurs décrites dans la littérature, mais l'asymétrie de la coordination est moins forte (2.377(2) et 2.455(2) Å comparé avec 2.302 et 2.547 Å dans le complexe [Cd(OAc)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, Im = imidazole [95]. La coordination du deuxième acétate est plus faible (2.401(2) et 2.594(3) Å). Les liaisons Cd-N<sub>pyz</sub> sont plus longues que celles trouvées pour le complexe

$[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{pyz})]_n$  (2.448 Å) contenant l'atome de cadmium dans un environnement octaédrique [96]. Le même résultat a été obtenu pour les distances Cd–N<sub>py</sub> dans le complexe (23) par rapport à celles du complexe  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{bpy})_2]$  ( $\approx 2.39$  Å) [97]. Une augmentation du nombre d'atomes coordinateurs sur le cation est responsable des distances métal–ligand plus grandes.

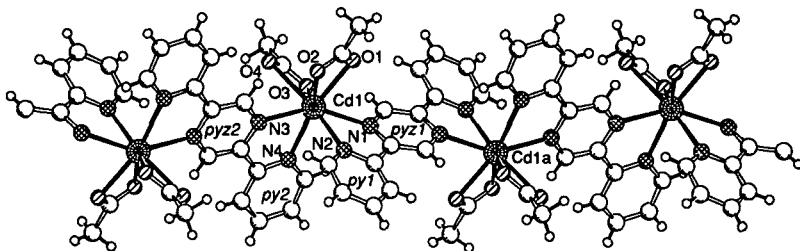


Fig. 58. Structure moléculaire de  $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{bppz})](\text{H}_2\text{O})_5$  (23).

Les ligands bppz, avec leurs cycles pyrazines sur les centres de symétrie, présentent deux systèmes approximativement plans avec des angles dièdres  $\text{pyz1}^{\wedge}\text{py1} = 16.4(3)^\circ$  et  $\text{pyz2}^{\wedge}\text{py2} = 4.7(3)^\circ$ . Les angles  $\text{N}_{\text{pyz}}\text{--Cd--N}_{\text{py}}$  sont très tendus ( $67.14(8)^\circ$  et  $67.29(8)^\circ$ ). La séparation Cd–Cd intramolécule a été déterminée avec  $7.650(1)$  Å.

La cohésion cristalline est essentiellement assurée par plusieurs liaisons hydrogène reliant les chaînes homogènes  $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{bppz})]_n$  entre elles par l'intermédiaire des molécules d'eau et des atomes O1–O4 (tableau 30).

Tableau 30. Liaisons hydrogène (distances et angles) dans le complexe (23) (<sup>a</sup> -x, -y, -z).

Liaison	D–H...A (Å)	D–H (Å)	H...A (Å)	D–H...A (°)
O1W–H1...O1	2.811(4)	0.90(5)	1.92(5)	172(4)
O2W–H3...O2	2.737(4)	0.83(4)	1.92(4)	168(4)
O3W–H5...O3	2.851(4)	0.76(4)	2.10(4)	168(4)
O4W–H7...O4	2.951(5)	0.80(6)	2.15(6)	174(6)
O4W–H8...O4 <sup>a</sup>	2.902(5)	0.87(10)	2.05(10)	165(9)

Tableau 31. Distances et angles de liaison pour  $[[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{bppz})](\text{H}_2\text{O})_5]_n$ .

<u>Angles de liaison [°]</u>		<u>Distances de liaison [Å]</u>	
O(1)-Cd(1)-O(3)	88.97(8)	N(3)-Cd(1)-N(1)	150.01(8)
O(1)-Cd(1)-N(4)	162.06(8)	O(2)-Cd(1)-N(1)	115.31(8)
O(3)-Cd(1)-N(4)	83.91(8)	O(1)-Cd(1)-O(4)	89.02(8)
O(1)-Cd(1)-N(2)	96.24(8)	O(3)-Cd(1)-O(4)	51.79(8)
O(3)-Cd(1)-N(2)	143.95(8)	N(4)-Cd(1)-O(4)	99.32(9)
N(4)-Cd(1)-N(2)	80.33(9)	N(2)-Cd(1)-O(4)	163.16(8)
O(1)-Cd(1)-N(3)	130.56(8)	N(3)-Cd(1)-O(4)	74.47(8)
O(3)-Cd(1)-N(3)	113.23(8)	O(2)-Cd(1)-O(4)	87.42(8)
N(4)-Cd(1)-N(3)	67.29(8)	N(1)-Cd(1)-O(4)	129.67(8)
N(2)-Cd(1)-N(3)	90.10(8)		
O(1)-Cd(1)-O(2)	53.67(8)		
O(3)-Cd(1)-O(2)	126.89(8)		
N(4)-Cd(1)-O(2)	141.93(8)		
N(2)-Cd(1)-O(2)	82.91(8)	Cd(1)-O(1)	2.377(2)
O(3)-Cd(1)-O(2)	78.86(8)	Cd(1)-O(3)	2.401(2)
O(1)-Cd(1)-N(1)	73.57(8)	Cd(1)-N(4)	2.406(3)
O(3)-Cd(1)-N(1)	80.42(8)	Cd(1)-N(2)	2.432(3)
N(4)-Cd(1)-N(1)	88.98(8)	Cd(1)-N(3)	2.453(2)
N(2)-Cd(1)-N(1)	67.14(8)	Cd(1)-O(2)	2.455(2)
		Cd(1)-N(1)	2.478(2)
		Cd(1)-O(4)	2.594(3)

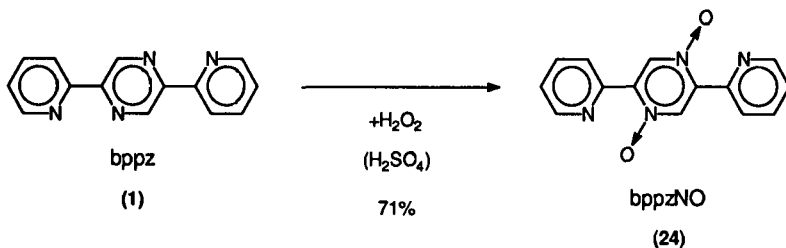
Le cadmium (II) présente une configuration électronique  $d^{10}$ , les ions  $\text{Cd}^{2+}$  ne montrent pas d'énergie de stabilisation dans le champ du ligand. La formation de complexe est déterminée par l'influence des grandeurs des ions et des interactions électrostatiques. Le cadmium (II) forme facilement des complexes tetra-, penta- et octaédriques, le nombre de coordination de 8 étant relativement rare. Le complexe  $[[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{bppz})](\text{H}_2\text{O})_5]_n$  comprend le centre métallique dans un environnement hexaédrique distordu, les distances Cd–ligand varient entre 2.377(2) et 2.594(3) Å.

Pour la première fois un arrangement métal–bppz–métal en chaînes homogènes a été obtenu. L'angle dièdre de 16.4(3)° est le plus grand trouvé pour le ligand bppz.

#### 4. LE LIGAND 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE-N-OXYDE

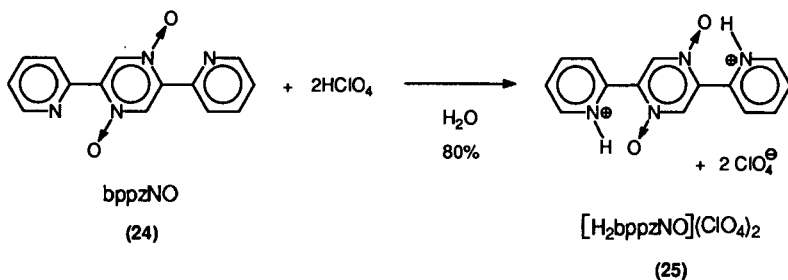
##### 4.1. Synthèse

La méthode de synthèse du 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine-N-oxyde (bppzNO) consiste à oxyder le composé 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine. Cette oxydation se fait par l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) 30 % en milieu aqueux acide :

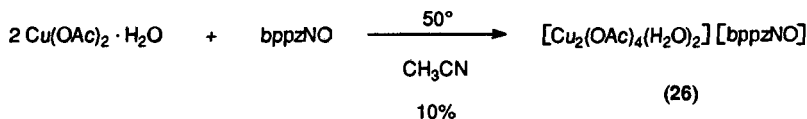


Le produit, recristallisé dans l'éthanol, a été obtenu avec un rendement satisfaisant sous forme d'aiguilles jaunes.

Le perchlorate du ligand protoné  $[H_2\text{bppzNO}](\text{ClO}_4)_2$  (25) est obtenu par le traitement de bppzNO avec une solution aqueuse d' $\text{HClO}_4$ . Le produit est obtenu sous forme de cristaux transparents par évaporation lente de la solution.



La réaction de bppzNO avec l'acétate de cuivre dans l'acétonitrile conduit à la formation du composé  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{bppzNO}]$  (26) .



#### 4.2. Caractérisation

Les spectres IR des composés (24) - (26) sont caractérisés par des bandes dues aux vibrations de valence C=N et C=C des cycles pyrazine et pyridine ainsi que par des bandes d'absorption des groupes N-O et celles des anions perchlorates dans (25) et acétates dans (26). La présence de bandes intenses à 1265 et 1208  $\text{cm}^{-1}$  pour (24), dues au système N-O, ne donne pas d'informations exactes sur la localisation des deux atomes d'oxygène (l'analyse élémentaire indique que seulement deux atomes d'azote, sur les quatre présents dans le composé bppz (1), sont oxydés). Une comparaison des bandes importantes des spectres IR des composés (1) et (24) - (26) est donnée dans le tableau 32.

Une apparition de bandes supplémentaires dans la région de 1650 à 1430  $\text{cm}^{-1}$  n'a pas été observée pour (24), la présence d'un centre de symétrie situé sur le cycle de pyrazine est probable. Les contre-ions  $\text{ClO}_4^-$  montrent des bandes larges et très intenses à 1110 et 1081  $\text{cm}^{-1}$ . Les anions  $\text{OAc}^-$  absorbent fortement dans la région des vibrations de valence C=N et C=C ce qui ne permet pas de décrire ces vibrations pour les systèmes aromatiques de (26).

Une comparaison des bandes dues à l'absorption des groupes N-O montre qu'il n'y a pas de déplacement dans le cas du composé (26), le ligand bppzNO n'est donc pas coordonné.

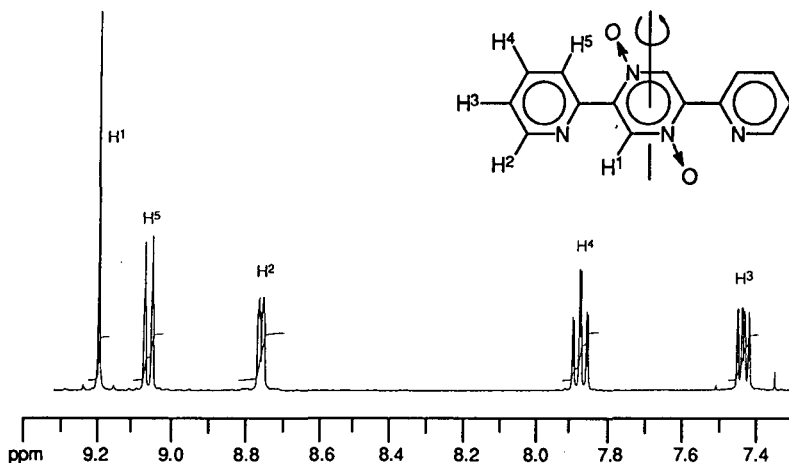
Une bande d'intensité très forte, située à environ 785  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique pour les vibrations de déformation CH.

Tableau 32. Comparaison des spectres IR de (1) et (24) - (26).

composé	$\nu$ (C=N), $\nu$ (C=C) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu$ (NO)	$\nu$ (anion) (ss,b)
(1)	1585 (s), 1566 (m), 1455 (s), 1435 (s),	-	-
(24)	1586 (m), 1505 (w), 1470 (m), 1441 (s), 1381 (ss)	1265 (m), 1208 (s)	-
(25)	1596 (m), 1543 (w), 1505 (m), 1476 (w), 1400 (s)	1268 (w), 1251 (w)	1110, 1081
(26)		1264 (w), 1207 (m)	1602, 1445

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $[\text{H}_2\text{bppzNO}](\text{ClO}_4)_2$ , donné en Fig. 59, est caractérisé par cinq signaux qui correspondent aux déplacements chimiques des protons aromatiques de la pyrazine et de la pyridine. Chaque signal, basé sur la symétrie  $\text{C}_2$  de la molécule, représente deux atomes d'hydrogène.

La variation du déplacement chimique du proton  $\text{H}^5$  est remarquable (+0.61 en comparaison avec bppz). Ceci est dû à l'interaction entre l'atome d'hydrogène  $\text{H}^5$  et l'atome d'oxygène, lequel doit forcément être lié à l'atome d'azote du noyau pyrazine.

Fig. 59. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé (24) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

L'insolubilité de bppzNO dans l'eau a nécessité l'utilisation de méthanol pour les mesures spectrophotométriques. Le spectre ultraviolet de ce composé présente deux maxima, l'un à 276 nm ( $\epsilon = 38300 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) et l'autre à 305 nm ( $\epsilon = 20700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ).

### bppzNO (24)

Une analyse de bppzNO (24) par diffraction des rayons X a permis d'établir sa structure (Fig. 60). La molécule présentant une symétrie  $C_i$  n'est pas plane, l'angle dièdre entre les cycles pyrazine et pyridine vaut  $31.1(8)^\circ$ .

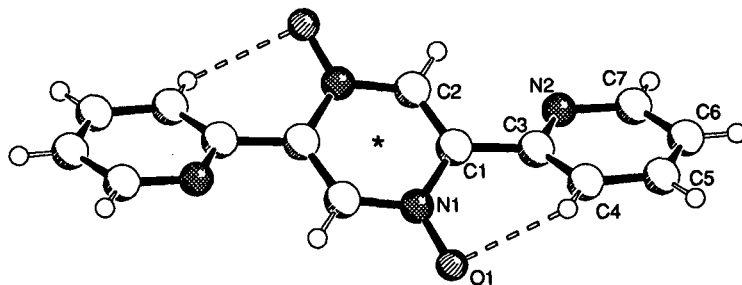


Fig. 60. Structure moléculaire de bppzNO (24) (\* = centre de symétrie).

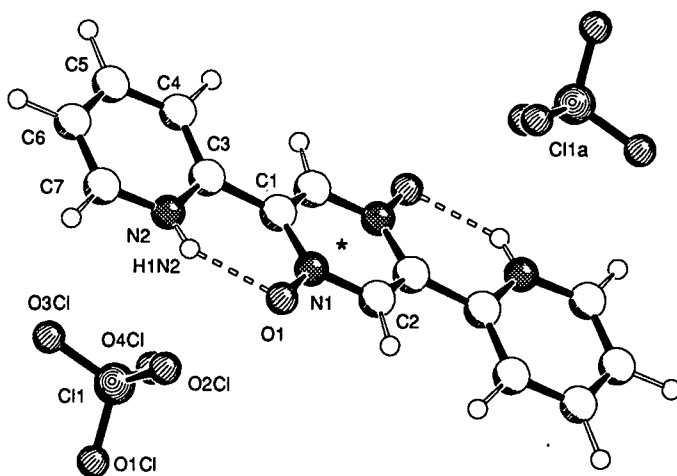
Les distances interatomiques et les angles de liaison correspondants sont conformes aux valeurs décrites dans la littérature. La distance N–O de 1.289(9) Å se trouve entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double, elle est plus longue que la liaison N–O du composé N,N-phzO2 (1.264 Å) [98].

Le système  $N_{py}-C-C-N_{pyz}-O$  dans (24) possède une configuration trans, également observée pour le composé bppz (1).

La formation de liaisons hydrogène intramoléculaires est observée entre l'atome d'oxygène et les groupes C–H des cycles pyridines voisins ( $C4-H \cdots O1 = 2.83(1) \text{ \AA}$ ,  $C4-H = 0.93 \text{ \AA}$ ,  $H \cdots O1 = 2.34(1) \text{ \AA}$ ,  $C4-H \cdots O1 = 112.6(3)^\circ$ ).

***[H<sub>2</sub>bppzNO](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (25)***

La structure comprend des cations  $[H_2bppzNO]^{2+}$ , dont le cycle pyrazine est situé sur un centre de symétrie, et des anions  $ClO_4^-$  (Fig. 61). La protonation s'effectue sur l'atome d'azote du noyau pyridine. La formation d'une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène du noyau pyrazine de la même molécule ( $N2-H1N2\cdots O1 = 2.557(11)$  Å,  $N2-H1N2 = 0.81(8)$  Å,  $H1N2\cdots O1 = 1.86(7)$  Å,  $N2-H1N2\cdots O1 = 143(7)^\circ$ ) provoque une géométrie plane du cation  $[H_2bppzNO]^{2+}$  avec un angle dièdre de  $12.7(8)^\circ$  entre les cycles pyrazine et pyridine.



**Fig. 61.** Structure moléculaire du composé  $[H_2bppzNO](ClO_4)_2$  (25) (\* = centre de symétrie).

Cette géométrie du cation  $[H_2bppzNO]^{2+}$  correspond à celle trouvée pour  $[HbpyO]^+$  dans le sel  $[HbpyO][ClO_4]$  [99].

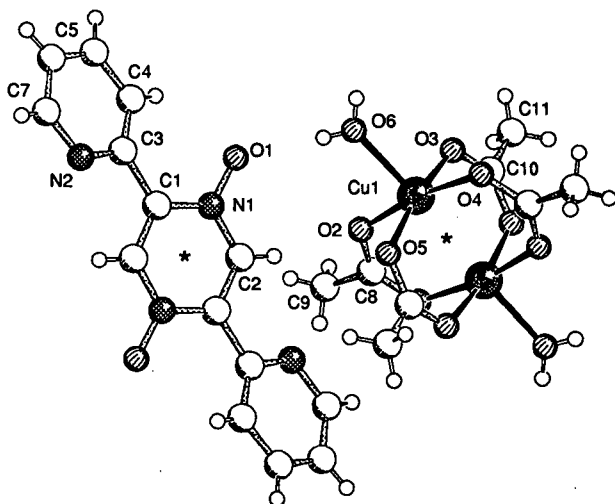
Le système  $N_{py}-C-C-N_{pyz}-O$  présente une configuration cis qui est comparable avec celle du cation  $[H_2bppz]^{2+}$  dans les composés (2) - (5).

L'empilement moléculaire est donné par la formation de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène O4Cl des anions perchlorates et les cations (N2–H1N2...O4Cl = 2.995(12) Å, H1N2...O4Cl = 2.44(7) Å, N2–H1N2...O4Cl = 126(6)°). Les distances Cl–O de 1.411(7) à 1.435(8) Å sont en accord avec les valeurs standards indiquées dans la littérature [100].

**[Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][bppzNO] (26)**

La structure du composé (26) comprend des unités [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] et des molécules bppzNO (Fig. 62). Le ligand bppzNO est situé sur un centre de symétrie et sa géométrie ressemble à celle trouvée pour (24), l'angle dièdre de 19.7(2)° dans (26) est plus petit ((24) : 31.1(8)°).

La structure du dimère de l'acétate de cuivre dans la structure de (26) est identique à celle déterminée pour le sel libre [101], la distance Cu–Cu intramoléculaire (-x, -y, -z+1) est de 2.606(1) Å ([Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] : 2.617(2) Å).

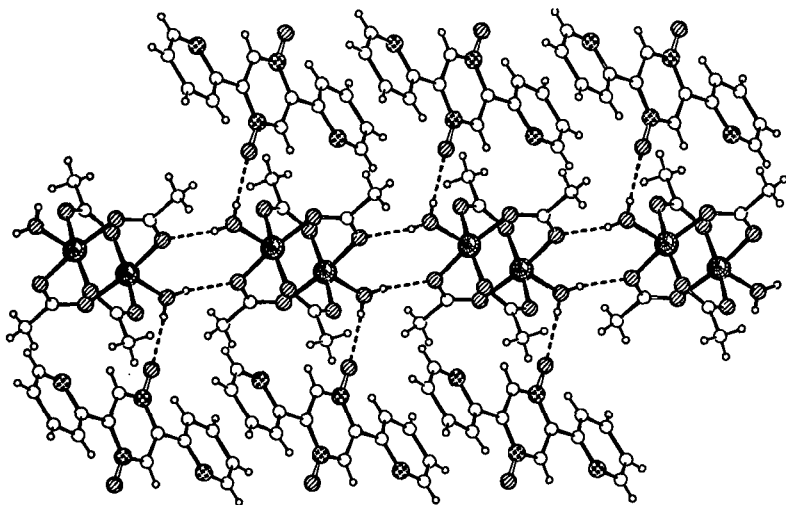


**Fig. 62.** Structure moléculaire de [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][bppzNO] (26) (\* = centre de symétrie).

La cohésion cristalline est due à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau des unités  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  et les atomes d'oxygène du ligand bppzNO ainsi que les atomes d'oxygène O3 de la molécule voisine (Fig. 63, tableau 33). Un polymère tridimensionnel dont les molécules sont reliées par des ponts hydrogène est obtenu. La distance intermoléculaire Cu-Cu (de 5.488(2) Å;  $-x+1, -y, -z+1$ ) est relativement courte.

**Tableau 33.** Liaisons hydrogène (distances et angles) pour le composé (26) (<sup>a</sup>  $-x+1, -y, -z+1$ ).

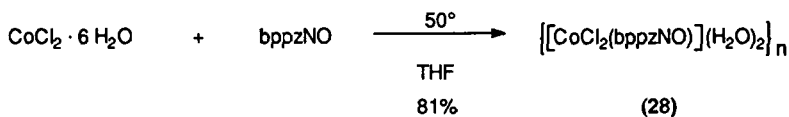
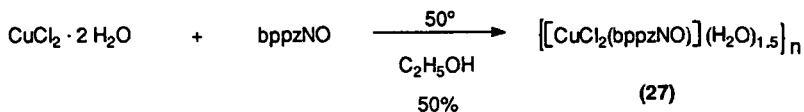
Liaison	D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
O6-H2O...O1	2.775(3)	0.71(4)	2.06(4)	175(5)
O6-H1O...O3 <sup>a</sup>	2.845(3)	0.80(4)	2.05(4)	170(3)



**Fig. 63.** Arrangement des molécules dans le complexe (13).

## 5. COMPLEXES AVEC LE 2,5-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE-N-OXYDE

Les synthèses se font à partir des chlorures de cuivre (II) et de cobalt (II) dans différents solvants organiques, les produits précipitent immédiatement après l'addition du ligand bppzNO.



Les composés (27) et (28) ne sont pas solubles dans certains solvants organiques (alcools, tétrahydrofurane, acétonitrile) et se décomposent dans l'eau.

Les spectres IR des deux complexes montrent un déplacement et un dédoublement des bandes dans la région des vibrations de valence C=N et C=C (tableau 34), le ligand bppzNO ne présente probablement pas de centre de symétrie et est coordonné comme ligand mono-bidenté.

**Tableau 34.** Comparaison des spectres IR des composés (24), (27) et (28).

composé	$\nu$ (C=N), $\nu$ (C=C) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu$ (NO)	$\nu$ (CH)
(24)	1586 (m), 1505 (w), 1470 (m), 1441 (s), 1381 (ss)	1265 (m), 1208 (s)	782 (s)
(27)	1596 (m), 1573 (w), 1529 (w), 1505 (w) 1471 (s), 1435 (m), 1381 (ss)	1284 (w) 1253 (m), 1218 (m),	782 (m)
(28)	1594 (m), 1572 (w), 1526 (w), 1505 (w), 1470 (s), 1437 (w), 1377 (s),	1273 (w), 1252 (w), 1214 (s),	782 (s)

Les bandes dues aux vibrations de valence des groupes N–O se trouvent dans la région de 1200 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les complexes (27) et (28) il y a un dédoublement de la bande à 1265  $\text{cm}^{-1}$  (ligand libre).

Les spectres indiquent la présence d'eau de cristallisation ((27) : 3436 (m,b), 1617 (w); (28) : 3436 (ss,b), 1615  $\text{cm}^{-1}$  (w)), mais ils ne permettent pas de déterminer de manière sûre si ces molécules sont coordonnées ou non.

Il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de ces composés (27) et (28). A partir des analyses effectuées sur des poudres, la formation de polymères du type  $[\text{MCl}_2(\text{bppzNO})]_n$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ ) (Fig. 64) est proposée.

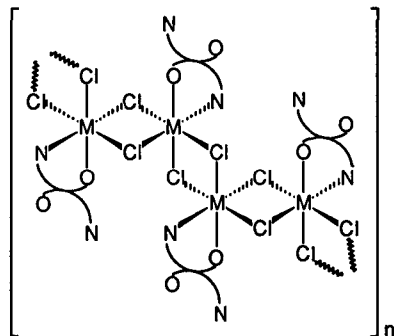


Fig. 64. Structure schématique des complexes  $[\text{MCl}_2(\text{bppzNO})]_n$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ ).

L'hypothèse d'un polymère de ce type est soutenue par :

1. la faible solubilité des complexes (27) et (28)
2. le rapport métal / ligand de 1 : 1
3. la coordination mono-bidentée du ligand bppzNO

Pour les complexes du type  $[\text{MCl}_2\text{L}]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{L} = 2,3\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazine-1,4-dioxyde}$ ) une structure polymère a été proposée par Tong et al. [102], dans ce cas le ligand est bis-bidenté et lie les centres métalliques.

## DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

### 1. DISCUSSION

#### 1.1. Les ligands bppz et bppzNO

Le ligand bis-bidenté 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine a été choisi pour la formation de polymères infinis. Le rendement total de 10 %, décrit dans la littérature pour la synthèse en quatre étapes [66], a été augmenté à  $\approx 17$  % par des modifications des conditions de réaction.

Afin de comparer la basicité du ligand bppz avec celles d'autres ligands déjà existants, on a déterminé la constante d'équilibre de la protonation du ligand. La valeur  $p\bar{K}_a$  ( $H_2L^{2+} \rightleftharpoons L + 2H^+$ ) du ligand bppz (2.6) se trouve entre les valeurs déterminées pour la pyrazine (0.60) et la pyridine (5.23).

Les composés contenant la forme protonée du ligand  $[H_2bppz]^{2+}$  ont été obtenus par traitement de la bppz avec des solutions aqueuses d'acides forts. La protonation, effectuée sur les deux cycles pyridines, provoque une transformation de la configuration *trans* en configuration *cis* du système  $N_{pyz}-C-C-N_{py}$ . La coplanarité des cycles pyridine et pyrazine est due à l'interaction entre le proton de l'azote protoné et l'atome d'azote de la pyrazine.

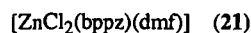
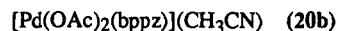
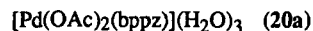
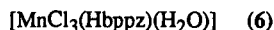
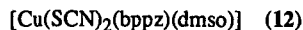
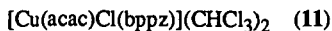
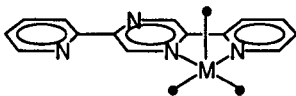
Le 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine-N-oxyde est synthétisé à partir de la 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine avec un bon rendement. Ce nouveau ligand, qui est également un ligand bis-bidenté, a été utilisé dans la formation de complexes.

En général la basicité de l'amine-N-oxyde est plus faible que celle de l'amine correspondante, de ce fait le ligand bppzNO est une base moins forte que le ligand bppz. La réaction de bppzNO avec l'acétate de cuivre conduit à la formation d'un produit d'addition dans lequel les unités  $[Cu_2(OAc)_4(H_2O)_2]$  et les molécules de bppzNO sont liées entre elles par des ponts hydrogène (la réaction équivalente avec bppz conduit à la formation d'un polymère de coordination).

La protonation de bppzNO, effectuée sur les deux cycles pyridines, provoque une configuration *cis* du système  $N_{py}-C-C-N_{pyz}-O$ . La coplanarité des cycles pyridine et pyrazine est due à l'interaction entre le proton de l'azote protoné et l'atome d'oxygène.

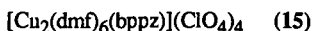
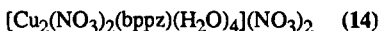
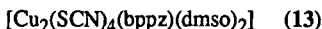
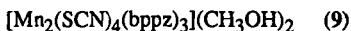
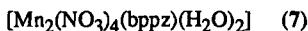
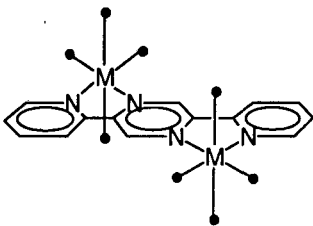
## 1.2. Complexes avec bppz

### *Complexes mononucléaires*



Les complexes mononucléaires montrent une coordination mono-bidentée du ligand bppz. Le métal se trouve dans un environnement pyramidal carré ((11), (12) et (21)) ou plan carré ((20a) et (20b)) et forme avec le ligand un cycle chélatant à 5 membres. Les différents anions ainsi que des molécules de solvant de cristallisation complètent la sphère de coordination. Par la coordination simple du ligand, la molécule ne présente pas de centre de symétrie.

### *Complexes binucléaires*



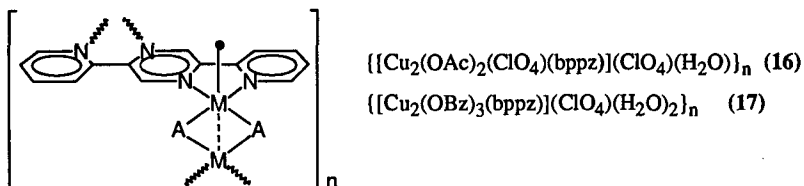
Les complexes binucléaires montrent une coordination symétrique du ligand bppz. Le métal présente une géométrie octaédrique dans les complexes de manganèse (II) et de fer (II) et une géométrie pyramidale carrée dans les complexes de cuivre (II).

Le complexe (9) montre pour la première fois la coordination de deux molécules bppz sur un seul centre métallique.

### Polymères unidimensionnels

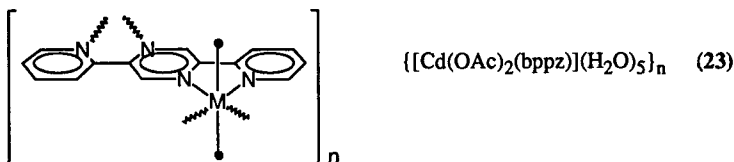
Deux différents types de polymères unidimensionnels ont été obtenus. Dans tous les cas les unités métal et ligand forment des chaînes en zigzag. Le rapport métal / ligand engagé dans la réaction ainsi que le choix des contre-ions influencent la formation du polymère.

#### a) Formation de chaînes alternées



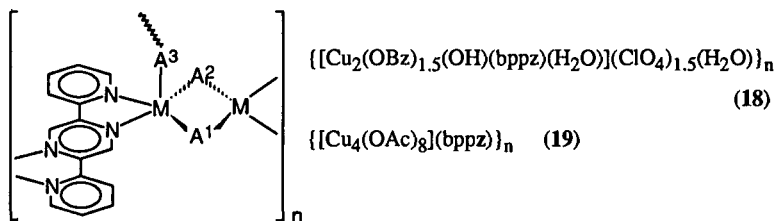
Les centres métalliques sont liés par deux différents ponts, une fois par le ligand neutre bppz et une fois par les anions R-COO<sup>-</sup> (R = Me (17), R = Ph (18)), formant des chaînes ligand-alternées. La coordination du ligand bppz est équivalente à celle des complexes binucléaires.

#### b) Formation de chaînes homogènes



La réaction de l'acétate de cadmium avec le ligand bppz conduit à la formation d'un polymère infini, les centres métalliques étant liés par le ligand bppz qui agit comme ligand bis-bidenté. Pour la première fois deux molécules de bppz sont coordonnées sur le même métal, formant des chaînes homogènes en zigzag. Les contre-ions acétates sont coordonnés comme ligands chélatants et complètent la coordination hexaédrique du cadmium.

### Polymères bidimensionnels



La liaison des chaînes alternées par des anions benzoates (18) ou des groupes  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (19) conduit à la formation de polymères bidimensionnels. Le composé (18) présente une structure intéressante avec trois différents ponts anioniques : un pont benzoate symétrique, un pont benzoate monoatomique et un pont hydroxyde.

Les paramètres structuraux les plus importants des complexes contenant le ligand bppz sont résumés dans le tableau 35. Les distances interatomiques  $\text{M}-\text{N}_{\text{pyz}}$  et  $\text{M}-\text{N}_{\text{py}}$  sont en accord avec les valeurs standards [100].

**Tableau 35.** Paramètres structuraux des complexes avec bppz.

Composé	Distances [Å]				Angles [°]	
	$\text{N}_{\text{pyz}}-\text{M}$	$\text{N}_{\text{py}}-\text{M}$	$\text{M}-\text{bppz}-\text{M}$	$\text{M}-\text{A}-\text{M}$	$\text{N}_{\text{pyz}}-\text{M}-\text{N}_{\text{py}}$	$\text{pyz}^{\wedge}\text{py}$
M = Mn (6)	2.315(5)	2.265(5)	-	-	70.7(2)	3.2(1) 13.4(1) <sup>a</sup>
(7)	2.274(4)	2.242(5)	7.381(2)	-	72.4(2)	2.6(5)
(8)	2.310(2)	2.291(3)	7.719(3)	-	70.8(9)	6.4(4)
(9)	2.348(4)	2.268(4)	7.426(2)	-	71.0(2)	7.5(5)
	2.358(5) <sup>b</sup>	2.270(4) <sup>b</sup>		-	70.5(2) <sup>b</sup>	1.2(2) <sup>b</sup> 0.4(3) <sup>a</sup>
M = Fe (10)	2.185(14)	2.18(2)	7.091(5)	-	75.5(5)	2(2)
Val. stand.	2.031	2.224				

M = Cu (11)	2.021(4)	2.011(4)	-	-	80.3(2)	3.5(3)	
						3.1(3) <sup>a</sup>	
	(12)	2.017(4)	2.027(4)	-	-	80.0(2)	4.8(2)
							3.5(3) <sup>a</sup>
	(13)	2.048(4)	2.015(5)	6.844(1)	-	79.5(2)	1.8(6)
	(14)	2.021(3)	2.012(3)	6.670(1)	-	81.0(1)	8.5(1)
	(15)	2.008(4)	1.990(4)	6.745(2)	-	81.2(2)	2.3(7)
	(16)	2.024(3)	1.999(3)	6.727(1)	3.599(1)	80.9(2)	4.4(5)
	(17)	2.033(5) <sup>c</sup>	2.004(5) <sup>c</sup>	6.800(3) <sup>c</sup>	3.334(2)	80.1(2) <sup>c</sup>	2.5(7) <sup>c</sup>
		2.020(5) <sup>d</sup>	1.994(5) <sup>d</sup>	6.772(4) <sup>d</sup>		80.0(2) <sup>d</sup>	10.5(7) <sup>d</sup>
	(18)	2.056(8) <sup>c</sup>	2.01(1) <sup>c</sup>	6.817(3) <sup>c</sup>	3.163(2)	79.8(4) <sup>c</sup>	1(2) <sup>c</sup>
		2.019(9) <sup>d</sup>	1.993(9) <sup>d</sup>	6.787(3) <sup>d</sup>	4.099(3) <sup>c</sup>	80.3(4) <sup>d</sup>	4(2) <sup>d</sup>
	(19)	2.140(4)	2.024(5)	7.026(2)		77.6(2)	4.2(3)
					2.665(2) <sup>g</sup>		
					3.941(2) <sup>c</sup>		
	Val. stand.	2.024	2.070		5.167(2)		
	M=Pd (20a)	1.993(5)	2.008(5)	-	-	80.7(2)	4.9(3)
							5.7(3) <sup>a</sup>
	(20b)	1.991(5)	2.015(5)	-	-	81.0(2)	7.1(2)
						10.7(2) <sup>a</sup>	
Val. stand.	-	2.089					
M = Zn (21)	2.189(5)	2.182(5)	-	-	73.9(2)	4.5(2)	
						3.6(2) <sup>a</sup>	
(22)	2.236(8)	2.129(8)	-	3.347(1)	74.1(3)	4.1(4)	
						5.4(5) <sup>a</sup>	
Val. stand.	-	2.095					
M = Cd (23)	2.478(2) <sup>e</sup>	2.432(3) <sup>e</sup>	7.670(1) <sup>e</sup>	-	67.14(8) <sup>e</sup>	16.4(3) <sup>e</sup>	
	2.453(2) <sup>f</sup>	2.406(3) <sup>f</sup>	7.650(1) <sup>f</sup>		67.29(8) <sup>f</sup>	4.7(3) <sup>f</sup>	

<sup>a</sup> côté non-coordiné, <sup>b</sup> ligand mono-bidenté, <sup>c</sup> sphère de coordination de Cu1, <sup>d</sup> sphère de coordination de Cu2, <sup>e</sup> coordination de bppz1, <sup>f</sup> coordination de bppz2, <sup>g</sup> dans l'unité [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], Val. stand. = valeurs standards [100].

### 1.3. Propriétés physiques

Le comportement magnétique des complexes binucléaires de manganèse (II) (9) et de fer (II) (10) ainsi que celui de trois polymères de cuivre (II) (16), (17) et (19) a été examiné en mesurant la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Les mesures n'indiquent pas d'interaction de spin entre les centres métalliques dans les complexes binucléaires.

Des propriétés antiferromagnétiques ont été trouvées pour les polymères de coordination du cuivre. Dans le complexe (19) le couplage de spin des atomes de cuivre liés par le ligand bppz est faible. Dans les autres composés étudiés il n'y a pas d'interaction de spin au travers du ligand bppz.

Par contre une forte interaction est observée pour les atomes de cuivre pontés par les acétates ou les benzoates. Dans le complexe (19) un recouvrement des orbitales magnétiques  $d_{x^2-y^2}$  du métal avec les orbitales correspondantes des ions acétates provoque des propriétés fortement antiferromagnétiques avec une valeur  $J = -298 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.4. Complexes avec bppzNO

Deux composés avec le ligand bppzNO sont décrits. A partir des analyses effectuées sur les poudres, la formation de polymères unidimensionnels du type  $[\text{MCl}_2(\text{bppzNO})]_n$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}$ ) est proposée. Une coordination mono-bidentée de bppzNO, formant un cycle chélatant à 6 membres, et une liaison des molécules par des ponts chlorure sont probables.

## 2. CONCLUSION

Ce travail de recherche est orienté vers l'obtention de composés à structure polymère. Plusieurs polymères de coordination infinis, avec des structures différentes selon les centres métalliques utilisés et les conditions de synthèse choisies, ont été caractérisés.

Nous avons recensé dans la littérature des études portant sur des polymères uni-, bi- et tridimensionnels de la pyrazine. La substitution des protons du cycle pyrazine par des groupes qui comprennent également des atomes coordinateurs rend possible la formation de ligands bis-bidentés ou bis-tridentés. L'étude a été portée principalement sur des polymères de coordination des acides pyrazinecarboxyliques et de la tetrakis(aminométhyl)pyrazine.

Le présent travail a montré que le ligand bppz a un comportement favorable à la formation de polymères infinis avec les métaux de transition et avec le cadmium.

Les complexes polymères 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.

Dans les polymères unidimensionnels les unités métal et ligand ne sont pas alignées sur un axe mais forment une chaîne en zigzag. Une disposition des molécules en couches a été trouvée pour deux composés polymères.

Le contrôle cinétique de la formation des polymères est difficile, les composés cristallisent trop rapidement. L'utilisation des contre-ions  $R\text{-COO}^-$  et des mélanges acétonitrile / eau comme solvant de cristallisation a permis de cristalliser lentement nos polymères de coordination.

Les mesures de susceptibilité montrent qu'il n'y a pratiquement pas d'interaction magnétique entre les métaux pontés par le ligand bppz. Par contre des couplages fortement antiferromagnétiques sont observés au travers des ponts  $R\text{-COO}^-$  ( $R = \text{Me}, \text{Ph}$ ). Des interactions ferromagnétiques sont observées dans des systèmes comparables discutés dans la littérature.

L'étude des polymères de coordination avec la pyrazine ou ses dérivés est loin d'être épuisée. Le projet d'étude de ce groupe de composés nous permet de découvrir des structures fascinantes. La connaissance des structures moléculaires est fondamentale pour la compréhension et l'interprétation des propriétés magnétiques de ces complexes.

Une modification du ligand, p. ex. l'introduction d'un groupe donneur d'électrons dans les cycles pyridines, pourrait augmenter la capacité de donneur des atomes d'azote des systèmes hétérocycliques. Une basicité plus élevée du ligand pourrait favoriser la formation de polymères tridimensionnels par la coordination de trois molécules de ligand bis-bidenté sur le même métal. En comparaison avec les propriétés observées pour nos complexes contenant le ligand bppz, un comportement magnétique différent de ce groupe de composé est prévisible.

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

### **1. GENERALITES**

Les synthèses ont été effectuées avec des produits commerciaux de qualité purum ou puriss (FLUKA, ALDRICH, MERCK).

### **2. MESURES PHYSIQUES**

#### **2.1. Diffraction des rayons X**

Les déterminations des structures sur des monocristaux ont été effectuées sur un diffractomètre à 4 cercles SIEMENS-STOE AED2 avec radiation Mo-K $\alpha$  (monochromateur au graphite). Les structures ont été résolues à l'aide du programme SHELXS-86 [103] ou SOLVER (NRCVAX) avec des méthodes directes. Le système de SHELXL-93 [104] ou de NRCVAX [105] a été utilisé pour tous les calculs suivants.

Les données cristallines et les détails de la collection des données et de l'affinement pour chaque structure sont donnés dans la partie cristallographique. Les tableaux avec les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$  ou  $U_{eq}$ , les distances interatomiques et les angles de liaison se trouvent également dans la partie cristallographique.

Une série de composés a été mesurée à basse température (-60 °C, -80 °C, -100 °C) à cause de leur instabilité à l'air ou à température ambiante (p.ex. perte du solvant de cristallisation).

Les dessins des structures ont été faites à l'aide du programme SCHAKAL [106].

#### **2.2. Magnétisme**

Les mesures magnétiques ont été effectuées en dépendance de la température avec un susceptomètre SQUID QUANTUM DESIGN ou avec un magnétomètre (Manics DSM8) équipé avec un cryostat à flux continu d'hélium et un aimant électromagnétique Drusch EAF 16UE sur des échantillons polycristallins. Les corrections diamagnétiques ont été estimées à partir des tableaux de Pascal.

Les analyses ont été effectuées par le Département de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Espagne.

### 2.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été effectués à l'aide d'un spectrographe PERKIN-ELMER FT 1720X sur des pastilles de KBr de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption sont données en  $\text{cm}^{-1}$  et les intensités sont abrégées par : vs = très fort, s = fort, m = moyen, w = faible, b = large.

### 2.4. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et RMN $^{13}\text{C}$

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe BRUKER AMX 400 FT ou VARIAN GEMINI BB 200. Le déplacement chimique est donné en ppm sur l'échelle  $\delta$ . Le déplacement chimique du solvant contre le tétraméthylsilane a été utilisé comme standard interne. Les abréviations des multiplicités sont : s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet.

### 2.5. Spectroscopie RPE

Les spectres ont été effectués à l'aide d'un spectromètre BRUKER ESP-300E (X-BAND) dans un intervalle de température de 300-4 K.

Les analyses ont été effectuées par le Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona en Espagne et par l'Institut de Chimie inorganique de l'Université à Fribourg.

### 2.6. Spectroscopie UV - VIS

Les spectres UV/VIS ont été enregistrés sur un spectrographe VARIAN CARY 1E avec des cuves en quartz de 1 cm de largeur et avec  $\text{H}_2\text{O}$  ou MeOH puriss p.a. comme solvant. Les bandes d'absorption sont caractérisées avec les abréviations suivantes : p = signal, sh = épaulement.

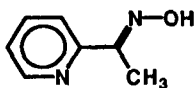
### 2.7. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le MIKROELEMENTAR-ANALYTISCHE LABORATORIUM de l'ETH de Zurich.

### 3. SYNTHÈSES DU LIGAND BPPZ ET DE COMPLEXES CONTENANT LE LIGAND BBPZ OU SA FORME PROTONNÉE

#### 2,5-Bis(2-pyridyl)pyrazine (bppz) (1)

##### a) Méthyl- $\alpha$ -pyridinylketoxime

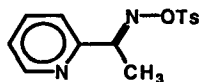


50 g de  $\alpha$ -acétylpyridine (0.41 mol, purum, FLUKA) sont dissous dans 120 ml de pyridine. 31.1 g d'hydrochlorure d'hydroxylamine (0.45 mol) dans 50 ml de pyridine sont ajoutés à température ambiante. Après 3 h de forte agitation le mélange hétérogène est versé dans un mélange eau-glace. L'oxime est filtré, lavé avec de l'eau froide et séché au dessiccateur.

Rendement : 45 g (80 %), [48]: 90 %.

F: 120-121 °C, [48]: 120-121 °C.

##### b) p-Tosyl-2-acétylpyridine-oxime

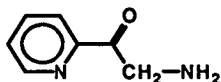


30 g d'oxime (0.22 mol) sont dissous dans 60 ml de pyridine. La solution est refroidie à -10 °C. 46 g de chlorure de tosyloxy (0.24 mol) sont ajoutés sous agitation. 4 heures après, le mélange réfrigérant est enlevé. Une heure après la solution est versée dans un mélange eau-glace. Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau froide et séché au dessiccateur.

Rendement : 58 g (91 %), [49]: quantitative.

F: 80-81°C, [49]: 81-82 °C.

c) 2- $\alpha$ -Aminoacétylpyridine · HCl



5 g de potassium (0.13 mol) sont dissous dans 120 ml d'éthanol sec sous azote. 30 g d'ester dans 80 ml d'éthanol sec sont ajoutés sous agitation. Après une heure le mélange hétérogène est filtré, le filtrat versé dans 800 ml d'éther et extrait avec une solution HCl 2N. L'extrait est évaporé à sec et recristallisé dans l'éthanol sec.

Rendement : 10 g (55 %), [49]: 22 %.

F : 169 °C (décomposition), [49]: 171-172 °C.

d) 2,5-Bis(2-pyridyl)pyrazine

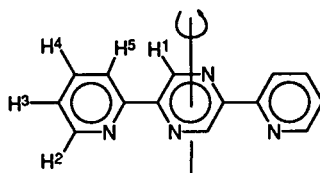


5 g de 2- $\alpha$ -aminoacétylpyridine · HCl (0.03 mol) sont dissous dans 50 ml d'eau. 7 ml d'ammoniaque (25 %) sont ajoutés. Le mélange réactionnel devient rouge et un précipité également rouge se forme. Le système est agité pendant 3 heures à température ambiante. Le produit est filtré, lavé avec de l'eau froide et séché au dessiccateur.

Rendement : 1.4 g (40 %), [50]: 20 %.

F : 223 °C, [50]: 227.9 °C.

(La recristallisation dans le chloroforme donne un produit jaune (rendement : 0.8 g; F : 227 °C).)



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) :  $\delta$  = 9.66 (s, 2H, H<sup>1</sup>); 8.74 (ddd,  $^3\text{J}(2,3) = 4.7$ ,  $^4\text{J}(2,4) = 1.6$ ,  $^5\text{J}(2,5) = 0.8$ , 2H, H<sup>2</sup>); 8.44 (ddd,  $^3\text{J}(5,4) = 8.0$ ,  $^4\text{J}(5,3) = ^5\text{J}(5,2) = 1.0$ , 2H, H<sup>5</sup>); 7.86 (dt,  $^4\text{J}(4,2) = 1.8$ ,  $^3\text{J}(4,5) = ^3\text{J}(4,3) = 7.8$ , 2H, H<sup>4</sup>); 7.37 (ddd,  $^3\text{J}(3,4) = 7.6$ ,  $^3\text{J}(3,2) = 4.8$ ,  $^4\text{J}(3,5) = 1.2$ , 2H, H<sup>3</sup>).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz) :  $\delta$  = 9.67 (2, 2H, H<sup>1</sup>), 8.75 (d,  $^3\text{J}(2,3) = 4.3$ , 2H, H<sup>2</sup>); 8.45 (d,  $^3\text{J}(5,4) = 8.0$ , 2H, H<sup>5</sup>); 7.88 (dt,  $^4\text{J}(4,2) = 1.6$ ,  $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4,5) = 7.8$ , 2H, H<sup>4</sup>); 7.36 (t,  $^3\text{J}(3,2) = ^3\text{J}(3,4) = 4.9$ , 2H, H<sup>3</sup>).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) :  $\delta$  = 155.0, 151.2, 150.2, 142.7, 137.8, 125.0, 122.4.

### [H<sub>2</sub>bppz]Cl<sub>2</sub> (2)

100 mg de bppz (0.43 mmol) sont dissous dans un peu d'acide chlorhydrique. Après l'évaporation du solvant le produit est recristallisé dans l'éthanol.

Rendement : 125 mg (95 %).

IR (KBr) :  $\nu$  = 3400  $\text{cm}^{-1}$ (ss,b), 3055 (w), 2925 (w), 1620 (s), 1539 (m), 1466 (s), 1435 (w), 1378 (w), 1344 (s), 1269 (s), 1242 (w), 1223 (w), 1182 (w), 1166 (m), 1092 (w), 1043 (w), 1018 (m), 967 (m), 929 (w), 779 (ss), 723 (w), 628 (w).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz) :  $\delta$  = 9.94 (s, 2H, H<sup>1</sup>), 9.05 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>5</sup>), 8.77 (t,  $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4,5) = 7.9$ , 2H, H<sup>4</sup>), 8.19 (t,  $^3\text{J}(3,4) = ^3\text{J}(3,2) = 6.4$ , 2H, H<sup>3</sup>).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2$	calculé	C: 54.74	H: 3.94	N: 18.24
(PM = 334.18 g/mol)	trouvé	C: 54.57	H: 4.19	N: 18.18

**[H<sub>2</sub>bppz](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3)**

100 mg de bppz (0.43 mmol) sont dissous dans un peu d'acide nitrique concentré. Après l'évaporation du solvant le produit est recristallisé dans l'éthanol.

Rendement : 145 mg (94%).

IR (KBr):  $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1611 (m), 1541 (w), 1484 (m), 1470 (w), 1384 (ss), 1352 (s), 1304 (ss), 1269 (m), 1241 (m), 1165 (m), 1107 (w), 1086 (w), 1041 (w), 1020 (w), 995 (w), 968 (w), 921 (w), 826 (w), 783 (m), 723 (w), 619 (m), 580 (w), 491(w).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) :  $\delta = 9.86$  (s, 2H, H<sup>1</sup>); 8.98 (d, <sup>3</sup>J(2,3) = 4.8, 2H, H<sup>2</sup>), 8.88 (d, <sup>3</sup>J(5,4) = 8.1, 2H, H<sup>5</sup>); 8.56 (t, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4,5) = 7.3, 2H, H<sup>4</sup>); 8.01 (t, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3,2) = 6.42, 2H, H<sup>3</sup>).

C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	calculé	C: 46.67	H: 3.36	N: 23.32
(PM = 360.31 g/mol)	trouvé	C: 46.43	H: 3.46	N: 23.12

**[LaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>bppz)]Cl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (4)**

208 mg de LaCl<sub>3</sub> (0.85 mmol) dans 10 ml H<sub>2</sub>O sont ajoutés à une solution de 200 mg de bppz (0.85 mmol) dans 30 ml de tétrahydrofurane. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique (5 M) sont également additionnées. Des aiguilles jaunes transparentes sont obtenues par évaporation lente du solvant.

Rendement : 500 mg (90 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3368 \text{ cm}^{-1}$ (ss,b), 3048 (s), 1617, 1536, 1479, 1460, 1346, 1268, 1225, 1167, 1103, 1083, 1039, 1021, 922, 777, 721, 575.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) : 9.89 (s, 2H, H<sup>1</sup>), 9.02 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>5</sup>), 8.76 (t, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4,5) = 7.9, 2H, H<sup>4</sup>), 8.17 (t, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3,2) = 6.5, 2H, H<sup>3</sup>).

C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>5</sub> LaN <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	calculé	C: 22.94	H: 4.37	N: 7.64
(PM = 732.44 g/mol)	trouvé	C: 22.82	H: 3.96	N: 7.64

**[CdCl<sub>4</sub>][H<sub>2</sub>bppz] (5)**

47 mg de CdCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.21 mmol) et 50 mg de bppz (0.21 mmol) sont dissous dans 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (22 %) et agités durant 30 min. Des cristaux transparents sont obtenus par évaporation lente de la solution aqueuse.

Rendement : 95 mg (92 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3048 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1616 (s), 1599 (ss), 1533 (s), 1479 (s), 1459 (ss), 1353 (s), 1331 (m), 1269 (s), 1213 (m), 1184 (m), 1159 (m), 1129 (w), 1100 (m), 1079 (m), 1037 (w), 1019 (m), 959 (w), 941 (w), 922 (m), 879 (m), 790 (ss), 734 (w), 720 (w), 624 (w), 573 (m).

C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> CdCl <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	calculé	C: 34.28	H: 2.47	N: 11.42	Cl: 28.91
(PM = 490.50 g/mol)	trouvé	C: 34.38	H: 2.58	N: 11.40	Cl: 28.96

**3.1. Complexes de Mn(II)****[MnCl<sub>3</sub>(Hbppz)(H<sub>2</sub>O)] (6)**

42 mg de MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.21 mmol) sont dissous dans un mélange de 20 ml d'acétonitrile et 20 ml de méthanol puis chauffés à 50 °C. 50 mg de bppz (0.21 mmol) sont ajoutés. Le produit est obtenu sous forme de cristaux orange par évaporation lente du solvant.

Rendement : 13 mg (15 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3357 \text{ cm}^{-1}$ (s,b), 3083 (w), 3049 (w), 1620 (m), 1597 (ss), 1558 (w), 1532 (m), 1506 (w), 1492 (m), 1471 (m), 1456 (s), 1439 (s), 1404 (w), 1366 (w), 1348 (s), 1310 (w), 1299 (m), 1257 (w), 1229 (s), 1180 (s), 1168 (s), 1120 (w), 1101 (w), 1090 (w), 1046 (m), 1027 (s), 1007 (s), 929 (m), 870 (w), 819 (m), 789 (ss), 764 (s), 749 (m), 727 (w), 634 (m).

$$[\text{Mn}_2(\text{NO}_3)_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2] \quad (7)$$

Dans une solution de 200 mg de bppz (0.85 mmol) dans 20 ml de tétrahydrofurane 427 mg  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.7 mmol) sont ajoutés sous agitation. Le précipité jaune est filtré et lavé avec du tétrahydrofurane.

Rendement : 510 mg (95 %).

IR (KBr):  $\nu = 3379 \text{ cm}^{-1}(\text{m,b}), 2925 (\text{w}), 1651 (\text{m}), 1603 (\text{m}), 1574 (\text{w}), 1499 (\text{s}), 1475 (\text{s}), 1438 (\text{s}), 1385 (\text{ss}), 1363 (\text{ss}), 1296 (\text{s}), 1273 (\text{s}), 1182 (\text{m}), 1163 (\text{m}), 1122 (\text{w}), 1058 (\text{w}), 1042 (\text{w}), 1017 (\text{m}), 919 (\text{w}), 811 (\text{w}), 786 (\text{s}), 728 (\text{w}), 641 (\text{w}), 592 (\text{w}), 490 (\text{s})$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{14}$	calculé	C: 26.76	H: 2.25	N: 17.84
(PM=682g/mol)	trouvé	C: 27.18	H: 2.34	N: 17.42

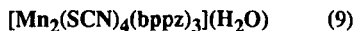
$$[\text{Mn}_2(\text{SCN})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2] \quad (8)$$

275 mg de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.1 mmol) sont dissous dans un mélange  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{OH}$  (20 ml / 5 ml). 50 mg de bppz (0.21 mmol) et 200 mg de KSCN (2.2 mmol) sont ajoutés. Après 30 min d'agitation à température ambiante la solution est filtrée pour éliminer le  $\text{KNO}_3$  qui se forme pendant la réaction. Des cristaux orange sont obtenus par évaporation lente du solvant. Le produit est d'abord lavé avec de l'eau et ensuite avec de l'acétonitrile.

Rendement : 60 mg (41 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}(\text{m,b}), 3030 (\text{w}), 2092 (\text{ss}), 2072 (\text{ss}), 1634 (\text{m}), 1600 (\text{w}), 1572 (\text{w}), 1505 (\text{w}), 1472 (\text{m}), 1436 (\text{m}), 1385 (\text{w}), 1357 (\text{m}), 1279 (\text{w}), 1182 (\text{m}), 1159 (\text{m}), 1086 (\text{w}), 1059 (\text{m}), 917 (\text{w}), 782 (\text{m}), 743 (\text{w}), 729 (\text{w}), 639 (\text{w}), 591 (\text{w})$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Mn}_2\text{N}_{10}\text{O}_2\text{S}_4$	calculé	C: 38.04	H: 2.90	N: 20.17
(PM = 694.58 g/mol)	trouvé	C: 38.75	H: 2.73	N: 19.98



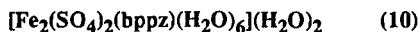
50 mg de bppz (0.21 mmol) sont ajoutés à une solution de 54 mg de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.21 mmol) dans 20 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est chauffé à 50 °C et 42 mg de KSCN (0.42 mmol) sont additionnés sous agitation. Les cristaux obtenus par évaporation lente de cette solution sont de couleur orange.

Rendement : 50 mg (42 %)

IR (KBr) :  $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}(\text{w,b})$ , 3058 (w), 2053 (ss), 1599 (m), 1590 (w), 1571 (w), 1506 (w), 1473, 1459 (s), 1433 (s), 1352 (m), 1265 (w), 1248 (m), 1181 (s), 1161 (s), 1115 (w), 1094 (w), 1059 (w), 1030 (m), 1009 (m), 783 (s), 744 (w), 729 (w), 636 (w), 588 (m).

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{Mn}_2\text{N}_{16}\text{O}_2\text{S}_4$	calculé	C: 51.11	H: 3.17	N: 20.74
(PM = 1080.07 g/mol)	trouvé	C: 50.50	H: 3.43	N: 20.66

### 3.2. Complexe de Fe(II)



60 mg de bppz (0.26 mmol) sont dissous dans 5 ml du tétrahydrofurane et ajoutés à une solution aqueuse de 145 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.52 mmol) en absence d'oxygène. Le solide bleu foncé qui se forme est filtré, lavé et séché.

Rendement: 60 mg (34 %).

IR (KBr):  $\nu = 3248 \text{ cm}^{-1}(\text{s,b})$ , 2926 (w), 1659 (m,b), 1607 (m), 1577 (w), 1518 (w), 1478 (m), 1441 (m), 1367 (m), 1188 (s), 1099 (ss,b), 1064 (s), 1018 (s), 988 (m), 923 (w), 783 (m), 731 (w), 627 (s,b), 592 (s), 492 (s).

UV-Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$  (p,  $9320 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 544 (p, 2060), 320 (p, 19250).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_2$	calculé	C: 24.65	H: 3.84	N: 8.21
(PM = 682.20 g/mol)	trouvé	C: 24.62	H: 4.20	N: 8.28

### 3.3. Complexes de Cu(II)

#### [Cu(acac)Cl(bppz)](CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11)

100 mg de bppz (0.42 mmol) et 110 mg de Cu(acac)<sub>2</sub> (0.42 mmol) sont dissous dans 30 ml de chloroforme. La solution verte est chauffée à 50 °C pendant 2 h. Après trois jours des cristaux verts sont obtenus par évaporation lente du solvant.

Rendement : 155 mg (85 %).

IR (KBr):  $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3066 (w), 3024 (w), 1648 (w), 1583 (ss), 1521 (ss), 1464 (m), 1431 (w), 1390 (s), 1359 (m), 1325 (w), 1279 (w), 1246 (w), 1189 (w), 1170 (w), 1092 (w), 1041 (w), 1019 (w), 929 (w), 790 (m), 774 (w), 748 (w), 731 (w), 596 (w).

C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl	calculé	C: 52.41	H: 4.86	N: 12.87
(PM = 435.06 g/mol)	trouvé	C: 50.21	H: 3.76	N: 12.17

#### [Cu(SCN)<sub>2</sub>(bppz)(dmsso)] (12)

156 mg de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.42 mmol) et 100 mg de bppz (0.42 mmol) dans 15 ml de diméthylsulfoxyde sont chauffés à 80°C pendant 1heure. 83 mg de KSCN (0.85 mmol) sont ajoutés sous agitation. Le complexe cristallise après quelques jours sous forme de cristaux verts.

Rendement: 95 mg (46%).

IR (KBr):  $\nu = 3047 \text{ cm}^{-1}$  (w), 3002 (w), 2101 (ss), 2059 (ss), 1605 (m), 1579 (m), 1524 (w), 1501 (w), 1475 (w), 1457 (m), 1443 (s), 1431 (m), 1358 (m), 1331 (w), 1314 (w), 1294 (w), 1269 (w), 1245 (w), 1188 (m), 1163 (m), 1115 (w), 1092 (m), 1056 (w), 1039 (w), 1008 (s), 948 (m), 930 (m), 900 (w), 826 (w), 789 (s), 746 (w), 731 (w), 709 (w), 643 (w), 619 (w), 595 (m), 473 (w).

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>6</sub> OS <sub>3</sub>	calculé	C: 43.93	H: 3.28	N: 17.08	S: 19.55	O: 3.25
(M = 492.11 g/mol)	trouvé	C: 43.64	H: 3.45	N: 16.79	S: 19.29	O: 3.56

**[Cu<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub>(bppz)(dmsO)<sub>2</sub>] (13)**

50 mg de bppz (0.21 mmol) sont ajoutés à une solution de 156 mg de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.42 mmol) dans 30 ml d'acétonitrile. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h à température ambiante. Après l'addition de 83 mg de KSCN (85 mmol) un solide vert précipite. Il est recristallisé dans le diméthylsulfoxyde sous forme de cristaux verts.

Rendement : 110 mg (70 %).

IR (KBr):  $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2071 (ss), 2055 (ss), 1604 (w), 1572 (w), 1512 (w), 1471 (m), 1413 (m), 1394 (w), 1372 (m), 1309 (w), 1285 (w), 1255 (w), 1191 (w), 1159 (m), 1116 (m), 1068 (m), 1025 (s), 945 (m), 914 (w), 890 (w), 825 (w), 785 (s), 732 (w), 648 (w), 596 (m), 489 (w).

C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	calculé	C: 35.24	H: 2.96	N: 14.94
(M = 749.00 g/mol)	trouvé	C: 35.40	H: 3.12	N: 14.92

**[Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bppz)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14)**

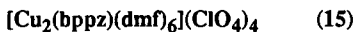
125 mg de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (0.52 mmol) sont dissous dans 10 ml d'acétonitrile. 60 mg de bppz (0.26 mmol) dans 10 ml de tétrahydrofurane sont ajoutés goutte à goutte. Un précipité vert se forme. Des aiguilles vertes sont obtenues par recristallisation dans la diméthylformamide.

Rendement: 40 mg (23%)

IR (KBr) :  $\nu = 3425 \text{ cm}^{-1}$ (w,b), 3061 (w), 1656 (m), 1606 (m), 1572 (w), 1517 (w), 1465 (s), 1437 (s), 1370 (ss), 1344 (s), 1325 (s), 1294 (s), 1191 (m), 1166 (m), 1061 (w), 1024 (m), 913 (w), 811 (w), 784 (m), 731 (w), 650 (w).

UV-Vis (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$  (p, 4080 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 280 (p, 3670), 346 (p, 8160), 420 (sh, 260), 440 (sh, 213), 706 (p, 40).

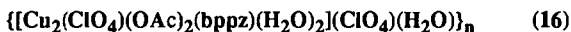
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	calculé	C: 24.68	H: 2.66	N: 16.44
(PM = 681.43 g/mol)	trouvé	C: 24.74	H: 1.92	N: 16.58



156 mg de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.42 mmol) sont dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane. 50 mg de bppz (0.21 mmol) dans 10 ml du même solvant sont additionnés goutte à goutte. Après l'évaporation du solvant et la recristallisation dans la diméthylformamide des cristaux verts ont été obtenus.

Rendement : 130 mg (52 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3445 \text{ cm}^{-1}$  (m,b), 3073 (w), 2933 (w), 1651 (s,b), 1604 (m), 1570 (w), 1494 (w), 1466 (m), 1437 (s), 1388 (m), 1366 (s), 1255 (w), 1192 (s), 1093 (s,b), 1022 (m), 781 (m), 731 (w), 703 (m), 627 (s), 462 (w).



85 mg de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.42 mmol) et 156 mg de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.42 mmol) sont dissous dans un mélange de 20 ml d'acétonitrile et 5 ml d'eau. 100 mg de bppz sont ajoutés. La solution verte foncée est agitée durant 30 min à température ambiante. Des cristaux verts ont été obtenus par évaporation lente du solvant.

Rendement: 115 mg (75 %).

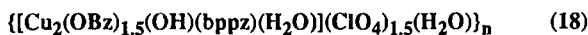
IR (KBr) :  $\nu = 3479 \text{ cm}^{-1}$ (s,b), 3076 (w), 1603 (ss,b), 1514 (s), 1466 (s), 1436 (ss,b), 1372 (s), 1286 (m), 1256 (m), 1191(s), 1112 (ss,b), 1079 (ss,b), 1028 (s), 919 (m), 782 (s), 744 (w), 732 (m), 654 (m), 625 (s), 605 (s), 472 (m).



156 mg de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.42 mmol) sont dissous dans un mélange acétonitrile / eau (15 ml / 5 ml). 50 mg de bppz (0.21 mmol) et 130 mg de benzoate de sodium (0.63 mmol) sont additionnés l'un après l'autre, la solution en résultant est verte foncée. Après l'évaporation lente du solvant des cristaux verts sont obtenus.

Rendement : 126 mg (70 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$  (w,b), 3070 (w), 1609 (ss), 1569 (ss), 1545 (s), 1511 (m), 1491 (w), 1468 (m), 1444 (s), 1411 (s), 1385 (s), 1330 (m), 1256 (w), 1189 (m), 1168 (m), 1097 (ss,b), 1025 (m), 784 (m), 732 (s), 716 (m), 682 (m), 624 (m), 456 (w).



156 mg de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.42 mmol) sont dissous dans un mélange acétonitrile / eau (20 ml / 10 ml). 50 mg de bppz (0.21 mmol) et 87 mg de benzoate de sodium (0.42 mmol) sont additionnés l'un après l'autre, la solution en résultant est verte foncée. Après l'évaporation lente du solvant des cristaux verts sont obtenus.

Rendement : 47 mg (30 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3511 \text{ cm}^{-1}$  (w,b), 3122 (w), 1592 (s), 1548 (ss), 1468 (m), 1444 (s), 1412 (ss), 1369 (m), 1256 (w), 1192 (m), 1169 (m), 1099 (ss,b), 1071 (s), 1027 (m), 919 (m), 782 (m), 733 (s), 684 (w), 651 (w), 624 (s), 601 (w), 491 (w).



50 mg de bppz (0.21 mmol) sont ajoutés à une solution de 170 mg de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.85 mmol) dans 20 ml d'acétonitrile à 50 °C, le mélange réactionnel est agité pendant 1h à 50°. Le précipité vert (170 mg) qui se forme après quelques minutes est filtré et ensuite lavé avec de l'acétonitrile. L'évaporation lente du filtrat donne des cristaux verts (5 mg).

Rendement: 175 mg (85 %)

IR (KBr) :  $\nu = 2927 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1633 (ss), 1617 (ss), 1564 (ss), 1469 (m), 1442 (ss), 1403 (ss), 1366 (m), 1348 (m), 1336 (w), 1283 (w), 1188 (m), 1167 (s), 1062 (s), 1043 (w), 1026 (m), 781 (m), 732 (w), 684 (s), 627 (w), 595 (w), 491 (s).

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_{16}$	calculé	C: 37.50	H: 3.57	N: 5.84
(PM = 960.80 g/mol)	trouvé	C: 37.49	H: 3.64	N: 6.32

### 3.4. Complexe de Pd(II)

#### [Pd(OAc)<sub>2</sub>(bppz)] (20)

96 mg de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.43 mmol) et 100 mg de bppz (0.43 mmol) sont agités dans 10 ml d'acide acétique (99,5%) sous reflux pendant 4h. Après l'évaporation du solvant le produit brun est recristallisé dans l'acétonitrile sous forme de cristaux verts.

Rendement : 80 mg (41 %).

IR (KBr):  $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1632 (ss), 1585 (s), 1525 (w), 1455 (s), 1432 (m), 1367 (s), 1313 (ss), 1246 (m), 1190 (m), 1092 (w), 1043 (m), 1020 (m), 922 (w), 892 (w), 780 (s), 744 (m), 689 (m), 620 (w), 599 (m), 521 (w).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 9.49$  (d, <sup>5</sup>J(1,1') = 1.0, 1H, H<sup>1</sup>); 9.29 (d, <sup>5</sup>J(1',1) = 1.0, 1H, H<sup>1'</sup>); 8.72 (ddd, <sup>3</sup>J(2,3) = 4.7, <sup>4</sup>J(2,4) = 1.7, <sup>5</sup>J(2,5) = 0.9, 1H, H<sup>2</sup>); 8.52 (d, <sup>3</sup>J(5',4') = 7.9, 1H, H<sup>5'</sup>); 8.29 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 7.9, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.0, 1H, H<sup>5</sup>); 8.26 (dd, <sup>3</sup>J(2',3') = 5.6, <sup>4</sup>J(2',4') = 1.0, 1H, H<sup>2'</sup>); 8.20 (dt, <sup>4</sup>J(4',2') = 1.5, <sup>3</sup>J(4',3') = <sup>3</sup>J(4',5') = 7.9, 1H, H<sup>4'</sup>); 7.81 (dt, <sup>4</sup>J(4,2) = 1.8, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4,5) = 7.8, 1H, H<sup>4</sup>); 7.47 (ddd, <sup>3</sup>J(3',4') = 7.6, <sup>3</sup>J(3',2') = 5.6, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.2, 1H, H<sup>3'</sup>); 7.42 (ddd, <sup>3</sup>J(3,4) = 7.6, <sup>3</sup>J(3,2) = 4.7, <sup>4</sup>J(3,5) = 1.2, 1H, H<sup>3</sup>).

UV-Vis (MeOH/H<sub>2</sub>O=1:2):  $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$  (p, 17200 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 287 (p, 12000), 350 (p, 21500), 365 (p, 17000), 480 (sh, 30), 570 (sh, 10).

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pd	calculé	C: 47.13	H: 3.52	N: 12.20
(PM = 458.77 g/mol)	trouvé	C: 46.63	H: 3.88	N: 12.25

### 3.5. Complexes de Zn(II)

#### [ZnCl<sub>2</sub>(bppz)(dmf)] (21)

700 mg de ZnCl<sub>2</sub> (5.1 mmol) sont dissous dans 50 ml d'eau. La solution est chauffée à 70 °C et 200 mg de bppz (0.85 mmol) sont ajoutés sous agitation. Le mélange est agité à

reflux pendant 4h. Après deux jours un précipité jaune pâle est filtré, lavé avec de l'éthanol et recristallisé dans la diméthylformamide. Le complexe cristallise sous forme de cristaux jaunes.

Rendement: 130 mg (35%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta = 9.84$  (2H), 8.94 (2H), 8.69 (2H), 8.22 (2H), 7.74 (2H), 8.07 (1H), 3.08 (3H), 2.95 (3H).

IR (KBr):  $\nu = 3104$  cm $^{-1}$  (w), 3048 (w), 3008 (w), 1651 (ss), 1601 (m), 1580 (m), 1525 (w), 1497 (w), 1475 (m), 1457 (s), 1442 (s), 1434 (s), 1369 (s), 1353 (s), 1328 (w), 1296 (m), 1273 (w), 1248 (m), 1184 (s), 1159 (m), 1118 (m), 1098 (m), 1083 (w), 1066 (w), 1053 (m), 1036 (m), 1013 (m), 992 (w), 978 (w), 939 (w), 868 (w), 782 (s), 743 (m), 729 (m), 682 (m), 657 (w), 634 (w), 621 (w), 591 (m), 491 (w).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$	calculé	C: 45.38	H: 2.72	N: 15.12
(PM = 370.55 g/mol)	trouvé	C: 45.61	H: 3.67	N: 15.29

### $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{bppz})_2](\text{H}_2\text{O})$ (22)

168 mg de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.85 mmol) et 200 mg de bppz (0.85 mmol) sont dissous dans 20 ml d'acide acétique concentré. Le mélange réactionnel est agité pendant 4h à reflux. Après l'évaporation du solvant le produit est dissous dans 40 ml d'acétonitrile. Des cristaux jaunes transparents ont été obtenus après quelques jours.

Rendement: 200 mg (46 %)

IR (KBr):  $\nu = 3061$  cm $^{-1}$  (w), 1602 (ss,b), 1478 (w), 1462 (m), 1421 (s), 1356 (m), 1330 (m), 1248 (w), 1189 (w), 1162 (w), 1094 (w), 1051 (m), 1035 (m), 1014 (m), 993 (w), 936 (w), 786 (m), 745 (w), 731 (w), 683 (w), 666 (m), 619 (m), 590 (w), 492 (w).

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}_3 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$	calculé	C: 46.69	H: 3.79	N: 10.89
(PM = 1027.97 g/mol)	trouvé	C: 46.48	H: 3.94	N: 10.72

### 3.6. Complexe de Cd(II)



56 mg de  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.21 mmol) sont dissous dans un mélange de 20 ml d'acétonitrile et 5 ml d'eau. 50 mg de bppz (0.21 mmol) sont ensuite ajoutés. La solution orange est agitée pendant 30 min. Le produit est obtenu après quelques jours sous forme de cristaux jaune orange par évaporation lente du solvant.

Rendement: 80 mg (69 %).

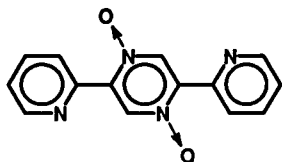
IR (KBr):  $\nu = 3388 \text{ cm}^{-1}$  (ss,b), 3070 (w), 1634 (m), 1598 (s), 1577 (ss), 1559 (ss,b), 1471 (s), 1435 (ss), 1352 (s), 1280 (w), 1250 (w), 1182 (s), 1156 (m), 1117 (w), 1090 (w), 1058 (m), 1035 (m), 1023 (w), 1011 (m), 944 (w), 933 (w), 785 (s), 744 (m), 728 (m), 673 (s), 625 (m), 591 (m), 492 (w).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz) :  $\delta = 10.53$  (s, 2H,  $\text{H}^1$ ); 9.69 (ddd,  $^3\text{J}(2,3) = 4.7$ ,  $^4\text{J}(2,4) = 1.8$ ,  $^5\text{J}(2,5) = 0.9$ , 2H,  $\text{H}^2$ ); 9.32 (dt,  $^3\text{J}(5,4) = 7.9$ ,  $^4\text{J}(5,3) = ^5\text{J}(5,2) = 1.1$ , 2H,  $\text{H}^5$ ); 8.94 (dt,  $^4\text{J}(4,2) = 1.8$ ,  $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4,5) = 7.7$ , 2H,  $\text{H}^4$ ); 8.46 (ddd,  $^3\text{J}(3,4) = 7.6$ ,  $^3\text{J}(3,2) = 4.8$ ,  $^4\text{J}(3,5) = 1.2$ , 2H,  $\text{H}^3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CdN}_4\text{O}_6$	calculé	C: 43.17	H: 4.03	N: 11.19	O: 19.17
(PM = 500.79 g/mol)	trouvé	C: 42.70	H: 3.72	N: 11.03	O: 19.71

#### 4. SYNTHÈSES DU LIGAND BPPZNO ET DE COMPLEXES CONTENANT LE LIGAND BPPZNO OU SA FORME PROTONÉE

##### 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine-N-oxyde (bppzNO) (24)



500 mg de bppz (2.13 mmol) sont dissous dans 5 ml d'acide sulfurique concentré. Cette solution est versée dans un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Le mélange est agité à 10 °C pendant 2 heures et ensuite à température ambiante pendant 2 jours. Il est versé

dans un mélange eau-glace puis neutralisé avec  $\text{NaHCO}_3$ . Il faut éviter un excès de base parce que le produit se décompose en milieu basique ! Après l'extraction avec du chloroforme et l'évaporation du solvant, la substance est recristallisée dans l'éthanol. Des aiguilles jaunes transparentes sont obtenues.

Rendement : 402 mg (71 %).

F : 241.0 °C.

IR (KBr) :  $\nu = 3059 \text{ cm}^{-1}(\text{w}), 1586 (\text{m}), 1505 (\text{w}), 1470 (\text{m}), 1441 (\text{s}), 1383 (\text{ss}), 1315 (\text{w}), 1265 (\text{m}), 1208 (\text{s}), 1168 (\text{w}), 1105 (\text{m}), 1068 (\text{w}), 1043 (\text{w}), 955 (\text{m}), 875 (\text{m}), 862 (\text{s}), 788 (\text{s}), 742 (\text{m}), 720 (\text{s}), 673 (\text{m}), 622 (\text{m}), 490 (\text{m})$ .

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) :  $\lambda = 245 \text{ nm}$  (sh,  $\epsilon = 20500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ), 276 (p, 38300), 305 (p, 20700).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) :  $\delta = 9.19 (\text{s}, 2\text{H}, \text{H}^1)$ ;  $9.05 (\text{d}, ^3\text{J}(5,4) = 8.1, 2\text{H}, \text{H}^5)$ ;  $8.75 (\text{d}, ^3\text{J}(2,3) = 4.0, 2\text{H}, \text{H}^2)$ ;  $7.89 (\text{dt}, ^4\text{J}(4,2) = 1.8, ^3\text{J}(4,5) = ^3\text{J}(4,3) = 7.9, 2\text{H}, \text{H}^4)$ ;  $7.44 (\text{ddd}, ^3\text{J}(3,4) = 7.5, ^3\text{J}(3,2) = 4.7, ^4\text{J}(3,5) = 0.8, 2\text{H}, \text{H}^3)$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	calculé	C: 63.15	H: 3.79	N: 21.04
(PM = 266.24 g/mol)	trouvé	C: 62.78	H: 3.71	N: 20.95

**[H<sub>2</sub>bppzNO](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (25)**

20 mg de bppzNO (0.12 mmol) sont soigneusement dissous dans 10 ml d'acide perchlorique concentré. Le produit cristallise après quelques jours.

Rendement : 45 mg (80 %).

IR (KBr) :  $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1619 (m), 1596 (m), 1543 (w), 1505 (m), 1476 (w), 1400 (s), 1350 (w), 1268 (w), 1251 (w), 1171 (w), 1109 (ss), 1083 (ss), 1059 (s), 1018 (w), 993 (w), 935 (w), 861 (m), 782 (m), 730 (w), 714 (w), 657 (w), 625 (s).

**[Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][bppzNO] (26)**

50 mg de bppzNO (0.19 mmol) sont ajoutés à une solution de 152 mg de Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (0.76 mmol) dans 50 ml d'acétonitrile à 50 °C. L'évaporation lente du solvant donne à ≈ 90 % des cristaux bleus de Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O et à ≈ 10 % des cristaux bleu vert (20 mg).

IR (KBr):  $\nu = 3478 \text{ cm}^{-1}$  (s,b), 3374 (s), 3272 (s), 2989 (w), 1602 (ss,b), 1505 (m), 1445 (ss), 1383 (s), 1355 (s), 1264 (w), 1207 (m), 1105 (w), 1052 (m), 1034 (m), 995 (w), 875 (w), 862 (m), 789 (m), 692 (ss), 629 (s).

**{{CuCl<sub>2</sub>(bppzNO)}(H<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>}}<sub>n</sub> (27)**

50 mg de bppzNO (0.19 mmol) sont dissous dans 50 ml d'éthanol chaud (78 °C). 64 mg de CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0.19 mmol) sont ajoutés sous forte agitation, il se forme immédiatement un précipité vert. Le mélange est agité à reflux pendant 4h. Après refroidissement le solide vert est filtré et lavé avec de l'éthanol puis recristallisé.

Rendement: 40 mg (49 %).

IR (KBr):  $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$ (m,b), 3046 (w), 3011 (w), 2911 (w), 1617 (w), 1596 (m), 1573 (w), 1529 (w), 1505 (w), 1471 (s), 1435 (m), 1381 (ss), 1284 (w) 1253 (m), 1218 (m), 1165 (w), 1085 (m), 1026 (w), 947 (w), 860 (s), 782 (m), 722 (m), 648 (w), 526 (w), 497 (w).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{3,5}$	calculé	C: 39.31	H: 3.06	N: 13.10
(PM = 427.74 g/mol)	trouvé	C: 39.27	H: 2.76	N: 12.90



45 mg de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.19 mmol) sont ajoutés à une solution de 50 mg de  $\text{bppzNO}$  (0.19 mmol) dans 50 ml de tétrahydrofurane à 50 °C. Le précipité vert brun (170 mg) qui se forme après quelques minutes est filtré et lavé avec du tétrahydrofurane.

Rendement: 70 mg (85 %).

IR (KBr):  $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$ (ss,b) 2966 (m), 1615 (w,b), 1594 (m), 1572 (w), 1526 (w), 1505 (w), 1470 (s), 1437 (w), 1377 (s), 1273 (w), 1252 (w), 1214 (s), 1167 (w), 1083 (m), 1018 (w), 943 (w), 860 (s), 782 (s), 747 (w), 720 (m), 641 (w), 529 (w), 497 (w).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_4$	calculé	C: 38.91	H: 3.27	N: 12.97
(PM = 432.13 g/mol)	trouvé	C: 38.89	H: 2.57	N: 12.86

**LITTERATURE**

1. C.-T. Chen, K.S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.*, **128** (1993) 293.
2. J.K. Beattie, N.S. Hush, P.R. Taylor, C.L. Raston, A.H. White, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1121.
3. E.C. Baker, K.N. Raymond, *Inorg.Chem.*, **16** (1977) 2710.
4. G.R. Newkome, D.K. Kohli, F.R. Fronczek, *J.Am.Chem.Soc.*, **104** (1982) 994.
5. R. Halesha, G.K.N. Reddy, S.P.S. Rao, H. Manohar, *J.Organomet.Chem.*, **252** (1983) 231.
6. R.C.E. Belford, D.E. Fenton, M.R. Truter, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1994) 17.
7. A.B.P. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, *Nature*, **189** (1961) 58.
8. A.B.P. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J.Chem.Soc.*, (1962) 1235.
9. A.B.P. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J.Chem.Soc.*, (1963) 5042.
10. F.D. Ayres, P. Pauling, G.B. Robertson, *Inorg.Chem.*, **3** (1964) 1303.
11. A. Santoro, A.D. Mighell, C.W. Reimann, *Acta Crystallogr., Sect.B*, **26** (1970) 979.
12. H.W. Richardson, W.E. Hatfield, *J.Am.Chem.Soc.*, **98** (1976) 835.
13. J.S. Valentine, A.J. Silverstein, Z.G. Soos, *J.Am.Chem.Soc.*, **96** (1974) 97.
14. B. Morosin, R.C. Hughes, Z.G. Soos, *Acta Cryst.*, **B31** (1975) 762.
15. H.W. Richardson, J.R. Wasson, W.E. Hatfield, *Inorg.Chem.*, **16** (1977) 484.
16. F. Kubel, J. Strähle, *Z.Naturforsch., B*, **36** (1981) 441.
17. J. Strähle, F. Kubel, W. Hiller, R. Dantona, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **81** (1982) 265.
18. F. Kubel, J. Strähle, *Z.Naturforsch., B: Anorg.Chem., Org.Chem.*, **38B** (1983) 258.
19. O. Schneider, M. Hanack, *Angew.Chem., Int.Ed.* **92** (1980) 391.
20. T. Otieno, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can.J.Chem.*, **67** (1989) 1964.
21. T. Otieno, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can.J.Chem.*, **68** (1990) 1901.
22. T. Otieno, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, *Inorg.Chem.*, **32** (1993) 1607.
23. S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, *Chem.Lett.*, (1991) 623.
24. C.J. O'Connor, C.L. Klein, R.J. Majeste, L.M. Trefonas, *Inorg.Chem.*, **21** (1982) 64.
25. P. Richard, Q.D. Tran, E.F. Bertaut, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29** (1973) 1111.
26. P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, H.-U. Güdel, A.F. Williams, *Helv.Chim.Acta*, **69** (1986) 1004.
27. M. Graf, H. Stoeckli-Evans, C. Whitaker, P.-R. Marioni, W. Marty, *Chimia*, **47** (1993) 202.
28. L.W. Morgan, K.V. Goodwin, W.T. Pennington, J.D. Petersen, *Inorg.Chem.*, **31** (1992) 1103.
29. W. Kobel, M. Hanack, *Inorg.Chem.*, **25** (1986) 103.

30. A. Von Kamenke, G.M. Tom, H. Taube, *Inorg.Chem.*, 17 (1978) 1790.
31. W.E Hatfield, T.J. Meyer, *Inorg.Chem.*, 18 (1979) 618.
32. M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, J.P. Cannady, R.S. Drago, D.S. Biexsza, *J.Am.Chem.Soc.*, 101 (1979) 898.
33. J.Darriet, M.S. Haddad, E.N. Duesler, D.N. Hendrickson, *Inorg.Chem.*, 18 (1979) 2679.
34. T. Otieno, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, *Inorg.Chem.*, 32 (1993) 4384.
35. J.S. Haynes, S.J. Rettig, J.R. Sams, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can.J.Chem.*, 65 (1987) 420.
36. J.S. Haynes, A. Kostikas, J.R. Sams, A. Simopoulos, R.C. Thompson, *Inorg.Chem.*, 26 (1987) 2630.
37. J.A. Real, G. De Munno, M.C. Munoz, M. Julve, *Inorg.Chem.*, 30 (1991) 2701.
38. P.W. Carreck, M. Goldstein, E.M. McPartlin, W.D. Unsworth, *Chem.Commun.*, (1971) 1634.
39. T. Fetzer, A. Lentz, T. Debaerdemaeker, *Z.Naturforsch.*, 44B (1989) 553.
40. B.F. Abrahams, M.J. Hardie, B.F. Hoskins, R. Robsen, E.E. Sutherland, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, (1994) 1049.
41. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew.Chem.*, 106 (1994) 399.
42. M. Kato, Y. Muto, *Coord.Chem.Rev.*, 92 (1993) 45.
43. H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym.I.*, 2 (1971) 231.
44. K. Krogmann, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 358 (1968) 97.
45. F. Kubel, *Diss.*, Université de Tübingen (1983).
46. T.W. Thomas, A.E. Underhill, *J.Chem.Soc. (A)*, (1971) 512.
47. A.R. Katrinsky, C.W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press. Ltd., (1984).
48. P.W. Neber, G. Huh, *Anal.Chem.*, 515 (1935) 283.
49. G. Clemo, *J.Chem.Soc.*, (1938) 753.
50. K. Haarmann, *Diss.*, Université de Fribourg, (1991).
51. W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg.Chem.*, 25 (1986) 3306.
52. W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg.Chem.*, 26 (1987) 68.
53. S. Campagna, G. Denti, G. De Rosa, L. Sabatino, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg.Chem.* 28 (1989) 2565.
54. S. Campagna, G. Denti, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Gazz.Chim.Ital.*, 119 (1989) 415.
55. S. Campagna, G. Denti, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg.Chem.* 29 (1990) 4750.
56. G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, V. Ricevuto, V. Balzani, *Inorg.Chim.Acta*, 182 (1991) 127.
57. S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg.Chem.* 30 (1991) 3728.
58. S. Ernst, W. Kaim, V. Kasack, *J.Am.Chem.Soc.*, 112 (1990) 173.
59. G. Di Marco, A. Bartolotta, V. Ricevuto, S. Campagna, G. Denti, L. Sabatino, G. De Rosa, *Inorg.Chem.*, 30 (1991) 270.
60. X. Hua, A. von Zelewsky, *Inorg.Chem.*, 30 (1991) 3796.

61. G. Denti, S. Serroni, S. Sabatino, M. Ciano, V. Ricevuto, S. Campagna, *Gazz.Chim.Ital.*, 121 (1991) 37.
62. W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg.Chem.*, 29 (1990) 2909.
63. B. J. Yoblinski, M. Stathis, T. F. Guarr, *Inorg.Chem.*, 31 (1992) 5.
64. G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, V. Ricevuto, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg.Chim.Acta*, 198-200 (1992) 507.
65. S. Serroni, G. Denti, *Inorg.Chem.*, 31 (1992) 4251.
66. A. Escuer, T. Comas, R. Vicente, J. Ribas, *Trans.Met.Chem.*, 18 (1993) 42.
67. A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Chimia*, 47 (1993) 198.
68. C. B. Castellani, V. Tazzoli, *Acta Cryst., Cr.Str.Comm.*, 40 (1984) 1834.
69. A. Bonamartini Corradi, S. Bruckner, M. R. Cramarossa, T. Manfredini, L. Menabue, M. Saladini, A. Saccani, F. Sandrolini, J. Giusti, *Chem.Mat.*, 5 (1993) 90.
70. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Structure Correlation*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, (1994).
71. M. A. Khan, N. Kumar, D. G. Tuck, *Can.J.Chem.*, 62 (1984) 850.
72. S. P. Perlepes, A. G. Blackman, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg.Chem.*, 30 (1991) 1665.
73. R. Bau, Y.-S. Hyun, J. Lim, H.-K. Choi, A. Yannopoulos, N. Hadjiliadis, *Inorg.Chim.Acta*, 150 (1988) 107.
74. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chimie der Elemente*, VHC Verlagsgesell. Weinheim, Allemagne, (1988) 382.
75. M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1549.
76. P.-A. Marioni, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, C. Whitaker, *Inorg.Chim.Acta*, 219 (1994) 161.
77. H. Bayer, W. Walter, *Organische Chemie*, 17. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart, Allemagne, (1973) 126.
78. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschor, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, (1984) 1349.
79. O. J. Parker, B. L. Wilson, G. L. Breneman, *Acta Cryst.*, C50 (1994) 1681.
80. G. L. Breneman, O. J. Parker, *Polyhedron*, 12 (1993) 891.
81. M. R. Rosenthal, *J.Chem.Educ.*, 50 (1973) 331.
82. S. Meenakumari, A. R. Chakravarty, *Polyhedron*, 12 (1993) 347.
83. G. Christou, S. P. Perples, E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, *Inorg.Chem.*, 29 (1990) 3657.
84. A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg.Chem.*, 34 (1995) 1946.
85. V. M. Rao, D. N. Sathyganarayana, H. Manohar, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, (1983) 2167.
86. B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg.Chem.*, 32 (1993) 4834.
87. E. Colacio, J. M. Dominguez-Vera, J. P. Costez, R. Kiveks, J. P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg.Chem.*, 31 (1992) 774.
88. C. J. O'Connor, C. L. Klein, R. J. Majeste, L. M. Trefonas, *Inorg.Chem.*, 21 (1982) 64.

89. J. Suarez-Varela, E. Colacio, A. Romerosa, J. C. Avila-Roson, M. Hidalgo, J. Romero, *Inorg.Chim.Acta*, 217 (1994) 39.
90. A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag Berlin, (1990) 173.
91. A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2205.
92. W. Clegg, I. R. Little, B.P. Straughan, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*, (1985) 73.
93. X.-M. Chen, Y.-X. Tong, *Inorg.Chem.*, 33 (1994) 4586.
94. A. Jackson, R. Turner, *Am.Cryst.Assoc., Ser.2*, 11 (1983) 31.
95. E. Rivera, M. A. Kennedy, R. D. Adams, P. D. Ellis, *J.Am.Chem.Soc.*, 112 (1990) 1400.
96. B.F. Abrahams, M.J. Hardie, B.F. Hoskins, R. Robsen, E.E. Sutherland, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, (1994) 1049.
97. P. F. Rodesiler, R. W. Turner, N. G. Charles, E. A. G. Griffith, E. L. Amma, *Inorg.Chem.* 23 (1984) 999.
98. N. M. Karayannis, A. N. Speca, D. E. Chasan, L. L. Pytlewski, *Coord.Chem.Reviews*, 20 (1976) 37.
99. U. Englert, U. Koelle, R. N. Nageswara, *Zeitschr.Kristallogr.*, 206 (1993) 106.
100. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1989) S1.
101. G. M. Brown, R. Chidambaram, *Acta Cryst.*, B29 (1973) 2393.
102. M. Tong, D. G. Brewer, *J.Coord.Chem.*, 3 (1974) 313.
103. G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for the Solution of Crystal Structures, *Acta Cryst.*, A46 (1990) 467.
104. G. M. Sheldrick, SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität de Göttingen, Allemagne.
105. E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. White, *J.Appl.Crystallogr.*, 22 (1989) 384.
106. E. Keller, "Schakal 92/V256, A FORTRAN Program for the graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models", Institut de Cristallographie de l'Université Freiburg, 1990, Allemagne.