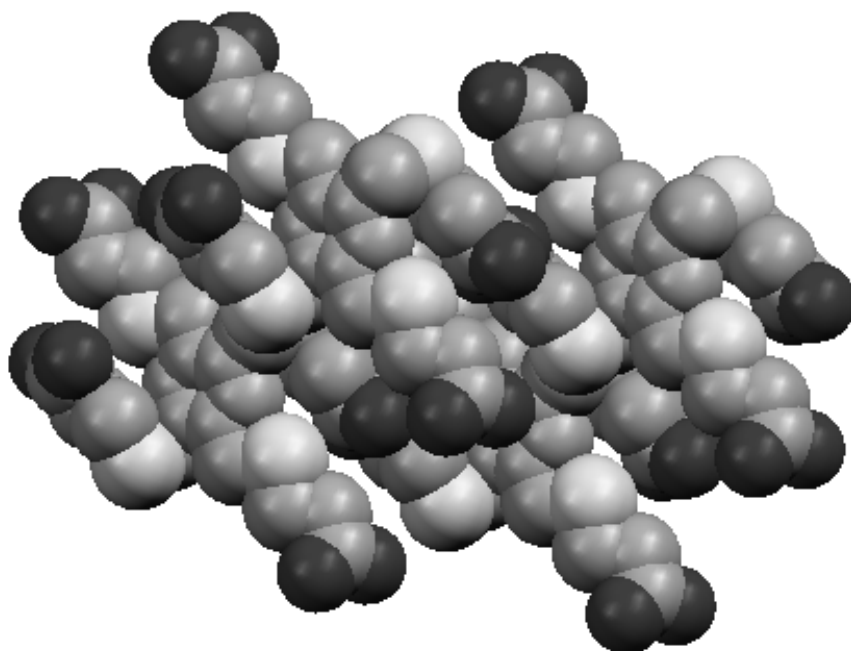


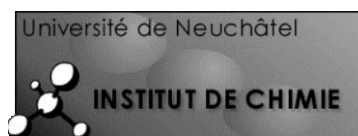


New Tetrasubstituted Pyrazine Ligands Containing N_xS_4 and $N_2S_4O_8$ Donor Atoms : Selectivity towards Metal Ions in the Solid State



Jessica Pacifico
Institut de Chimie
Département de Chimie Physique II
Université de Neuchâtel

September 2003



UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES
INSTITUT DE CHIMIE

**New Tetrasubstitued Pyrazine Ligands
Containing N_xS_4 and $N_2S_4O_8$ Donor Atoms :
Selectivity towards Metal Ions in the Solid State**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel par

Jessica Pacifico

Chimiste diplômée de l'Université de Neuchâtel (Suisse)
pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THESE

New Tetrasubstitued Pyrazine Ligands Containing N_xS_4 and $N_2S_4O_8$ Donor Atoms: Selectivity Towards Metal Ions in the Solid State

de Mme Jessica PACIFICO

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

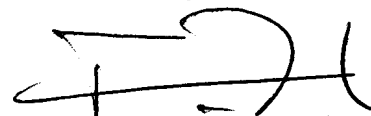
La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel, sur le rapport des membres du jury

Mme H. Stoeckli-Evans (directrice de thèse),
R. Neier et
D.E. Fenton (Sheffield UK)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 30 septembre 2003

Le doyen:



François Zwahlen

A Madeleine, Angelo et Célia

-ABSTRACT-

This work presents the synthesis and the characterisation of four new tetrasubstituted pyrazine ligands. These ligands contain nitrogen and sulfur or nitrogen, sulfur and oxygen donor atoms. Three ligands out of four were successfully complexed with transition metals. Each ligand molecule permits the coordination of two metal ions, one per each side of the pyrazine. The complexes obtained are mainly binuclear nickel(II) complexes. The coordination of the metal involves five sites on the ligand and one site of a foreign ligand like water, chloride, or acetonitrile. All metals complexed are hexacoordinated.

X-ray diffraction analyses gave us the structures of every ligand and complex prepared in this work. For three ligands out of four, we succeeded to obtain at least two polymorphic structures.

In order to determine the formation of complexes in solution, UV spectrophotometric measurements were carried out. A modification of the absorption spectrum compared to the ligand spectrum brought us the information that the nickel complexes were generally formed in the solution, as well as in the solid state. IR, NMR and MS analyses characterised all the compounds of the present work. For three nickel complexes, magnetic measurements lead us to conclude the antiferromagnetism of these compounds. The magnetic exchange occurs through the pyrazine ring via a super-exchange type mechanism.

Ce travail présente la synthèse et la caractérisation de quatre ligands de pyrazine tétrasubstituée. Ces ligands contiennent, soit des atomes donneurs de d'azote et de soufre, soit d'azote, de soufre et d'oxygène. Trois ligands sur quatre ont été complexé avec des métaux de transition, en créant des composés binucléaires. Les composés obtenus présentent une coordination utilisant les cinq sites mis à disposition par le ligand, ainsi qu'un sixième site occupé par une molécule d'eau, un chlorure ou une molécule d'acétonitrile. Un métal est hexacoordiné chaque côté de la pyrazine.

La diffraction aux rayons-X nous a donné la structure de tous les ligands et complexes préparés dans ce travail. Pour trois ligands, au moins deux structures polymorphes ont pu être obtenues.

Des mesures spectrophotométriques dans de domaine UV ont été menées de manière à déterminer si la formation des complexes se produisait à l'état solide, aussi bien qu'en solution. Une modification du spectre d'absorption, par rapport au ligand, nous a permis de conclure que les complexes sont formés non seulement à l'état solide, mais également en solution. Des analyses IR, RMN et SM ont été effectuées pour caractériser tous les composés de ce travail. Trois complexes binucléaires de nickel ont été soumis a des mesures magnétiques. Les composés sont faiblement antiferromagnétiques avec une super-échange à travers le cycle pyrazine.

Le présent travail a été effectué d'octobre 1999 à octobre 2003 dans les laboratoires de Chimie Physique II de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à ma directrice de thèse, Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans, d'abord de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche, ensuite pour sa disponibilité, sa gentillesse et son enthousiasme ainsi que pour les nombreux conseils et encouragements qu'elle m'a prodigués durant ce travail. Je la remercie également de m'avoir initiée à la cristallographie.

Je remercie Messieurs les Professeurs Reinhard Neier et David E. Fenton (University of Sheffield, UK) d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que membres du jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Klaus Bernauer, pour les conseils précieux et enrichissants, ainsi que pour son aide durant ce travail.

Je remercie Monsieur le professeur Joan Ribas, ainsi que son collaborateur Dr Guillem Aromí (Univeristat de Barcelona, Espagne) pour les mesures magnétiques et leur aide quant à l'interprétation des données.

Je remercie également mes deux apprentis laborants, Caroline Kiener et Inan Payçu, qui ont contribué à ce travail durant leur apprentissage.

Mes remerciements s'adressent également à

- Monsieur Heinz Bursian pour la réalisation des spectres RMN
- Messieurs Nicolas Mottier et Bernard Jean-Denis pour la réalisation des spectres de masse
- Mes collègues de groupe, pour leur amitié, leurs conseils et pour l'enrichissement humain qu'ils m'ont apporté durant ces années passées ensemble : Dr Antonia Neels, Dr. Tokouré Assoumatine, Dr Piotr Goetzen, Dr. Ana Tesouro Vallina, Dr. Dilovan Çati, Dr. Gaël Labat, Gilles Gasser, Déborah Gonzalez Mantero.

- Mes collègues de l'Institut de Chimie : Dr Laura Gonzalez Cuervo, Dr Maria Elena Fernandez Ibañez, Dr Eva Garcia Fidalgo, Dr Enrique Lozano Diz, Dr Sandra Wermeille

Un grand merci à tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à ce travail, et notamment pour leur amitié et leur soutien: Stéphanie Kolonivics, Marjorie Frochaux, Joëlle Veillard, Fabian Voncken, Dr Laurent Diehl ; sans oublier ma famille pour son appui et son encouragement : Madeleine, Angelo et Celia Pacifico

Enfin, j'aimerais remercier le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique, et l'Etat de Neuchâtel pour le financement de ce travail de recherche.

-TABLE DES MATIERES-

1. INTRODUCTION	1
2. RESULTATS ET DISCUSSION	15
2.1. <u>Les ligands</u>	16
2.1.1. Synthèse et caractérisation	18
2.1.1.1. TAETMP	18
2.1.1.2. TNTMP	27
2.1.1.3. TCMTMP et TCETMP	38
2.1.1.4. Essais de synthèses : esters d'acides carboxyliques	57
2.1.2. Etudes comparatives	59
2.1.2.1. TAETMP	59
2.1.2.2. TNTMP	62
2.1.2.3. TCMTMP et TCETMP	63
2.2. <u>Co-cristallisation</u>	66
2.2.1. $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$ (a)	68
2.2.2. $K(TCMTMP)$ (b) et $K_2(TCMTMP)$ (c)	72
2.2.3. Etudes comparatives	78
2.3. <u>Complexes</u>	80
2.3.1. Complexes avec le ligand TAETMP	82
2.3.1.1. Complexes binucléaires de nickel	82
2.3.1.2. Complexe polymère de nickel	88
2.3.1.3. Complexe de cobalt : problème cristallographique	91
2.3.1.4. Etudes spectrophotométriques UV	92
2.3.2. Complexes avec les ligands TCMTMP et TCETMP	96
2.3.2.1. Complexes binucléaires de nickel	96
2.3.2.2. Etudes spectrophotométriques UV	103

2.3.2.3. Complexe d'argent avec le TCMTMP	106
2.3.3. Mesures magnétiques	110
2.3.4. Etude comparative dans la complexation	113
2.3.4.1 TAETMP	114
2.3.4.2. TCMTMP et TCETMP	120
2.3.4.3. Etudes magnétiques des complexes binucléaires de nickel	123
2.4. <u>Essais de macrocyclisation avec le TAETMP</u>	125
3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	130
3B.CONCLUSIONS AND FURTHER INVESTIGATIONS	137
4. EXPERIMENTAL SECTION	144
5. REFERENCES	163

ABREVIATIONS

1D, 2D, 3D	uni-, bi-, tridimensionnel
IR	infra-rouge
UV	ultraviolet
Vis	visible
RMN/NMR	Résonance Magnétique Nucléaire/Nuclear Magnetic Resonance
ESI-MS	Electrospray Ionisation-Mass Spectrometry
mp	melting point (point de fusion)
T	température
t	temps
ν	fréquence de vibration en cm^{-1} (IR)
s, d, t, m	singulet, doublet, triplet, multiplet (RMN)
δ	déplacement chimique en ppm (RMN)
ppm	partie par million (RMN)
J	constante de couplage (RMN), en Hz
R_f	facteur de rétention
J	constante de couplage (Magnétisme), en cm^{-1}
g	facteur (Magnétisme)
TIP	Temperature Independent Parameter (Magnétisme)
MeOH	méthanol
EtOH	éthanol
DMSO	diméthylsulfoxyde
AcOH	acide acétique
AcO	acétate
pz	pyrazine
py	pyridine
bpy	bipyridine
tamp	2,3,5,6-tétrakis-(aminométhyl)-pyrazine
T3	2,3,5,6-tétrakis-(méthylthiométhyl)-pyrazine
TAETMP	2,3,5,6-tétrakis-(2-amino-éthylthiométhyl)-pyrazine
TNTMP	2,3,5,6-tétrakis-(naphtalène-2-yl-thiolméthyl)-pyrazine
TCMTMP	2,3,5,6-tétrakis-(2-carboxyméthylthiométhyl)-pyrazine
TCMTMP*	2,3,5,6-tétrakis-(2-carboxylatométhylthiométhyl)-pyrazine

TCETMP	2,3,5,6-tétrakis-(2-carboxyéthylsulfanylméthyl)-pyrazine
TBr	2,3,5,6-tétrakis-(bromométhyl)-pyrazine
M	ion métallique
H ₄ pztc	acide 2,3,5,6-pyrazine tétracarboxylique

1-INTRODUCTION-

Les composés de coordination

La chimie des ligands polydentés

La chimie des métaux de transition complexés par des ligands polydentés contenant des atomes donneurs d'azote et de soufre est bien connue et bien documentée^[1-12]. Les métaux complexés par les sites N et S sont très diversifiés, car les ligands s'organisent de manière à permettre la coordination autour du métal. Quelques exemples de tels ligands sont mentionnés dans la figure 1.

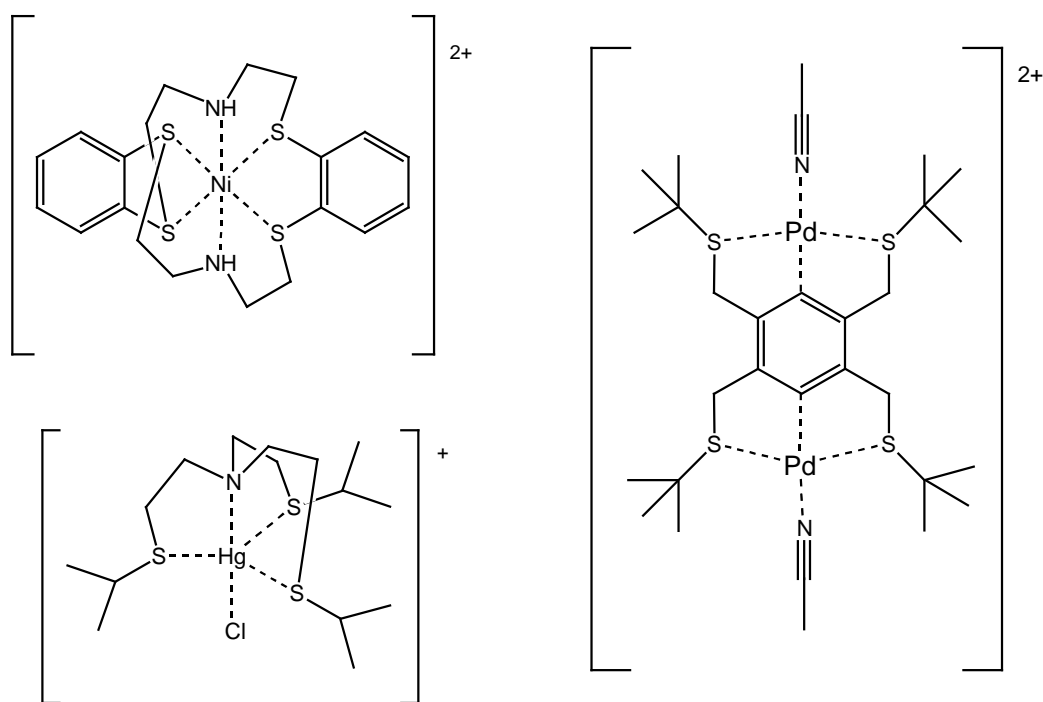


Fig. 1 : Composés de coordination contenant des atomes donneurs N et S^{[2][10][12]}

Parmi ces ligands azotés, il faut noter la présence dominante d'une molécule : la pyridine. Un certain nombre de composés, basés sur des pyridines 2,6-disubstituées et contenant un nombre variable de sites de coordination complexant des ions métalliques sur un modèle tri-, tétra- ou pentadenté, ont déjà été préparés^[13-26]. La figure 2 en présente quelques exemples:

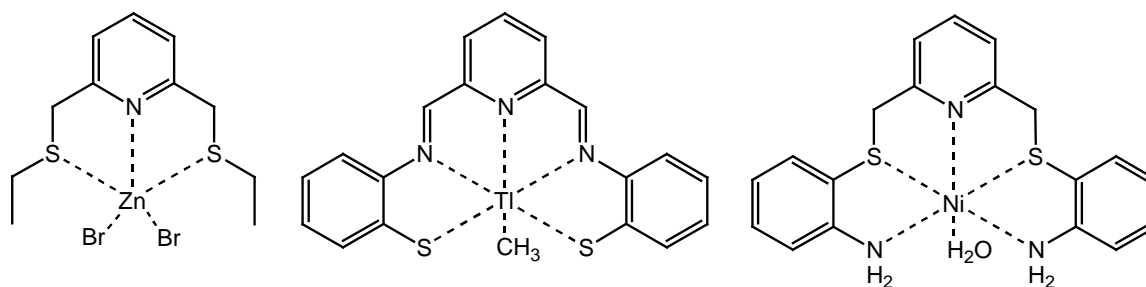


Fig. 2 : Complexes de pyridine 2,6-disubstituée^{[13][20][24]}

En fonction de la nature des bras substituants la pyridine, une certaine flexibilité est envisageable, et en accord avec les sites de coordination, une grande diversité d'ions métalliques est potentiellement complexable.

L'oxygène, lui aussi, est un bon atome donneur pour les métaux de transition. Des sites oxygène introduits sur des composés comprenant également des sites azotés et/ou soufrés, amènent également un large éventail de possibilités pour la complexation^[27-32], comme le montrent les deux exemples de la figure 3 :

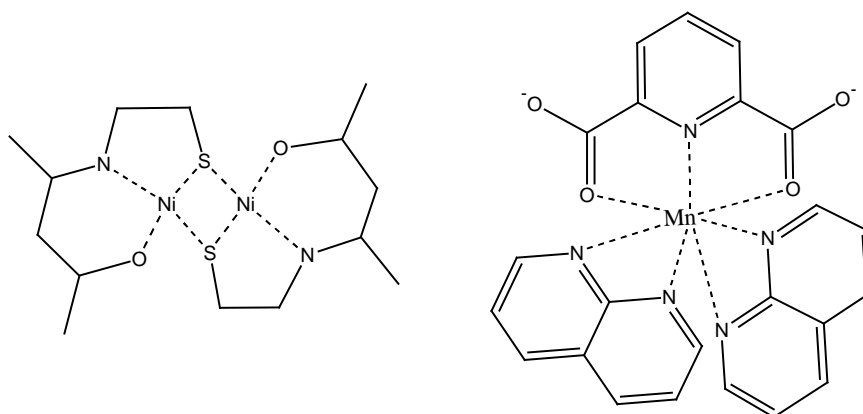


Fig. 3 : Métaux complexés par des sites O et N ou S^{[27][32]}

Une catégorie de ligands polydentés intéressante est la classe des macrocycles. Parfois formés à partir de pyridine 2,6-disubstituée, les macrocycles contenant des hétéroatomes offrent plusieurs sites de coordination, dont la variété est très étendue et complexant tous types d'ions métalliques^[33-43]. La figure 4 donne quelques exemples de macrocycles :

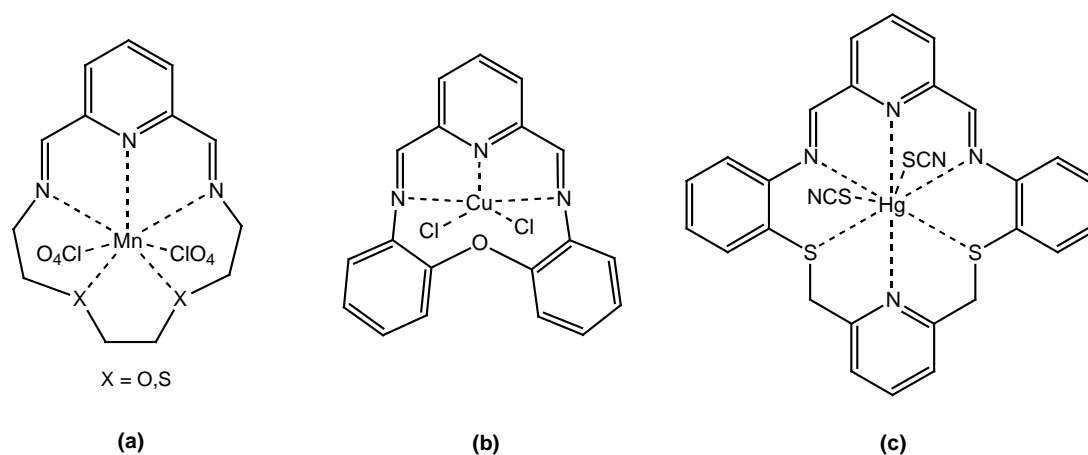


Fig. 4 : Macrocycles contenant entre 4 et 6 sites de coordination^{[33-36][39]}

La figure 4 présente trois macrocycles comportant quelques hétéroatomes. Les ions métalliques complexés par ces trois composés ne sont pas identiques. La grandeur de la cavité, la flexibilité du macrocycle ainsi que le nombre et la nature des sites jouent un rôle important. Le composé (a) attire plutôt les ions de Mn(II) ou Zn(II)^[33-34]. Les composés (b) et (c) quant à eux, complexent respectivement Cu(II), Ni(II) ou Co(II) pour (b), ainsi que Hg(II) et Pb(II) pour (c)^{[36][39]}.

Avec une taille de macrocycle suffisante, il est également possible de voir un système multimétallique^[41-42]. La figure 5 présentent deux systèmes bimétalliques.

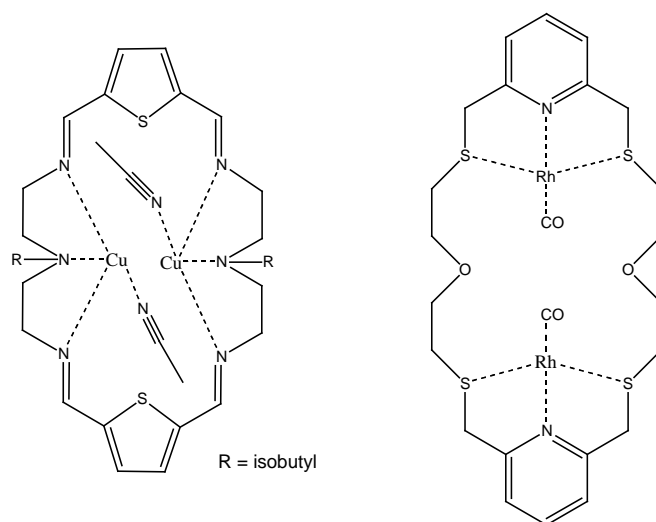


Fig. 5 : Macrocycles contenant deux métaux^{[41][42]}

En considérant le type de ligands mentionnés précédemment, il faut observer que la littérature ne reporte que peu de ligands contenant un composé analogue à la pyridine : la pyrazine. Ce centre aromatique, portant deux atomes d'azotes, fournit deux sites de complexations supplémentaires, par rapport au benzène^[44-45]. Un cœur de pyrazine au centre de la molécule peut amener l'éventualité d'échanges magnétiques du composé, quand un ligand coordine deux métaux de chaque côté de la molécule. Un couplage peut alors avoir lieu véhiculé par ce cycle aromatique, par l'intermédiaire des deux azotes^[46-48].

Dans le cas d'une pyrazine tétrasubstituée, le centre de la molécule comporte 4 bras qui, par l'intermédiaire des sites de coordination N et/ou S, peuvent avoir un effet chélatant^{[46][49-50]}. Deux exemples sont donnés dans la figure 6.

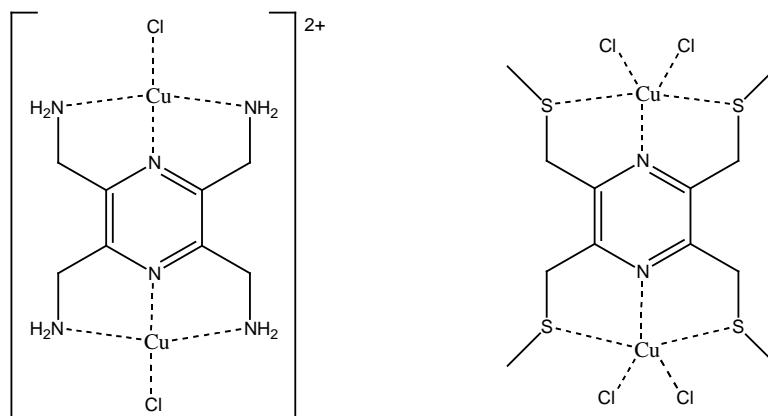
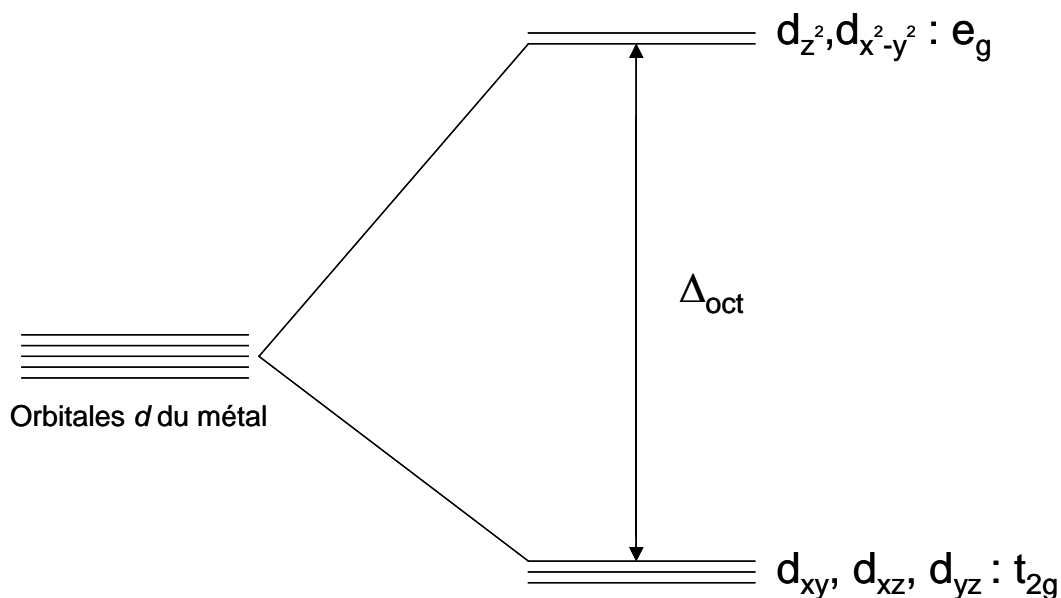


Fig. 6 : Cation du complexe binucléaire $[\text{Cu}_2(\text{tampz})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ et complexe $[(\text{Br})\text{Cu}(\text{TMTMP})(\text{Br})]$ ^[49-50]

Ce travail traite de la synthèse, de la caractérisation et de la complexation de tels ligands. Les complexes formés seront alors étudiés à l'état solide (études structurales et magnétiques), ainsi qu'en solution (spectrophotométrie UV).

Coordination d'un métal - Les orbitales d

La complexation d'un métal dépend et se produit grâce à ses orbitales d . Les 5 orbitales d des métaux ne sont pas égales en énergie^[51]. Dans le cas d'une géométrie octaédrique, le diagramme orbitalaire, bien connu, montre une séparation en deux groupes, représentée dans



la figure 7 :

Fig. 7 : Schéma des orbitales d d'un métal dont la coordination révèle une géométrie octaédrique

Les orbitales d sont relativement hautes en énergie à cause de répulsions dans le champs cristallin. Le couple $d_z^2/d_{x^2-y^2}$ est appelé e_g et le nom t_{2g} est donné pour d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} . Cette représentation (fig. 7) appelée 'Barycentre splitting' (règle posant une sorte de 'centre de gravité' dans le schéma orbitalaire), dit que l'amplitude de l'écart Δ_{oct} pour la géométrie octaédrique entre les orbitales e_g et t_{2g} varie en fonction des ligands.

Etant donné que les orbitales d du métal vont accepter les électrons des atomes donneurs, plus il y a de répulsions entre les électrons du ligand et les électrons des orbitales d du métal, plus Δ_{oct} sera grand. Une conséquence directe serait une modification de la géométrie de coordination.

Géométrie et isomères

Les composés de coordination peuvent adopter une large variété de géométries qui dépendent des possibilités d'arrangement du ligand autour du centre métallique. Cependant, pour la première ligne de métaux de transitions, certaines géométries sont prépondérantes par rapport à d'autres : pour une coordination à quatre sites, on obtiendra probablement un tétraèdre ou un système plan carré, pour six sites, un octaèdre. Ce sont les géométries les plus courantes.

Une des conséquences de la géométrie des complexes, est l'apparition d'isomères. Il y a quatre types d'isomérisation de coordination :

- Isomérisation de structure : composés dans lesquels se produit un changement de ligand dans la sphère de coordination, avec un ligand de l'extérieur de la sphère de coordination, par exemple dans le cas du $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, composé vert qui plongé dans l'eau donne une solution bleue de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ qui peut être isolé.

- Isomérisation de liaison : ce type d'isomérisation est un cas particulier de l'isomérisation de structure dans lequel les différences résident dans la coordination d'un ligand en particulier qui peut lier un ion métallique de plusieurs manières ; typiquement l'ion thiocyanate, dans l'exemple du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ et du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$.

- Isomérisation de coordination : ce cas est uniquement possible quand le cation et l'anion formant un sel, sont tous deux, des complexes métalliques. Dans le cas d'échange de ligands entre les deux métaux, on parle d'isomérisation de coordination, comme dans le cas du $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

- Isomérisation de géométrie : il s'agit d'un type d'isomérisation très important : deux isomères géométriques ne se différencient que par l'orientation spatiale des ligands. Comme dans l'exemple général donné par la figure 8a et 8b:

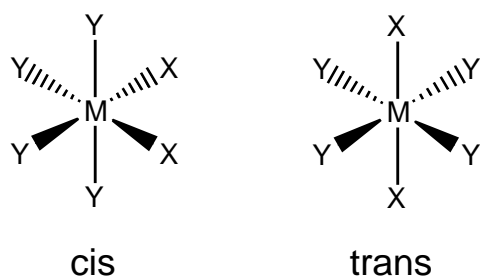


Fig. 8a : Isomérisie cis/trans illustrée par un complexe formé d'un métal et de deux ligands différents X et Y ou d'un système donneur X_2Y_4

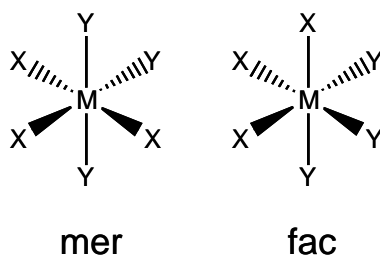


Fig. 8b : Géométrie mer/fac pour un composé de coordination qui possède deux ligands différents représenté trois fois chacun ou d'un système donneur X_3Y_3

Ces types d'isomérisie se produisent avec deux ligands différents, représentés un certain nombre de fois autour du métal. Cependant, lorsqu'il s'agit de ligands chélatants, et que la molécule ne présente ni plan, ni centre de symétrie, il s'agit d'un composé chiral. L'exemple du $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ représenté selon les schémas de la figure 9, nous montre les isomères optiques Δ et Λ :

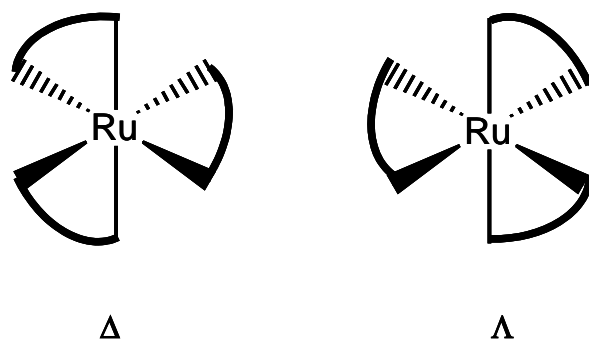


Fig. 9 : Formes Δ et Λ d'un isomère chiral octaédrique

Complexation-Les métaux lourds

Les espèces ioniques métalliques issues d'un métal lourd ou toxique pour l'environnement, ainsi que les substances contenant de tels ions, sont des espèces dont l'élimination ou le traitement sont un sujet d'actualité internationale^[52-53].

Un accent écologique et économique important est mis sur la protection, le traitement, et la destructions de produits contenant des ions métalliques lourds ou toxiques pour les êtres vivants par rapport à une éventuelle contamination industrielle, par exemple^[54-55].

Cependant, une petite distinction est nécessaire au niveau d'une éventuelle confusion sur la définition d'un 'métal lourd'. Le terme 'métal lourd', à l'origine, est utilisé pour mentionner un élément métallique dont la densité est grande. Or, le fait qu'un certain nombre de métaux lourds soient toxiques a créé un certain trouble de compréhension, mentionné par J. H. Duffus^[56]. En effet, l'appellation 'métal lourd' a été utilisé, par exemple, dans le cas de l'arsenic, qui est bien évidemment, un métalloïde^[57].

Dans le travail qui va suivre, les composés organiques montrent une certaine sélectivité vis-à-vis d'un métal lourd en particulier : le nickel. Ce métal réputé toxique forme des complexes avec presque tous les ligands présentés, dans l'eau, puis par évaporation de la solution, à l'état solide. Ces pièges à nickel feraient-ils partie d'une nouvelle génération de capteurs écologiques ?

Le Magnétisme Moléculaire

Comme mentionné précédemment, la pyrazine coordonnée au milieu de deux métaux de transition peut permettre certaines interactions entre ces métaux. Quand un champ magnétique est appliqué sur un tel composé, il peut y avoir couplage entre ces métaux, via le cycle aromatique de la pyrazine.

Généralités

La magnétisation est une notion qui s'observe par l'application d'un champ magnétique homogène sur une substance. La magnétisation peut être exprimée par l'expression (1)^[58] :

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

Où H_0 est le champ magnétique appliqué, B est le champ induit dans l'échantillon et M correspond à la magnétisation.

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

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

Lorsque la différence entre le champ induit et le champ appliqué est positive, la substance est paramagnétique ($\Delta H > 0$), lorsque cette différence est négative, il s'agit d'un composé diamagnétique ($\Delta H < 0$).

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

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

La susceptibilité magnétique correspond à la réponse de la substance en réaction à l'application du champ magnétique. Il faut donc tenir compte des effets diamagnétiques et paramagnétiques de l'échantillon, comme le montre l'expression (4) :

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

Le diamagnétisme est dû aux interactions entre le champ magnétique et les électrons en mouvement dans leur orbitale. χ^D est donc effectif dans tout échantillon. χ^D est négatif et indépendant de la température et du champ appliqué. Lorsque ce paramètre est prédominant, la substance est diamagnétique et il y a alors répulsion par rapport au champ appliqué.

Le paramagnétisme intervient entre le spin et le moment angulaire orbitaire des électrons non-appariés, et le champ magnétique appliqué. χ^P est positif, et dépendant de la température et du champ appliqué. χ^P est plus grand de un ou deux ordres de magnitude par rapport à χ^D . Pour cette raison, χ^P est dominant pour toute substance paramagnétique.

Des formes plus complexes de comportement paramagnétiques sont observables avec certains composés dont les centres magnétiques interagissent entre eux. La figure 10 schématise les trois cas les plus courants : a) le ferromagnétisme (alignement parallèles des vecteurs magnétiques), b) l'antiferromagnétisme (alignement anti-parallèles des vecteurs magnétiques) et c) le ferrimagnétisme (cas particulier de l'antiferromagnétisme où interviennent des grandeurs différentes de vecteurs magnétiques).

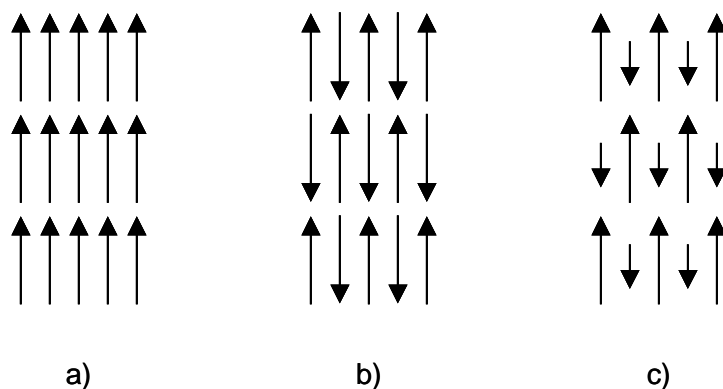


Fig. 10 : Schématisation du ferromagnétisme a), de l'antiferromagnétisme b) et du ferrimagnétisme c)

Complexes avec la pyrazine

Deux types de mécanisme peuvent découler d'un couplage spin-spin :

- L'échange direct : échange intervenant entre des centres paramagnétiques suffisamment proches pour permettre un recouvrement des orbitales.
- Le super-échange : les électrons non-appariés vont interagir sur une longue distance, via un σ -pathway ou un π -pathway, comme le schématise la figure 11 :

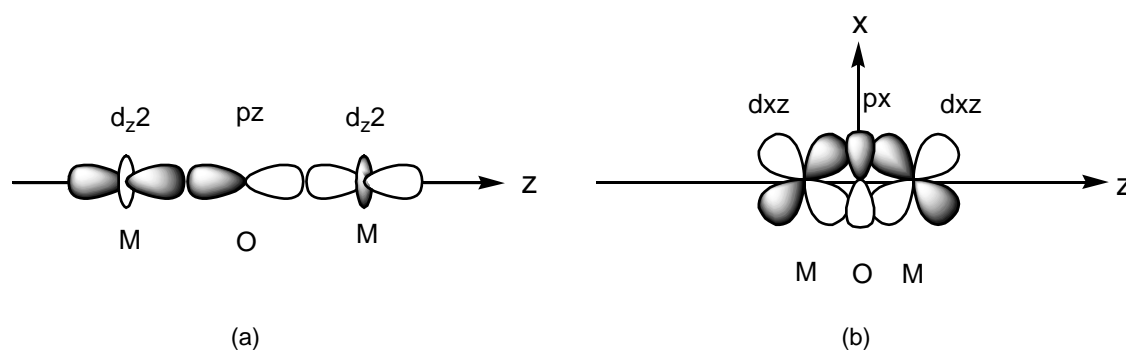


Fig. 11: Super-échange pour un système linéaire M-O-M, (a) σ pathway ou (b) π pathway

Ce dernier cas de super-échange est réalisable à travers le cycle de la pyrazine. Dans le cas des complexes avec ce cycle aromatique particulier, la majorité des composés obtenus sont polynucléaires^[44-50]. Un échange magnétique résultant de l'interaction des spins des centres métalliques, peut avoir lieu à travers le cycle aromatique de la pyrazine, via un recouvrement orbitalaire^{[45-47][59-75]}. Le couplage entre deux centres interagissant au niveau magnétique est caractérisé par une constante de couplage J . Si la valeur de J est négative, le couplage est antiferromagnétique, si J est positif, il s'agit d'interactions ferromagnétiques.

Dans ce travail, les complexes obtenus et dont les mesures magnétiques effectuées, sont des composés dinucléaires de nickel dont la constante de couplage peut-être définie par l'expression (5) :

$$\hat{H} = -2J\mathcal{S}_1\mathcal{S}_2 \quad (5)$$

Où \hat{H} est le Hamiltonien de Heisenberg et J , la constante de couplage entre les deux centres métalliques de spin électronique S .

Dans le cas de la complexation de ligands dérivés de pyrazine avec des ions Cu^{2+} , Wang et al. ont étudié que l'échange intervenait via les liaisons σ de l'azote du cycle aromatique, ainsi que la relation entre la distance Cu-N_{pz} et la constante de couplage J ^[66].

Le magnétisme de complexes binucléaire de nickel(II) sera également intéressant à étudier.

Ligands Organiques- Le polymorphisme

Définition

Du Grec, ‘poly’, qui signifie beaucoup, et ‘morph’, forme, le terme de ‘polymorphisme’, exprimant le concept de diversification de la nature, est une notion utilisée dans de nombreux domaines^[76]. Après deux siècles de définitions parfois divergentes, celle qui semble la plus précise est celle de McCrone (1965), qui définit un polymorphe comme ‘a solid crystalline phase of a given compound resulting from the possibility of at least two different arrangements of the molecules of that compound in the solid state’, c’est-à-dire une phase cristalline solide d’un composé donné, pouvant se trouver dans au moins deux arrangements possible pour les molécules de ce composé, à l’état solide.

Une possibilité de polymorphisme existe pour tout composé, cependant, les conditions nécessaires pour préparer des formes polymorphes encore inconnues, sont loin d’être facilement accessibles. Il n’y a jusqu’à présent aucune méthode systématique pour établir un mode opératoire. Les différentes formes polymorphes d’un composé peuvent avoir des propriétés physiques et/ou chimiques différentes, mais il est pratiquement impossible de prévoir les propriétés de tout nouveau polymorphe qui potentiellement pourrait être obtenu. Une simulation informatique peut donner un ordre d’idée sur les différents polymorphes potentiellement cristallisables pour un composé^[77]. Cependant, le nombre de polymorphes ‘calculés’ excède généralement largement la réalité en laboratoire. En principe, le nombre de cinq polymorphes est rarement dépassé. Le polymorphisme est un sujet d’actualité, dont l’importance peut être fondamentale en fonction de l’enjeu en présence^[76-77].

Polymorphisme-Importance Industrielle

Le polymorphisme peut jouer un rôle important dans plus d’une application commerciale ou industrielle. La raison principale de ceci, résulte dans les propriétés qui accompagnent les différences de structures. Si deux polymorphes présentent les mêmes propriétés chimiques et/ou physiques, l’enjeu de connaître le polymorphe exact, ou la composition du mélange des deux polymorphes est sans intérêt. Dans le cas contraire, le problème est crucial.

Un exemple de l'industrie alimentaire illustre parfaitement ce phénomène : l'acide L-glutamique. Converti en sel monosodique, ce composé est utilisé comme exhausteur de goût. Dans ce cas précis, il est capital d'obtenir la forme polymorphe α , plutôt que la forme β . Cette dernière, une fois cristallisée, coagule en un gel impossible à traiter et, donc, à additionner à la nourriture. Une étude a montré que l'addition de certains agents pouvait permettre une cristallisation sélective du polymorphe α .

Litige sur un polymorphe-l'aspartame

L'aspartame, le sucre artificiel commercialisé sous la marque Nutrasweet® est un dipeptide, découvert en 1965 comme étant entre cent à deux cent fois plus doux que le sucrose. Dans le mode opératoire original, la cristallisation de l'aspartame a lieu depuis une solution aqueuse qui donne des cristaux en forme d'aiguilles d'un diamètre de 10 μ m, ou moins. Les cristaux sont fins, et possèdent un volume spécifique relativement grand. Ces caractéristiques mènent à des problèmes dans la synthèse industrielle, notamment pendant la filtration, et le processus de séchage. La finesse de la poudre constituant le produit final, ainsi que son hygroscopie rendent le composé difficile à manipuler et impossible à traiter comme édulcorant direct.

Cinq modifications cristallines sont connues pour l'aspartame. Plusieurs essais ont été effectués pour tester les qualités des différents cristaux^[78]. Alors que la compagnie japonaise Ajinomoto & Co possédait le brevet pour fabriquer l'aspartame, cette même compagnie découvre que le refroidissement, sans agitation, de la solution aqueuse contenant l'aspartame donne des cristaux croissant de manière groupée et dont la manipulation est plus facile, par rapport aux autres cristaux précédemment obtenus par la méthode conventionnelle. Ce nouveau procédé a été mis au point, et le brevet obtenu en 1985.

En avril 1992, la division des Oppositions du Bureau européen des brevets a conclu que les deuxièmes cristaux obtenus étaient les mêmes que les premiers. Cette conclusion remettait en cause la validité du brevet. La firme Ajinomoto, en fournissant des preuves analytiques révélant les différences dans les propriétés physiques des deux structures cristallines, notamment pour: le volume spécifique, la densité, le contenu en eau, les modifications dans les spectres RMN à l'état solide (indiquant une différence dans l'environnement chimique) et la diffraction aux rayons-X des poudres qui présentent des similarités, mais également de légères modifications dans la position des pics (variation du contenu en eau et du degré de

tension interne du cristal), voir même pour des pics principaux, ainsi que des différences dans l'intensité ou la largeur de ces pics (différences dans le degré de cristallinité).

Par ces preuves, la cour d'appel du Bureau Européen des Brevets a rejeté l'opposition et une nouvelle spécification est sortie pour ce brevet en 1998, sous le nom de la firme Ajinomoto.

Avec ces deux exemples, l'importance commerciale de la nature des modifications cristallines est évidente.

Ce travail présente plusieurs composés organiques, possédant plusieurs modifications cristallines. Les techniques de synthèse sont différentes pour chaque polymorphe par rapport à ses semblables et une étude par diffraction aux rayons-X a été effectuée pour chaque molécule présentant des composés polymorphes.

2-RESULTATS ET DISCUSSION-

But du travail

Le but de cette recherche est de synthétiser de nouveaux ligands organiques, sur la base d'un noyau de pyrazine tétrasubstituée et en fonction de différents travaux précédemment effectués^{[50][59-62][79-80]}. Ces composés organiques comportent un soufre et, soit un azote, soit des oxygènes sur chacun des quatre bras composant le ligand. Ces ligands sont du type : N_xS_4 ou $N_2S_4O_8$. Ces atomes donneurs de soufre, d'azote et d'oxygène, confèrent à la molécule une capacité de capter un métal de transition particulier. La flexibilité des bras, donnée par la nature des substituants de la pyrazine, favorisera la complexation d'ions métalliques. De manière générale, les ligands organiques étudiés dans ce travail, jouent un rôle chélatant important vis-à-vis des métaux. Pour les composés contenant des fonctions acido-basiques, il est intéressant d'effectuer des titrations afin d'étudier leur comportement chimique, en plus des caractérisations usuelles de produits organiques.

Une particularité originale de trois des ligands étudiés, réside dans le polymorphisme de ces produits, puisqu'ils possèdent tous les trois, deux ou trois formes polymorphes. Un accent particulier est donc mis sur l'analyse cristallographique qui présente des systèmes polymorphes avec des dimensions de maille élémentaire différentes, tout en conservant le même groupe spatial. Dans un cas particulier, cependant, un changement dans les angles déterminant, pour la maille élémentaire montre un groupe spatial différent par rapport aux autres polymorphes.

Une fois les ligands synthétisés, le but est d'étudier leur comportement dans la complexation avec des métaux de transitions. Ces complexes, une fois cristallisés, seront analysés via diffraction des rayons-X, spectroscopie UV et IR, ainsi que spectrométrie de masse. Une étude de leurs propriétés physiques, notamment le magnétisme, apparaît également comme un point important dans l'étude de ces produits.

Une étude comparative avec des composés analogues à ceux mentionnés dans cette recherche et issus de travaux antérieurs, montre des similitudes, mais également des divergences, par rapport à un comportement vis-à-vis des ions métalliques d'une part, ou, d'autre part, directement au niveau des composés organiques.

2.1 Les ligands

Les ligands décrits dans ce travail sont tous issus d'une réaction de substitution nucléophile sur un composé bien connu, et dont la synthèse a été optimisée par Tokouré Assoumatine : le 2,3,5,6-tétrakis(bromométhyl)pyrazine (TBr)^[50], décrit par la figure 12.

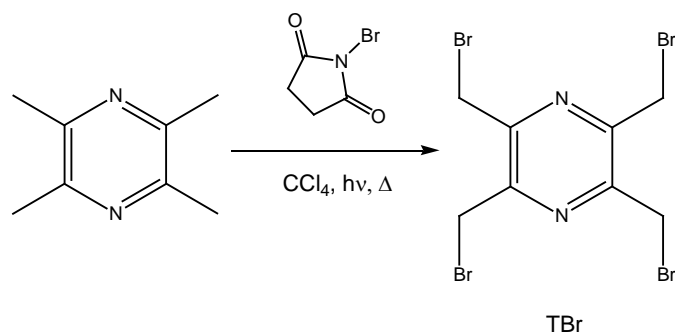


Fig. 12: Synthèse du 2,3,5,6-tétrakis(bromométhyl)pyrazine

Ce composé organique contient quatre groupements bromures, fixés sur la 2,3,5,6-tétrakisméthylpyrazine par une réaction radicalaire induite par la lumière.

Les bromures étant de bons groupes partants, ils sont susceptibles de réagir à une attaque nucléophile. Cette propriété a été utilisée pour ce travail, de la manière décrite dans la figure 13 :

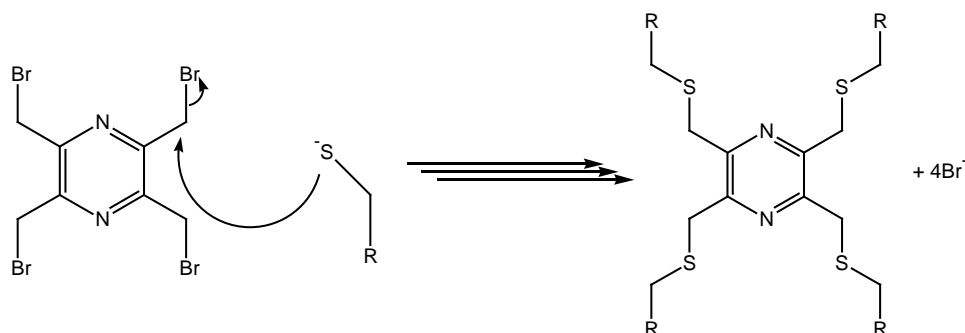


Fig. 13: Schéma général de la synthèse des ligands - substitution nucléophile sur le TBr

Les ligands organiques synthétisés dans ce travail sont fabriqués par la substitution d'un bromure par un thiol déprotoné. Quatre équivalents de thiols déprotonés sont additionnés chaque fois, de manière à créer une pyrazine tétrathiosubstituée. La quadruple substitution se produit simultanément, et pratiquement quantitativement.

Les ligands choisis pour ce travail sont les produits décrits dans la figure 14 :

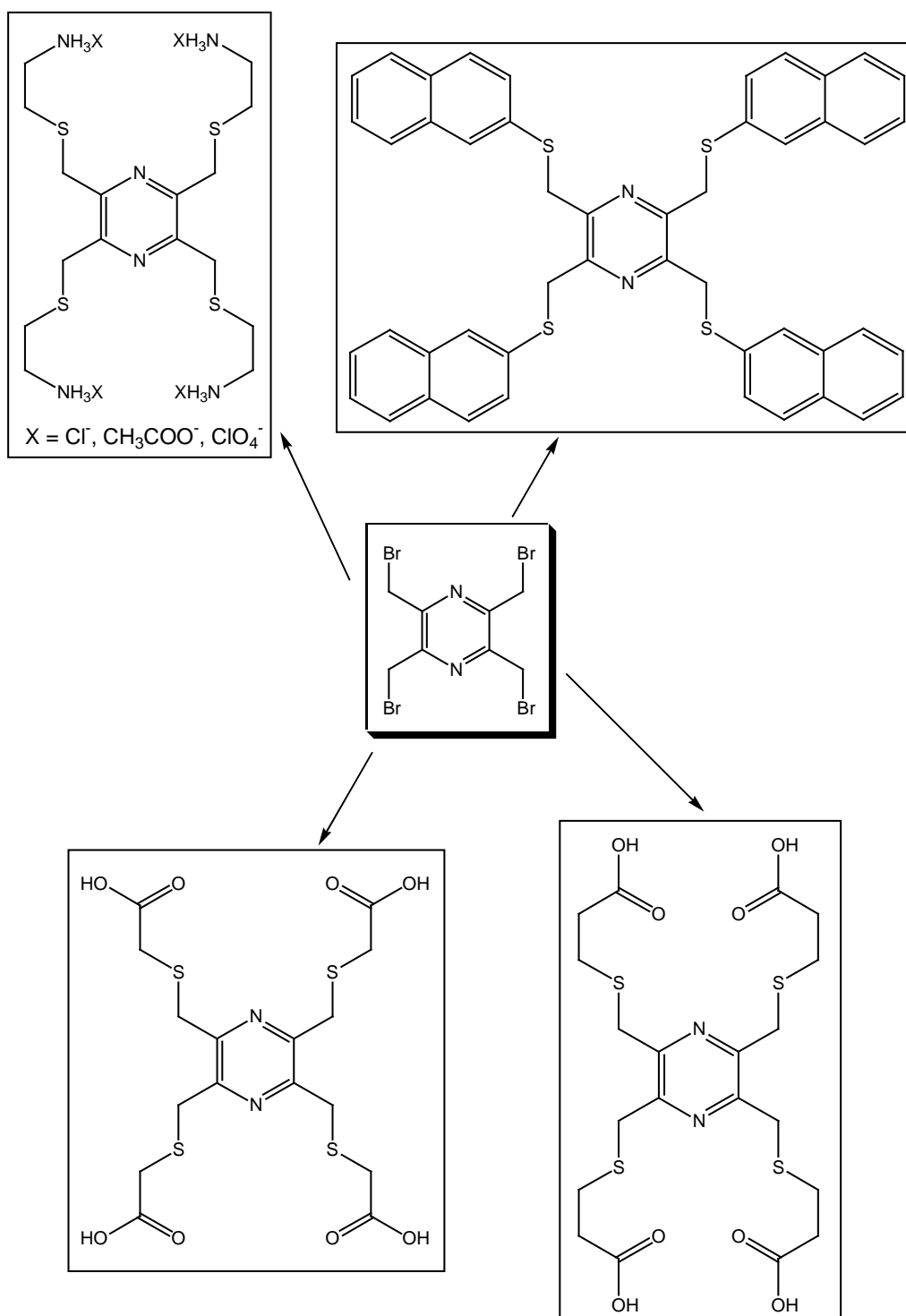


Fig. 14 : Schéma général des ligands synthétisés dans ce travail

La caractérisation de ces produits a été effectuée par ^1H et ^{13}C -RMN, IR, MS et, si des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus, par diffraction des rayons-X.

2.1.1 Synthèse et caractérisation

2.1.1.1 TAETMP

Synthèse

Le premier composé étudié dans ce travail est le ligand TAETMP, de son nom complet 2,3,5,6-tétrakis(((2-aminoéthyl)thio)méthyl)pyrazine. Le nom IUPAC de ce produit est 2-[3,5,6-Tris-(2-amino-éthylsulfanylméthyl)-pyrazin-2-ylméthylsulfanyl]-éthylamine, mais pour des raisons d'uniformité avec d'autres travaux de thèse^[50] et des articles déjà parus à propos de composés analogues^{[13][15][18]}, nous utiliserons l'abréviation TAETMP ou le nom complet du composé.

Pour des raisons de stabilité, le TAETMP a été synthétisé sous forme de sel d'ammonium, comme le présente la figure 15 :

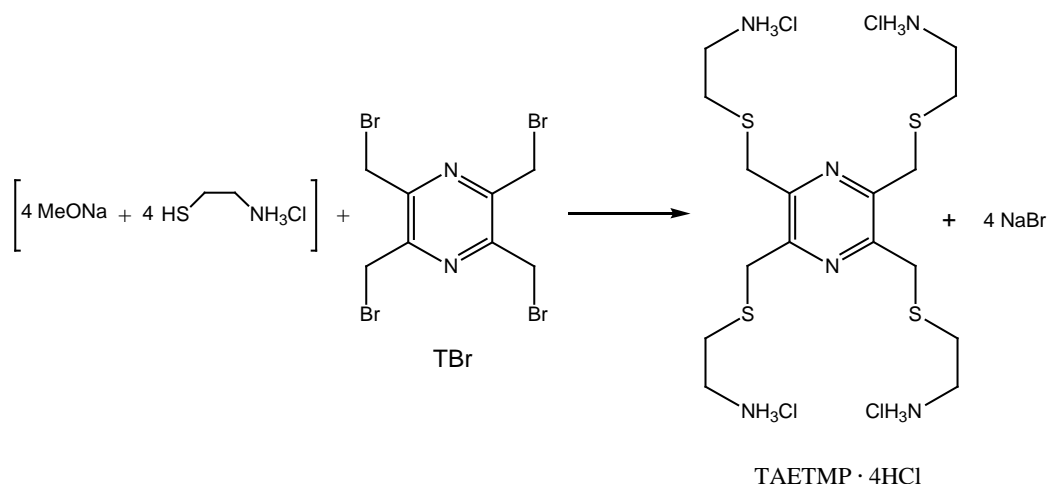


Fig. 15 : Schéma de la synthèse du ligand TAETMP

La synthèse d'un analogue de pyridine, le 2,6-bis(((aminoéthyl)thio)méthyl)pyridine, a été effectuée selon le même schéma réactionnel, par F. Teixidor et al.^[13].

Quatre équivalents d'hydrochlorure de cystéamine sont déprotonés par du méthylate de sodium dans le méthanol sec. Puis, en ajoutant le TBr dans le méthanol, et en chauffant à reflux pendant quelques heures, nous obtenons le TAETMP·4HCl. Cette synthèse, pratiquement quantitative, produit simultanément du bromure de sodium, issu du méthylate de sodium utilisé pour la déprotonation, et des quatre équivalents de bromure, groupe partant du

TBr. Pour éliminer le NaBr formé, qui, de surcroît, empêche une complexation du ligand^[81], une purification par chromatographie sur colonne avec un éluant de MeOH/NH₃ est nécessaire. Le ligand et le sel inorganique étant exactement soluble dans les mêmes solvants, c'est-à-dire l'eau et le DMSO, il est impossible de les dissocier par une autre technique.

La chromatographie sur colonne, en présence d'ammoniac, déprotonne le ligand, puisque le milieu de l'éluant contient une base. Il s'agit donc ensuite, une fois les fractions de la colonne récoltées, de reprotoner le ligand avec une solution de HCl 1 N. La figure 15 présente, en fait, un sel d'hydrochlorure de TAETMP, appelé TAETMP·4HCl, mais d'autres sels ont été également préparés, comme décrit dans la figure 16.

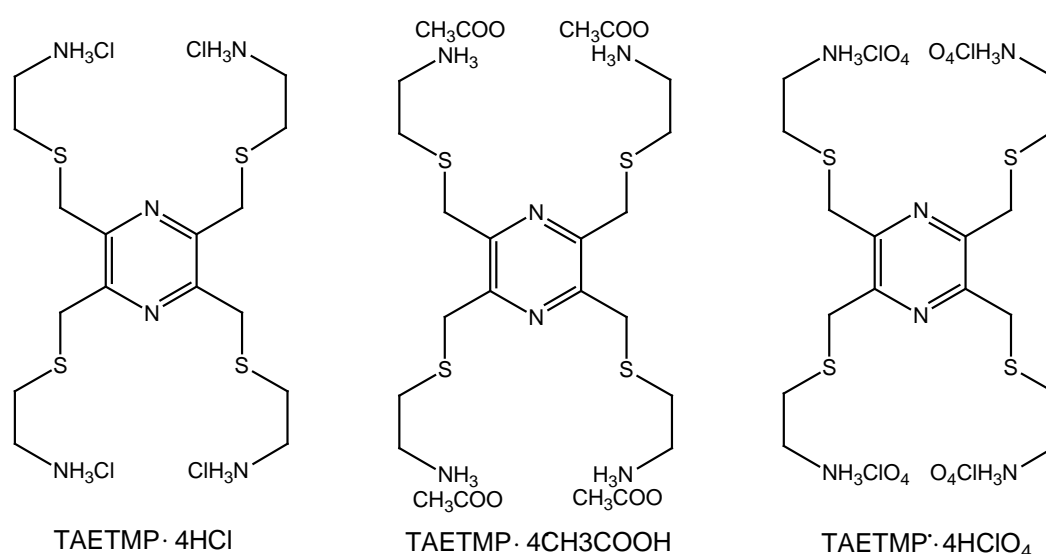


Fig. 16 : Différents sels d'ammonium du TAETMP

Ces différents sels sont obtenus en acidifiant les fractions issues de la colonne par l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique. Le sel contenant les perchlorates a été synthétisé en ajoutant du perchlorate de sodium au TAETMP·4HCl, en solution aqueuse. Une évaporation lente de l'eau a permis d'obtenir des cristaux bruns de TAETMP·4HClO₄.

Les rendements, entre 70 et 80%, pour la synthèse de ces trois sels de TAETMP sont relativement bons, étant donné les conditions particulières de la purification et même de la cristallisation du TAETMP·4HClO₄.

Caractérisation

Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN- ^1H et ^{13}C nous permet d'identifier nos trois sels de TAETMP. La RMN est effectuée dans le D_2O , qui dissocie potentiellement les anions du cation quatre fois chargé de la molécule de $[\text{TAETMPH}_4]^{4+}$, et ceci de la même manière pour les trois sels de ligand. La figure 17, où les contre-anions (Cl^- , CH_3COO^- et ClO_4^-) du $[\text{TAETMPH}_4]^{4+}$ sont représentés par X, donne une numérotation arbitraire des carbones, de manière à comparer les différents protons et carbones en RMN.

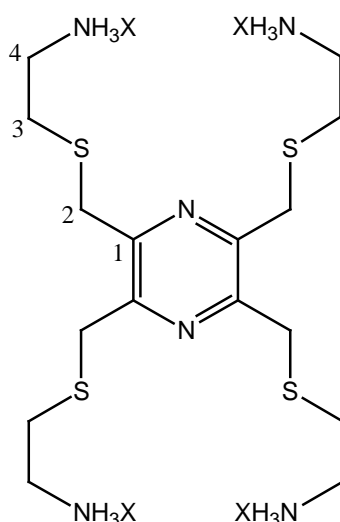


Fig. 17 : Numérotation des carbones du TAETMP

Lors d'une comparaison des spectres RMN- ^1H des trois sels de ligands, une petite variation de déplacement chimique (quelques centièmes de ppm) est observable pour un même proton sur chacun des trois sels. Ceci est probablement dû à la concentration des échantillons soumis à l'analyse RMN (les quantités n'ont pas été mesurées), ce qui peut occasionner des variations de cet ordre de grandeur quand le solvant est l'eau deutérée. En moyenne, le singulet du proton H^2 est situé à 4.01 ppm, et deux triplets pour les protons H^3 et H^4 respectivement à 3.22 et 2.83 ppm ($^3J = 6.6$ Hz). Les protons de la fonction ammonium ne sont pas détectables dans le D_2O .

La RMN- ^{13}C , quant à elle, montre le C^1 à 150.04 ppm, le C^2 à 33.04 ppm, le C^3 à 28.92 ppm et le C^4 à 38.58 ppm.

Infrarouge

Les spectres infrarouges des trois composés sont bien évidemment similaires, au contre-ion près. Entre 3300 et 2700 cm^{-1} , la vibration de valence de NH_3^+ présente une bande large. Les vibrations de déformations de NH_3^+ apparaissent de 1591 à 1581 cm^{-1} et de 897 à 881 cm^{-1} , en fonction des sels de ligands. Les vibrations $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ de la pyrazine sont moyennes à fortes et sont comprises entre 1436 et 1400 cm^{-1} .

Titrations acido-basiques

La titration automatique en milieu basique a été effectuée pour les trois sels de TAETMP. La courbe de titration, $\text{pH} = f(\text{équivalents de NaOH})$, pour le TAETMP \cdot 4HCl est présentée dans la figure 18. En rappelant qu'en milieu aqueux, les trois sels sont dissociés de leurs anions, il ne reste plus qu'un seul et même composé à titrer : le cation tétraammonium $[\text{TAETMPH}_4]^{4+}$.

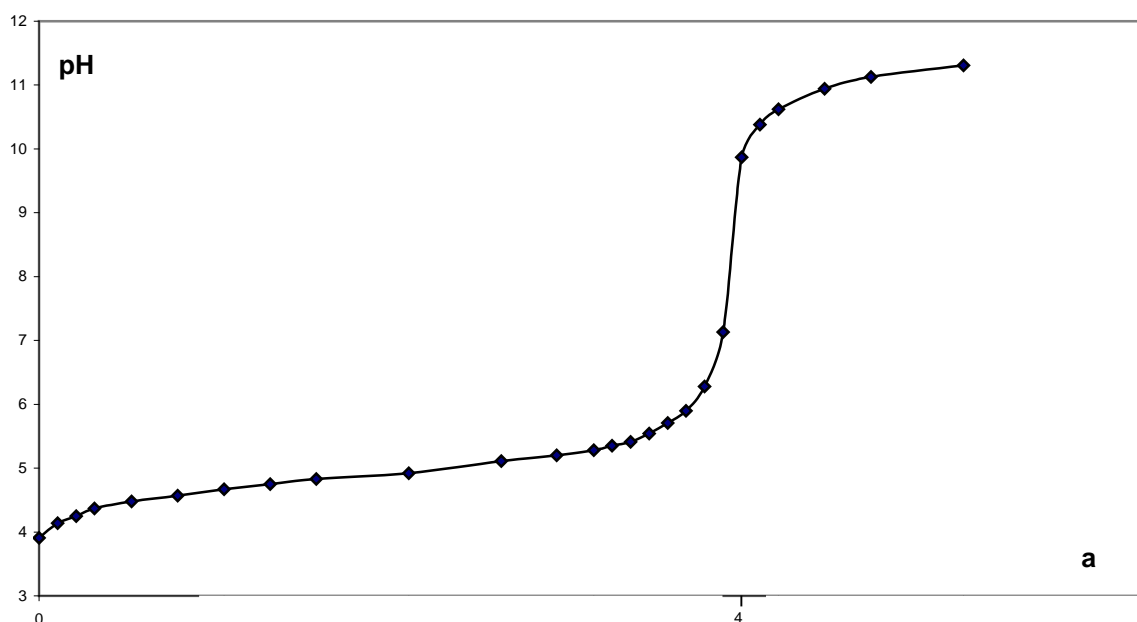


Fig. 18 : Courbe de titration du TAETMP par NaOH 0.1 M, V = 50 ml
 $\mu = 0.2$ (KNO_3), T = 20°C, $C_L = 1.93 \cdot 10^{-3}$ M

Les pKa du ligand ont été déterminés à l'aide du programme TITR 2 AD^[82], et sont présentés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : valeurs des pKa du tétracation [TAETMPH₄]⁴⁺

Valeurs des pKa	
pKa ₁	8.43 ± 0.02
pKa ₂	9.06 ± 0.02
pKa ₃	9.43 ± 0.02
pKa ₄	9.72 ± 0.02

Les valeurs des pKa pour le [TAETMPH₄]⁴⁺ nous permettent de déterminer que le produit est un acide faible. Ces valeurs seront ultérieurement comparées avec des valeurs obtenues pour un autre composé tétraammonium, dans le cadre d'un travail de thèse^[80].

Cristallographie

La dernière étape dans la caractérisation de ces trois sels, est la détermination de la structure cristallographique.

Les structures cristallographiques des trois composés de TAETMP ont été particulièrement difficiles à obtenir. Les essais de cristallisations se sont essentiellement déroulés dans l'eau, étant donné l'insolubilité des sels du ligand dans les autres solvants usuels. Le premier sel de TAETMP, l'hydrochlorure n'a pas pu être suffisamment bien cristallisé pour que la diffraction aux rayons-X soit réalisable ou même, donne un résultat analysable. Le composé est cristallisable, cependant, le désordre dans la molécule est trop important pour que la qualité des cristaux obtenue, soit suffisante.

Le deuxième sel, le TAETMP·4AcOH, est une poudre amorphe.

Finalement, avec le perchlorate comme contre-ion, nous sommes parvenus à analyser la structure montrée dans la figure 19 :

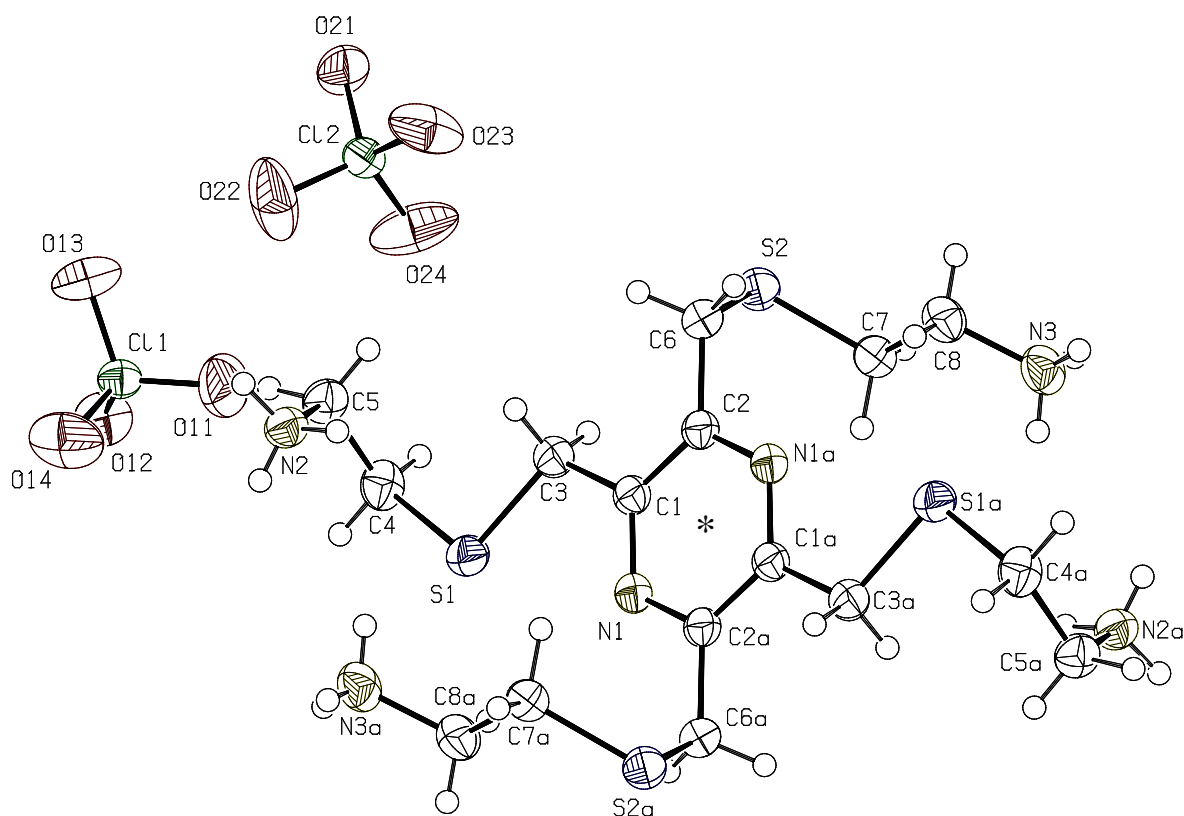


Fig. 19 : Structure cristallographique du TAETMP·4HClO₄ dont deux ions perchlorate ont été omis pour plus de clarté (* = centre de symétrie)

La molécule possède un centre d'inversion C_i et l'orientation des quatre bras substituant la pyrazine se fait de manière bidirectionnelle. Les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50%.

La structure présente une maille triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$ et résolue avec un facteur résiduel de $R_1 = 3.51\%$ ($wR_2 = 0.0880$). Les distances interatomiques et les angles de torsions sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[83].

Un schéma du packing de ce ligand est donné par une vue sur l'axe *a*, dans la figure 20. Les cations et les anions forment un réseau tridimensionnel régi par des ponts hydrogènes.

Des ponts hydrogènes interviennent entre les protons des ammoniums et les oxygènes des perchlorates, ou encore entre les protons des ammoniums d'une molécule de [TAETMPH₄]⁴⁺ et l'azote de l'ammonium d'une autre molécule de ligand. Les distances interatomiques déterminées par les ponts hydrogènes, sont données dans le tableau 2.

Nous pouvons constater par le tableau 2 et par l'agrandissement présenté dans la figure 21, que trois des atomes d'oxygènes d'un perchlorate et ainsi que chacun des protons des ammoniums sont impliqués dans les liaisons hydrogènes régissant le réseau tridimensionnel du packing.

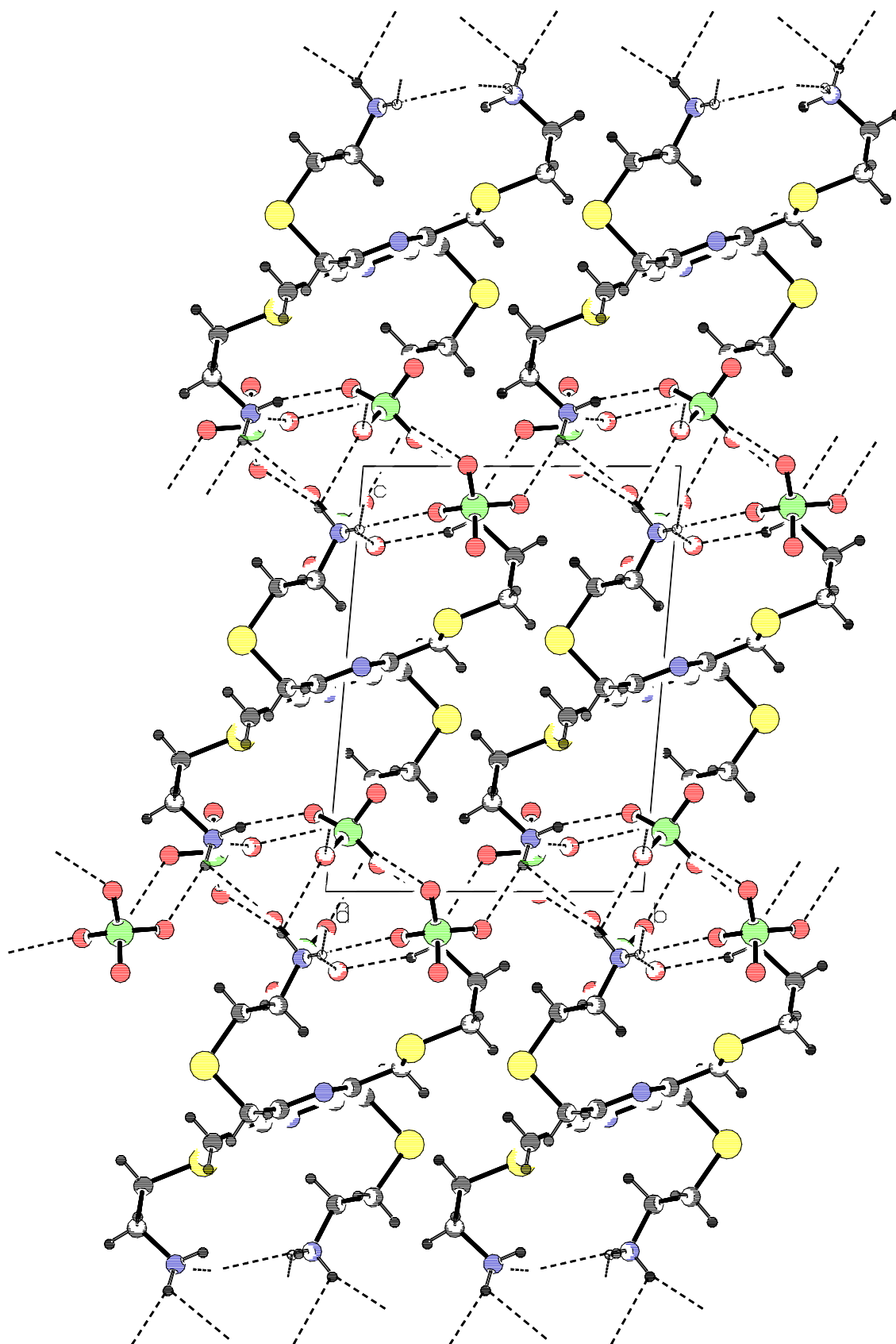


Fig. 20 : Schéma du packing de la molécule avec la représentation des ponts hydrogènes

Tableau 2 : Distances (\AA) et angles ($^\circ$) formés par les ponts hydrogènes

	D-H	H...A	D...A	θ
N2-H2X...O21#1	0.87(4)	2.12(4)	2.907(3)	149(4)
N2-H2X...O14#2	0.87(4)	2.53(4)	2.849(4)	103(3)
N2-H2Y...O23#2	0.79(4)	2.22(4)	2.986(4)	163(3)
N2-H2Z...O12	0.90(4)	2.12(4)	2.991(3)	162(3)
N3-H3X...O12	0.82(5)	2.21(5)	3.002(4)	162(3)
N3-H3Y...O22#3	0.91(5)	2.04(5)	2.908(4)	162(4)
N3-H3Y...O13#2	0.91(5)	2.49(5)	2.942(3)	111(3)
N3-H3Z...O13#3	0.80(4)	2.42(4)	3.068(4)	139(3)
N3-H3Z...O23#2	0.80(4)	2.24(4)	2.889(3)	138(4)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 $x, -1+y, z$

#2 $-x, -y, -z$

#3 $-1+x, y, z$

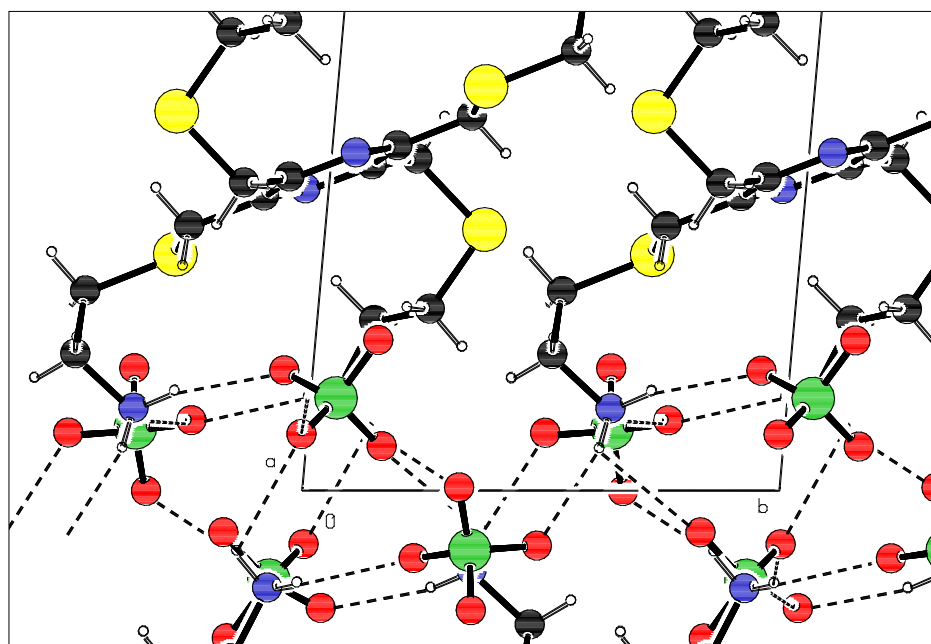


Fig. 21 : Zoom sur quelques anions perchlorates dans le packing du TAETMP·4HClO₄

L'influence du contre-ion dans la cristallisation des sels du ligand paraît évidente : la structure du cation [TAETMPH₄]⁴⁺ n'a pu être obtenue qu'avec les cations perchlorate comme contre-ions. Il en sera de même pour la cristallisation des complexes de ce ligand, voir pour la complexation elle-même.

2.1.1.2 TNTMP

Synthèse

Le deuxième ligand de ce travail est le 2,3,5,6-tétrakis(((β-naphtalèn-2-yl)thio)méthyl)pyrazine, abrégé TNTMP. Le nom IUPAC est 2,3,5,6-tétrakis(naphtalèn-2-ylsulfanylméthyl)pyrazine, mais par soucis d'uniformité avec les autres composés traités dans ce travail, nous utiliserons le nom dont l'abréviation est TNTMP pour l'étude de ce composé.

La synthèse du TNTMP se déroule en deux temps. Quatre équivalents de β-thionaphtol sont déprotonés par 4 équivalents d'hydroxyde de sodium dans le THF à reflux pendant une heure (la présence d'un minimum d'eau est nécessaire pour solubiliser complètement le NaOH). L'utilisation d'un hydroxyde plutôt que d'un méthanolate pour la déprotonation, évite l'utilisation d'un solvant sec, et a été déjà pratiquée par Constable et al.^[36].

Ensuite, une solution de TBr dans le THF est additionnée goutte à goutte. La réaction donne, après un peu plus d'un jour de réaction à reflux, le TNTMP. Ce schéma réactionnel est décrit dans la figure 22 :

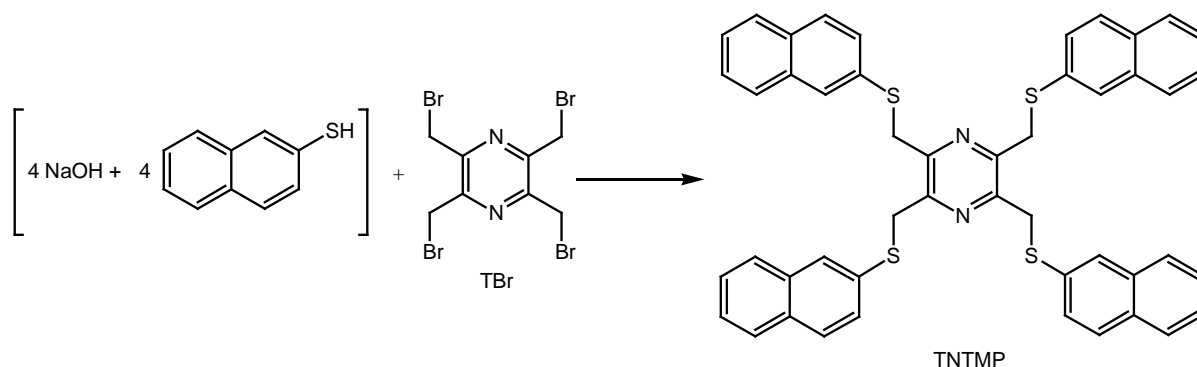


Fig. 22: Schéma réactionnel de la synthèse du TNTMP

Une purification par chromatographie sur colonne, avec un éluant de dichlorométhane/toluène 10 :3. Le rendement total de la réaction est de 42%.

Deux structures polymorphes de ce ligand ont pu être obtenues : la première par diffusion d'une solution de méthanol dans une solution de toluène contenant le produit, et la seconde par évaporation lente, à température ambiante, d'un mélange, chauffé à reflux pendant une heure pour dissoudre le produit, 1 :1 de chloroforme/méthanol .

Caractérisation

Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN ^1H et ^{13}C ont été effectuées dans le chloroforme et dénotent les pics des protons et carbones comme suit (voir figure 23, pour référence) :

- pour la résonance magnétique du proton, à 7.84 ppm, sortent, en multiplets, deux protons H^6 et H^9 . A 7.76 ppm, se trouvent, également les signaux de deux protons H^7 et H^{11} en multiplet. A 7.48 ppm, H^{12} présente son doublet de doublet, avec des couplages $^3J(12,11)=9.4$ Hz, et $^4J(12,4)=1.9$ Hz. Le singulet de H^4 est donné à 7.47 ppm. H^8 présente à 7.39 ppm un doublet de doublet avec $^3J(8,7)=8.6$ Hz, et $^4J(8,6)=1.9$ Hz. Et à 4.49 ppm, nous trouvons le déplacement du proton H^2 .

- en ^{13}C -RMN, à 149.59 ppm, C^1 , à 134.21, C^3 , à 133.88, C^5 , à 132.43, C^{10} , à 129.13, C^{11} . Trois carbones sortent en un même signal, à 128.38 ppm, confirmé par l'HETCOR, C^6 , C^8 et C^9 . Encore quatre signaux à 127.91, 127.38, 126.70, et 37.25 ppm montrent la présence de C^7 , C^{12} , C^4 , et C^2 , respectivement.

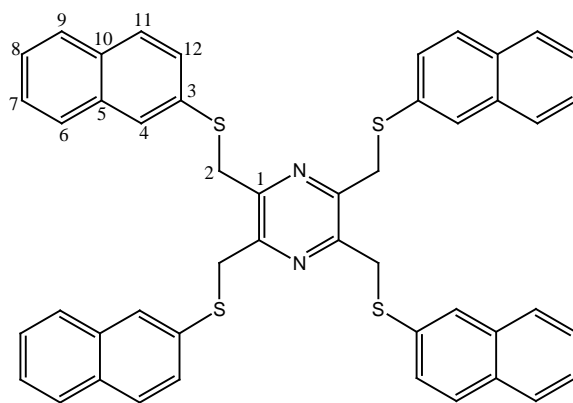


Fig. 23 : Numérotation arbitraire des carbones pour l'interprétation de l'analyse RMN

Infrarouge

L'analyse infrarouge montrent les vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ du naphtyl à 3049 cm^{-1} , ainsi que les vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ du pz-CH_2 à 2927 cm^{-1} . Les vibrations $\nu_{\text{C-C}}$ du cycle naphalène donnent un signal à 1622 , 1583 et 1500 cm^{-1} , et $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ de la pyrazine, à 1446 et 1402 cm^{-1} . Les bandes de déformation C-H des substituants naphtyles donnent un pic fort à 738 cm^{-1} .

Cristallographie

Deux structures polymorphes ont été obtenues pour le TNTMP. Les cristaux sont dans les deux cas incolores. Les distances interatomiques sont classiques pour ce type de composés^[83], et sont décrites plus en détails dans la partie cristallographique. Les deux systèmes sont comparés globalement dans le tableau 3.

Tableau 3 : Comparaison entre les deux polymorphes A et B du TNTMP

	Polymorphe A	Polymorphe B
Dimensions et forme du cristal	0.45 x 0.20 x 0.10 mm Parallélépipède rectangle	0.50 x 0.30 x 0.30 mm Bloc
Groupe spatial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Formule brute	$C_{48}H_{36}N_2S_4$	$C_{48}H_{36}N_2S_4$
Poids moléculaire	769.03	769.03
Dimensions de la maille	$a = 6.878 \text{ \AA}$ $b = 9.043 \text{ \AA}$ $c = 15.613 \text{ \AA}$ $\alpha = 73.631^\circ$ $\beta = 82.265^\circ$ $\gamma = 82.091^\circ$	$a = 5.764 \text{ \AA}$ $b = 9.777 \text{ \AA}$ $c = 18.006 \text{ \AA}$ $\alpha = 75.40^\circ$ $\beta = 87.87^\circ$ $\gamma = 86.66^\circ$
Volume	918.2 \AA^3	980.1 \AA^3
Z	1	1
Densité	1.391 g/cm ³	1.303 g/cm ³
Cristallisation	Diffusion de méthanol dans une solution de toluène contenant le produit	Evaporation lente de chloroforme/méthanol 1 : 1 dissolvant le ligand
R(int)	0.0549	0.0593
Facteur résiduel R ₁	0.0342	0.0343
wR2	0.0747	0.0769

Les structures paraissent donc, en comparant les quelques données présentées dans ce tableau (les données complètes se trouvent dans la partie cristallographique de ce travail), relativement similaires. Or, lors d'une étude géométrique, il apparaît que l'orientation des bras thionaphtyl n'est pas identique pour les deux polymorphes. Les deux polymorphes possèdent un centre d'inversion C_i . Les figures 24 et 25, avec les atomes représentés sous forme ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50%, montrent les polymorphes A et B, avec la numérotation des carbones. Les cycles naphthyle sont notés (I) et par symétrie (Ia), ainsi que (II) et par symétrie (IIa).

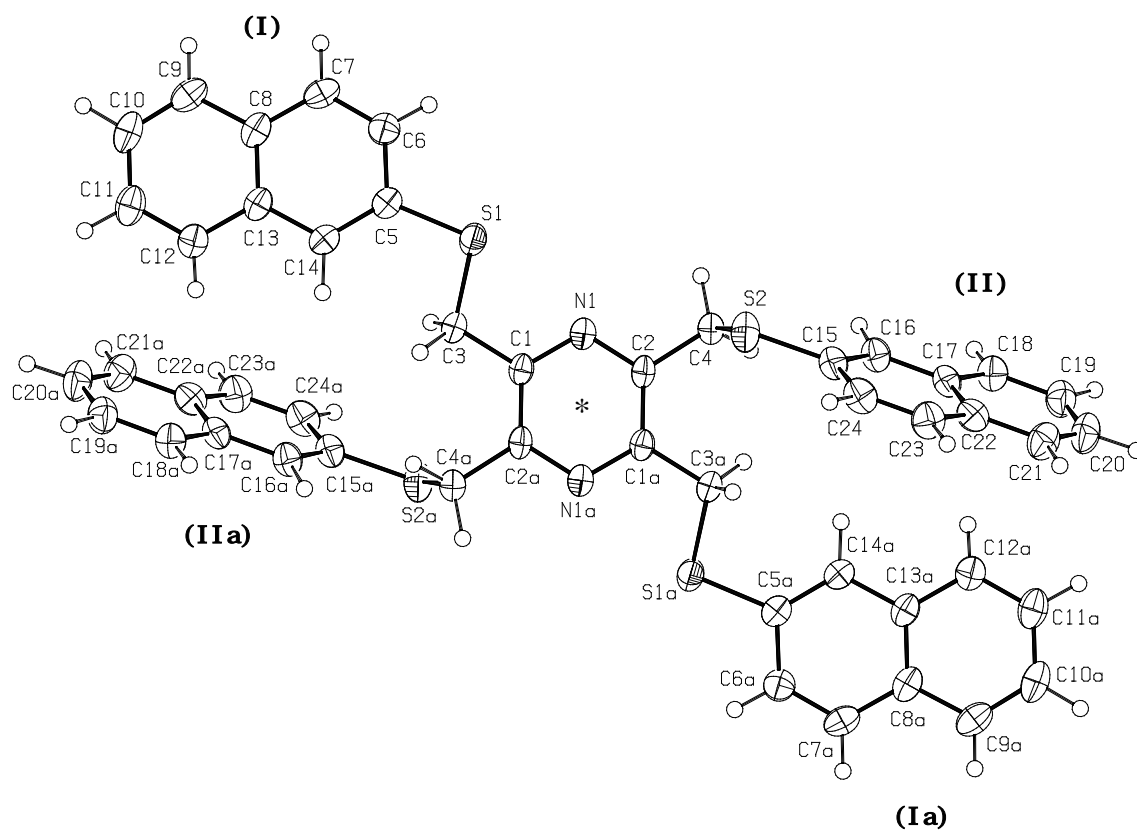


Fig. 24 : Schéma du polymorphe A du TNTMP (* = centre de symétrie)

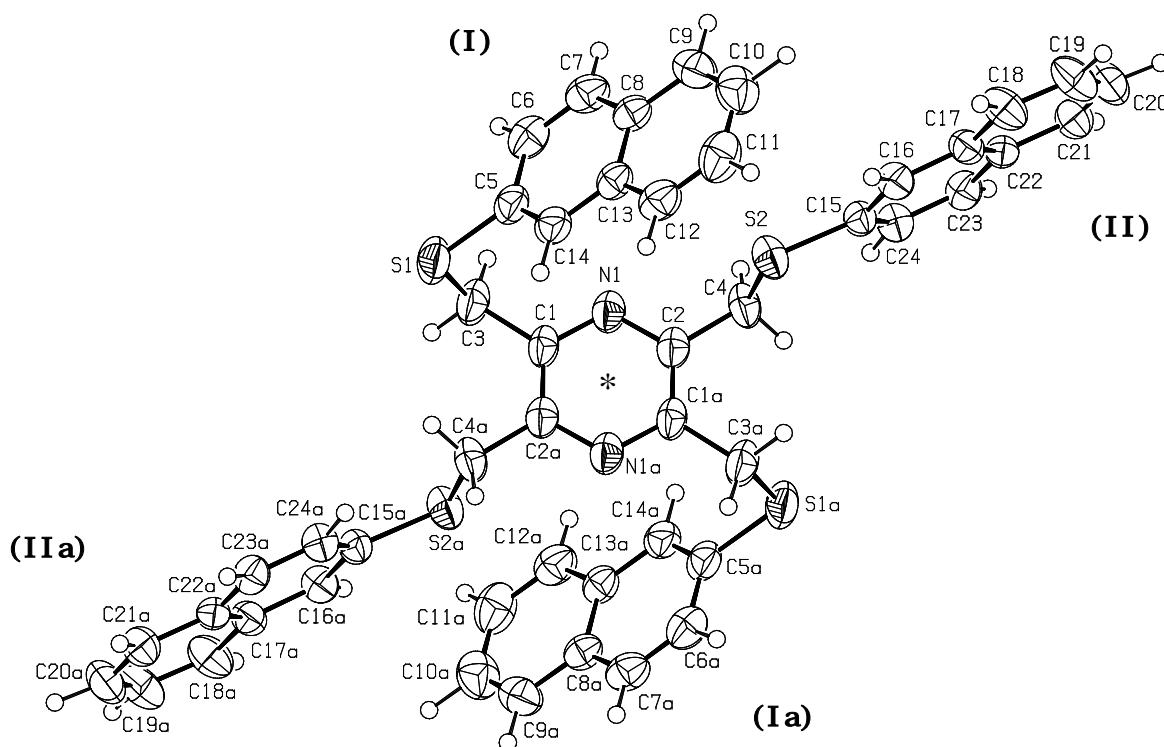


Fig. 25 : Schéma du polymorphe B du TNTMP (* = centre de symétrie)

Par symétrie, le système aromatique naphthyle I est parallèle avec le système Ia, et les systèmes aromatiques II et IIa sont parallèles entre eux également, pour les deux polymorphes. Dans le cas des deux polymorphes, les atomes de soufre n'entrent pas dans les plans des cycles naphthyle, ce qui induit que la molécule est composée au total de 5 cycles aromatiques qui ne se trouvent pas dans un même plan.

Les figures 26 et 27 représentent les plans formés par les cycles aromatiques I et II, l'un par rapport à l'autre, pour chacun des polymorphes.

Les angles entre les plans formés par les cycles I et II, ainsi que les angles entre la pyrazine et chacun des deux cycles naphthyle, sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Comparaison des angles ($^{\circ}$) entre les différents plans pour les deux polymorphes du TNTMP

Angles entre les plans / ($^{\circ}$)	Polymorphe A	Polymorphe B
(I) / (II)	78.67(8)	57.04(10)
Pz(I)	6.70(10)	39.91(12)
Pz(II)	75.31(10)	82.60(12)

Une particularité est à relever pour le polymorphe A, car il faut noter une très faible déviation entre le plan formé par la pyrazine et le plan formé par le cycle naphthyle I, respectivement Ia.

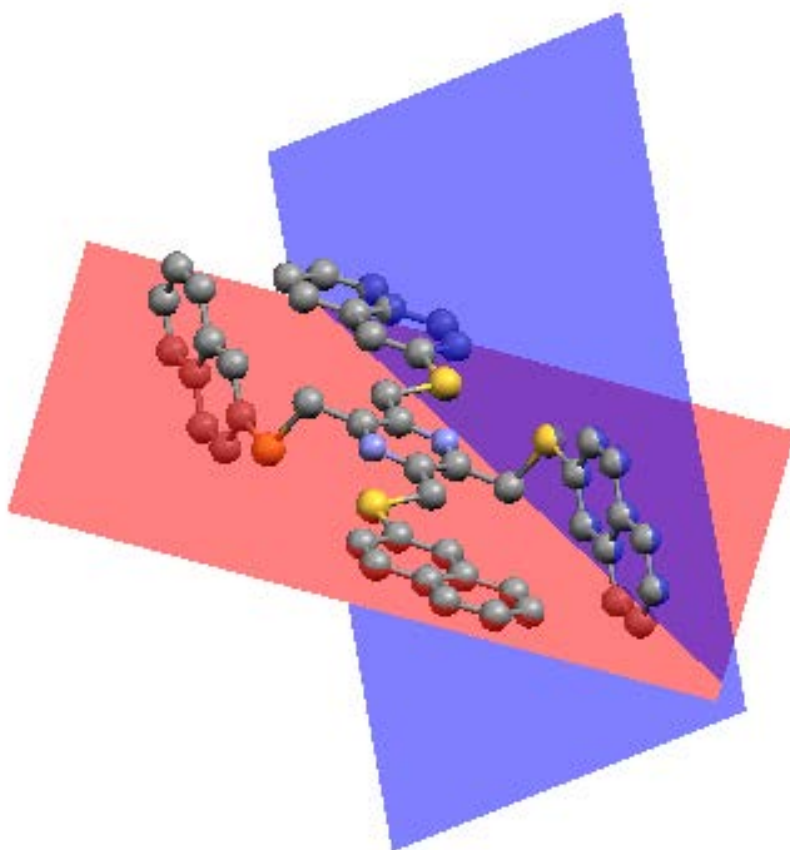


Fig. 26 : Vue des plans formés par le substituant naphthyle I et le substituant naphthyle II pour le polymorphe A

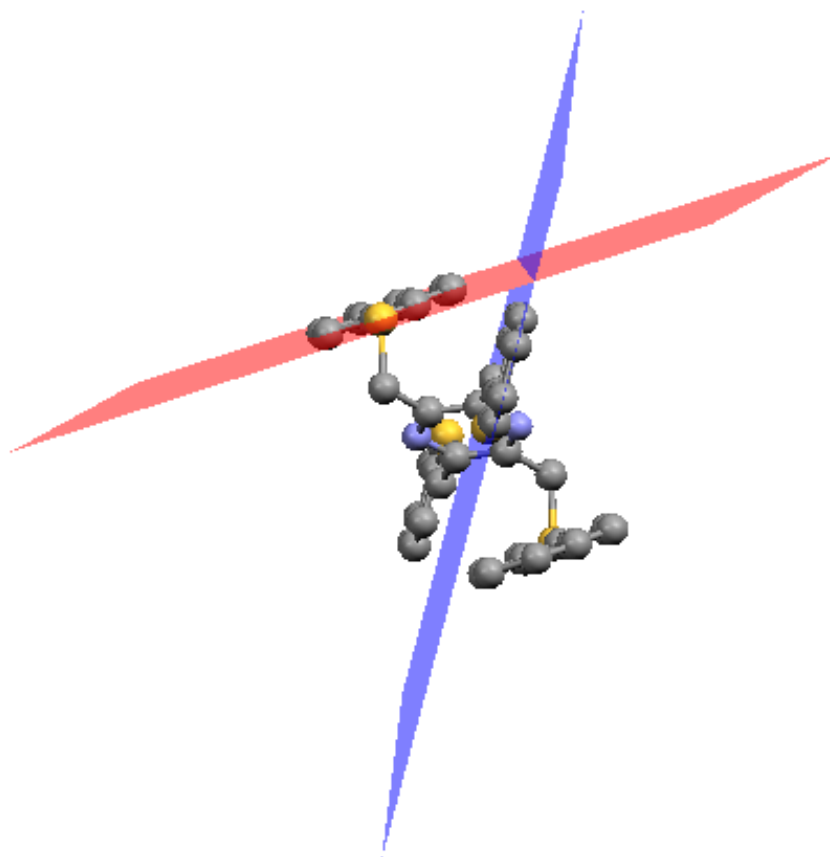


Fig. 27 : Vue des plans formés par le substituant naphthyle I et le substituant naphthyle II pour le polymorphe B

Les figures 28 et 29 montrent chacun des polymorphes par une représentation en *sticks* des atomes et liaisons, ainsi qu'une représentation en *spacefill* qui mettent en évidence les interactions intramoléculaires dues à la géométrie de la molécule.

Pour le polymorphe A, nous pouvons observer des interactions intramoléculaires qui découlent de la proximité entre les hydrogènes d'un cycle naphthyle I (notamment les hydrogènes des C(12)) avec le cycles IIa. La distance entre un hydrogène d'un carbone C(12) et le centroïde de la partie du cycle naphthyle formé par les carbones C(17), C(18), C(19), C(20), C(21) et C(22), vaut $2.69(3) \text{ \AA}$.

Concernant les interactions intermoléculaires, elles sont du même type : entre des hydrogènes de carbones aromatiques avec les carbones d'un autre système aromatique. Les distances et l'identité de ces atomes sont donnés dans le tableau 5.

Le packing de ce polymorphe est présenté dans la figure 30.

Pour le polymorphe B, nous observons une proximité intramoléculaire, non pas entre cycles aromatiques et hydrogènes, mais entre les atomes de soufre S(2) et le système aromatique I.

La distance S(2)-C(13) vaut en effet 2.679(3) Å.

Des interactions intermoléculaires ont également lieu, comme dans le polymorphe A, entre hydrogènes aromatiques et carbones aromatiques. Les valeurs des distances sont données dans le tableau 5.

Le packing de ce polymorphe est présenté dans la figure 31.

Tableau 5 : Identité et distances (Å) des interactions intra- et intermoléculaires pour les deux polymorphes du TNTMP

Polymorphe	Atome	Centroïde du plan formé par	Distance	Interaction
A	C(12)- <u>H</u>	C(17), C(18), C(19), C(20), C(21) et C(22)	2.69(3) Å	intramoléculaire
	C(24)- <u>H</u>	C(5), C(6), C(7), C(8), C(9) et C(10)	2.93(3) Å	intermoléculaire
	C(23)- <u>H</u>	C(8), C(9), C(10), C(11), C(12) et C(13)	3.24(3) Å	intermoléculaire
B	S(2)	C(13)	2.679(3) Å	intramoléculaire
	C(6)- <u>H</u>	C(15), C(16), C(17), C(22), C(23) et C(24)	3.02(3) Å	intermoléculaire
	C(7)- <u>H</u>	C(17), C(18), C(19), C(20), C(21) et C(22)	2.87(3) Å	intermoléculaire
	C(11)- <u>H</u>	C(15), C(16), C(17), C(22), C(23) et C(24)	3.04(3) Å	intermoléculaire
	C(21)- <u>H</u>	C(5), C(6), C(7), C(8), C(13) et C(14)	2.88(3) Å	intermoléculaire

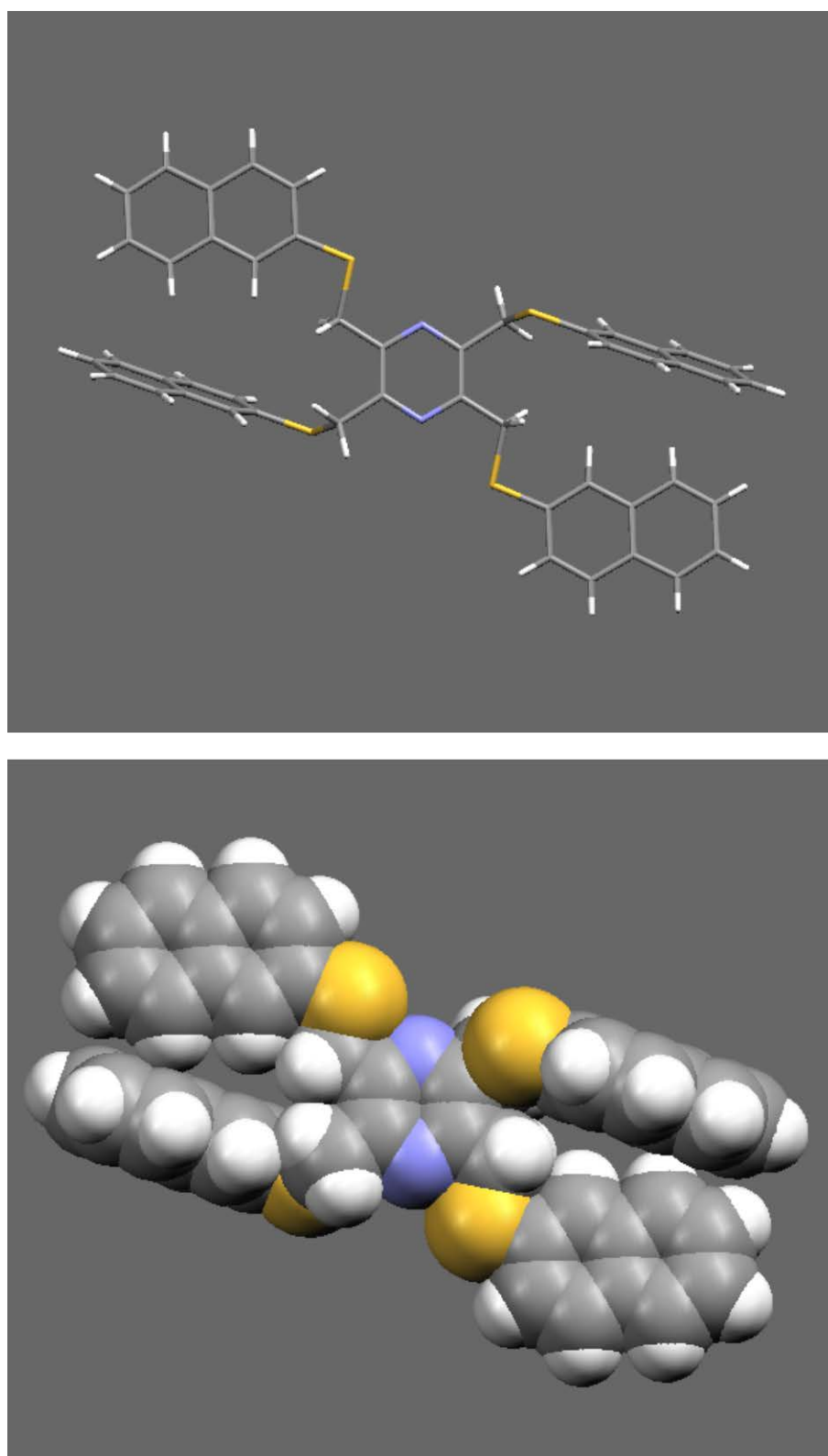


Fig. 28 : Représentation en *sticks* (en haut) et *spacefill* (en bas) pour la molécule du polymorphe A

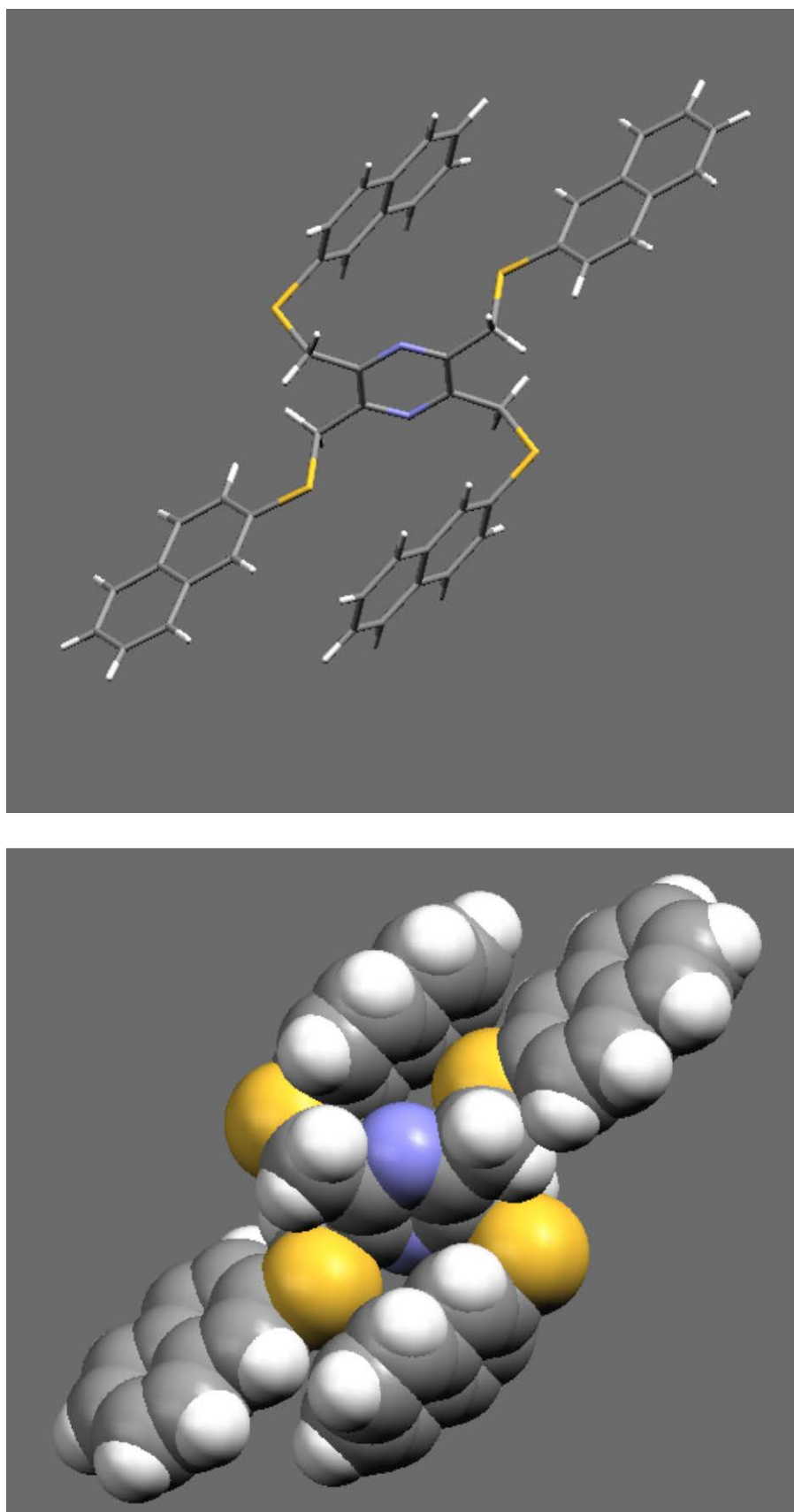


Fig. 29 : Représentation en *sticks* (en haut) et *spacefill* (en bas) pour la molécule du polymorphe B

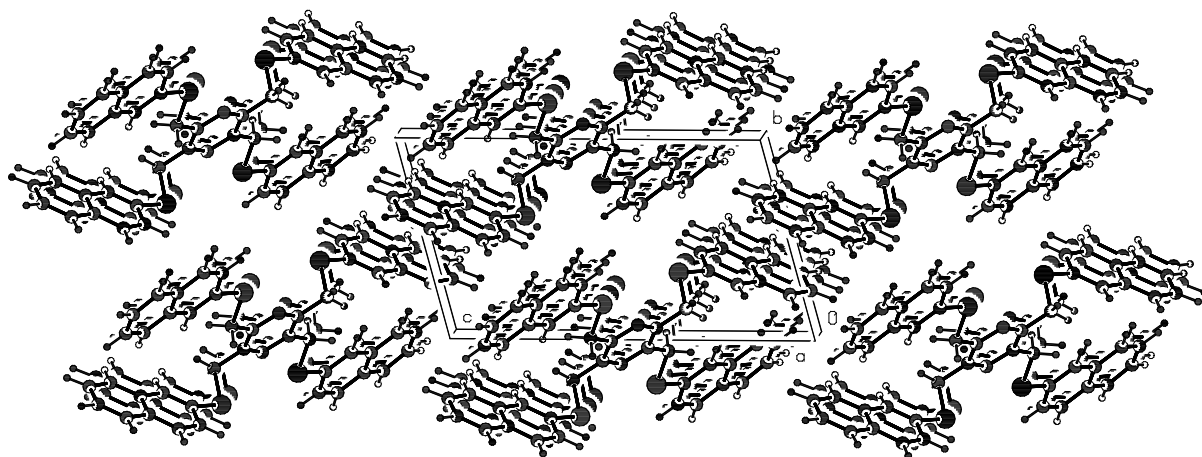


Fig. 30 : Packing du polymorphe A avec vue le long de l'axe a

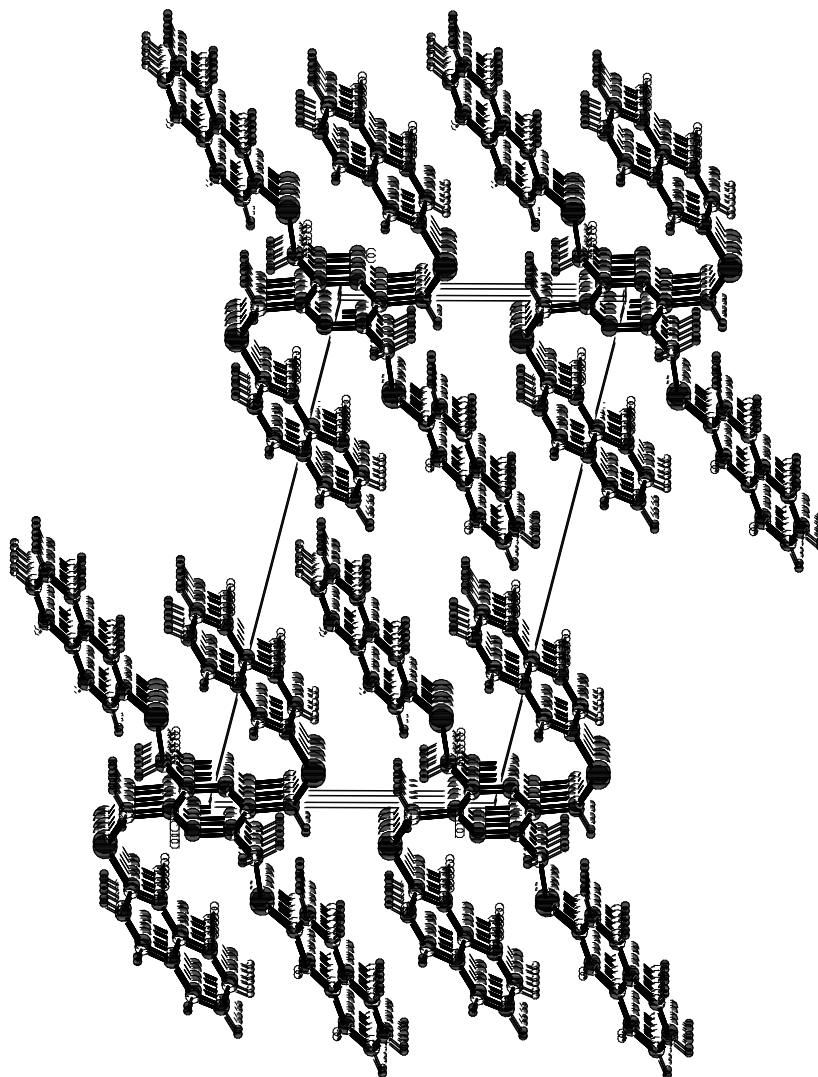


Fig. 31 : Packing du polymorphe B avec vue le long de l'axe a

2.1.1.3 TCMTMP et TCETMP

Synthèse

Les ligands suivants sont des composés contenant quatre fonctions acides carboxyliques. Il s'agit du TCMTMP et du TCETMP, de leurs noms complets : 2,3,5,6-tétrakis(((carboxyméthyl)thio)méthyl)pyrazine et 2,3,5,6-tétrakis(((carboxyéthyl)thio)méthyl)-pyrazine. Les noms IUPAC, qui n'ont pas été utilisés dans ce travail pour mentionner ces composés, sont : respectivement, acide ((3,5,6-tris-carboxyméthyl)sulfanylméthylpyrazine-2-ylméthylsulfanyl) acétique et acide 3-[(3,5,6-tris-((2-carboxyéthyl)sulfanylméthyl)pyrazine-2-ylméthylsulfanyl) propionique.

Les synthèses, analogues pour les deux composés, se déroulent de la manière suivante : un premier traitement de quatre équivalents d'acide thioglycolique, ou d'acide mercaptopropionique avec 8 équivalents d'hydroxyde de sodium permet de déprotoner la fonction thiol et la fonction acide. Le TBr est ajouté ensuite au mélange, et la réaction est chauffée à reflux pendant six heures. Le thiol déprotoné va attaquer préférentiellement le TBr, par rapport à l'acide déprotoné. Une fois la réaction terminée, l'acide est reprotoné par adjonction de HCl. La figure 32 présente les réactions.

Le TCMTMP présente trois différentes structures cristallographiques. Il s'agit de trois polymorphes qui sont isolables par diffusion du ligand dans une solution méthanolique sur une solution aqueuse contenant un sel inorganique : AgNO₃, MnCl₂ ou ZnCl₂.

Le TCETMP, quant à lui, présente seulement deux structures polymorphes. La première est cristallisée à partir d'une solution méthanolique (en présence ou non de perchlorate de manganèse) dont le solvant s'est doucement évaporé, et la seconde à partir d'une solution méthanolique contenant de l'acide téréphtalique.

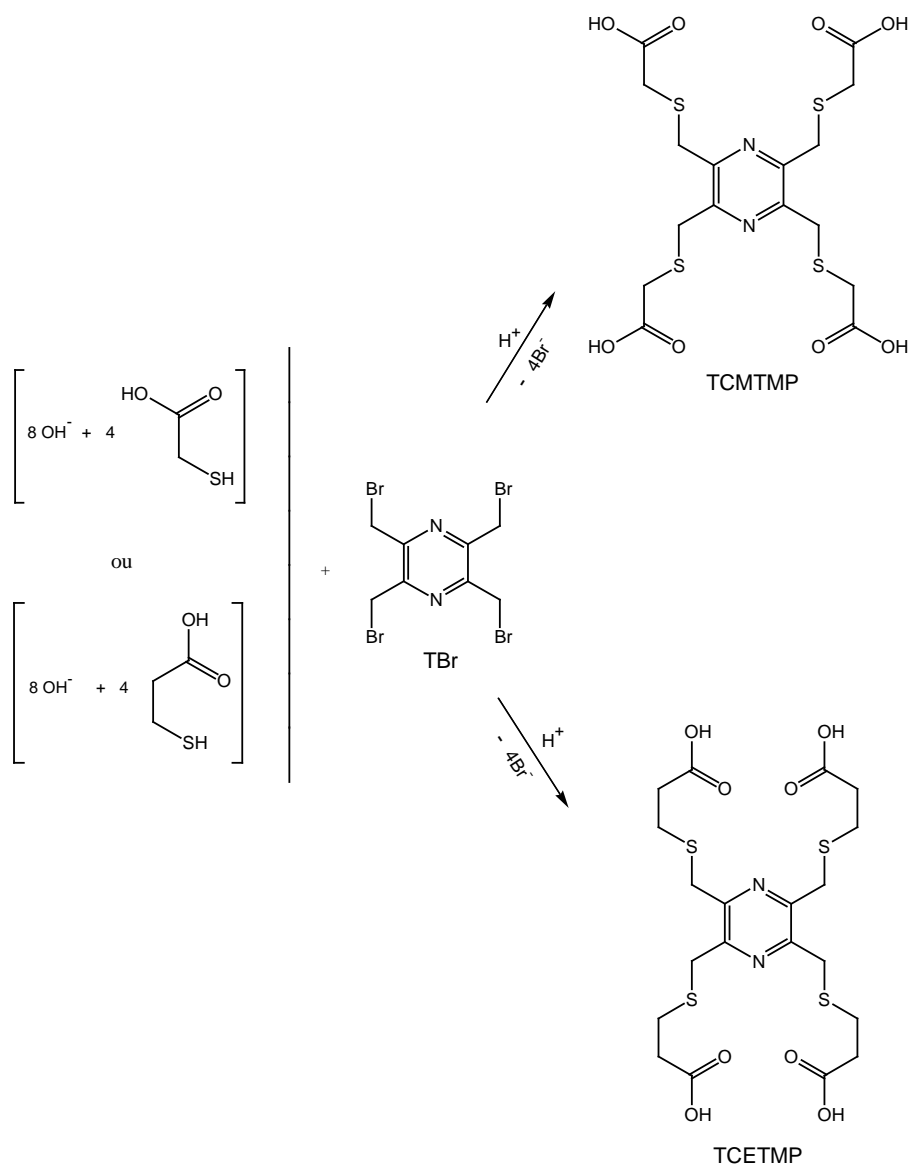


Fig. 32 : Synthèse du TCMTMP et du TCETMP

Caractérisation

Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN dans le méthanol deutéré a permis de caractériser ces deux ligands. Les déplacements chimiques ont été représenté dans le tableau 6, avec une numérotation des carbones comme suit :

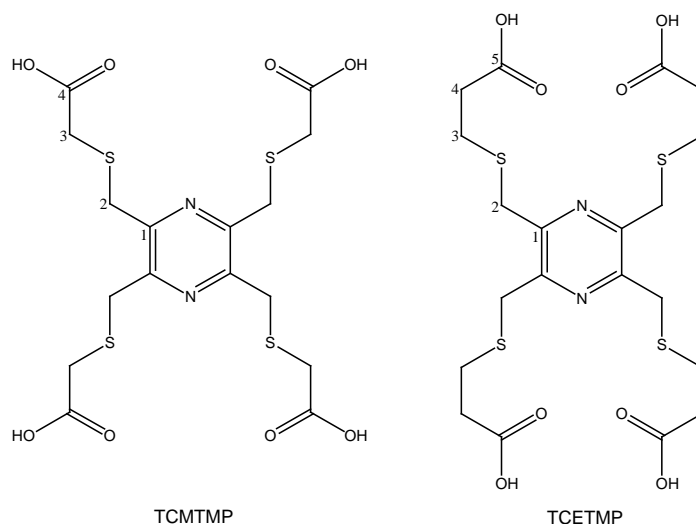


Fig. 33 : Numérotation des carbones du TCMTMP et du TCETMP

Tableau 6 : Présentation des déplacement chimiques des deux ligands (ppm)

Déplacements (ppm)	TCMTMP	TCETMP
C^2H_2	4.13	4.03
C^3H_2	3.37	2.78 ($^3J(3,4) = 7.0$ Hz)
C^4H_2	-	2.62 ($^3J(3,4) = 7.0$ Hz)
C^1	150.01	150.12
C^2	33.26	33.64
C^3	34.31	26.65
C^4	172.82	34.29
C^5	-	174.54

On constate que les déplacements chimiques sont tout à fait similaires, réciproquement, pour les protons et les carbones d'un ligand ou de l'autre.

Infrarouge

L'analyse infrarouge est présentée dans le tableau 7, pour les deux composés :

Tableau 7 : Présentation des bandes de vibration (cm^{-1}) pour les spectres IR des deux ligands

Bandes de vibrations (cm^{-1})	TCMTMP	TCETMP
vc-c et vc-N de la pyrazine	1431 et 1395	1429 et 1406
C=O st	1690	1693
vo-H	3300-2700	3300-2700 (bande large)
dues aux ponts H formés avec H ₂ O	2672 et 2569	2666 et 2590

Titrations acido-basiques

Comme précédemment, pour le TAETMP, les deux ligands acides ont été titrés de manière à déterminer les pKa pour les quatre fonctions acides de chacun des produits. Le tableau 8, présentant les pKa calculés à l'aide du programme TITR 2 AD^[82], se réfère aux courbes de titrations présentées dans la figure 34 pour l'acide TCMTMP et dans la figure 35 pour l'acide TCETMP. Il est à noter, que le TCMTMP a été titré avec NaOH 0.1 M, à une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ M, alors qu'un problème de solubilité nous a empêchés de déterminer les pKa du TCETMP de la même façon. Les titrations se font dans une solution aqueuse de nitrate de potassium, par conséquent, la solubilité des ligands dans l'eau peut être légèrement modifiée. Cependant, le TCETMP est très peu soluble dans l'eau. Il s'agit donc, pour le TCETMP, de titrer le ligand avec NaOH 0.1 M et de le titrer ensuite en retour avec HCl 0.1 M, et de déterminer les pKa à partir de la courbe de titration en retour.

Tableau 8 : valeurs des pKa des ligands TCMTMP et TCETMP

	Valeurs des pKa TCMTMP	Valeurs des pKa TCETMP
pKa ₁	2.94 ± 0.02	3.92 ± 0.02
pKa ₂	3.61 ± 0.02	4.25 ± 0.02
pKa ₃	4.11 ± 0.02	4.74 ± 0.02
pKa ₄	4.84 ± 0.02	5.45 ± 0.02

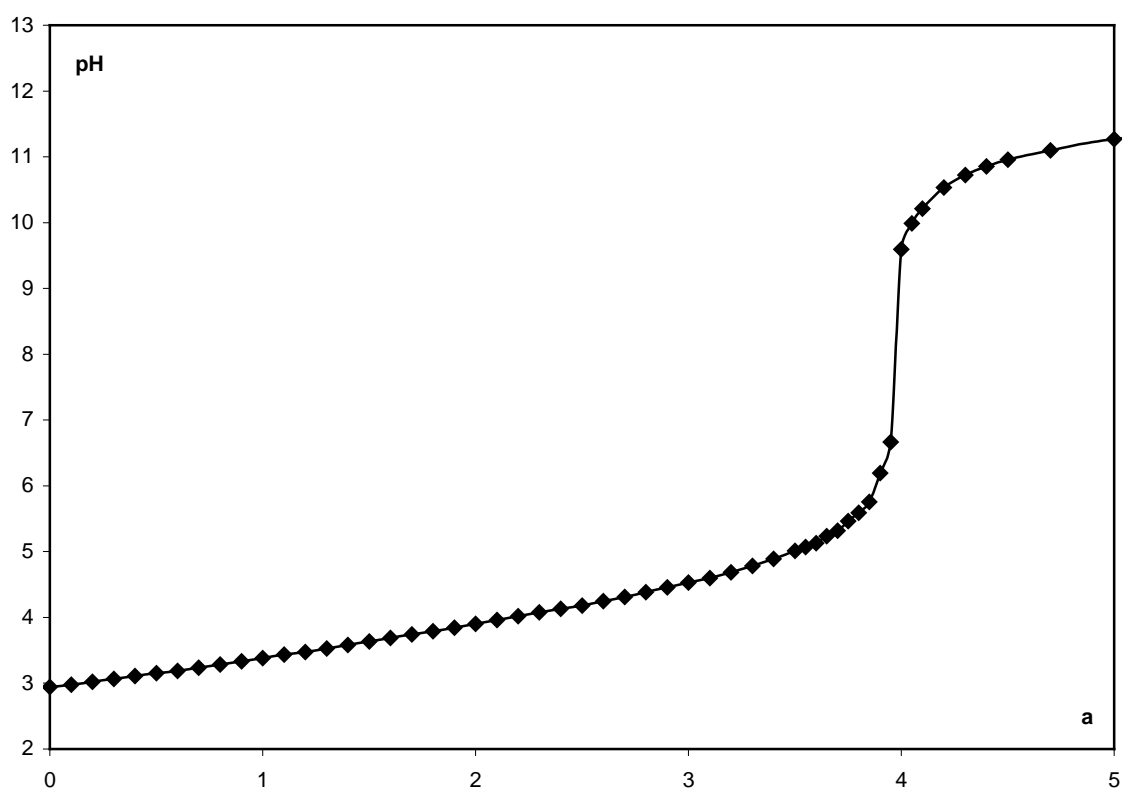


Fig. 34 : Courbe de titration du TCMTMP avec NaOH 0.1 M, V = 50 ml

 $\mu = 0.2$ (KNO₃), T = 20°C, C_L = 2 · 10⁻³ M

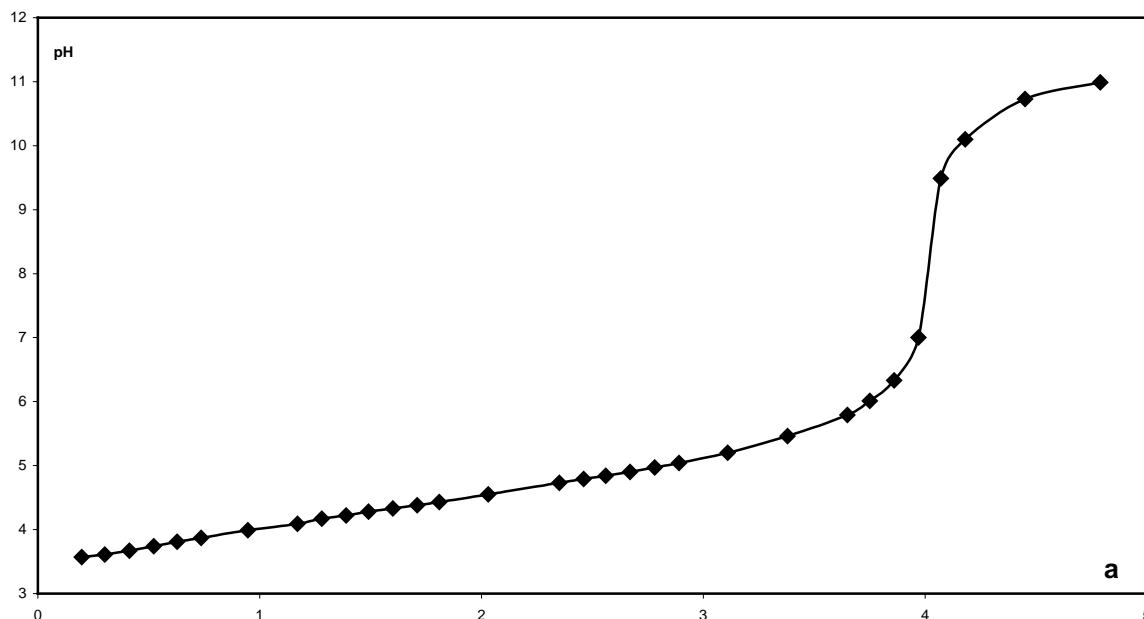


Fig. 35 : Courbe de titration en retour du TCETMP avec HCl 0.1 M, V = 50 ml
 $\mu = 0.2$ (KNO₃), T = 20°C, C_L = 2 · 10⁻³ M

En comparant les valeurs pour les pKa des deux acides, il est évident que les pKa du TCETMP sont plus élevés et plus éloignés l'un de l'autre que pour le TCMTMP. Ceci est dû au fait que, le TCETMP possédant une chaîne hydrocarbonée plus longue, les atomes de soufre et d'azote, relativement électronégatifs, attirent les électrons avec moins de force que dans le cas du TCMTMP, et donc, le départ de H⁺ se fait moins facilement.

Cristallographie

Les données cristallographiques pour ces deux composés doivent être considérées séparément étant donné que chacun des ligands comporte plusieurs polymorphes. Les distances interatomiques, typiques pour des composés de ce types^[83], sont mentionnées dans la partie cristallographique de ce travail.

TCMTMP

Ce composé se présente sous trois formes polymorphes, respectivement A, B et C. La figure 36 donne la structure de chacun des polymorphes avec une vue perpendiculaire sur le noyau pyrazine. Les atomes ont été représentés sous forme ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50%. Les hydrogènes des trois polymorphes n'ont pas été représentés pour ne pas alourdir les structures.

Chacun des trois composés possède une maille élémentaire propre. Les polymorphes A et B présentent une symétrie C_i . Le polymorphe C montre une symétrie pseudo-centrosymétrique. Les trois polymorphes A, B et C, présentent une répartition géométrique des bras, deux à deux : pour deux bras de part et d'autre d'un azote, la direction globale est la même. Une orientation différente des bras substituant la pyrazine est observable pour chaque forme.

Il est à noter que pour le polymorphe B, la maille contient deux demi-molécules.

Les données cristallographiques pour les trois polymorphes sont bonnes, cependant il faut notifier que pour le polymorphe B, le cristal est un twin avec un recouvrement supérieur à 45% des données. L'intégration a été faite avec la procédure 'Twin Integration'^[84], ce qui a donné finalement 56% des réflexions incluses dans la sphère de Ewald pour le raffinement du composé. En conséquence, le rapport du nombre de réflexions observées par paramètres est très bas, c'est-à-dire dans ce cas, inférieur à 5. Le tableau 9 donne une comparaison des trois structures.

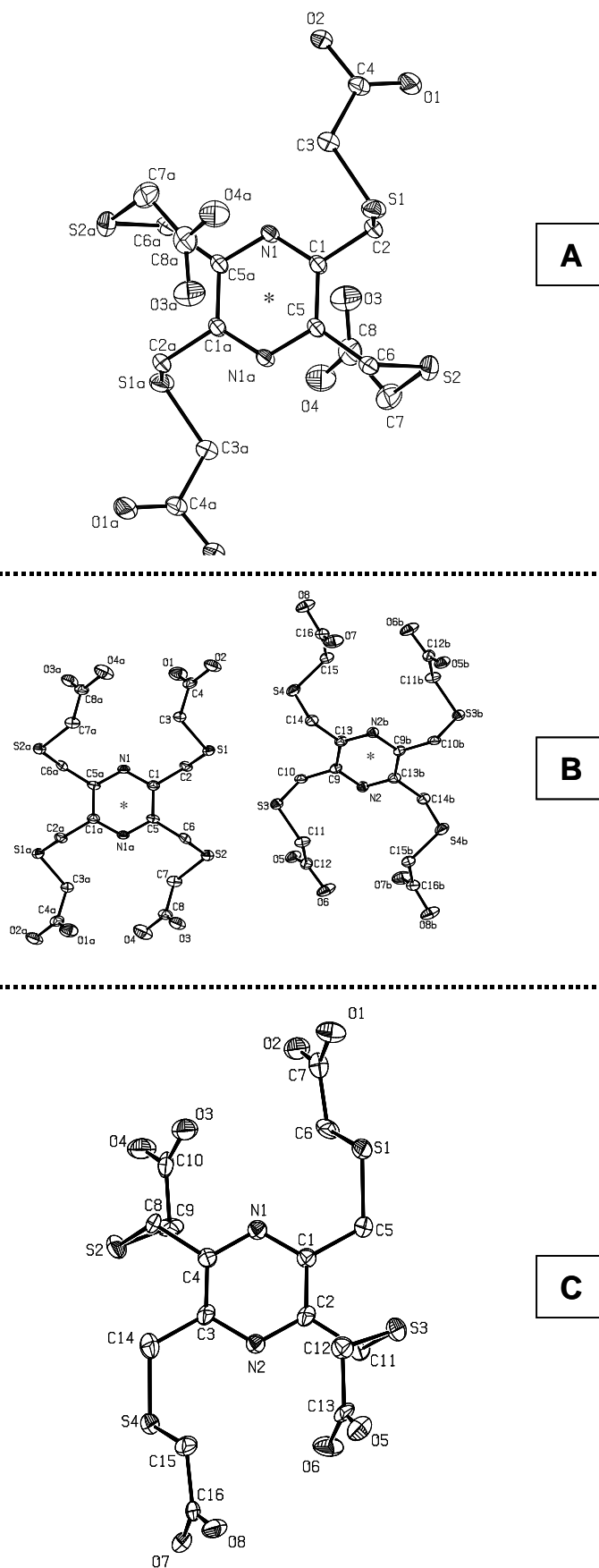


Fig. 36 : Structure des trois polymorphes du TCMTMP (* = centre de symétrie)

Les données cristallographiques sont mentionnées dans le tableau 9. Nous pouvons constater, par ce tableau comparatif, que le groupe spatial des polymorphes A et B est triclinique, $P\bar{1}$. Par contre pour la troisième modification cristalline, nous avons un changement notable, puisqu'il s'agit d'une forme monoclinique $P2_1/c$. Les distances interatomiques étant typiques pour ce genre de composés^[83], elles n'ont pas été représentées dans ce chapitre, mais dans la partie cristallographique de ce travail.

Tableau 9 : Comparaison entre les trois polymorphes A, B C du TCMTMP

	Polymorphe A	Polymorphe B	Polymorphe C
Dimensions et forme du cristal	0.45 x 0.40 x 0.40 mm Bloc	0.40 x 0.15 x 0.08 mm Parallélépipède rectangle	0.30 x 0.30 x 0.05 mm Plaque
Couleur	incolore	jaune pale	incolore
Groupe spatial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Formule brute	$C_{16}H_{20}N_2O_8S_4$	$C_{16}H_{20}N_2O_8S_4$	$C_{16}H_{20}N_2O_8S_4$
Poids moléculaire	496.58	496.58	496.58
Dimensions de la maille	$a = 7.089 \text{ \AA}$ $b = 9.000 \text{ \AA}$ $c = 9.755 \text{ \AA}$ $\alpha = 111.84^\circ$ $\beta = 94.14^\circ$ $\gamma = 111.19^\circ$	$a = 5.064 \text{ \AA}$ $b = 12.232 \text{ \AA}$ $c = 17.474 \text{ \AA}$ $\alpha = 75.43^\circ$ $\beta = 84.04^\circ$ $\gamma = 81.52^\circ$	$a = 9.629 \text{ \AA}$ $b = 9.234 \text{ \AA}$ $c = 23.063 \text{ \AA}$ $\beta = 97.15^\circ$
Volume	522.0 \AA^3	1033.6 \AA^3	2034.6 \AA^3
Z	1	2	4
Densité	1.580 g/cm^3	1.596 g/cm^3	1.621 g/cm^3
Cristallisation	En présence de $AgNO_3$	En présence de $Mn(ClO_4)_2$	En présence de $ZnCl_2$
R(int)	0.0569	0.0611	0.2345
Facteur résiduel	0.0391	0.0552	0.0916
R_1			
wR2	0.1084	0.1611	0.2538

Le packing des trois polymorphes du TCMTMP est présenté dans les figures suivantes. Chaque figure montre le packing avec une mise en évidence des ponts hydrogènes pour chacune des structures, ainsi qu'un zoom pour une meilleure visualisation des ponts hydrogènes.

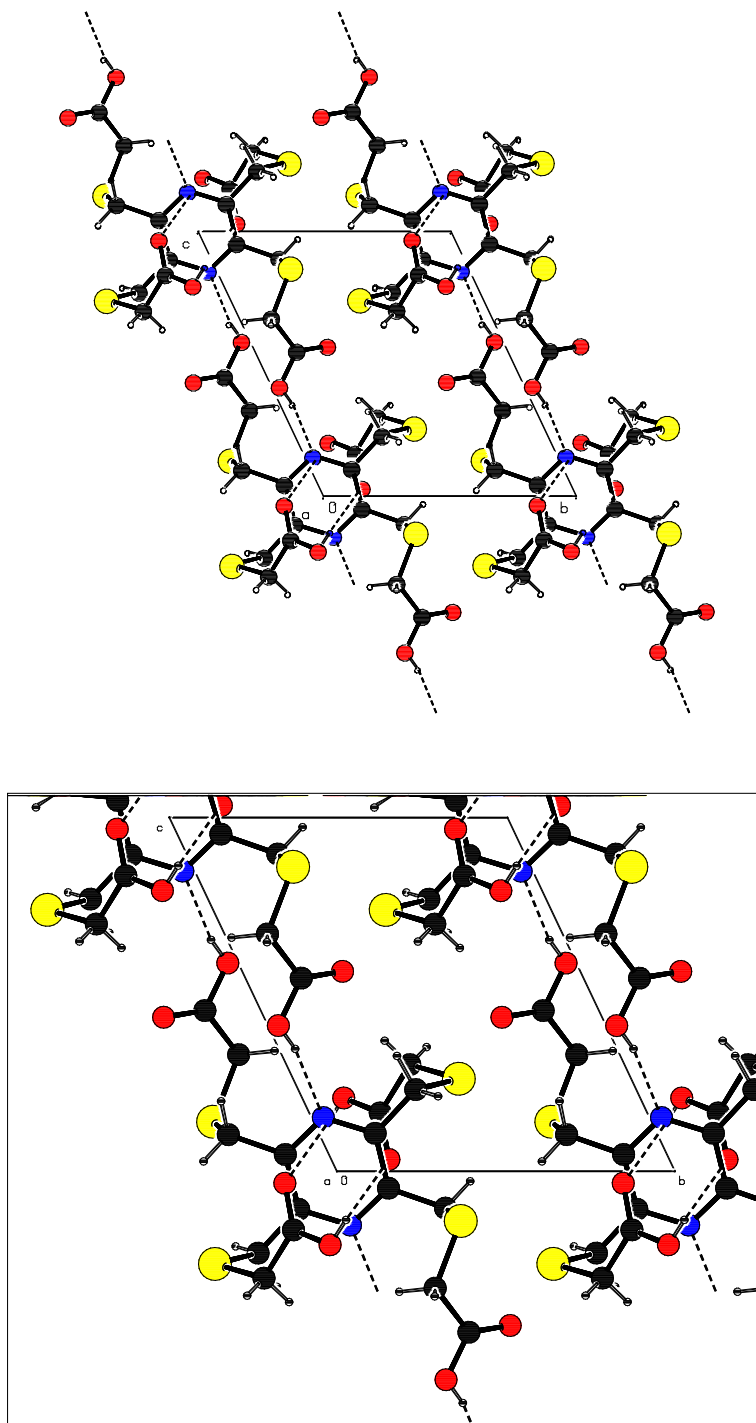


Fig. 37 : Packing et ponts hydrogènes pour le polymorphe A

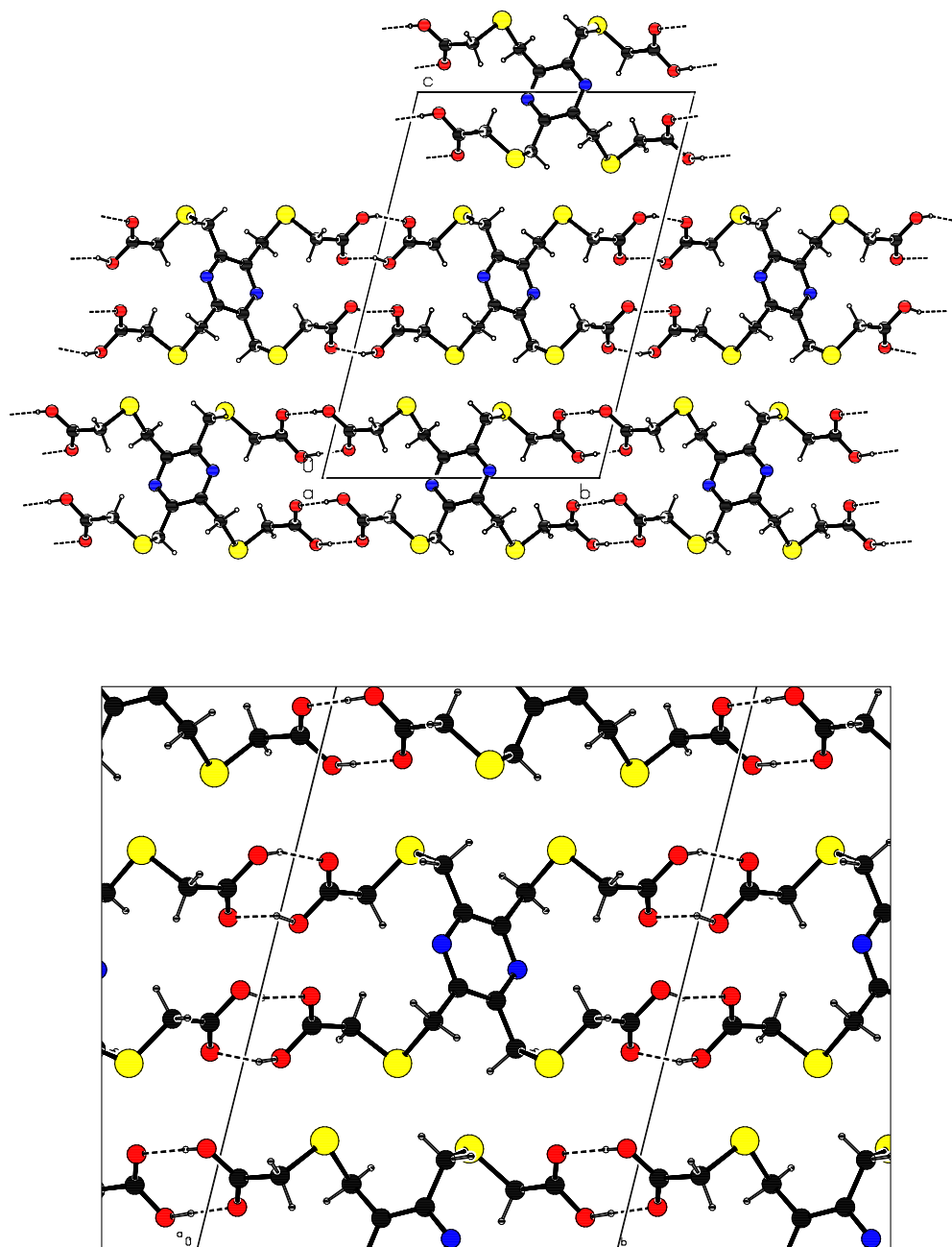


Fig. 38 : Packing et ponts hydrogènes pour le polymorphe B

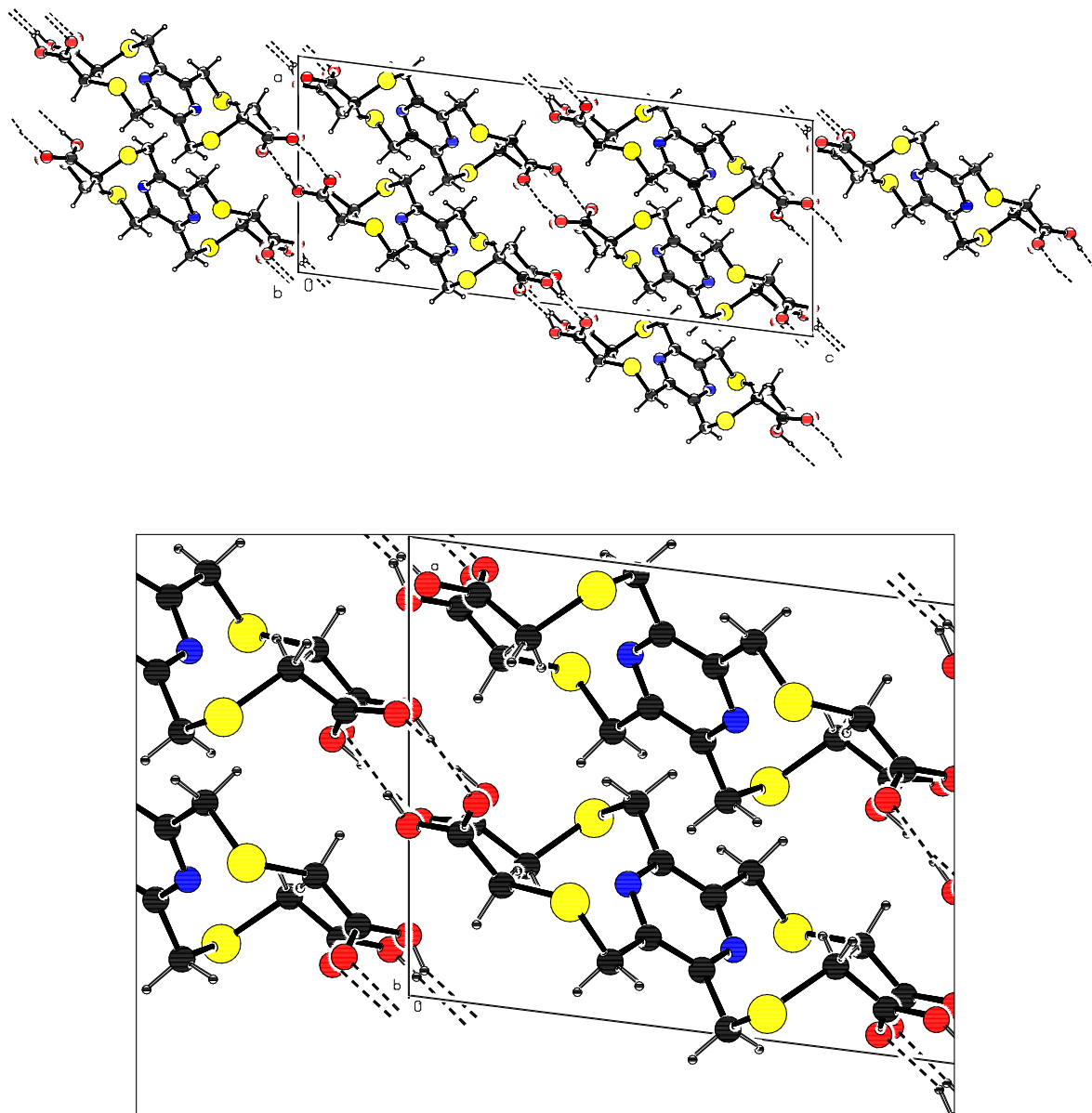


Fig. 39 : Packing et ponts hydrogènes pour le polymorphe C

Les ponts hydrogènes ont lieu entre les fonctions carboxyliques du ligand, pour les trois polymorphes. Le polymorphe A fait, en plus, intervenir l'azote de la pyrazine. Le tableau 10 donne la liste des ponts hydrogènes pour les trois polymorphes ainsi que les distances et les angles régis par ces interactions.

Tableau 10 : Distances ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) et angles ($^{\circ}$) régis par les ponts hydrogènes pour les trois polymorphes du TCMTMP

Polymorphe	Atomes	D-H	H...A	D...A	θ
A	O2-H2O...N1#1_A	0.76(3)	2.00(3)	2.742(2)	167(4)
	O4-H4O...O3#2_A	0.75(5)	1.93(5)	2.684(3)	174(5)
B	O2-H2O...O3#1_B	0.95(10)	1.76(10)	2.674(7)	161(11)
	O4-H4O...O1#2_B	0.95(8)	1.72(8)	2.645(7)	161(9)
	O6-H6O...O7#3_B	0.95(8)	1.71(8)	2.655(6)	179(9)
	O8-H8O...O5#4_B	0.95(6)	1.78(6)	2.711(7)	166(6)
C	O2-H2...O3#1_C	0.8404	1.8414	2.635(11)	156.85
	O4-H4...O1#1_C	0.8633	1.8157	2.679(11)	178.86
	O6-H6...O5#2_C	0.8569	1.7953	2.652(10)	178.74
	O8-H8...O7#3_C	0.8405	1.8416	2.682(11)	177.36

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1_A 1-x, 2-y, 1-z

#2_A -x, 2-y, -z

#1_B 1+x, -1+y, z

#2_B -1+x, 1+y, z

#3_B x, 1+y, z

#4_B x, -1+y, z

#1_C -x, -y, 1-z

#2_C 1-x, -y, -z

#3_C 1-x, 1-y, -z

La figure 40 représente un packing de chaque polymorphe, en montrant chaque fois une vision le long du plan formé par la pyrazine. Les plans formés par les cycles aromatiques sont mis en évidence pour chacun des polymorphes. Dans cette représentation du packing, les hydrogènes sont omis, de manière à obtenir une meilleure visualisation.

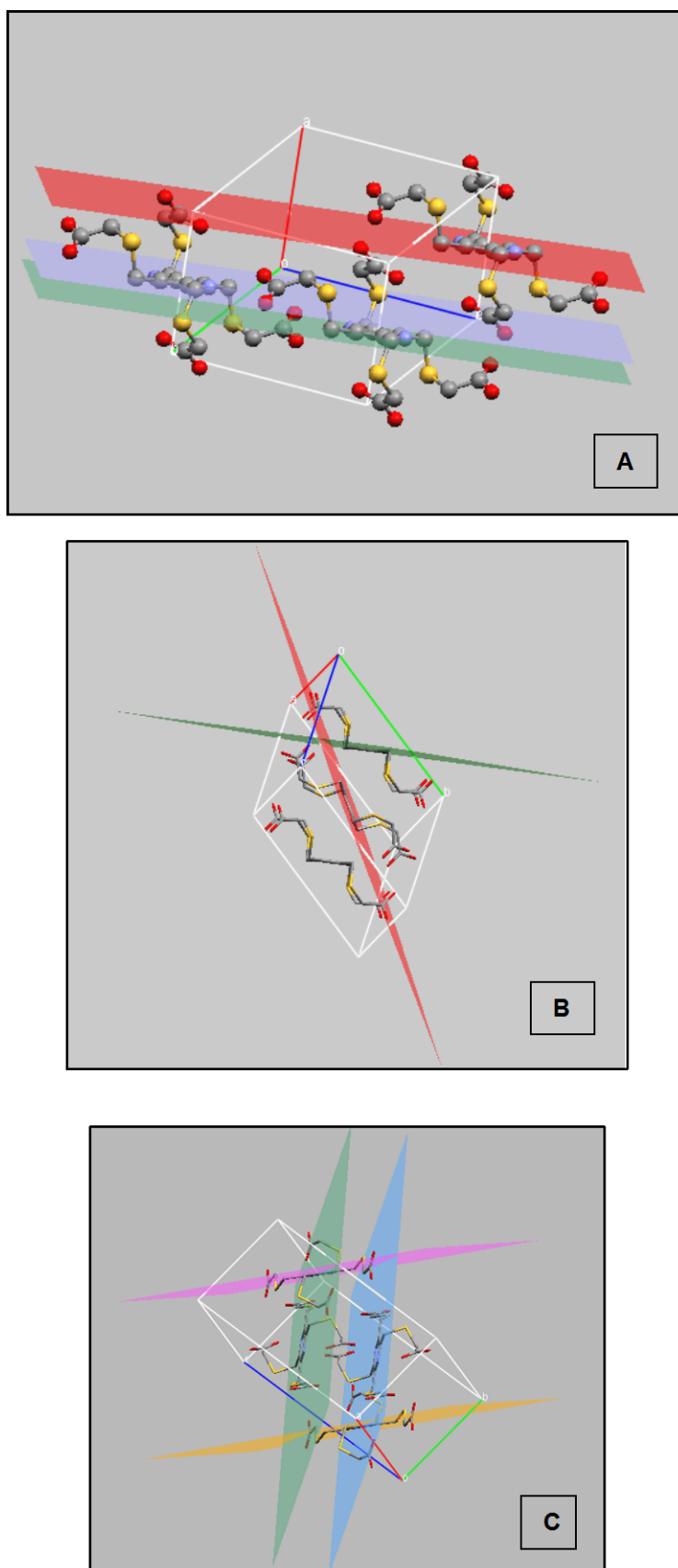


Fig. 40 : Représentations du packing pour les trois polymorphes A, B et C, mettant en évidence les plans formés par les pyrazines (les hydrogènes sont omis pour plus de clarté)

TCETMP

Deux polymorphes ont été obtenus pour ce ligand. Ils sont incolores et ont été recristallisés à partir d'une solution méthanolique, une fois en présence de $Mn(ClO_4)_2$ et une fois en présence d'acide téréphtalique. Les deux polymorphes présentent une symétrie C_i et leur groupe spatial est triclinique $P\bar{1}$. Ils sont représentés dans la figure 41, dans laquelle les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50%. Pour les représentations de ces polymorphes, les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Le polymorphe B montre un désordre pour les atomes d'oxygènes, ce qui explique la taille plus grande des ellipsoïdes

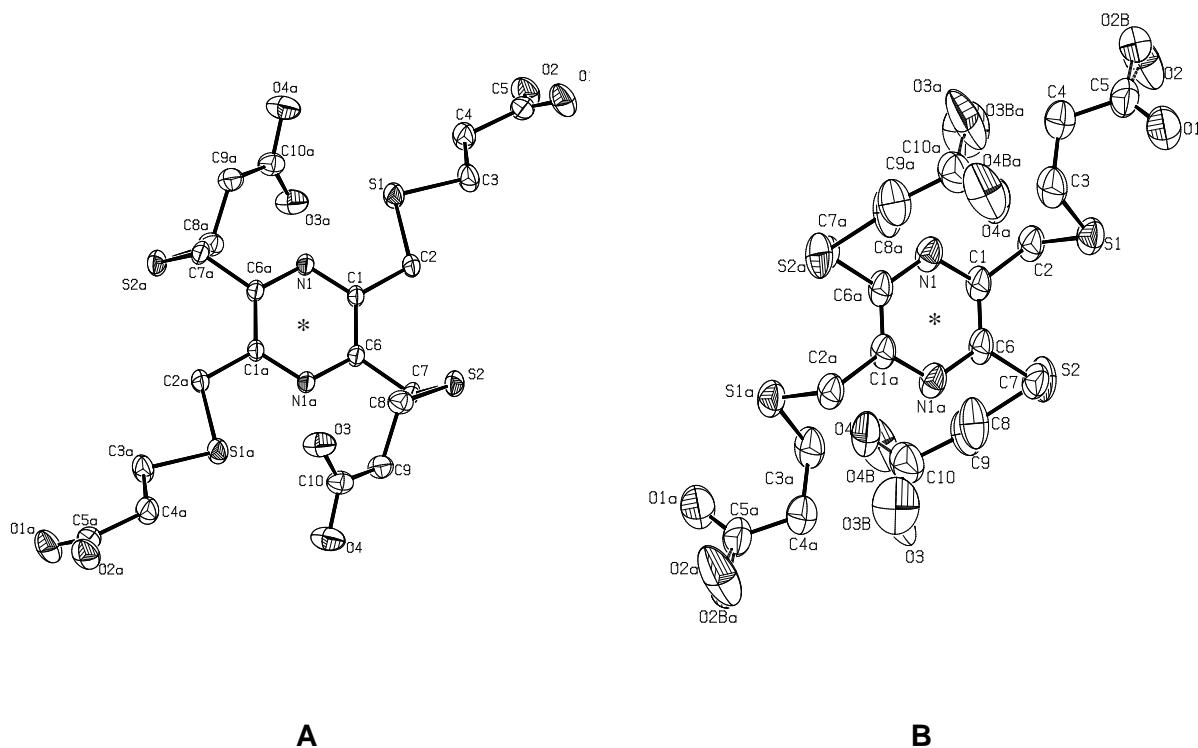


Fig. 41 : Polymorphes A et B du TCETMP (* = centre de symétrie)

Le tableau 11 présente les données cristallographiques pour les deux polymorphes.

Tableau 11 : Comparaison entre les deux polymorphes A et B du TCETMP

	Polymorphe A	Polymorphe B
Dimensions et forme du cristal	0.32 x 0.32 x 0.11 mm Parallélépipède rectangle	0.50 x 0.50 x 0.05 mm Plaque
Couleur	jaune	incolore
Formule brute	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₈ S ₄	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₈ S ₄
Poids moléculaire	552.68	552.68
Groupe spatial	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Dimensions de la maille	a = 5.587(8) Å b = 8.989(12) Å c = 12.709(17) Å α = 101.54° β = 94.42° γ = 103.81°	a = 4.942 (17) Å b = 8.993(3) Å c = 14.190(6) Å α = 96.96(3) ° β = 97.14(3) ° γ = 100.72(3)°
Volume	602.07 (14) Å ³	608.10 (4) Å ³
Z	1	1
Densité	1.524 g/cm ³	1.509 g/cm ³
Cristallisation	Cristallisation dans le méthanol en présence de perchlorate de manganèse	Cristallisation dans le méthanol en présence d'acide téréphtalique
R(int)	0.0271	0.0861
Facteur résiduel R ₁	0.0362	0.0788
wR2	0.1010	0.2378

Les distances interatomiques étant typiques pour ce genre de composés^[83], elles n'ont pas été représentées dans ce chapitre, mais dans la partie cristallographique de ce travail.

Pour chacun des polymorphes, la pyrazine forme des plans parallèles, les uns par rapport aux autres. Ceci est démontré dans le packing de chaque polymorphe. L'arrangement spatial des molécules est idéal pour former des ponts hydrogènes entre les oxygènes et les hydrogènes des fonctions acides. Le packing des deux polymorphes est décrit dans les figures 42 et 43. Les ponts hydrogènes y sont représentés, et un zoom sur une sélection d'atomes a été effectué pour permettre la mise en évidence de ces interactions.

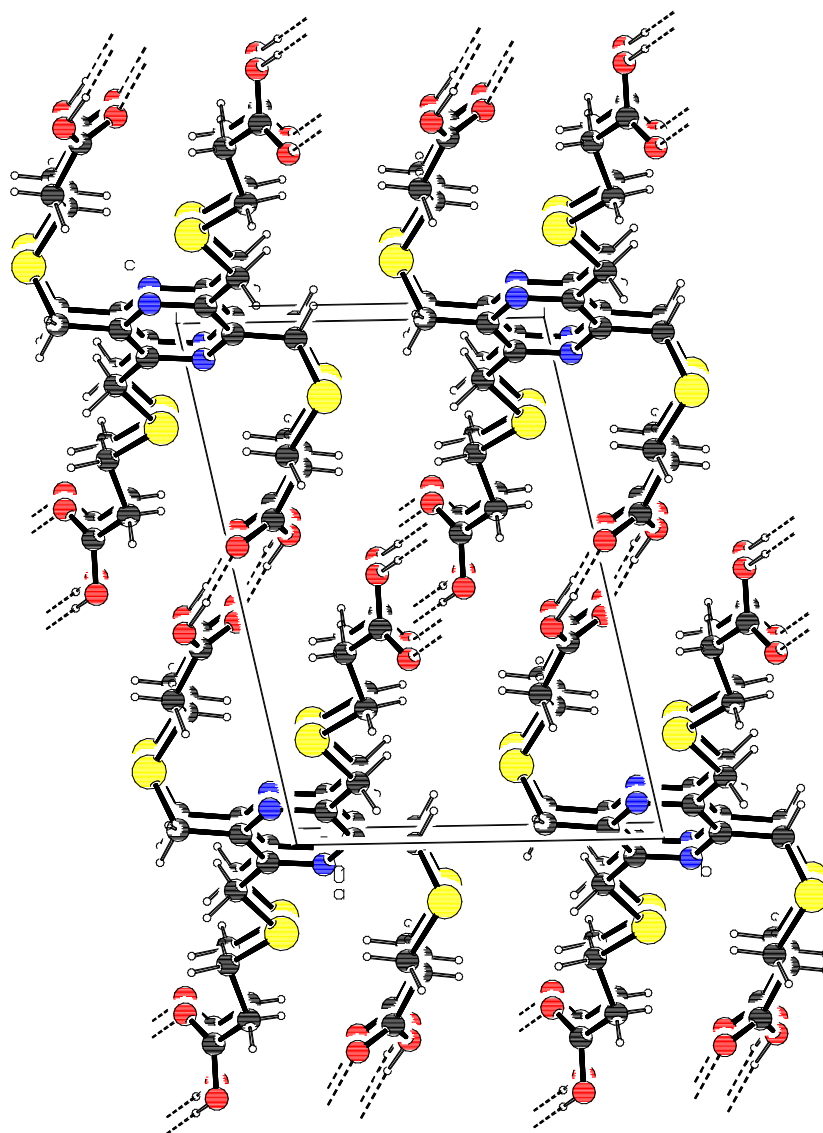


Fig. 42 : Packing du polymorphe A

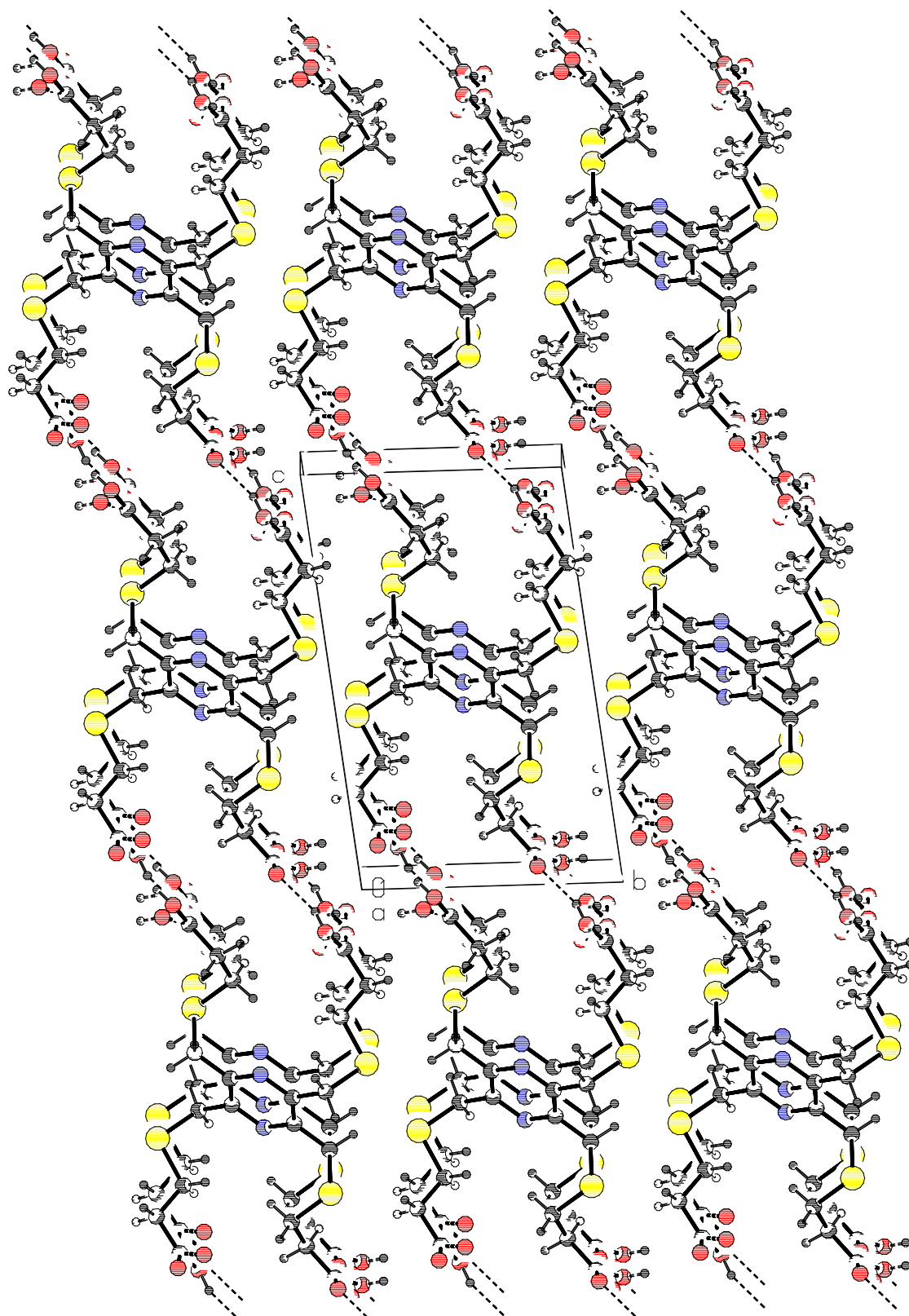


Fig. 43 : Packing du polymorphe B

Les valeurs des distances et des angles donnés par les ponts hydrogènes pour les deux polymorphes du TCETMP sont donnés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Distances (\AA) et angles ($^{\circ}$) régis par les ponts hydrogène pour les trois polymorphes du TCETMP

Polymorphe	Atomes	D-H	H...A	D...A	θ
A	O2-H2O...O1#1_A	0.97(3)	1.68(3)	2.655(2)	178(3)
	O4-H4O...O3#2_A	0.97(4)	1.69(4)	2.655(2)	173(3)
B	O3-H3...O1#1_B	0.8203	1.8516	2.63 (2)	158.40

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1_A -2-x, -1-y, -1-z

#1_B x, y, -1+z

#2_A -x, -y, -1-z

2.1.1.4 Essais de synthèses : esters d'acides carboxyliques

Les esters méthyliques des acides traités dans le chapitre précédent, nommés respectivement TMCMTMP et TMCETMP, ont fait l'objet d'un essai de synthèse. Ils ont été synthétisés sur le même schéma que pour les autres réactions, en utilisant les esters méthyliques des acides thioglycolique et mercaptopropionique. La base utilisée pour la déprotonation du thiol est le méthanolate de sodium. La figure 44 donne la formule développée de ces deux esters :

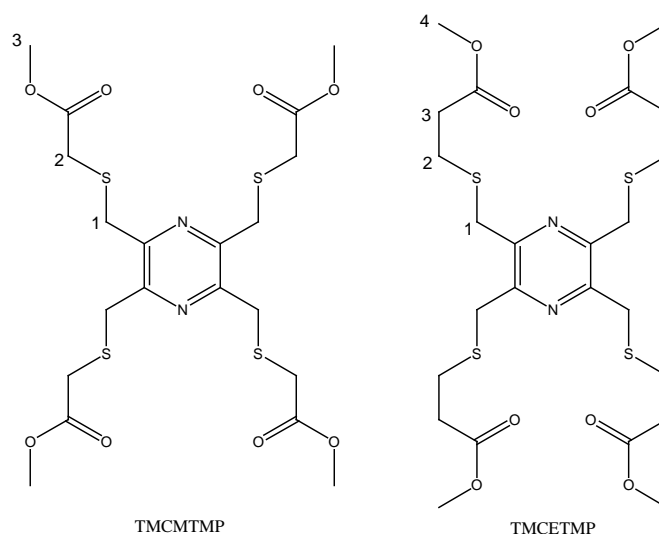


Fig. 44: Formule développée des deux esters TMCMTMP et TMCETMP

La synthèse des produits a été réussie comme en témoigne une RMN-¹H de produit brut pour chaque ester. La difficulté dans la synthèse de ces deux composés réside dans leur stabilité. Ils sont instables sur colonne, si bien que leur purification est très difficile. De plus, par des essais de cristallisation, il est apparu que l'ester de TCETMP se décompose, et cristallise, pour donner un composé déjà connu et synthétisé par Tokouré Assoumatine dans son travail de thèse ^[50]. La formule développée de ce ligand est rappelée dans la figure 45.

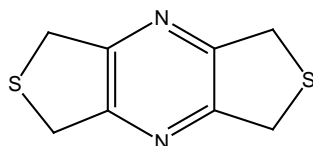


Fig. 45: Formule développée du ligand synthétisé par Assoumatine et al. ^[50]

Caractérisation

Etant donné que ces produits n'ont pas été purifiés, seule la RMN-1H des produits bruts a été effectuée. Elle confirme la synthèse de ces produits. Les déplacements chimiques sont donnés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Présentation des déplacements chimiques (ppm) des deux esters

Déplacements (ppm)	TMCMTMP	TMCETMP
C^1H_2	4.11	4.26
C^2H_2	3.37	2.83
$C^3H_{2/3}$	3.73	2.64
C^4H_3	-	3.72

2.1.2 Etudes comparatives

Des composés analogues aux ligands synthétisés dans ce travail, ont déjà été étudiés et sont décrits dans la littérature. Il s'agit soit d'analogues pyridine^{[13][36]}, c'est-à-dire de composés contenant la moitié de la molécule traitée ici, soit de composés de pyrazine tétrasubstituée contenant les mêmes groupes terminaux, à savoir les fonctions ammonium ou acide carboxylique^{[79-80][85]}, soit des analogues oxygénés de nos composés contenant des thiols^[86].

2.1.2.1 TAETMP

Le ligand TAETMP (de son nom complet 2,3,5,6-tétrakis(((2-aminoéthyl)thio)méthyl)pyrazine) possède un analogue de pyridine, synthétisé par Teixidor et al.^[13]. Il s'agit du (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine, schématisé dans la figure 46.

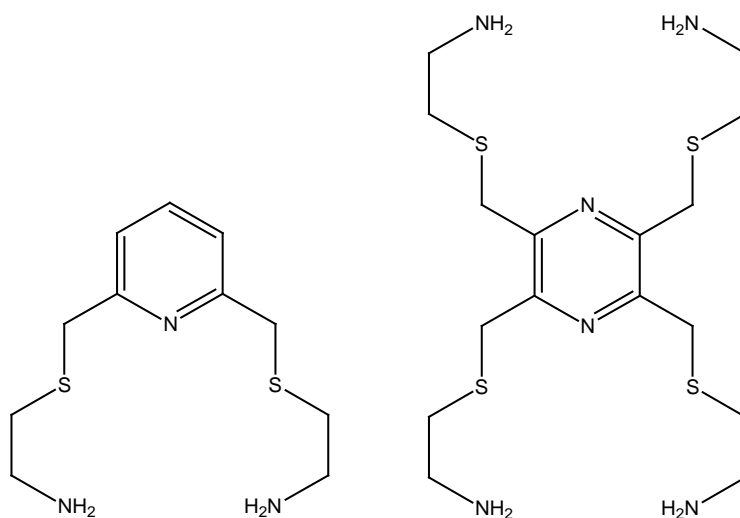


Fig. 46 : Formules développées du (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine et du 2,3,5,6-tétrakis(((2-aminoéthyl)thio)méthyl)pyrazine

Le ligand (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine, étant synthétisé et isolé sous forme d'amine neutre, n'a pas de problèmes de stabilité comme nous l'observons pour l'analogue de pyrazine. Cependant, il est à noter qu'aucune structure cristallographique du ligand n'a pu

être obtenue par Teixidor et al., alors que dans le cas du TAETMP, la forme tétraperchlorate du sel d'ammonium a pu être isolée et analysée.

La perspective de complexation du (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine avec les ions métalliques de Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) et Cd(II) permet de voir en le TAETMP, un bon ligand pour les métaux de transition.

Constable et al. ont utilisé le composé (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine comme base pour la construction d'un macrocycle avec les composés 2,6-pyridinedicarbaldéhyde ou 2,6-diacétylpyridine, en utilisant le Pb(II) ou le Ag(I) comme agent *template*. La macrocyclisation du (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine a retenu toute notre attention et a été l'objet de nombreuses tentatives, avec le ligand TAETMP.

Le ligand TAMP·4HCl, synthétisé par Michel Ferigo^[80], et représenté dans la figure 47, comporte, comme les sels de TAETMP, quatre unités ammonium. Ce ligand a présenté de nombreux complexes avec divers métaux de transitions : Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II). En introduisant un nouveau site de coordination S sur chaque substituant de la pyrazine, un potentiel de complexation relativement large peut être imaginé.

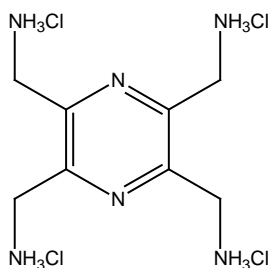


Fig. 47 : TAMP·4HCl

Au niveau des propriétés acido-basiques, nous pouvons comparer les pKa du TAETMPH₄⁴⁺ avec ceux obtenus pour le TAMPH₄⁴⁺. Il est important de rappeler qu'en solution, le contre-ion de ces sels d'ammonium est dissocié du cation quatre fois positif qu'est le ligand. Le contre-ion n'importe donc plus pour la déprotonation du ligand. Le tableau 14 présente les valeurs des pKa pour les deux ligands.

Tableau 14 : valeurs des pKa des sels TAMPH₄⁴⁺ et TAETMPH₄⁴⁺

	Valeurs des pKa TAMPH₄⁴⁺	Valeurs des pKa TAETMPH₄⁴⁺
pKa ₁	7.41 ± 0.01	8.43 ± 0.02
pKa ₂	8.27 ± 0.01	9.06 ± 0.02
pKa ₃	9.03 ± 0.01	9.43 ± 0.02
pKa ₄	9.76 ± 0.01	9.72 ± 0.02

Le TAMP apparaît clairement plus acide que le TAETMP. Possédant les protons des ammoniums plus éloignés de la pyrazine que le TAMP, le TAETMP perd plus difficilement ses protons, car les électrons de la molécule sont moins attirés par le cycle aromatique que dans le cas du TAMP. Nous constatons cependant que la valeur du dernier pKa est sensiblement la même pour les deux ligands.

Le ligand TAETMP a été synthétisé sous forme de trois différents sels d'ammonium, à savoir le chlorure, l'acétate et le perchlorate. Dans une récente publication de Grossel et al.^[85], le changement de contre-ion pour la synthèse de sels différents d'un même composé, se fait par résine échangeuse d'ions. Une autre technique a été utilisée dans le cas du TAETMP (colonne chromatographique sur silice, avec un mélange d'éluant contenant de l'ammoniac), puisque l'impureté principale était un sel, NaBr, qui ne pouvait être éliminé complètement par résine échangeuse d'ions.

2.1.2.2 TNTMP

Dans son travail de diplôme, Gilles Gasser a synthétisé un analogue oxygéné du TNTMP^[86]. Il s'agit du 2,3,5,6-tétrakis(β -naphtanlènyléther)méthylpyrazine, décrit dans la figure 48.

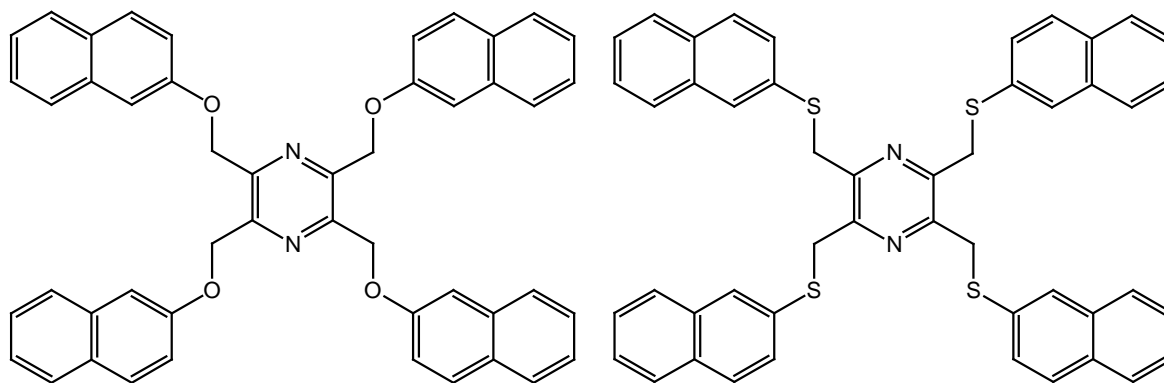


Fig. 48 : Ligands 2,3,5,6-tétrakis(β -naphtanlènyléther)méthylpyrazine et 2,3,5,6-tétrakis(β -naphtanlènylthio)méthylpyrazine (TNTMP)

Une structure cristalline monoclinique, de groupe spatial $P2_1/c$, a pu être obtenue pour le ligand 2,3,5,6-tétrakis(β -naphtanlènyléther) méthylpyrazine, alors que deux polymorphes ont pu être cristallisés et analysés dans le cas du du TNTMP. Le 2,3,5,6-tétrakis(β -naphtanlènyléther) méthylpyrazine n'a pu complexer des métaux de transitions. Cependant, en changeant l'atome d'oxygène pour du soufre, nous espérons nous rapprocher de l'environnement de coordination du ligand synthétisé par Tokouré Assoumatine^[50], ligand représenté dans la figure 49, qui a complexé Cu(I), avec deux contre-ions différents, l'Ag(I) et le Hg(II).

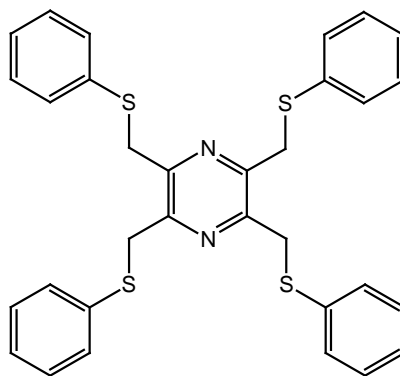


Fig. 49 : Ligand synthétisé par Assoumatine et al.^[50]

La rigidité de ce type de ligand comportant des restes thioaryls peut laisser raisonnablement espérer une coordination impliquant plusieurs ligands et potentiellement formant des polymères de coordination.

2.1.2.3 TCMTMP ET TCETMP

Les deux ligands contenant quatre fonctions acide carboxylique, peuvent être comparés avec un ligand bien connu, le H₄pztc (acide 2,3,5,6-pyrazine tétracarboxylique). Ce ligand, déjà bien décrit dans la littérature, complexe facilement le Mn(II)^{[79][87]}, le Fe(II)^[79], le Co(II), le Ni(II)^{[79][88]}, le Cu(II)^{[79][89]} et le Zn(II)^[79]. L'apport d'atomes donneurs d'oxygènes laisse donc entrevoir de nombreuses possibilités de complexation.

Les formules développées des trois acides mentionnés sont représentées dans la figure 50 :

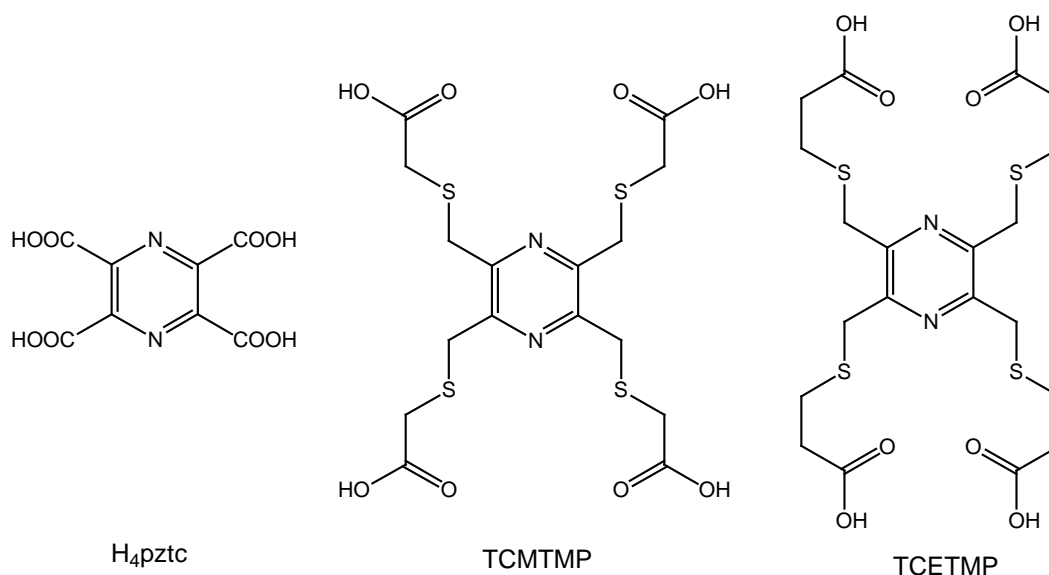


Fig. 50 :Formules développées du H₄pztc, TCMTMP et TCETMP

De plus, le H₄pztc comportant des fonctions acides, et donc formant des ponts H avec l'eau, ou même de manière intermoléculaire (avec l'azote de la pyrazine ou les oxygènes de la

fonction acide) avec d'autres molécules identiques, son étude cristallographie paraît tout à fait intéressante^[90].

Il apparaît dans la recherche de Vishweshwar et al., que les ponts hydrogènes formés par la molécule de H₄pztz sont relativement forts. Le tableau 15 présente la comparaison des distances et des angles moyens du H₄pztz avec nos ligands, au niveau des ponts hydrogènes (données précises pour les ponts hydrogènes dans la partie 2.1.1). Il faut cependant noter, en comparaison avec le H₄pztz, qu'aucune structure contenant des molécules d'eau n'a été isolée avec le TCMTMP et le TCETMP. Les ponts hydrogènes impliquent uniquement des interactions intermoléculaires entre des molécules, ce qui crée un réseau 3D dans le packing.

Tableau 15 : Distances et angles moyens formés par les ponts hydrogènes des ligands H₄pztz, TCMTMP et TCETMP

° Å / °	H ₄ pztz ^[59]	TCMTMP Polymorphes			TCETMP Polymorphes	
		A	B	C	A	B
O-H	0.89(2)- 0.96(3)	0.75(5)	0.95(8)	0.8404- 0.8633	0.97(4)	0.8203
O-H...O	1.50-1.80	1.93(5)	1.71(8)- 1.78(6)	1.7953- 1.8416	1.68(3)- 1.69(4)	1.8516
O...O	2.4791(13) - 2.7811(12)	2.684(3)	2.645(7)- 2.711(7)	2.635(11) - 2.682(11)	2.655(2)	2.63(2)
θ	162.6- 171.9	174(5)	161(9)- 179(9)	156.85- 178.86	173(3)- 178(3)	158.40
O-H	0.85(3)	0.76(3)	-	-	-	-
O-H...N	2.01	2.00(3)	-	-	-	-
O...N	2.9393(16)	2.742(2)	-	-	-	-
θ	156.1	167(4)	-	-	-	-

Nous constatons, par le tableau 15, que nos composés possèdent également des ponts hydrogènes forts, en comparaison au ligand H₄ptzc. Cependant, nous pouvons observer des variations entre différents polymorphes, notamment pour le TCMTMP.

Les structures cristallographiques des composés TCMTMP et TCETMP sont d'autant plus intéressantes qu'elles présentent, en plus, deux voir trois structures polymorphes pour chaque composés.

Le ligand ayant également été titré, il est intéressant de comparer ses pK_a avec nos deux ligands. L'éloignement de la fonction acide par rapport au cycle aromatique de la pyrazine, diminue l'acidité, en général. En effet, le H₄ptzc est bien plus acide que nos deux ligands : le cycle aromatique attirant les électrons et favorisant la déprotonation des fonctions acides est plus proche des protons acides pour le ligand H₄ptzc que pour le TCMTMP et le TCETMP. Le tableau 16 compare ces valeurs.

Tableau 16 : Valeurs des pK_a de TCMTMP et TCETMP

	Valeurs des pK _a H₄ptzc ^[59]	Valeurs des pK _a TCMTMP	Valeurs des pK _a TCETMP
pK _{a1}	Très acide	2.94 ± 0.02	3.92 ± 0.02
pK _{a2}	< 1.1	3.61 ± 0.02	4.25 ± 0.02
pK _{a3}	2.84	4.11 ± 0.02	4.74 ± 0.02
pK _{a4}	3.99	4.84 ± 0.02	5.45 ± 0.02

2.2 Co-cristallisation

Une fois les ligands organiques synthétisés, la prochaine étape est la complexation de métaux de transition.

Ce chapitre traite d'un cas particulier d'essais de complexation qui utilise, spécialement dans le cas des ligands contenant les quatre fonctions acides carboxyliques, un tampon acétate pour favoriser la complexation. Le résultat des complexations est donné dans le chapitre suivant, cependant, il nous faut mentionner quelques composés qui résultent d'une co-cristallisation avec le potassium.

Les composés qui vont être présentés ici ne sont pas des composés de coordination, puisqu'ils contiennent, non pas des métaux de transition, mais un ou plusieurs ions potassium.

Synthèse

De manière à complexer les ligands TCMTMP et TCETMP, un essai, parmi les nombreux différents modes opératoires suivis pour tenter de complexer ces deux ligands carboxyliques, met en jeu le ligand, deux équivalents de métal, et un excès de tampon CH₃COOK/CH₃COOH. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C, pendant une heure. Il est à noter que ces réactions, comme beaucoup d'essais de complexation concernant les ligands traités dans ce travail, sont effectuées dans l'eau désionisée et dégazée. La solution est ensuite refroidie à température ambiante, et laissée à évaporer dans un cristalliseur.

Le TCMTMP, pendant l'essai de complexation avec le Zn(ClO₄)₂ en présence de CH₃COOK/CH₃COOH, va se déprotoner complètement, et cristalliser avec quatre ions K⁺, ainsi qu'un anion acétate, neutralisé par un dernier K⁺. Les interactions entre K⁺ et le ligand ou l'acétate, c'est-à-dire avec les oxygènes de la fonction acide, sont de type électrostatiques. La figure 51 montre une schématisation du composé qui présente le ligand et la molécule d'acétate neutralisés par cinq ions potassium au total. La disposition réelle dans l'espace sera donnée par la structure cristallographique du composé qui a pu être obtenue et déterminée. Ce

composé, qui forme une structure tridimensionnelle grâce à ses interactions $K \cdots O$, a été nommé : $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$ ou de manière plus commune : composé (a).

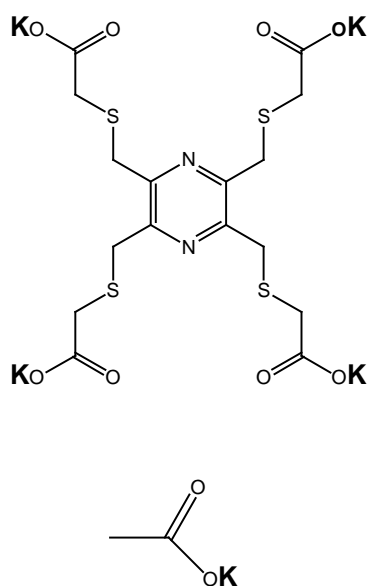


Fig. 51 : Formule développée du composé $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$

Le ligand TCETMP présente, quant à lui, deux composés de co-cristallisation avec des ions potassium : le premier avec un ion K^+ , et le second, avec deux K^+ . Ces composés ont été appelés respectivement $K(TCETMP)$ (b) et $K_2(TCETMP)$ (c). Aucun anion acétate n'a été cristallisé avec ces structures. Une représentation est donnée par la figure 52 :

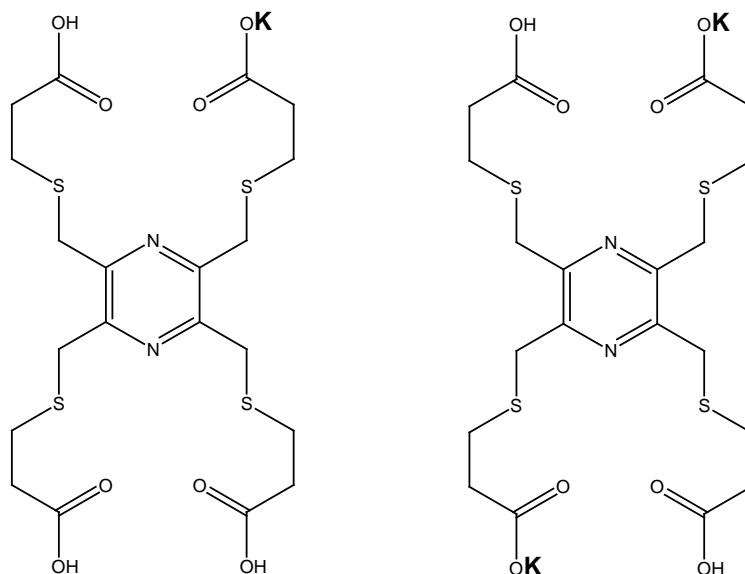


Fig. 52 : $K(TCETMP)$ (b) et $K_2(TCETMP)$ (c)

Ces deux derniers composés de co-cristallisation ont été synthétisés en présence de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ pour le composé **(b)** et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ pour le composé **(c)** et selon la même technique décrite pour **(a)**.

L'analyse de ces composés est pratiquement exclusivement cristallographique. En effet, les cristaux obtenus ont cristallisé en même temps que l'acétate de potassium, présent en excès. Il est donc difficile d'effectuer un tri correct au microscope. De plus, les composés de co-cristallisation sont tous trois incolores, comme l'acétate de potassium, ce qui rend l'entreprise de la sélection des cristaux, moins évidente.

Caractérisation

L'analyse cristallographique de ces composés doit être traitée en deux parties. Premièrement sera abordé le $\{\text{K}_5(\text{TCMTMP}^*)(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$, puis les deux autres composés de co-cristallisation, avec le ligand TCETMP.

2.2.1 $\{\text{K}_5(\text{TCMTMP}^*)(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ (a)

Le tableau 17, ainsi que la figure 53, nous donne la constitution de la maille élémentaire lors de l'analyse cristallographique du composé **(a)**. La partie supérieure de la figure 53 montre les atomes de la molécule représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50%. La partie inférieure représente les ion K^+ , entourés des atomes d'oxygènes avoisinants, appartenant au ligand, ainsi que la molécule d'acétate présente dans la structure, de manière à montrer la répartition en canaux, des zones K/O.

La figure 54 présente une vue sur les plans formés par deux molécules de pyrazine non parallèles, pour une représentation simplifiée du packing. Les hydrogènes ont été omis dans ces figures pour plus de clarté. Les molécules de TCMTMP présentes dans la structures sont centrosymétriques. La structure montre en fait deux demi-unités du composé qui, par symétrie, forme le $\{\text{K}_5(\text{TCMTMP}^*)(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ entier. Le tableau 18 présente les distances interatomiques pour une sélection d'atomes pour ce composé : essentiellement pour les

atomes de K^+ . Les ions K^+ sont en principe entourés de cinq à sept atomes, d'oxygène, d'azote ou de soufre.

Tableau 17 : Données cristallographiques pour le $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$ (a)

	$\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$
Dimensions et forme du cristal	0.35 x 0.35 x 0.10 mm Plaque
Groupe spatial	$P\bar{1}$
Formule brute	$C_{18}H_{19}K_5N_2O_{10}S_4$
Poids moléculaire	747.09
Dimensions de la maille	$a = 6.982 \text{ \AA}$ $b = 13.778 \text{ \AA}$ $c = 16.740 \text{ \AA}$ $\alpha = 112.79^\circ$ $\beta = 97.78^\circ$ $\gamma = 96.67^\circ$
Volume	1445.8 \AA^3
Z	2
Densité	1.716 g/cm^3
Cristallisation	Cristallisation par évaporation lente de l'eau dissolvant un mélange du ligand avec un excès de tampon acétate, en présence de $Zn(ClO_4)_2$
R(int)	0.0551
Facteur résiduel R_1	0.0522
wR2	0.1533

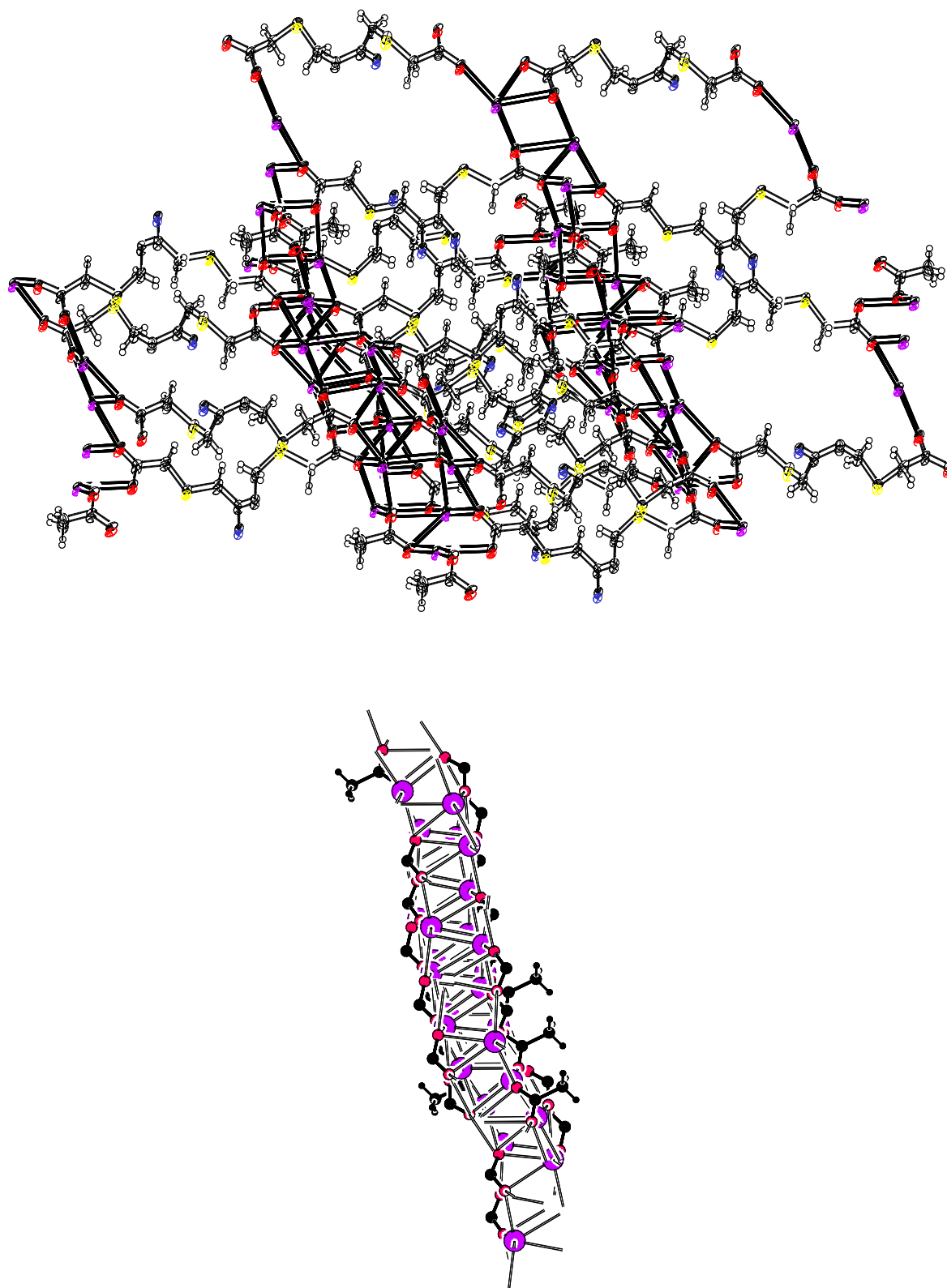


Fig. 53 : Représentation du packing du composé (a), le haut de la figure décrit les ellipsoïdes thermale des atomes (50% de probabilité), et le bas, la répartition géométriques des ions K^+ avec les fonctions carboxylates du ligand, ainsi que la molécule d'acétate présente dans la structure

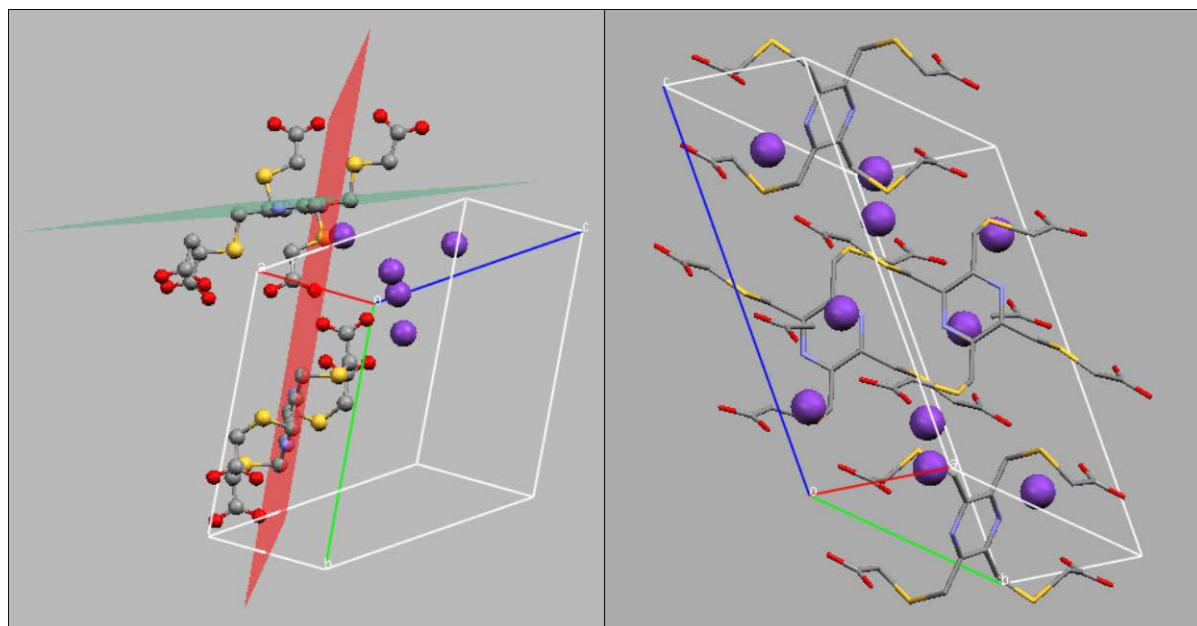


Fig. 54 : Ensemble de molécules de $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$

L'angle entre les deux plans non-parallèles montrés dans la figure 54 vaut $74.7(3)^\circ$.

Le tableau 18 donne les distance entre le potassium et les atomes donneurs environnant, ainsi que les distances entre les différents atomes de potassium.

Tableau 18 : Distances moyennes sélectionnées (\AA) pour le composé $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$

Atomes	Distances / \AA
K(1)-O	2.647(4)-2.891(4)
K(2)-O	2.761(4)-2.913(4)
K(2)-N	3.180(4)
K(3)-O	2.734(4)-2.952(4)
K(4)-O	2.649(4)-3.176(4)
K(4)-S	3.4875(18)
K(5)-O	2.698(4)-2.899(4)
K(5)-S	3.6220(17)
K-K	3.9348(14)-4.2054(16)

2.2.2 K(TCETMP) (b) et K₂(TCETMP) (c)

La figure 55 présente le composé (b). Les ellipsoïdes thermale des atomes représentés dans cette figure ont une probabilité de 50%. Nous constatons que le ligand et les potassiums sont arrangés de manière à former un système tridimensionnel, de manière à former des sortes d'enclaves pour faire la place au potassium. Les atomes d'hydrogènes n'ont pas été représentés pour plus de clarté dans la structure.

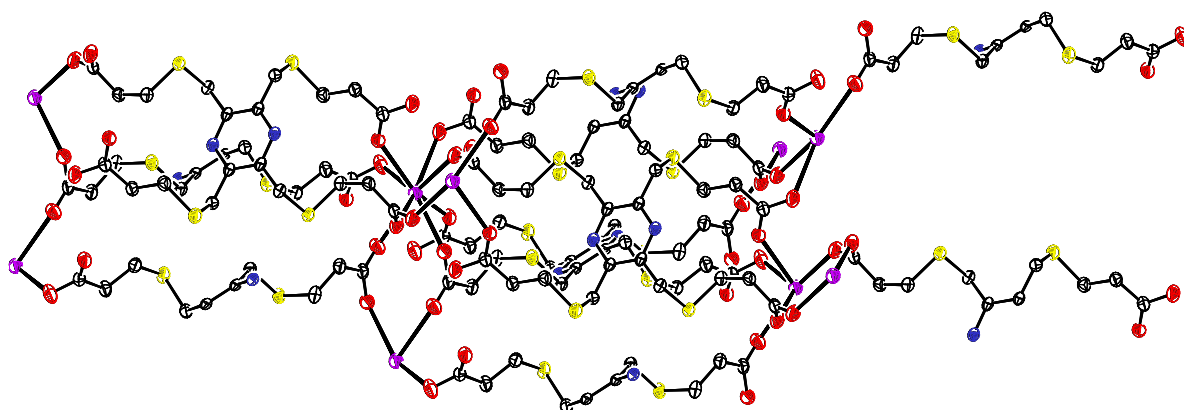


Fig. 55 : Composé (b) dont les atomes ont été représentés par des ellipsoïdes thermale de probabilité 50%

Une vue du packing en mettant en évidence les ponts hydrogènes confirme cette répartition tridimensionnelle, comme le montre la figure 56.

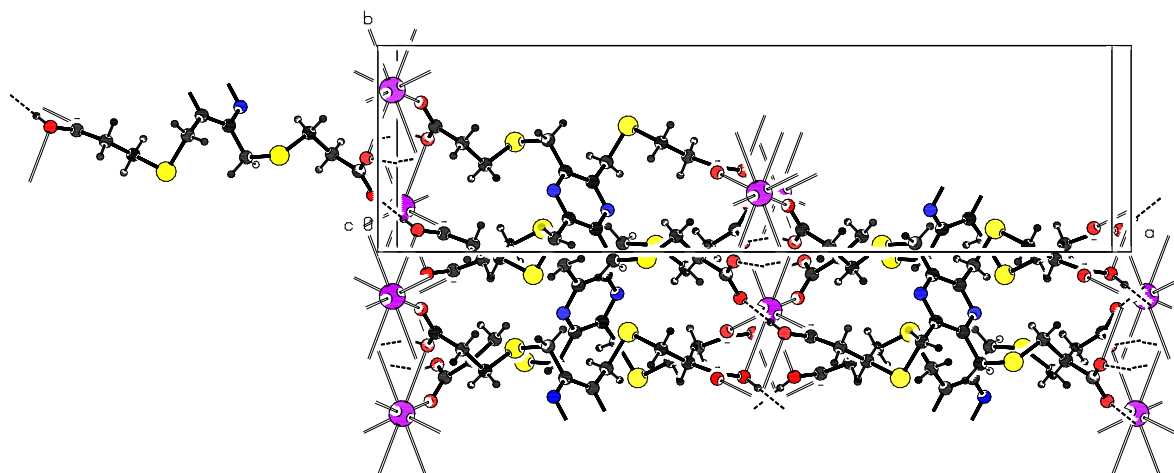


Fig. 56 : Packing du composé (b)

Le composé **(c)** est représenté dans la figure 57. La structure globale tridimensionnelle est semblable au précédent composé. La différence entre les composés **(b)** et **(c)** réside dans la présence d'un potassium supplémentaire dans le cas **(c)**, due à une fonction carboxylique déprotonée, en plus par rapport au composé **(b)**. La figure 57 représente le composé **(c)** avec ses ponts hydrogènes.

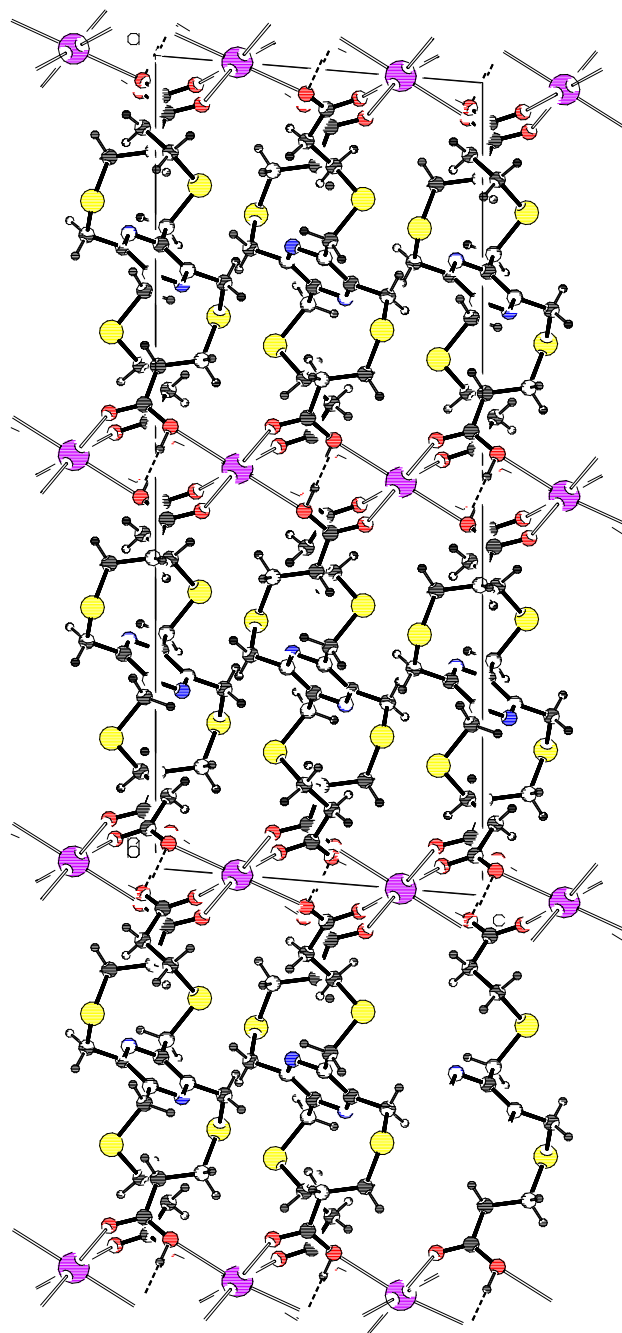


Fig. 57 : Packing du composé **(c)**

Le tableau 19 donne les caractéristiques cristallographiques pour les composés **(b)** et **(c)**. Les deux composés possèdent le même groupe spatial, $C2/c$ et un centre de symétrie au milieu du cycle de la pyrazine. Le composé **(b)** montre une structure présentée en deux demi-molécules. Il faut remarquer également que les dimensions de la maille sont similaires, ce qui explique les analogies géométriques entre les deux composés. Les données sont relativement bonnes, et les structures, bien résolues.

Tableau 19 : Comparaison des deux composés de TCETMP co-cristallisés avec le potassium

	K(TCETMP) (b)	K₂(TCETMP) (c)
Dimensions et forme du cristal	0.50 x 0.50 x 0.10 mm Plaque	0.50 x 0.50 x 0.05 mm Plaque
Groupe spatial	$C2/c$	$C2/c$
Formule brute	$C_{20}H_{27}KN_2O_8S_4$	$C_{20}H_{26}K_2N_2O_8S_4$
Poids moléculaire	590.78	628.87
Dimensions de la maille	$a = 30.080(4) \text{ \AA}$ $b = 8.472(10) \text{ \AA}$ $c = 9.591(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.72(11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 27.908(2) \text{ \AA}$ $b = 8.292(6) \text{ \AA}$ $c = 11.304(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.75(11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2435.7(5) \text{ \AA}^3$	$2606.7(3) \text{ \AA}^3$
Z	4	4
Densité	1.611 g/cm^3	1.602 g/cm^3
Cristallisation	présence de $Hg(NO_3)_2$	présence de $Zn(NO_3)_2$
R(int)	0.0864	0.0626
Facteur résiduel R_1	0.0423	0.0373
wR2	0.1165	0.1042

Les distances interatomiques entre les atomes de K^+ et les atomes environnant sont données dans le tableau 20. Les autres distances interatomiques n'ont pas été mentionnées, étant donné qu'elles sont classiques pour ce genre de composés.

Tableau 20 : Distances (\AA) moyennes sélectionnées pour **(b)** et **(c)**

Atomes	K(TCETMP)	K ₂ (TCETMP)
K-O	2.683(2)-3.069(3)	-
K(1)-O	-	2.668(12)-2.8104(13)
K(2)-O	-	2.6686(13)-2.7210(12)
K-K	-	3.9521(8)-4.3395(8)

Contrairement au composé formé avec le ligand TCMTMP, les formes **(b)** et **(c)** contiennent des hydrogènes susceptibles de créer des ponts hydrogènes. Les valeurs moyennes des distances interatomiques dues aux ponts hydrogènes, sont données dans le tableau 21.

Tableau 21 : Distances (\AA) et angles ($^{\circ}$) moyens formés par les ponts hydrogènes pour **(b)** et **(c)**

$\text{\AA} / ^{\circ}$	(b)	(c)
O-H	0.83(5)-0.85(4)	0.95(4)
O-H...O	1.66(5)-1.83(6)	1.51(4)
O...O	2.436(3)-2.660(4)	2.4627(17)
θ	152(6)-179(6)	177(4)

La figure 58 présente chacun de ces composés de cristallisation avec une représentation de leur packing, avec une mise en évidence des plans formés par la pyrazine. L'angle entre les plans formés par des pyrazines non-parallèles est donné dans le tableau 22.

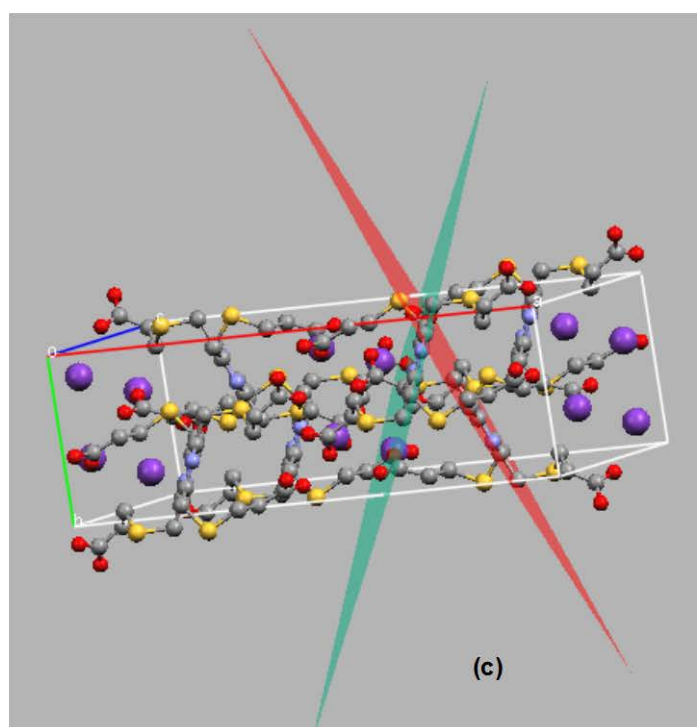
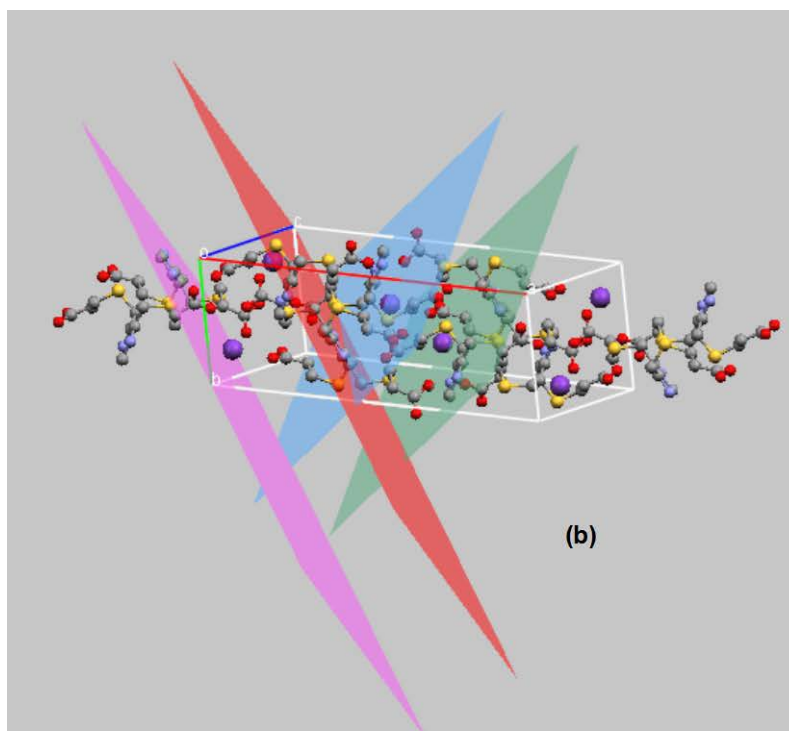


Fig. 58 : Vue sur les plans formés par les cycles aromatiques de pyrazine, pour les deux composés **(b)** et **(c)**

Tableau 22 : Comparaison des angles ($^{\circ}$) entre des plans formés par les pyrazines pour les deux composés de TCETMP co-cristallisés avec le potassium

	(b)	(c)
Angles entre les plans formés par deux cycles pyrazine non-parallèles	54.77(24) $^{\circ}$	45.18(14) $^{\circ}$

2.2.3. Etudes comparatives

Les composés $\{K_5(TCMTMP^*)(CH_3COO)\}_n$ (**a**), $K(TCMTMP)$ (**b**) et $K_2(TCMTMP)$ (**c**) comportent une molécule de ligand TCMTMP ou TCETMP, totalement ou partiellement déprotonée, ainsi qu'un ou plusieurs ions potassium, neutralisant les charges négatives des carboxylates. L'affinité des ions K^+ avec l'oxygène était tout à fait prévisible, la littérature décrit relativement bien des composés de co-cristallisation avec le potassium^[91-96]. Un ordre de grandeur au niveau des distances entre le potassium et les atomes donneurs est donné par les tableaux 23 et 24.

Nous pouvons constater, pour le composé de co-cristallisation (**a**), que les distances entre le potassium et les sites donneurs O, N, S possèdent le même ordre de grandeur par rapport à la littérature^[91-92]. Il est relativement délicat de comparer ces composés entre eux, de manière plus approfondie, étant donné que la grande différence entre nos ligands et les composés cristallisant avec le potassium, dans la littérature.

Tableau 23 : Comparaison des distances moyennes ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) entre le potassium et les atomes environnant pour le composé (**a**) et d'autres exemples de la littérature

Atomes	(a)	[91]	[92]
K-O	2.647(4)-3.176(4)	2.693(2)-2.783(2)	2.700(5)-3.005(4)
K-N	3.180(4)	2.821(3)-2.841(3)	2.820(3)-3.00(1)
K-S	3.4875(18)-3.6220(17)	3.664(1)-3.733(1)	3.039(2)-3.324(6)

Il faut toutefois constater que la distance K-N paraît légèrement plus grande que les résultats obtenus par Deivaraj et al., ainsi que English et al.

Les composés (**b**) et (**c**) sont comparés avec quelques exemples de la littérature^[93-96], au niveau des distances K-O, comme l'indique le tableau 24 :

Tableau 24 : Comparaison des distances moyennes (\AA) entre le potassium et l'oxygène pour les composés (b) et (c), avec quelques exemples de la littérature

	K-O
(b)	2.683(2)-3.069(3)
(c)	2.668(12)- 2.8104(13)
[93]	2.658(2)-4.22
[94]	2.70-3.21
[95]	2.655(8)-2.826(9)
[96]	2.601(5)-2.893(5)

Dans le cas des deux composés, nous observons que les distances K-O de nos composés se trouvent également dans un même ordre de grandeur que les exemples choisis dans la littérature.

2.3 Complexes

Les ligands préparés dans ce travail ont été soumis à différents traitements en présence de sels métalliques, afin de complexer, à l'aide de leurs sites de coordination, divers métaux de transition. Les conditions déterminées pour chaque synthèse de complexe ont fait l'objet d'une recherche systématique.

De manière générale, les ligands TAETMP, TCMTMP et TCETMP ont réagi avec deux équivalents d'ions métalliques pour donner des complexes binucléaires selon le schéma suivant représenté par la figure 59, où les atomes donneurs terminaux ont été symbolisés par X, en sachant que X peut, soit être un atome d'azote, soit un atome d'oxygène :

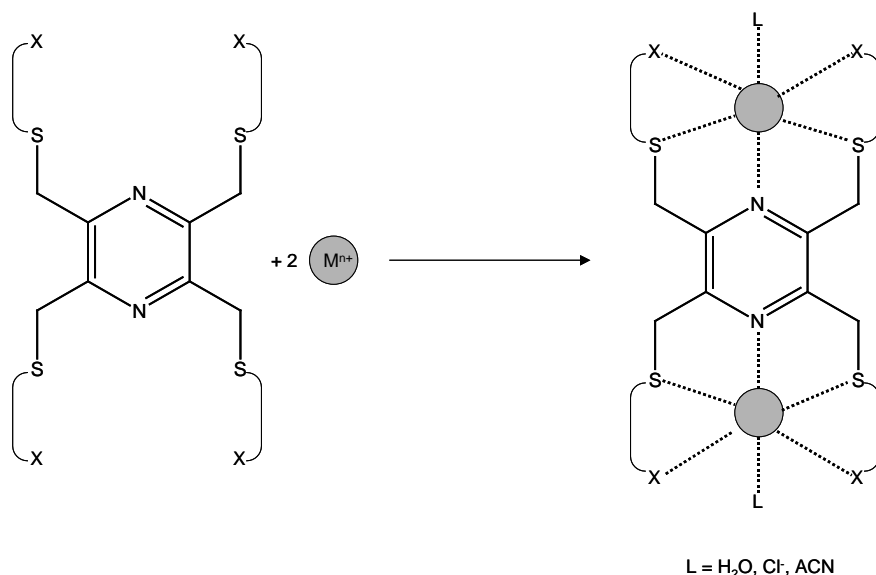


Fig. 59 : Schéma des réactions de complexation

Quelques complexes, n'ont pas été formés avec un rapport ligand/métal de 1:2 ou avec une coordination comme celle présentée dans la figure 59. Nous traiterons ces cas de manière individuelle.

Les détails cristallographiques des complexes n'ont pas été donnés dans cette partie du travail, mais dans la partie cristallographique.

Les essais sur le ligand TNTMP, unique ligand ne possédant que trois sites de coordination pour chaque côté de la molécule, n'ont pas débouché sur des complexes. En effet, tous les essais effectués avec ce ligand n'ont pas donné de résultat différent de la cristallisation du ligand d'une part, et celle du sel de départ, bien séparé du composé organique, d'autre part. Il s'avère donc impossible de faire réagir le ligand TNTMP avec un sel métallique. Une explication simple de cet entêtement du ligand par rapport à la complexation, serait son insolubilité dans les solvants usuels, par exemple. Le TNTMP est uniquement soluble dans le toluène et faiblement dans le dichlorométhane (ou chloroforme). Des mélanges de solvants ont bien entendu été tentés pour solubiliser les sels et le ligand, mais apparemment, l'un et l'autre n'ont pas été suffisamment solubles dans ces solvants, pour former un complexe. Une étude spectrophotométrique, en solution, est difficilement réalisable pour ce ligand. La mauvaise solubilité du composé dans les solvants usuels, à des concentrations détectables dans la partie ultraviolette ou visible du spectre lumineux ne permet pas la réalisation d'une étude de ce type. Le seul solvant pour lequel la solubilité du ligand paraît raisonnable, est le toluène. Cependant même aux concentrations nécessaires à l'analyse UV, le ligand doit être solubilisé dans ce solvant à reflux. Ces conditions ne sont pas thermostatisables dans un spectrophotomètre.

Un autre aspect important à mentionner, est la rigidité du ligand, qui avec ses cycles aromatiques naphthyl, volumineux, laisse peu de flexibilité aux bras substituant la pyrazine, offrant peu d'espace pour la coordination d'un ion métallique. Le ligand analogue, le 2,3,5,6-tétrakis(β -naphthyléthyl)éthylméthylpyrazine, n'a d'ailleurs lui-même pas complexé de métaux^[86].

2.3.1 Complexes avec le ligand TAETMP

Le ligand TAETMP est en fait synthétisé sous forme de sel d'ammonium, pour des raisons de stabilité. Certes, les trois sels de $[\text{TAETMPH}_4]^{4+}$, à savoir le chlorure, l'acétate et le perchlorate sont tous trois sous la même forme, en milieu aqueux. Cependant, au moment de l'évaporation du solvant, ce qui permet la cristallisation du complexe, certains contre-ions vont être préférés.

Aucun complexe n'a été obtenu avec la forme hydrochlorure du TAETMP, quel que soit le sel de métal utilisé. Par contre, les deux autres sels de ce ligand ont permis d'obtenir des complexes binucléaires de nickel, un polymère de nickel avec des chlorures pontants et des complexes de cobalt. La présence de perchlorate ou/et de chlorure (provenant également des sels métalliques) dans la structure cristalline de ces complexes paraît essentielle puisque des chlorures ou des perchlorates sont les contre-ions systématiques de ces complexes. Cependant, dans le cas du TAETMP·4HCl, toutes les tentatives de complexations ont été vaines.

Un détail supplémentaire, très intéressant, réside dans le pouvoir de complexation du TAETMP. En effet, comme le montreront les structures cristallographiques obtenues, ainsi que les études spectrophotométriques dans l'ultraviolet : uniquement le nickel, et le cobalt, dans certaines conditions, ont pu être captés par les 5 sites de chacun des pôles de la pyrazine. Ce ligand apparaît donc comme un capteur sélectif pour les ions nickel.

2.3.1.1 Complexes binucléaires de nickel (II)

Trois complexes binucléaires de nickel ont pu être obtenus pour ce ligand, à partir de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ et NiCl_2 pour les complexes nommés : $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ (**1**) et $[(\text{Cl})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{Cl})]\text{Cl}_2$ (**2**). Le complexe $[(\text{ACN})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{ACN})](\text{ClO}_4)_4$ (ACN)₂ (**3**), quant à lui, est obtenu en chauffant à reflux le complexe (**2**), pendant 48h dans l'acétonitrile.

Pour chacun des complexes binucléaires, chaque atome de nickel est coordonné par les deux atomes de soufre et les deux azotes des chaînes substituantes de la pyrazine. L'azote de la

pyrazine fait également partie des sites coordinants, ainsi qu'un sixième ligand, externe au ligand TAETMP : une molécule d'eau dans le cas du complexe **(1)**, un chlorure pour le complexe **(2)** et une molécule d'acétonitrile pour le complexe **(3)**.

La géométrie du nickel est octaédrique. Les distances et les angles pour les différents atomes coordinants et le nickel sont mentionnés dans le tableau 25. L'arrangement des atomes $N_{pz}SN_{amine}$ est facial sur le Ni(II), et chaque centre métallique est un énantiomère Λ , ou Δ par symétrie, puisque les composés sont centrosymétriques. Ces complexes binucléaires sont donc homochiraux (Λ,Λ) ou (Δ,Δ). La figure 60 représente la géométrie des complexes binucléaires de nickel qui est donnée par la structure cristallographique pour chaque complexe. Les complexes hétérochiraux (Δ,Λ) ou (Λ,Δ) n'ont pas été observés.

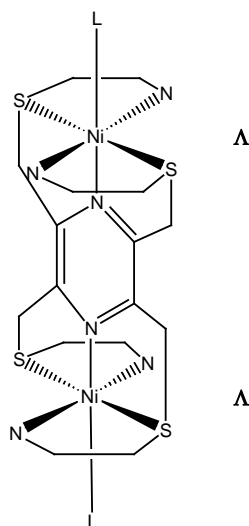


Fig. 60 : Enantiomère homochiral (ici la forme Λ,Λ) est représentée) obtenu pour les complexes **(1)**, **(2)** et **(3)**

Infrarouge

Les analyses infrarouges pour ces trois produits sont marquées par la disparition des bandes de vibrations de la fonction NH_3^+ , par les bandes notifiant la présence d'amine NH_2 : deux bandes de stretching, entre 3400 et 3300 cm^{-1} , puis les bandes de déformation, vers 1585 cm^{-1} et entre 825 et 820 cm^{-1} . Les vibrations ν_{C-C} et ν_{C-N} du cycle pyrazine sont déplacées 20-40 cm^{-1} , par rapport au ligand, puisque dans le cas des complexes, elles apparaissent entre 1470-1420 cm^{-1} .

Cristallographie

La structure cristallographique est donnée dans la figure 61, où les trois complexes sont représentés avec une orientation permettant de voir la coordination du métal. Les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermals dont la probabilité est de 50%. Les contre-ions, ainsi que les molécules de solvants ont été omis pour plus de clareté. Les complexes **(1)** et **(3)** sont monocliniques, de groupe spatial $P 2_1/n$ ($Z=2$), et $P 2_1/c$ ($Z=2$), respectivement, alors que le complexe **(2)** est triclinique, de groupe spatial $P\bar{1}$ ($Z=1$). Chacun des complexes est centrosymétrique.

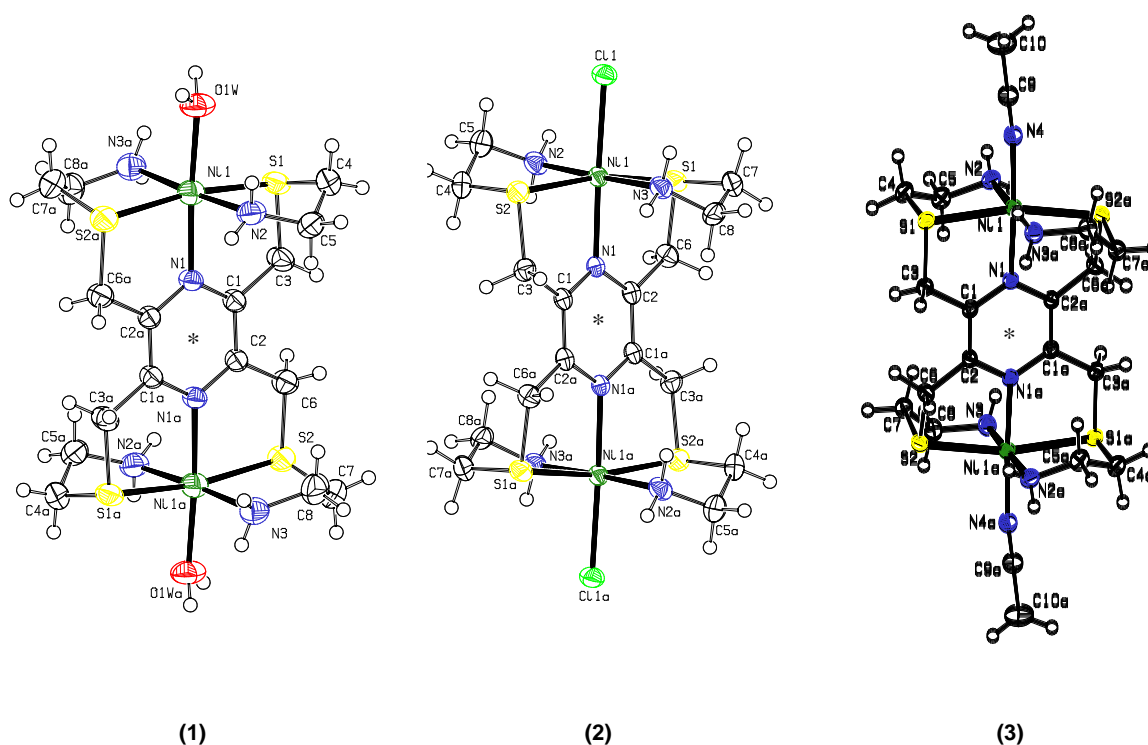


Fig. 61 : Structures des trois complexes binucléaires de Ni(II) formés avec le TAETMP représentés sans leurs contre-ions et solvant respectifs pour plus de clareté

Les trois complexes sont formés du ligand sous forme de tétraamine, de deux atomes de Ni^{2+} , et dans les cas des composés **(1)** et **(3)**, quatre atomes de perchlorate et pour le complexe **(2)**, quatre ions chlorure, de manière à neutraliser les charges. Le complexe **(3)** contient en plus deux molécules de solvant dans la structure cristalline. Les distances et les angles entre les ions métalliques et les atomes coordinants sont représentés dans le tableau 25, de manière générale, les liaisons de ces composés sont classiques par rapport aux valeurs typiques^[83].

Des ponts hydrogènes interviennent pour les trois composés, permettant d'arranger le packing pour chacune des molécules. Globalement, les complexes (1) et (3) forment des ponts hydrogènes entre les N-H des amines et les oxygènes des perchlorates. Le tableau 25 décrit les distances et les angles relatifs aux ponts hydrogènes pour les trois complexes. Il faut également noter que le complexe (2) forme des ponts hydrogènes entre les N-H des amines et les contre-ions chlorures. Le complexe (3) possède une petite particularité, par rapport à ses analogues (1) et (2), puisqu'il forme un pont hydrogène entre un hydrogène d'amine et un azote d'une molécule d'acétonitrile présente dans la structure, comme le montre le tableau 26.

Tableau 25 : Distances (Å) et angles (°) choisis pour les complexes (1), (2) et (3)

atomes	(1)	atomes	(2)	atomes	(3)
Ni(1)-N(1)	2.073(3)	Ni(1)-N(1)	2.096(5)	Ni(1)-N(1)	2.1057(15)
Ni(1)-N(2)	2.111(4)	Ni(1)-N(2)	2.089(5)	Ni(1)-N(2)	2.1093(17)
Ni(1)-N(3)	2.117(4)	Ni(1)-N(3)	2.082(5)	Ni(1)-N(3)	2.1090(17)
Ni(1)-S(1)	2.4005(12)	Ni(1)-S(1)	2.3822(18)	Ni(1)-S(1)	2.3973(5)
Ni(1)-S(2)	2.4074(12)	Ni(1)-S(2)	2.3904(18)	Ni(1)-S(2)	2.4039 (5)
Ni(1)-O(1W)	2.094(3)	Ni(1)-Cl(1)	2.3872(18)	Ni(1)-N(4)	2.0603(18)
N(1)-Ni(1)-O(1W)	175.65(14)	N(1)-Ni(1)- Cl(1)	177.38(13)	N(1)-Ni(1)- N(4)	176.88(6)
N(1)-Ni(1)-N(2)	90.82(15)	N(1)-Ni(1)-N(2)	93.07(19)	N(1)-Ni(1)-N(2)	88.45(7)
N(1)-Ni(1)-N(3)	92.64(15)	N(1)-Ni(1)-N(3)	88.48(19)	N(1)-Ni(1)-N(3)	93.82(7)
N(1)-Ni(1)-S(1)	84.76(9)	N(1)-Ni(1)-S(1)	84.65(13)	N(1)-Ni(1)-S(1)	83.92(4)
N(1)-Ni(1)-S(2)	85.20(9)	N(1)-Ni(1)-S(2)	84.12(13)	N(1)-Ni(1)-S(2)	83.44(4)
O(1W)-Ni(1)-N(2)	85.13(15)	Cl(1)-Ni(1)-N(2)	89.54(15)	N(4)-Ni(1)-N(2)	89.14(7)
O(1W)-Ni(1)-N(3)	91.40(16)	Cl(1)-Ni(1)-N(3)	88.90(15)	N(4)-Ni(1)-N(3)	88.52(7)
O(1W)-Ni(1)-S(1)	93.38(12)	Cl(1)-Ni(1)-S(1)	95.00(6)	N(4)-Ni(1)-S(1)	96.90(5)
O(1W)-Ni(1)-S(2)	96.74(12)	Cl(1)-Ni(1)-S(2)	96.31(6)	N(4)-Ni(1)-S(2)	98.85(5)
N(2)-Ni(1)-N(3)	176.52(16)	N(2)-Ni(1)-N(3)	178.28 (19)	N(2)-Ni(1)-N(3)	177.00(7)
N(2)-Ni(1)-S(1)	86.44(12)	N(2)-Ni(1)-S(1)	93.38(16)	N(2)-Ni(1)-S(1)	85.44(5)
N(2)-Ni(1)-S(2)	95.27(12)	N(2)-Ni(1)-S(2)	85.37(15)	N(2)-Ni(1)-S(2)	97.54(5)
N(3)-Ni(1)-S(1)	93.53(12)	N(3)-Ni(1)-S(1)	86.03(15)	N(3)-Ni(1)-S(1)	92.84(5)
N(3)-Ni(1)-S(2)	85.36(12)	N(3)-Ni(1)-S(2)	95.53(15)	N(3)-Ni(1)-S(2)	84.68(5)
S(1)-Ni(1)-S(2)	169.84(5)	S(1)-Ni(1)-S(2)	168.61(6)	S(1)-Ni(1)-S(2)	166.934(19)

Tableau 26 : Distances (\AA) et angles ($^{\circ}$) formés par les ponts hydrogènes pour les complexes (1), (2) et (3)

		D-H	H...A	D...A	θ
(1)	N2-H1N2...O12#1_(1)	0.85(3)	2.35(3)	3.140(6)	156(5)
	O1W-H1W...O23	0.84(3)	2.05(5)	2.847(6)	159(7)
	N2-H2N2...O12	0.84(4)	2.50(4)	3.109(6)	130(4)
	N2-H2N2...O23#2_(1)	0.84(4)	2.50(4)	3.210(7)	143(5)
	O1W-H2W...O11	0.84(4)	2.05(5)	2.860(6)	162(6)
	N3-H1N3...O22	0.83(5)	2.57(6)	3.112(6)	124(6)
	N3-H2N3...O14#3_(1)	0.85(4)	2.55(4)	3.351(8)	158(6)
(2)	N2-H2NA...Cl2A #1_(2)	0.9096	2.3351	3.220(7)	164.16
	N2-H2NB...Cl1#2_(2)	0.9105	2.5407	3.404(6)	158.34
	N3-H3NA...Cl2A	0.9107	2.4036	3.264(6)	157.65
	N3-H3NB...Cl1#2_(2)	0.9096	2.5893	3.341(6)	140.44
(3)	N2-H2NA...O8#1_(3)	0.85(3)	2.33(3)	3.038(2)	139.9(18)
	N2-H2NB...O1	0.76(3)	2.42(3)	3.159(4)	166(3)
	N3-H3NB...O7#2_(3)	0.83(3)	2.22(3)	3.000(3)	155(3)
	N(2)-H(2NA)...N(1S)	0.86(2)	2.64(2)	3.286(3)	133.3(18)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1_(1) $-x, -y, 1-z$

#2_(1) $1-x, -y, 1-z$

#3_(1) $x, 1+y, z$

#1_(2) $1+x, y, z$

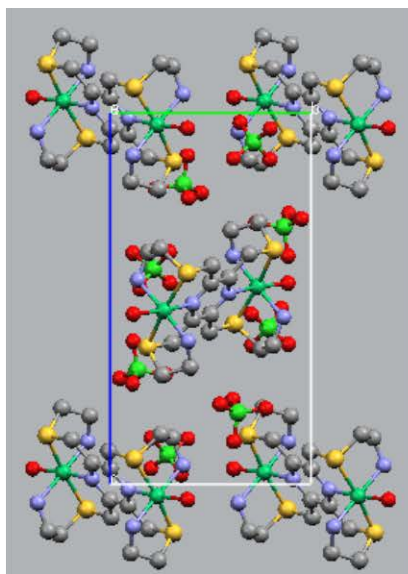
#2_(2) $-x, -y, -z$

#3_(2) $-1-x, -y, -z$

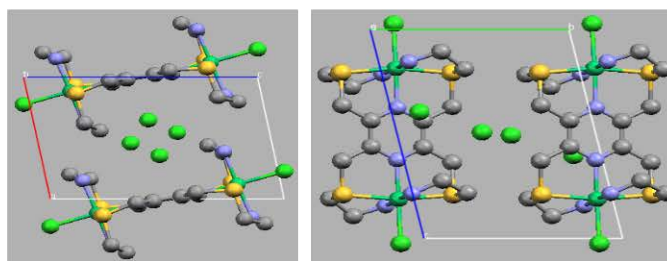
#1_(3) $1+x, y, z$

#2_(3) $1-x, 1-y, -z$

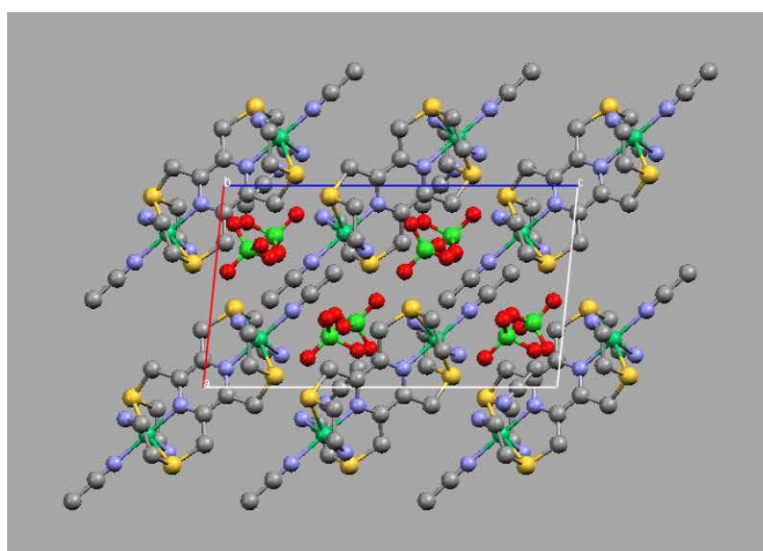
Le packing de chacun des complexes est donné dans la figure 62, où les hydrogènes ont été omis pour plus de clareté.



(1)



(2)



(3)

Fig. 62 : Représentation du packing des trois complexes binucléaire de TAETMP avec Ni(II)

2.3.1.2 Complexe polymère de nickel (II)

Un second type de complexe de nickel a été obtenu avec le ligand TAETMP. Il s'agit d'un polymère de nickel(II), possédant des chlorures pontants. Ce complexe a été obtenu avec le sel de perchlorate du ligand $[\text{TAETMPH}_4]^{4+}$ et le $\text{Ni}(\text{AcO})_2$. La présence des chlorures pontants est due à une impureté de chlorure de sodium, lors de la synthèse du $\text{TAETMP} \cdot 4\text{HClO}_4$, par réaction du $\text{TAETMP} \cdot 4\text{HCl}$ avec le NaClO_4 .

Infrarouge

Le spectre infrarouge de ce complexe montre la disparition de la fonction ammonium. La bande de stretching de l'amine apparaît entre 3500 et 3300 cm^{-1} . Les vibrations de déformations de NH_2 apparaissent à 1579 cm^{-1} et vers 820 cm^{-1} pour ce complexe. Les vibrations $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ de la pyrazine présentent un déplacement entre 13 et 50 cm^{-1} et sont comprises entre 1463 et 1413 cm^{-1} .

Cristallographie

La structure du complexe $\{[(\text{Cl}_{0.5})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{Cl}_{0.5})](\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})\}_n$, plus communément nommé complexe (4) présente deux atomes de Ni^{2+} par molécule. L'ion métallique est coordonné de manière octaédrique, avec un atome d'azote venant de la pyrazine, ainsi que les atomes coordinants venant des chaînes substituant la pyrazine : deux atomes de soufre et deux atomes d'azotes des amines. Le sixième ligand est un atome de chlore, pontant entre deux atomes de nickel et créant ainsi un système de polymère en deux dimensions. Comme les complexes de nickel binucléaires, ce complexe présente un arrangement facial des atomes $\text{N}_{\text{pz}}\text{SN}_{\text{amine}}$, sur le $\text{Ni}(\text{II})$. Ce complexe polymérique est donc homochiral également. Le complexe contenant 2 atomes de nickel(II), les quatre charges positives sont neutralisées par deux atomes de chlore dont l'occupation est de 50%, deux molécules de perchlorate dont l'occupation vaut 100%, chacune, et deux molécules de perchlorate dont le taux d'occupation des atomes vaut 50%. Nous comptons donc bien quatre charges négatives au total. La figure

63 présente la structure de ce polymère ou les contre-ions, désordonnés, ont été omis pour plus de clareté.

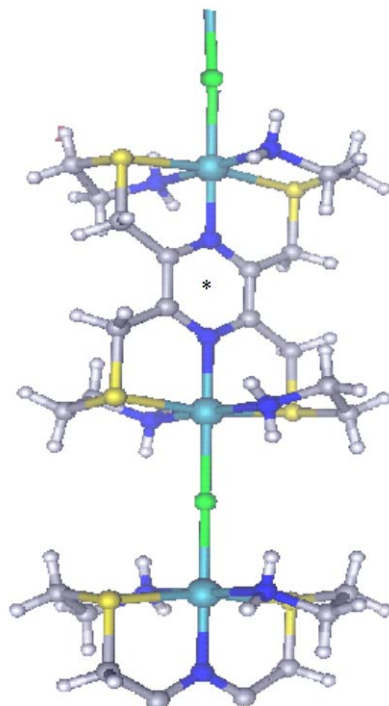


Fig. 63 : Structure du polymère $\{[(Cl_{0.5})Ni(TAETMP)Ni(Cl_{0.5})](ClO_4)_3\}_n$ (**4**) représenté sans ses contre-ions perchlorates, pour plus de clareté (*=centre de symétrie)

Les distances interatomiques et les angles autour des atomes de nickel, ainsi que les distances et angles pour les ponts hydrogènes, sont donnés par le tableau 27. Les ponts hydrogènes interviennent entre les oxygènes des perchlorates et les hydrogènes des fonctions amines. Il n'est malheureusement pas possible de représenter les ponts hydrogènes dans un packing, de manière claire, étant donné le désordre manifeste des contre-ions perchlorate.

La structure est monoclinique, de groupe spatial $C2/m$ ($Z=4$). Les cristaux brun de complexe (**4**) ont été bien résolus malgré les problèmes de désordre rencontrés ($R_1 = 0.0540$, $wR_2 = 0.1575$, $R_{(int)} = 0.0612$).

Tableau 27 : Distances (\AA) et angles ($^\circ$) choisis pour le complexe (4)

(4)		(4)	
Ni-N _{pz}	2.070(3)	N _(amine) -Ni-Cl	89.09(8)
Ni-N _(amine)	2.087(3)	N _(amine) -Ni-N _{(amine)#1}	178.19(16)
Ni-S	2.3668(8)	S-Ni-Cl	94.76(2)
Ni-Cl	2.4420(5)	S-Ni-S#2	170.49(5)
N _{pz} -Ni-Cl	180.0	N-H	0.59-0.73
N _{pz} -Ni-N _(amine)	90.91(8)	N-H...O	2.49-2.69
N _{pz} -Ni-S	85.24(2)	N...O	3.11-3.21
N _(amine) -Ni-S	85.77(10)	N...N _{pz}	-

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 -x, -y, 1-z

#2 -x, 1-y, 1-z

Le packing est présenté dans la figure 64, en omettant la représentation des ions perchlorates :

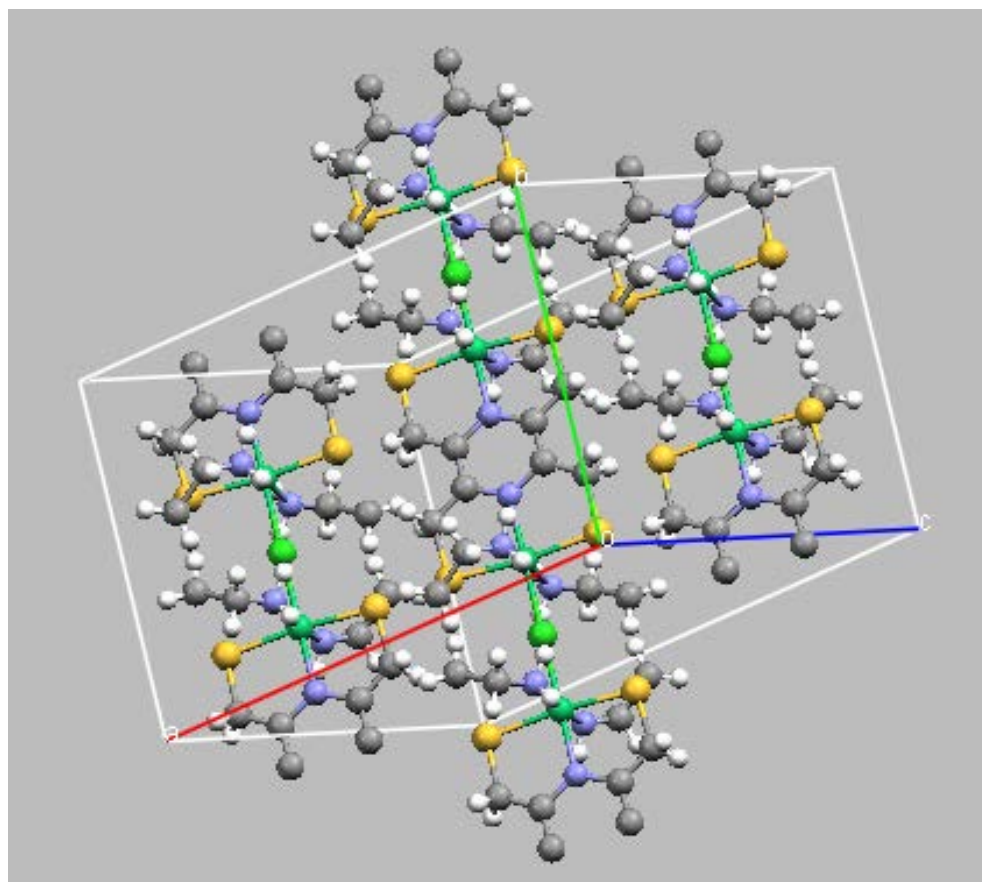


Fig. 64 : Packing du complexe (4)

2.3.1.3 Complexe de cobalt : problème cristallographique

La réaction du TAETMP·4HClO₄ avec deux sels de cobalt, le Co(ClO₄)₂ et le Co(NO₃)₂, semblent donner des complexes de cobalt. En fait, les cristaux obtenus, bordeaux dans les deux cas, ont été analysés par diffractions aux rayons-X et ont révélé un problème au niveau cristallographique. En effet, les cristaux sont, pour chacun des complexes, des twins très difficiles à résoudre. Il est donc apparu par analyse aux rayons-X, que nous avons obtenu deux polymères, analogues au complexe de nickel (**4**), mais cependant, sans pouvoir terminer complètement la résolution des structures. Cependant, les affinements sont toujours en cours pour chacune des structures.

L'analyse élémentaire est impossible pour ces composés, qui sont hautement hygroscopique. L'analyse spectrométrique de masse pour ces complexes présente une décomposition du composé dans les conditions d'analyses.

L'existence de complexes formés avec deux équivalents de cobalt repose donc sur la diffraction aux rayons-X. Etant donné que l'analyse n'a pu être affinée suffisamment pour affirmer l'identité des structures, nous ne nous étendrons pas sur ces composés plus longuement, en attendant la finalité de la résolution.

2.3.1.4 Etudes spectrophotométriques UV

Comme nous l'avons vu, le TAETMP n'a donné que des complexes de Ni(II), analysables par diffraction des rayons-X, ainsi que deux complexes de cobalt dont la structure n'a pas encore été résolue complètement. Pour tous les autres métaux de transition, nous n'avons obtenu que des huiles, quels que soient leurs contre-ions.

Etant donné les résultats de la complexation du TAETMP, une étude en solution a été menée, de manière à déterminer si le ligand ne réagissait pas avec les métaux ou si la cristallisation est le facteur limitant.

Les études spectrophotométriques UV ont été menées de la manière suivante : neuf réactions ont été effectuées, contenant chacune la même quantité de ligand, réagissant respectivement avec 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1, 2, 3 et 4 équivalents de métal, dans l'eau désionnifiée dégazée, à 50°C, durant une heure. Ces conditions réactionnelles sont les mêmes qui ont été utilisées pour synthétiser les complexes de TAETMP. Les réactions ont été menées dans un volume très précis de 20 ml. Les spectres UV ont été effectués à partir de prises de 200 µl diluées à 5ml. La concentration totale du ligand lors de la mesure UV a été prise avec un ordre de grandeur de 10^{-4} M, de manière à être dans les limites de mesure d'absorption du spectrophotomètre.

Les mesures ont été effectuées pour le TAETMP·4CH₃COOH avec les sels de perchlorate, chlorure et acétate de nickel, ainsi qu'avec des sels de Fe(II), Fe(III), Co(II), Zn(II), Cu(II). Pour le ligand TAETMP·4 CH₃COOH, les sels de nickel présentent le graphique montré dans la figure 65 (à titre d'exemple, le spectre UV de formation du complexe **(1)** a été mentionné). Deux points isosbestiques sont visibles, desquels nous pouvons conclure que le TAETMP complexe les deux ions Ni²⁺ et ceci en deux étapes : un côté de la molécule complexe un ion de Ni(II), puis après l'autre. Tous les sels de nickel, réagissant avec le TAETMP·4CH₃COOH donnent ce même spectre UV. Ceci prouve la formation du complexe binucléaire de nickel en solution, et non uniquement à l'état solide. Nous remarquerons, de plus, que la réaction avec l'acétate de nickel et la forme acétate du ligand, montre une formation de complexe en solution aqueuse, cependant, aucun cristal n'a été isolé avec ce sel de nickel.

Le maximum à 293 nm résulte d'une transition permise $\pi \rightarrow \pi^*$ de la pyrazine tétrasubstituée du ligand TAETMP [97]. L'absorption maximum vaut $A_{\max} = 1.200$ pour le ligand seul. Ce maximum diminue, plus la quantité d'équivalents métalliques est augmentée. Parallèlement, un maximum à 271 nm croît avec la quantité d'équivalents métalliques. Globalement, un

déplacement du maximum d'absorption de la pyrazine confirme la coordination de son azote à l'atome de Ni^{2+} .

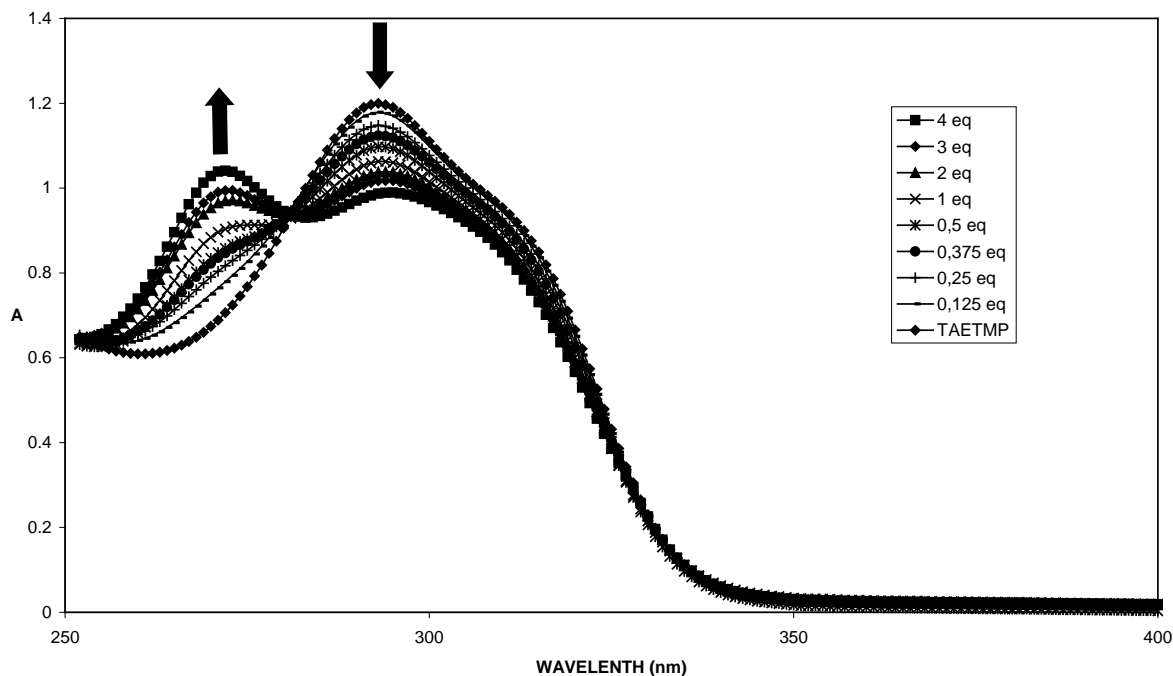


Fig. 65 : Spectre UV de la formation du complexe **(1)**, $C_{\text{ligand}} = 1.477 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$
 $(\epsilon_{\text{max}} = 8124 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

Le tableau 28 donne la valeur des points isosbestiques pour les complexes **(1)** et **(2)** ainsi que pour la réaction avec l'acétate de nickel et le TAETMP·4 CH_3COOH .

Les études menées avec les sels d'autres métaux et le TAETMP·4 CH_3COOH ont donné un spectre UV identique au spectre du ligand seul, prouvant qu'il n'y a aucune complexation impliquant l'azote de la pyrazine avec les autres métaux, du moins en solution. La figure 66 montre un spectre UV pour une réaction faite avec un sel de Co^{2+} .

Comme la couleur des solutions des réactions est un facteur non négligeable, par exemple pour les solutions contenant du Cu(II) , ou du Co(II) , il aurait été intéressant d'effectuer une étude spectrophotométrique dans le visible. Cependant, aux concentrations nécessaires à l'étude dans le visible, c'est-à-dire entre cent et mille fois plus concentrées que les solutions utilisées ici, le ligand présente des problèmes de solubilité dans l'eau. De telles mesures n'ont donc pas pu être effectuées.

Tableau 28 : Valeur des deux points isosbestiques pour l'étude UV des complexes (1), (2) et (4), ainsi que pour une réaction avec l'acétate de nickel et le ligand TAETMP·4 CH₃COOH (nm)

(1)	(2)	(4)	Réaction avec Ni(AcO) ₂
281	281	282	281
327	328	331	332

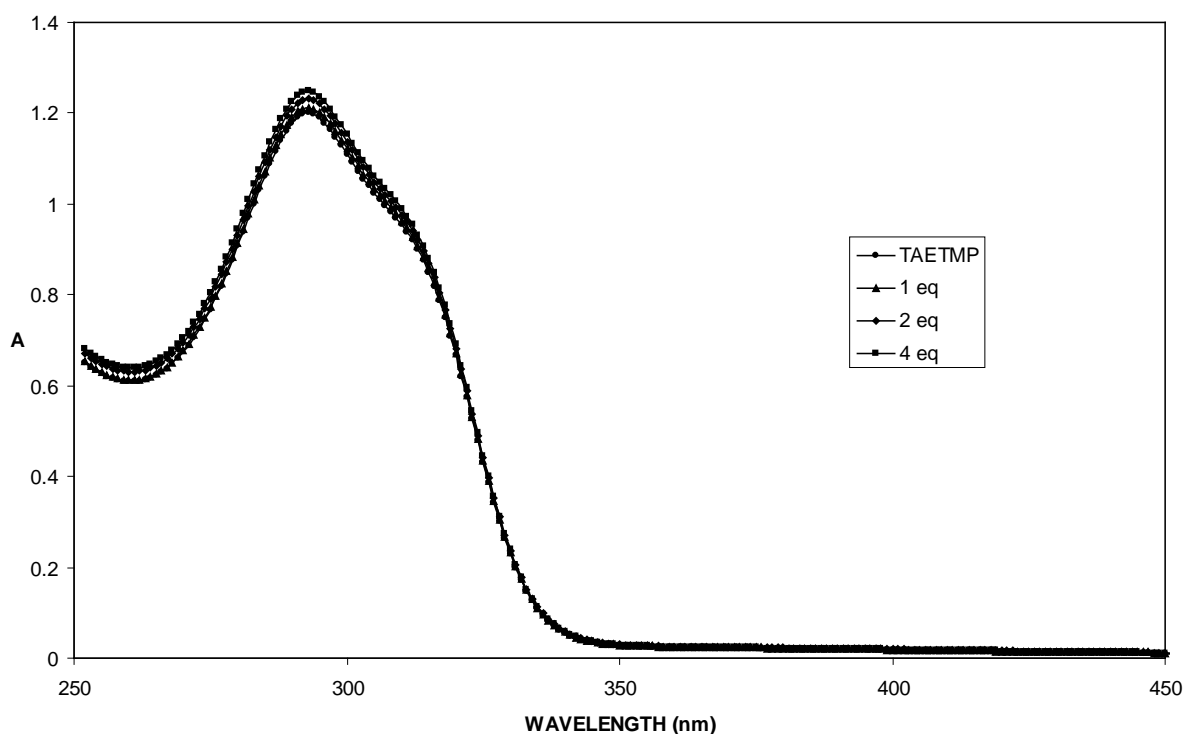


Fig. 66 : Représentation graphique de l'étude UV pour les essais de complexation du TAETMP·4AcOH avec des sels métalliques autres que des sels de Ni(II). Ce graphique particulier représente la réaction entre le nitrate de cobalt et le TAETMP·4CH₃COOH

Les études UV concernant le TAETMP·4HClO₄ ne sont que peu différentes. Le sel perchlorate du ligand ne présente aucun signe de complexation en solution (spectre identique à celui présenté dans la figure 66), quel que soit le métal utilisé, sauf dans le cas de l'acétate de nickel(II), qui, comme nous l'avons vu précédemment, permet de synthétiser et de cristalliser un polymère de nickel avec des chlorures pontants. En effet, la formation du complexe (4) est également étudiable en solution, puisque le spectre UV de cette réaction est identique à celui présenté dans la figure 65. Le tableau 28 présente la valeur des points isobestiques pour le complexe (4).

Le TAETMP·4CH₃COOH présente une complexation de l'azote de la pyrazine, évidente pour tout sel métallique de nickel. Par contre, le TAETMP·4HClO₄ présente un déplacement du maximum uniquement dans le cas où un complexe polymérique aurait été cristallisé.

2.3.2 Complexes avec les ligands TCMTMP et TCETMP

2.3.2.1 Complexes binucléaires de nickel

Les deux ligands possédant quatre fonctions carboxyliques réagissent eux-aussi avec des sels de nickel pour donner des complexes binucléaires. Le TCMTMP réagit avec le NiCl_2 dans l'eau, à 80°C pour donner le complexe $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TCMTMP}^*)\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_7$ (**5**) et le TCETMP, avec le $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ dans un mélange 1 :1 eau/méthanol à 50°C , pour obtenir le complexe $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TCETMP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (**6**).

Les complexes sont tous deux octaédriques. De chaque côté du complexe, six atomes de coordination entourent le Ni^{2+} : deux oxygènes provenant chacun d'une fonction acide, les deux soufres des bras substituants la pyrazine et l'azote de la pyrazine qui se trouve à environ 180° d'un atome d'oxygène, sixième site coordonnant, provenant d'une molécule d'eau. Comme dans le cas des précédents complexes binucléaires de nickel, les énantiomères homochiraux sont les uniques formes obtenues.

Infrarouge

L'analyse infrarouge des complexes présente un déplacement entre 10 et 30 cm^{-1} pour les vibrations $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ de la pyrazine, par rapport aux ligands. La bande du C=O pour le complexe (**6**) est déplacée d'environ 30 cm^{-1} en comparaison au TCETMP. Une diminution d'environ 120 cm^{-1} est observée pour le complexe (**5**), ainsi que la disparition de la vibration $\nu_{\text{O-H}}$, par rapport à son ligand libre. Ces deux dernières variations pour le complexe (**5**), laisse supposer une déprotonation de l'acide. Pour le composé (**6**), l'apparition d'un pic à 1088 cm^{-1} montre la présence d'une modification dans la vibration C-O de stretching.

Le tableau 29 montre une comparaison des complexes (**5**) et (**7**), avec leur ligand libre respectif au niveau du spectre IR.

Tableau 29 : Comparaison des bandes de vibration (cm^{-1}) pour les spectres IR des deux complexes (5) et (6), avec leur ligand respectif

Bandes de vibrations (cm^{-1})	(5)	TCMTMP	(6)	TCETMP
$\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ (pz)	1404 et 1371	1431 et 1395	1455-1413	1429 et 1406
C=O stretching	1575	1690	1664	1693
$\nu_{\text{O-H}}$	-	3300-2700	3500-3100	3300-2700
C-O stretching	-	-	1088	-

Cristallographie

En laissant le solvant s'évaporer, des cristaux bleutés ont été obtenus pour chacun des complexes formés avec ces ligands acides.

Le schéma de leur structure est présenté dans la figure 67. Les atomes sont représentés sous forme ellipsoïdes thermales à 50% ou 30% de probabilité, respectivement pour (5) et (6).

Les composés ont été orientés de manière à voir la coordination du métal et sa géométrie. Chaque molécule des complexes (5) et (6) est centrosymétrique. Pour le composé (6), les contre-ions de perchlorate ont été enlevés pour des raisons de clareté. Pour les deux complexes, les molécules d'eau prises dans la structure ont été omises pour la même raison.

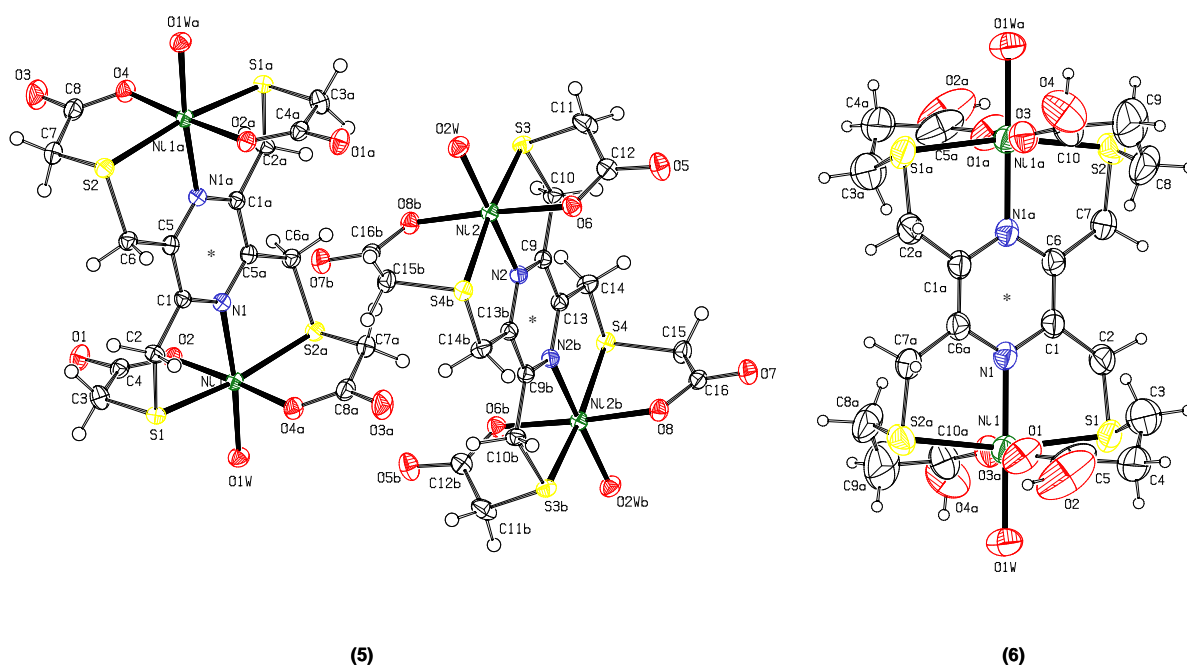


Fig. 67 : Structures des complexes **(5)** et **(6)** (* = centre de symétrie)

Le composé **(5)** est triclinique, de groupe spatial $P\bar{1}$ ($Z=2$) et est composé de deux demi-molécules, qui par symétrie présentent deux molécules par maille élémentaire. Le complexe **(6)**, est monoclinique, de groupe spatial $C2/c$ ($Z=4$). Les tableaux 30 et 31 présentent les distances et les angles autour du métal pour les composés **(5)** et **(6)**. Le tableau 32 présente les distances et les angles pour les ponts hydrogènes dans le cas du composé **(6)** dans lequel les ponts hydrogènes interviennent entre les hydrogènes des fonctions acides et les molécules d'eau. Le composé **(5)** comportant un ligand totalement déprotoné, ne forme pas de ponts hydrogènes.

Tableau 30 : Distances ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) et angles ($^{\circ}$) choisis pour le complexe (5)

atomes	(5)	atomes	(5)
Ni(1)-N(1)	2.078(2)	Ni(2)-N(2)	2.056(2)
Ni(1)-S(1)	2.3778(7)	Ni(2)-S(3)	2.3686(7)
Ni(1)-S(2)	2.3888(7)	Ni(2)-S(4)	2.3677(7)
Ni(1)-O(2)	2.0415(18)	Ni(2)-O(6)	2.0421(18)
Ni(1)-O(4)	2.0159(19)	Ni(2)-O(8)	2.0287(19)
Ni(1)-O(1W)	2.0288(19)	Ni(2)-O(2W)	2.0339(19)
N(1)-Ni(1)-S(1)	85.07(6)	N(2)-Ni(2)-S(3)	85.23(6)
N(1)-Ni(1)-S(2)	83.57(6)	N(2)-Ni(2)-S(4)	86.15(6)
N(1)-Ni(1)-O(2)	89.06(8)	N(2)-Ni(2)-O(6)	89.82(8)
N(1)-Ni(1)-O(4)	92.71(8)	N(2)-Ni(2)-O(8)	86.69(8)
N(1)-Ni(1)-O(1W)	174.03(8)	N(2)-Ni(2)-O(2W)	175.08(8)
S(1)-Ni(1)-S(2)	167.97(3)	S(3)-Ni(2)-S(4)	171.35(3)
S(1)-Ni(1)-O(2)	86.06(6)	S(3)-Ni(2)-O(6)	85.64(6)
S(1)-Ni(1)-O(4)	91.80(6)	S(3)-Ni(2)-O(8)	94.96(6)
S(1)-Ni(1)-O(1W)	92.25(6)	S(3)-Ni(2)-O(2W)	91.17(6)
S(2)-Ni(1)-O(4)	84.82(6)	S(4)-Ni(2)-O(8)	85.24(6)
S(2)-Ni(1)-O(1W)	99.43(6)	S(4)-Ni(2)-O(2W)	97.48(6)
S(2)-Ni(1)-O(2)	97.68(6)	S(4)-Ni(2)-O(6)	93.63(6)
O(2)-Ni(1)-O(4)	177.09(8)	O(6)-Ni(2)-O(8)	176.40(8)
O(1W)-Ni(1)-O(2)	85.43(8)	O(2W)-Ni(2)-O(6)	93.25(8)
O(1W)-Ni(1)-O(4)	92.70(8)	O(2W)-Ni(2)-O(8)	90.29(8)

Tableau 31 : Distances (\AA) et angles ($^\circ$) choisis pour le complexe (6)

atomes	(6)	atomes	(6)
Ni(1)-N(1)	2.059(6)	O(1)-Ni(1)-O(1W)	88.1(3)
Ni(1)-S(1)	2.385(3)	O(1W)-Ni(1)-N(1)	179.5(3)
Ni(1)-S(2)#1	2.373(2)	O(1W)-Ni(1)-S(1)	96.74(19)
Ni(1)-O(1)	2.019(7)	O(1W)-Ni(1)-S(2)#1	95.4(2)
Ni(1)-O(3)#1	2.014(6)	O(3)#1-Ni(1)-N(1)	93.0(2)
Ni(1)-O(1W)	2.048(6)	O(3)#1-Ni(1)-O(1)	174.6(3)
N(1)-Ni(1)-S(1)	83.18(17)	O(3)#1-Ni(1)-O(1W)	86.5(3)
N(1)-Ni(1)-S(2)#1	84.65(17)	O(3)#1-Ni(1)-S(1)	86.69(18)
O(1)-Ni(1)-N(1)	92.3(3)	O(3)#1-Ni(1)-S(2)#1	94.49(18)
O(1)-Ni(1)-S(1)	93.2(2)	S(1)-Ni(1)-S(2)#1	167.82(9)
O(1)-Ni(1)-S(2)#1	86.8(2)		

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 $-x+1/2, -y+1/2, -z$

Tableau 32 : Distances (\AA) et angles ($^\circ$) des ponts hydrogènes formés dans le complexe (6)

	D-H	H...A	D...A	θ
O(2)-H(2)···O(7WA)#1	0.88(2)	1.54(5)	2.31(3)	142(6)
O(2)-H(2)···O(7WB)#1	0.88(2)	1.24(8)	2.10(9)	162(8)
O(2)-H(2)···O(4WA)#1	0.88(2)	2.79(5)	3.51(4)	140(6)
O(4)-H(4)···O(6WB)#2	0.84	2.33	3.17(3)	177.3
O(4)-H(4)···O(4WB)#3	0.84	2.60	3.35(7)	149.8

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

#2 $-x, -y+1, -z$

#3 $-x, -y, -z$

Le packing du complexe (5) est indiqué dans la figure 68 (représenté sans molécules d'eau), et celui du complexe (6) dans la figure 69, avec les ponts hydrogènes, représentés pour le complexe (6) :

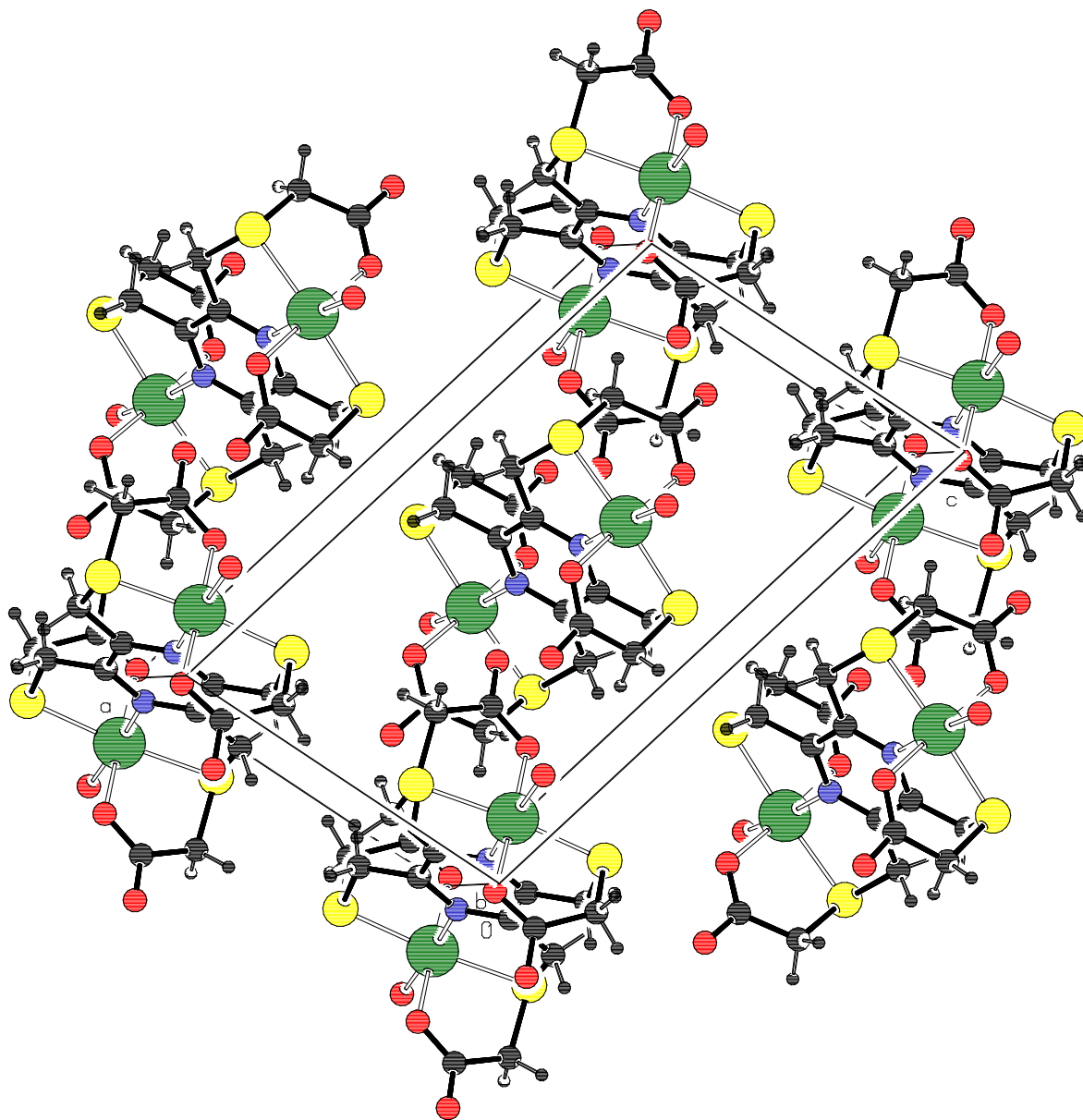


Fig. 68 : Packing du complexe (5)

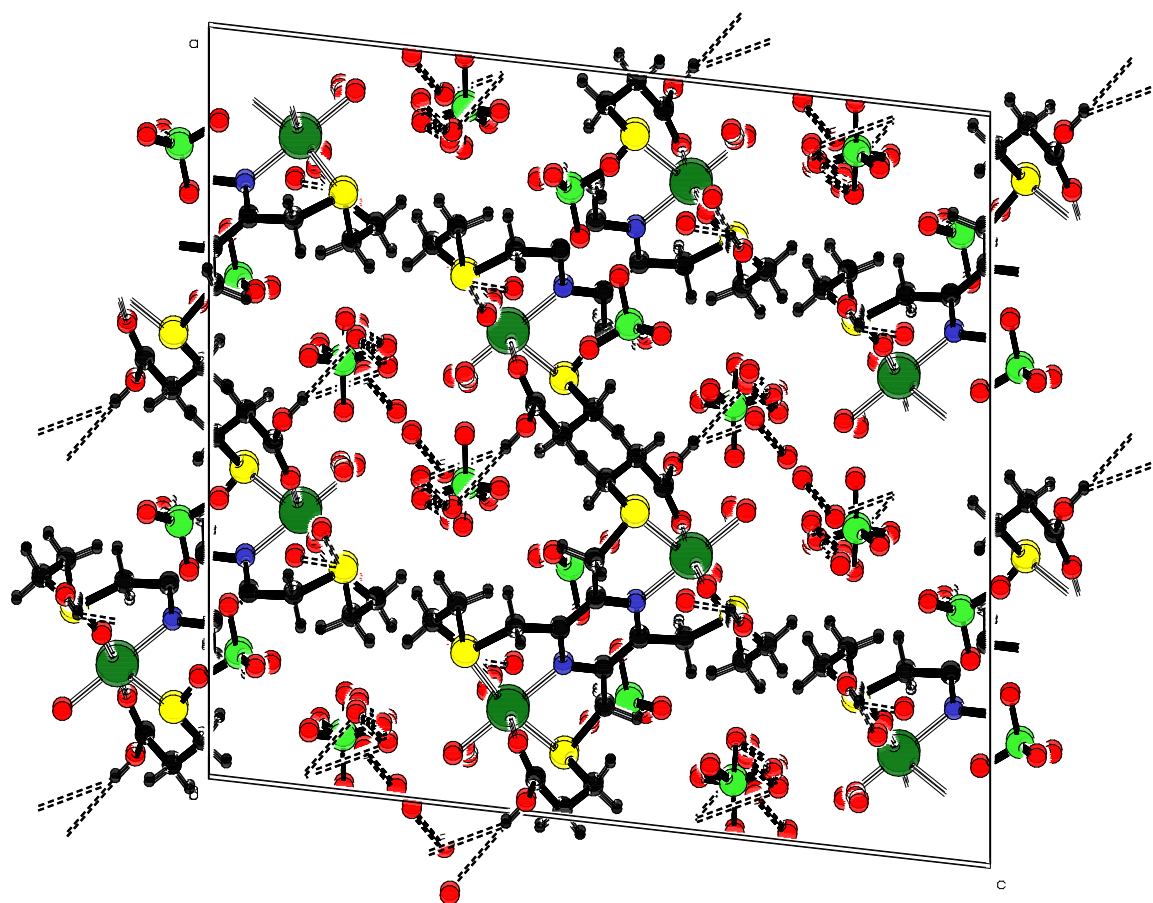


Fig. 69 : Packing du complexe (6)

2.3.2.2 Etudes spectrophotométriques UV

De manière à déterminer si la complexation des ligands acides peut également avoir lieu en solution avec les deux complexes de nickel obtenu pour le TCMTMP et le TCETMP, une étude en solution a aussi été effectuée pour ces complexes.

La méthode utilisée a été calquée sur celle pratiquée avec l'étude spectrophotométrique précédente, à savoir que dans plusieurs réactions, la même quantité de ligand a été mélangée avec différents équivalents de sels métalliques, et ceci avec les conditions réactionnelles nécessaires à la synthèse des complexes respectifs.

Pour l'étude de la formation du complexe (**5**), le ligand a été mis en présence de 0, 0.25, 0.5 et 1 équivalent de Ni^{2+} . Les spectres de concentrations plus grandes de Ni^{2+} n'ont pas pu être mesurées, puisque le complexe précipite. Les réactions ont été effectuées avec une concentration de ligand de 10^{-3} M, pour un volume de 10 ml. Des prises de 200 μl de cette solution diluées à 5 ml, ont permis de faire les mesures UV.

La concentration de ligand dans chaque échantillon de mesure vaut $1.612 \cdot 10^{-4}$ M. Un maximum est observé pour le ligand à 296 nm, pour une absorption $A_{\text{max}} = 1.297$, ce qui correspond, comme dans le cas du TAETMP, à une transition permise $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les électrons de la pyrazine tétrasubstituée^[97]. Ce maximum diminue dès qu'une portion de sel de nickel est ajoutée. En même temps que la quantité de Ni^{2+} augmente d'un échantillon à un autre, un maximum croît à 271 nm. Un déplacement du maximum est donc observé, ce qui prouve la coordination de l'azote de la pyrazine.

Deux points isosbestiques montrent la complexation successive de chacun des côtés de la molécule de ligand. La valeur de ces points est donnée dans le tableau 33.

Pour des raisons de solubilité du ligand et du complexe à des concentrations suffisamment élevées pour faire une analyse dans le visible, seule l'analyse UV est présentée dans ce travail.

La figure 70 présente le spectre UV de la formation du complexe (**5**) avec le TCMTMP et le NiCl_2 .

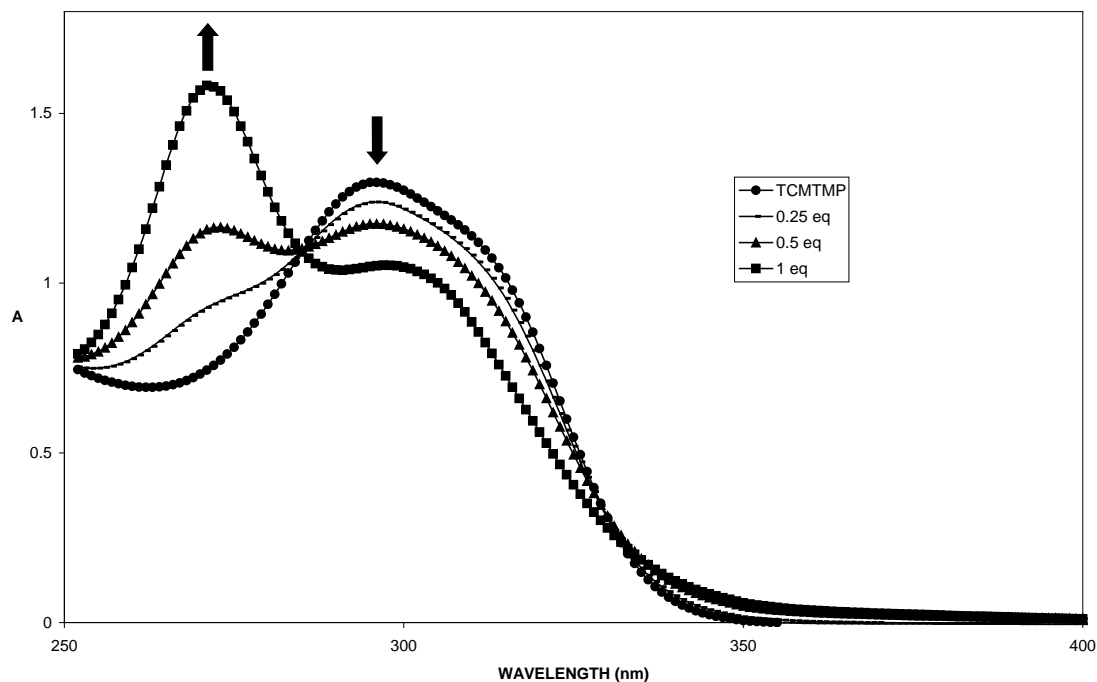


Fig. 70 : Représentation graphique de l'étude UV de la formation du complexe (5),

$$C_{\text{ligand}} = 1.612 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm} (\epsilon_{\text{max}} = 8046 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

Le complexe (6) synthétisé à partir de TCETMP et de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, a été étudié avec des quantités de métal correspondant à 0, 0.25, 0.5, 1, 2 et 4 équivalents. Le spectre présente un maximum à 294 nm, avec une absorption $A_{\text{max}} = 1.249$. Ce maximum diminue plus la concentration de métal augmente. Cependant, un autre maximum à 279 nm, croît en même temps que la concentration en métal, ce déplacement du maximum confirme la coordination de la pyrazine à l'ion métallique.

Deux points isobestiques illustrent la formation en deux étapes du complexe : un premier intermédiaire mononucléaire est formé, puis le second ion métallique est fixé. La concentration des échantillons de mesure vaut $1.448 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. La représentation graphique de cette étude UV est donnée dans la figure 71. Le tableau 33 donne les valeurs des points isobestique et des maxima pour la formation du complexe (6).

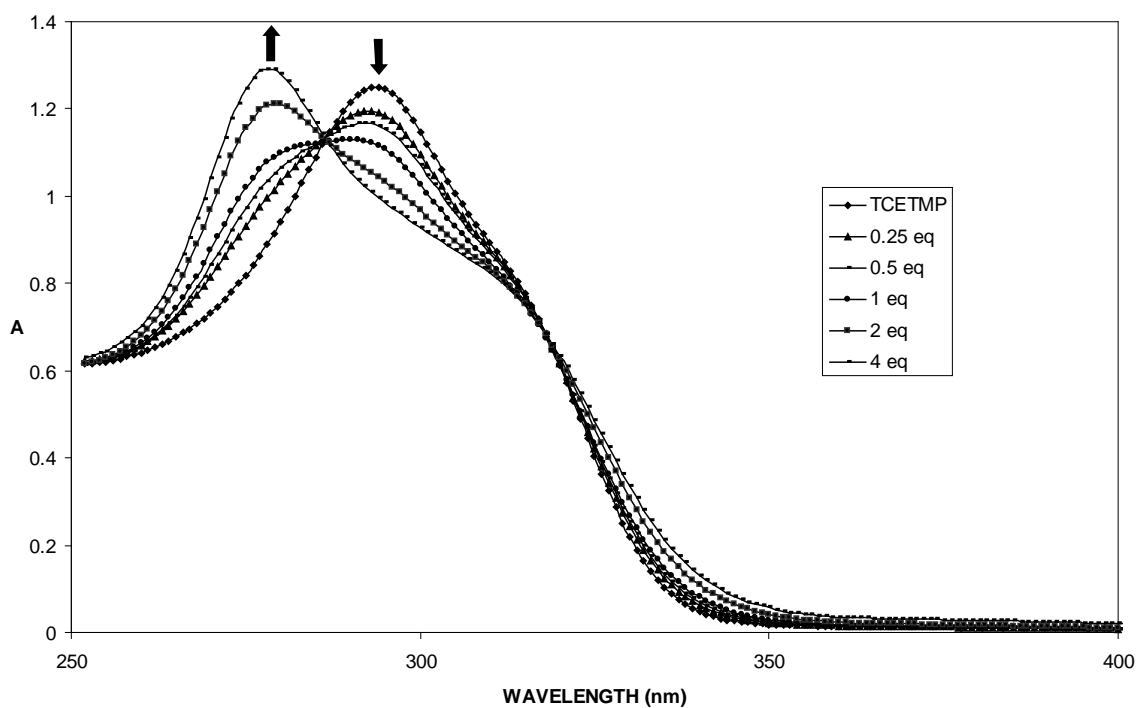


Fig. 71 : Représentation graphique de l'étude UV de la formation du complexe **(6)** $C_{\text{ligand}} = 1.448 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 8626 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Tableau 33 : Valeur des points isosbestiques pour l'étude UV des complexes **(5)** et **(6)** (nm)

	(5)	(6)
Points isosbestiques	285	286
	331	318
Maximas	271	279
	296	294

2.3.2.3 Complexe d'argent avec le TCMTMP

Un second complexe a été synthétisé avec le ligand TCMTMP. Il s'agit d'un complexe d'argent(I). La synthèse a lieu en milieu aqueux, en présence d'un excès de tampon acétate, avec deux équivalents de Ag^+ pour un équivalent de ligand.

Le complexe (7), de son nom : $\{[(\text{Ag}(\text{TCMTMP})\text{Ag})\text{K}_2]_n\}$, est un complexe polymérique d'argent(I). La coordination de l'argent est donnée par six sites : un atome d'azote, deux atomes de soufre et un atome d'oxygène venant d'une molécule de ligand, un atome de soufre venant d'une deuxième molécule de ligand environnante, ainsi que qu'un atome d'oxygène, comme dernier site de complexation, venant d'une troisième molécule de ligand.

Bien qu'il possède une coordination avec six atomes donneurs, l'argent n'a pas une structure octaédrique. Les distances interatomiques varient beaucoup, autour de l'argent, comme le démontrera la structure réalisée par diffraction aux rayons X. Etant donné que pour une molécule de ligand, totalement déprotonée, nous sommes en présence de deux atomes de Ag^+ , la quadruple charge négative du ligand est neutralisée non seulement par les ions d'argent, mais aussi par deux ions K^+ , cristallisés avec le complexe.

Infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe (7) est différencié du ligand essentiellement par la vibration $\text{C}=\text{O}$ à 1599 cm^{-1} , c'est-à-dire par le déplacement d'environ 100 cm^{-1} , par rapport au ligand. La vibration $\nu_{\text{C-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ de la pyrazine présente un pic unique à 1385 cm^{-1} . Ces deux différences importantes laissent prévoir une complexation avec l'azote de la pyrazine et les oxygènes des carbonyles.

La large bande entre 3300 et 2700 cm^{-1} pour la vibration $\nu_{\text{O-H}}$ n'apparaît plus sur le spectre de ce complexe, prouvant la déprotonation du ligand.

Cristallographie

La diffraction aux rayons-X présente la structure montrée dans la figure suivante pour le complexe (7). Il faut noter que les ions de potassium n'ont pas tous été représentés, pour des raisons de clareté dans la représentation. Les atomes d'hydrogènes ont également été omis dans cette représentation.

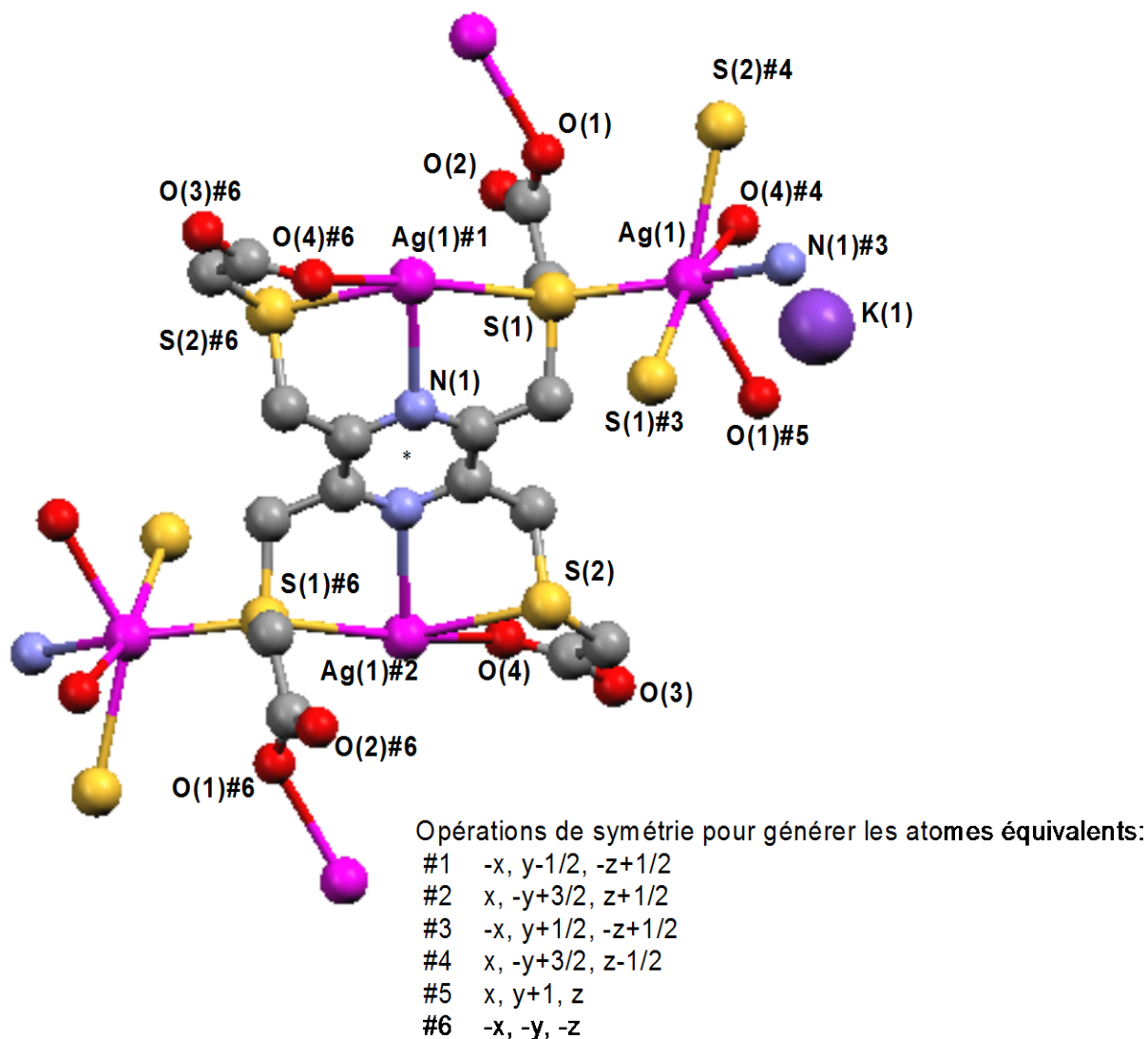


Fig. 72 : Structure du $\{[(Ag(TCMTMP^*)Ag)K_2]_n\}$

Le complexe (7) présente une structure monoclinique de groupe spatial $P2_1/c$ ($Z=2$). Le tableau 34 donne les distances entre l'atome d'argent et ses sites de coordination.

Tableau 34 : Distances ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) choisies pour le complexe (7)

	(7)
Ag(1)-N(1)#3	2.554(6)
Ag(1)-S(1)	2.6023(18)
Ag(1)-S(1)#3	2.924(2)
Ag(1)-S(2)#4	2.825(2)
Ag(1)-O(1)#5	2.470(6)
Ag(1)-O(4)#1	2.460(6)
Ag(1)-K(1)	4.114(2)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#3 $-x, y+1/2, -z+1/2$ #4 $x, -y+3/2, z-1/2$ #5 $x, y+1, z$

Le packing est représenté dans la figure 73 et montre la structure polymérique due à la coordination de l'argent(I) qui a besoin de trois molécules au total, de manière à trouver tous les sites de coordination nécessaires pour former le complexe.

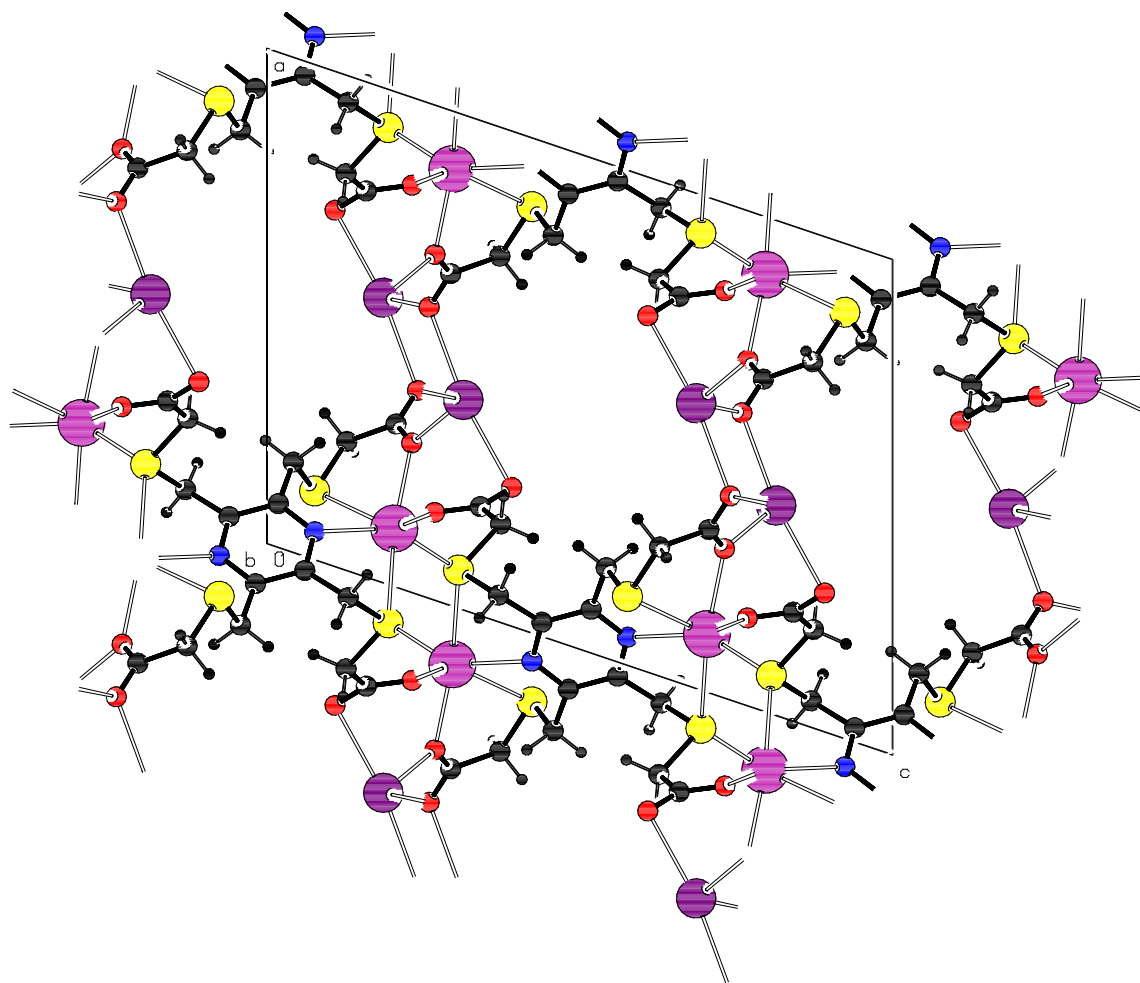


Fig. 73 : Packing du complexe (7)

2.3.3 Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été étudiées pour trois de nos complexes. Il s'agit en fait des complexes (1), (5) et (6). Ces complexes binucléaires de nickel comportent, tous trois, une molécule d'eau sur le sixième site de coordination du métal, et sont des complexes, respectivement, de TAETMP, TCMTMP et TCETMP. La différence entre ces substituants sur la pyrazine ne devrait être qu'infime en magnétisme. Ce facteur n'intervient pas au niveau du couplage entre les deux sites métalliques des complexes, qui a lieu par le centre aromatique de la pyrazine.

Les mesures de susceptibilité magnétique, χ_m , ont été faites entre 300 et 1.8K, sous un champ magnétique de 400, 500 ou 8000 G. Le comportement magnétique des composés (1), (5) et (6) est représenté dans la figure 74, sous forme d'un graphique exprimant $\chi_m T$ en fonction de T. Les courbes pour les trois composés sont très similaires et décrivent pour le complexe (1), des valeurs de $\chi_m T$ qui varient de 2.37 cm³mol⁻¹K à 300K en descendant doucement jusqu'à environ 40K, puis rapidement, jusqu'à 0.69 cm³mol⁻¹K, à 2K; pour le complexe (5), les valeurs de $\chi_m T$ varient de 2.56 cm³mol⁻¹K à 300K en descendant doucement jusqu'à environ 40K, puis rapidement, jusqu'à 0.66 cm³mol⁻¹K, à 2K; et pour le complexe (6), les valeurs de $\chi_m T$ varient de 2.84 cm³mol⁻¹K à 300K en descendant doucement jusqu'à environ 40K, puis rapidement, jusqu'à 0.81 cm³mol⁻¹K, à 2K.

Les données expérimentales ont été ajustées à une fonction théorique de la susceptibilité $\chi_m = f(T)$ à partir de l'équation de Van Vleck, obtenue en utilisant l'Hamiltonien de spin de Heisenberg, décrit ci-dessous :

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (5)$$

Où S_i sont les spins électroniques de chacun des atomes de Ni(II), où en l'occurrence, pour le nickel, $S_i = 1$. L'équation pour la susceptibilité magnétique, qui découle de l'équation 6.2.3 de la page 113 du livre '*Molecular Magnetism*' d'Olivier Kahn^[58] et qui résulte de l'Hamiltonien ci-dessus est la suivante :

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{6\exp[2J/kT] + 30\exp[6J/kT]}{1 + 3\exp[2J/kT] + 5\exp[6J/kT]} + TIP \quad (6)$$

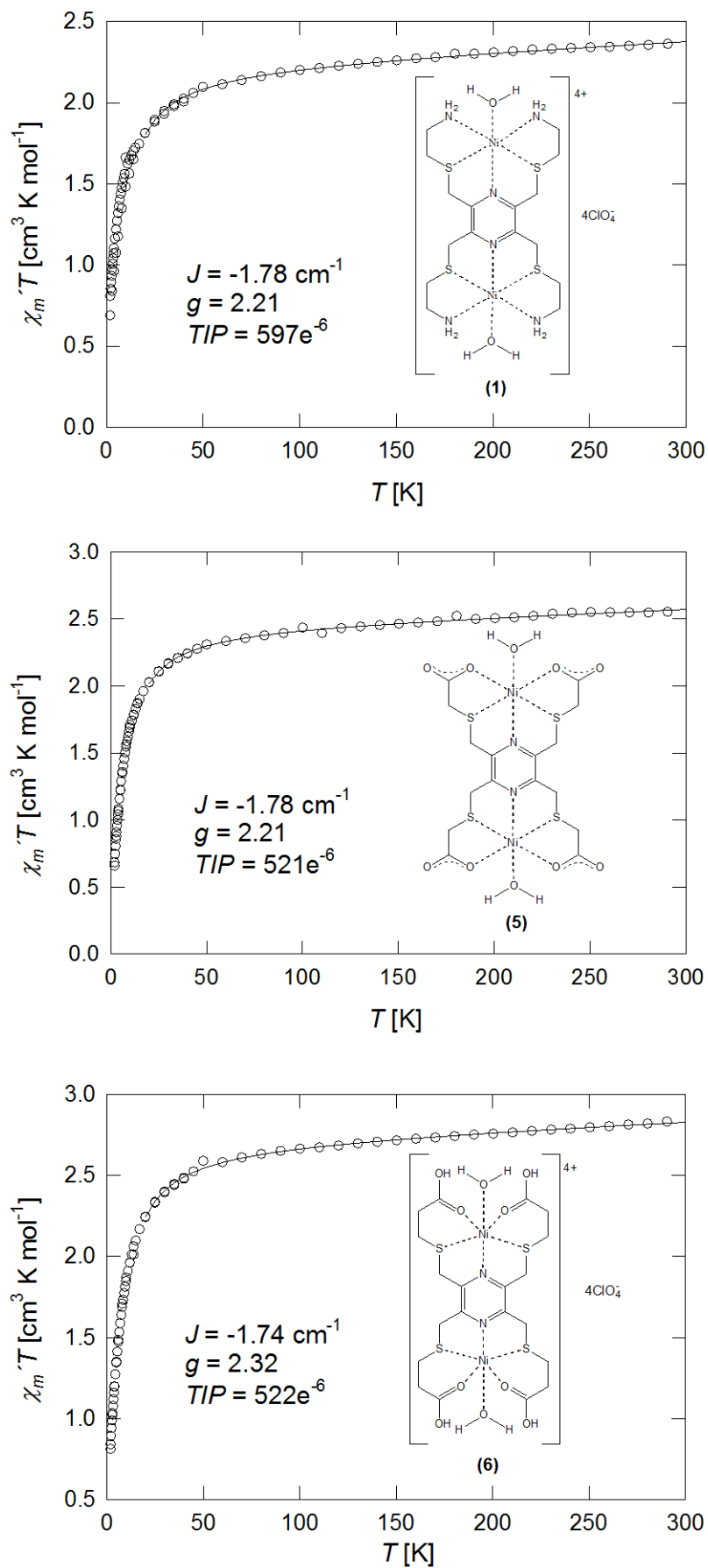
avec TIP = Temperature Independent Paramagnetism

Les meilleures valeurs pour les paramètres J , g et TIP en utilisant l'expression (6) et la technique des moindres carrés ainsi que les facteurs résiduels, R , se trouvent dans le tableau 35 :

Tableau 35 : valeurs de J , g et du facteur résiduel pour les complexes (1), (5) et (6)

	(1)	(5)	(6)
$J(\text{cm}^{-1})$	-1.78	-1.78	-1.74
g	2.21	2.21	2.32
$TIP(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$597 \cdot 10^{-6}$	$521 \cdot 10^{-6}$	$522 \cdot 10^{-6}$
R	$2.0350 \cdot 10^{-5}$	$1.0384 \cdot 10^{-5}$	$1.9781 \cdot 10^{-5}$

Nous sommes par conséquent en présence de trois complexes légèrement antiferromagnétiques. La valeur de J peut être interprétée comme étant due à l'échange entre les deux métaux par l'intermédiaire de la pyrazine.


 Fig. 74 : $\chi_m T$ expérimental (o) et théorique (-) en fonction de T pour (1), (5), (6)

2.3.3 Etude comparative dans la complexation

Les complexes synthétisés dans ce travail, sont, comme reporté dans le chapitre précédent, essentiellement des complexes de nickel(II). Des essais avec de nombreux autres métaux ont été effectués, sans donner de résultats concluants. En effet, nous obtenons majoritairement des composés contenant deux équivalents de Ni^{2+} , excepté deux complexes de cobalt qui a pu être synthétisé avec le TAETMP, et un complexe d'argent, avec le TCMTMP.

Il est bien clair qu'étant donné que les essais de complexation donnent surtout des huiles, aucune analyse structurale n'a pu être effectuée, prouvant ou non, la complexation des ligands. Les analyses spectrophotométriques dans l'ultraviolet, faites pour le ligand TAETMP montrent généralement que le spectre du ligand reste inchangé, par addition progressive de fraction d'équivalents de sel de métaux de transition, sauf dans le cas de l'addition d'un sel de nickel. Ceci prouve que la pyrazine n'est pas coordonnée au métal, en solution. Cependant, une coordination sur une partie seulement des sites disponibles, est imaginable ou alors, comme dans le cas du complexe de cobalt avec le TAETMP, une complexation qui a lieu, uniquement à l'évaporation du solvant, c'est-à-dire à l'état solide. Comme les essais de complexation ont essentiellement donné des huiles, l'analyse à l'état solide semble également impossible.

La prochaine question que nous pourrions nous poser à propos de ces ligands, serait de comprendre pourquoi ces ligands donnent sélectivement des cristaux des complexes de nickel. Dans la littérature, sont décrits des ligands du même type ou encore des ligands mettant en jeu les mêmes atomes donneurs, et complexant d'autres ions métalliques, à part le nickel. Nous avons sélectionné quelques références pour comparer les résultats obtenus dans ce travail, avec les complexes déjà synthétisés.

2.3.3.1 TAETMP

Le ligand (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine synthétisé par Teixidor et al.^[13], analogue du TAETMP, possède la moitié des sites de complexation par rapport au TAETMP. En effet, la pyridine 2,6-disubstituée présente une seule position chélatante pour un métal, alors, que la molécule symétriquement dédoublée du TAETMP comporte deux positions chélatantes sur le ligand.

Les complexes synthétisés par Teixidor et al. avec le ligand (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine ont été caractérisés par analyse infrarouge, microanalyse et ¹H-RMN quand cela a été possible. Les complexes n'ont pas été obtenus sous forme cristalline. Concernant le TAETMP, nous avons obtenu plusieurs complexes cristallins de nickel et de cobalt. Tous les autres essais ont donné des huiles (p.ex. essais avec Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Ag⁺...) ou alors nous obtenions la cristallisation du sel et du ligand sans réaction entre les deux (p.ex. essais avec Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺...).

Le ligand de Michel Ferigo^{[49][80]}, synthétisé dans son travail de thèse et appelé TAMP·4HCl, a permis d'obtenir des complexes de métaux de transition, et notamment la structure d'un columnane de coordination avec du Mn(II) et un polymère de type *échelle* (ladder-type polymer), avec le Cu(II).

Le TAMP possède seulement trois sites de complexation pour chaque partie du ligand, par rapport au ligand TAETMP qui en présente cinq de chaque côté. De plus, les quatre substituants de la pyrazine sont clairement plus grands, pour le TAETMP.

Michel Ferigo a également effectué une étude spectrophotométrique UV pour son ligand TAMP, en présence de Cu²⁺^[80]. Le ligand présente un maximum qui subit un déplacement bathochrome. Le maximum d'absorption pour la transition permise $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons de la pyrazine tétrasubstituée. Le tableau 36 présente une comparaison entre les maxima pour le TAETMP libre et complexé avec les valeurs des maxima pour le TAMP, libre et complexé.

Tableau 36 : Comparaison des maxima d'absorption (nm) pour les ligands TAETMP et TAMP libres et complexés

Maxima (nm)	TAMP	TAETMP
Ligand libre protoné	281	293
Ligand complexé	272	271

Nous pouvons observer que les maxima pour le ligand complexé sont pratiquement identiques. Nous observons cependant une différence de 12 nm pour le maximum du ligand libre, ce qui correspond à l'influence des substituants sur la pyrazine.

La géométrie des complexes

Nous avons pu observer pour le ligand TAETMP, plusieurs complexes de nickel binucléaires et un complexe polymérique, ainsi que des complexes polymériques de cobalt. Ils possèdent tous une géométrie octaédrique autour du métal, et présentent l'énantiomère Λ , ou Δ par symétrie, pour chaque site métallique (notamment pour les complexes de nickel, dont la structure a été résolue complètement). De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, tous les énantiomères sont homochiraux.

Cependant, nous aurions pu imaginer d'autres possibilité de géométrie, comme en imaginant une disposition faciale du ligand externe X (X = H₂O, Cl⁻, ACN) avec l'azote d'une amine, et non pas de la pyrazine, comme nous l'avons obtenu. Cette représentation hypothétique est décrite par la figure 75, où les atomes sur la position méridionale sont mentionnés en gras :

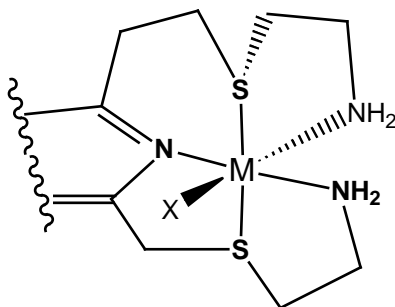


Fig. 75 : Représentation hypothétique d'une disposition faciale entre ligand externe X et l'azote d'une amine

Une telle géométrie a été observée dans l'exemple suivant, représenté dans la figure 78 trouvé dans la littérature^[98]. La figure 76 décrit un ligand N_3S_2 chélatant un ion de cobalt(III). Ce ligand correspondrait à un seul côté de notre ligand TAETMP.

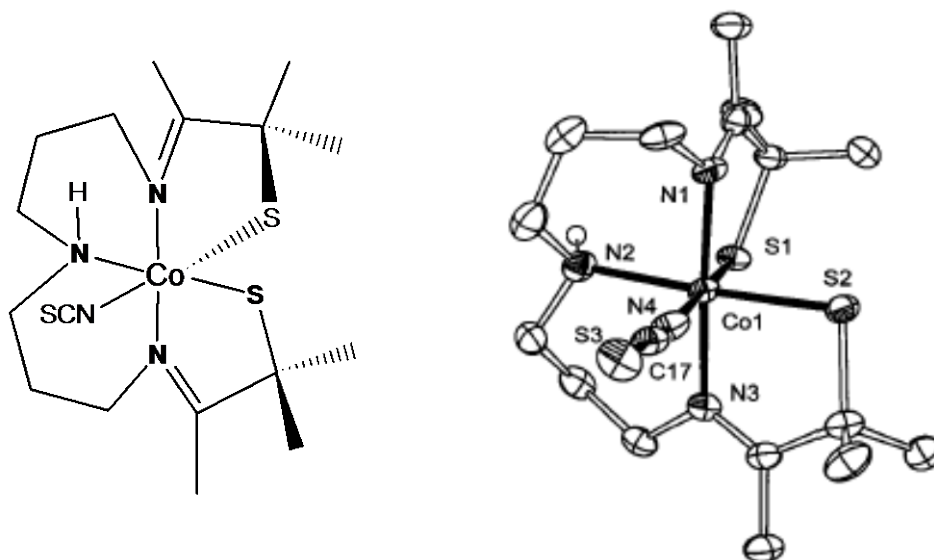


Fig. 76 : Complexe octaédrique de Co(III) coordonné à un système N_3S_2 et un ion thiocyanate

Une telle géométrie n'est clairement pas la géométrie préférée, d'un composé comme le TAETMP, étant donné que le cycle aromatique de la pyrazine confère moins de souplesse qu'une chaîne aliphatique. Cependant, cette disposition resterait une possibilité.

Complexation sélective ?

Le TAETMP présente essentiellement des complexes avec des cations de Ni^{2+} . En effet, à part les structures obtenues contenant des cations de cobalt, toutes celles qui ont été obtenues avec le ligand TAETMP sont des complexes contenant des atomes de nickel(II).

Le cas, où un ligand comportant un azote aromatique, deux soufres et deux fonctions amines dans une chaîne aliphatique, ne forme des complexes qui cristallisent que dans le cas de complexes de nickel(II) n'est pas une situation isolée. En effet, un cas similaire a été observé par Gilbert et al.^[24]. Le ligand Batp décrit dans la figure 77 montre en effet un ligand tout à fait similaire au ligand TAETMP, à l'exception de la chaîne aliphatique qui a été remplacé par

un cycle aromatique, conférant à la molécule une rigidité entre l'atome de soufre et l'azote de l'amine, que le TAETMP ne possède pas.

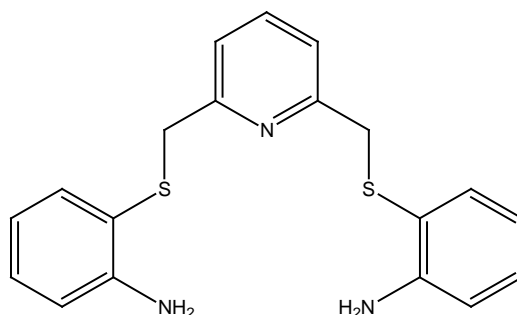


Fig. 77 : Ligand Batp synthétisé par Gilbert et al.

Pour ce ligand, uniquement des complexes de nickel ont été obtenus, comportant différents contre-ions, en fonction des sel de nickel(II) utilisés. La figure 78 schématise la structure de l'un des trois complexes de nickel obtenus avec ce ligand : le $[\text{Ni}(\text{Batp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$.

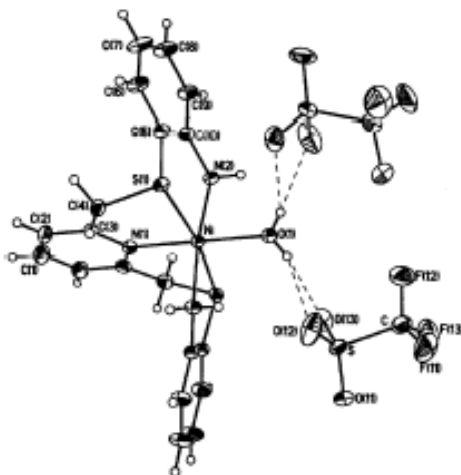


Fig. 78 : Complexe de nickel(II) avec le ligand Batp

Ce ligand correspond globalement à notre complexe $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ (**1**). Une comparaison est donnée dans la figure 79 pour rappeler le composé (**1**) et donner son homologue avec le ligand Batp.

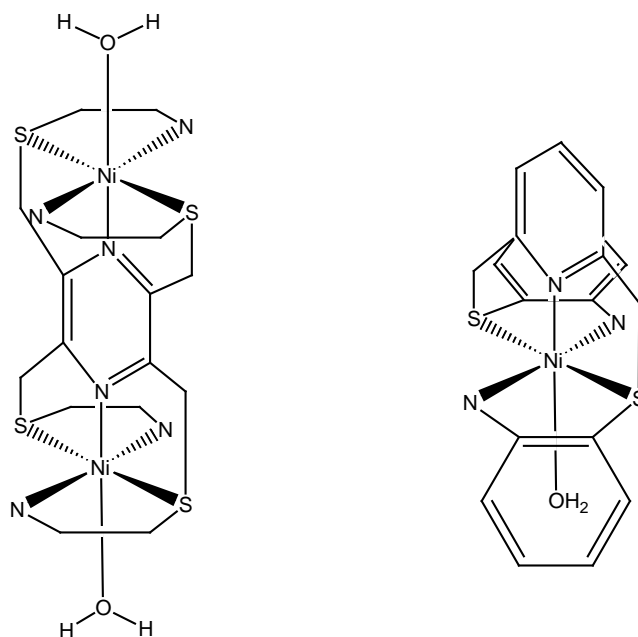


Fig. 79 : Comparaison du complexe $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ avec son homologue $[\text{Ni}(\text{Batp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$

De manière générale, les ligands N_xS_y contiennent les sites donneurs idéaux pour coordiner le nickel^{[16][19]}. Les ligands contenant des entités N_3S_2 sont susceptibles de former des complexes avec le nickel, comme le décrit la littérature^{[13][24]}, et comme le montre ce travail qui a permis de complexer le TAETMP, contenant deux entités N_3S_2 par molécule.

La littérature décrit également un complexe de cobalt, dont le ligand ressemble également beaucoup à nos composés^[21]. La complexation du nickel par le ligand TAETMP était par conséquent prévisible, de même que celle du cobalt.

Que dire des autres métaux ? En fonction des résultats obtenus par Teixidor et al.^[13], il doit être, possible de complexer d'autres métaux que le nickel et le cobalt. Cependant, l'obtention d'huiles, qui rend les analyses infrarouge pratiquement impossibles, le diamagnétisme de certain métaux qui rend une analyse ^1H -RMN difficilement réalisable, la mauvaise solubilité du ligand dans les solvants organiques usuels et la solubilité réduite dans l'eau ne permettant pas d'analyse spectrophotométrique dans le visible, ainsi que, simplement, la cristallisation séparée du ligand et des sels inorganiques, sont des obstacles qui nous empêchent de conclure à une complexation avec des ions comme Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc., bien que la littérature décrive des complexes avec ces métaux, pour des analogues très ressemblant au TAETMP^{[13][24][49][80]}.

Cependant, étant donné que certaines réactions de complexation présentent des changements de coloration pendant la réaction, notamment pour Fe^{2+} ou Cu^{2+} dans certaines conditions et en fonction du sel de TAETMP utilisé, nous ne pouvons pas forcément exclure une éventuelle complexation. Nous pensons par conséquent que le ligand n'est pas essentiellement sélectif pour des cations de nickel, ou de cobalt, mais par contre qu'il cristallise facilement en présence de ces ions métalliques.

2.3.3.2 TCMTMP et TCETMP

Complexes de Nickel(II)

Les études menées sur le H₄pztc (acide 2,3,5,6-pyrazine tétracarboxylique) ont décrit de nombreux complexes avec ce ligand^{[79][87-89]}. Cependant, il faut considérer l'analogie de ce composé avec les ligands TCMTMP et TCETMP, essentiellement avec leurs sites carboxyliques. Etant donné que les ligands synthétisés dans ce travail comportent des atomes donneurs de soufre, la réactivité de nos ligands avec des sels métalliques est clairement différente.

Nous avons obtenu pour chacun des deux ligands, un complexe binucléaire de nickel. Les polymères à deux dimensions des complexes synthétisés avec le ligand H₄pztc doit être écarté avec les ligands TCMTMP et TCETMP, puisque ces derniers possèdent des substituants de la pyrazine, beaucoup plus flexible que dans le cas du H₄pztc^{[79][87]}. Pour cette raison, l'encapsulation d'un ion métallique par deux demi-molécules de ligands, TCMTMP ou TCETMP, était peu probable. Une coordination à six sites, octaédrique, a été réalisée avec les atomes OSNSO, du ligand, et l'intervention d'une molécule d'eau en tant que sixième site, comme dans le cas des complexes **(5)** et **(6)**.

Nous remarquerons également, en observant la figure 67, que nos deux complexes de TCMTMP et TCETMP, respectivement : [(H₂O)Ni(TCMTMP)Ni(H₂O)](H₂O)₇ **(5)** et [(H₂O)Ni(TCETMP)Ni(H₂O)(ClO₄)₄](H₂O)₆ **(6)** forment, dans le cas du composé **(5)**, un complexe avec le ligand déprotoné, alors que le complexe **(6)**, forme un complexe avec le ligand protoné, en présence de quatre ions perchlorate pour neutraliser les charges. Le TCMTMP étant plus acide que le TCETMP, ce résultat n'est en soit pas surprenant. Concernant le H₄pztc, nous constatons que lors de chaque complexation, la fonction carboxylique complexée est déprotonée^{[79][87-89]}.

Les ligands contenant des atomes donneurs d'azote, de soufre et d'oxygène sont connus pour donner des complexes avec des ions nickels^{[27][99-103]}. La complexation de nos ligands avec des atome de Ni²⁺ était donc prévisible.

TCMTMP : complexe d'argent(I)

Le complexe d'argent synthétisé dans ce travail comporte un atome d'argent hexacoordiné. Le ion Ag^+ est complexé par quatre sites SNSO venant d'une première molécule de ligand, un atome de soufre venant d'une deuxième molécule de ligand environnante, ainsi que qu'un atome d'oxygène, comme dernier site de complexation, venant d'une troisième molécule de ligand. La complexation de l'argent est rappelée dans la figure 80 :

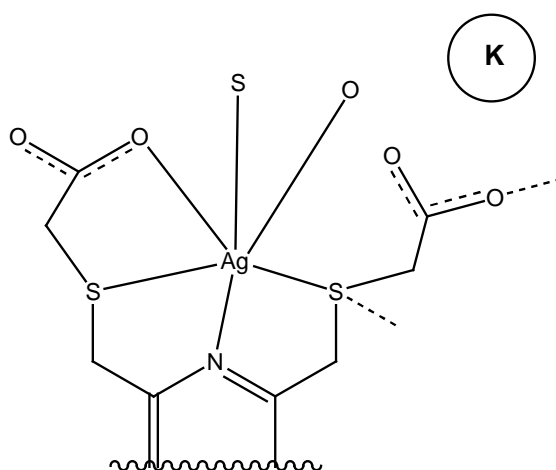


Fig. 80 : Schématisation des sites de coordination d'un atome d'argent dans le composé (7)

La littérature décrit des complexes d'argent contenant des sites N ou/et S ou/et O^[104-111]. Cependant, la majorité des complexes sont des composés dont le nombre de coordination du métal varie entre 2 et 5. Les composés cristallisés par Ferguson et al.^[110] (fig. 81(a)), ainsi que Liao et al.^[111] (fig. 81(b)), décrivent des ions Ag^+ coordonnés chaque fois avec les trois atomes donneurs cités ci-dessus. Le tableau 37 compare les distances interatomiques entre les ions d'argent et les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène pour notre composé (7), et les valeurs standards, ainsi que les distances interatomiques entre les mêmes atomes pour d'autres composés d'argent coordonné d'une façon analogue au complexe (7)^[110-111].

Tableau 37 : Comparaison des longueurs de liaisons moyennes (\AA) pour le complexe (7) avec les valeurs standards^[83] et des valeurs de la littérature

	(7)	[83]	[110]	[111]
Ag-N	2.554(6)	2.299	2.368(6)-2.528(2)	2.279(4)-2.328(4)
Ag-S	2.6023(18)-2.924(2)	2.454	2.501(3)-2.611(3)	2.4959(11)-2.8861(12)
Ag-O	2.460(6)-2.470(6)	2.686	2.397(6)-2.883(7)	2.358(4)-2.737(4)

Il faut considérer que les distances interatomiques entre l'ion argent et ses atomes coordinants, dans le cas de notre complexe d'argent, sont en moyenne 0.10-0.30 \AA , plus longues que les valeurs standards^[83]. Cependant, nous constatons que dans plusieurs cas, les longueurs de liaisons sont relativement variables^[104-111].

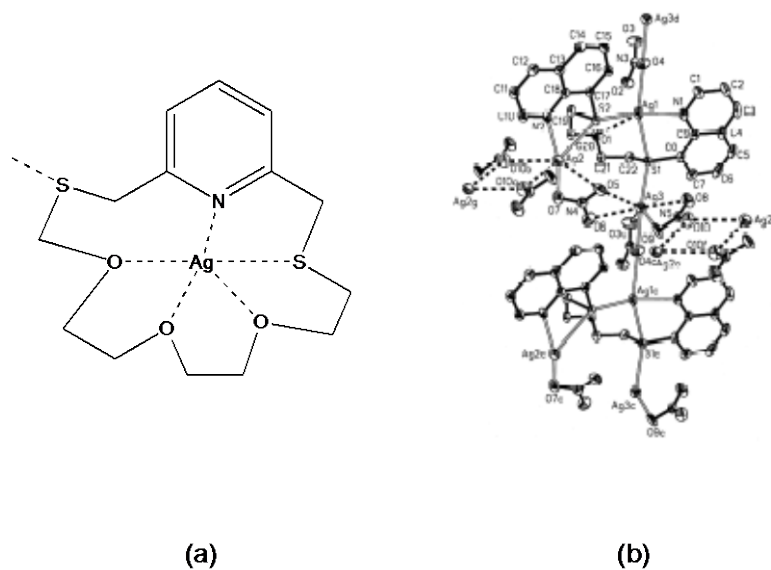


Fig. 81 : Composés synthétisés par (a) Ferguson et al.^[110] et (b) par Liao et al.^[111]

2.3.3.3. Etudes magnétiques des complexes binucléaires de nickel(II)

Dans le cadre de son travail de thèse Yi Wang^[60] a établi un parallèle entre la distance du métal à l'azote de la pyrazine, soit entre la distance métal-métal, et la constante de couplage, pour des composés binucléaires de cuivre(II). Plus la distance entre le métal et la pyrazine est courte, plus l'interaction entre les deux métaux est importante et présente par conséquent, une constante de couplage J élevée.

Les complexes de ce travail, dont le magnétisme a été étudié, sont des complexes binucléaires de nickel. Il s'agit des complexes **(1)**, **(5)** et **(6)**. Des études magnétiques sur des complexes binucléaires de nickel comportant un noyau pyrazine comme véhicule d'échange magnétique ont été reportés dans la littérature^{[46-47][63-75]}. Généralement, les composés étudiés sont faiblement antiferromagnétiques.

Nous avons pris, à titre de comparaison avec nos composés, les composés de Graf et al.^[46], Ishida et al.^[47], James et al.^[63], ainsi que de Okubo et al.^[64]. Une représentation graphique est présentée dans la figure 82, où $-J$ est représenté en fonction de la distance Ni-N_{pz}. Le tableau 38 donne les distances entre le nickel et l'azote de la pyrazine, et la distance entre les deux atomes de nickel, ainsi que les valeurs de J et de g , pour nos composés et pour ceux de la littérature avec lesquels nous les avons comparés.

Tableau 38 : Distances Ni-Ni et Ni-N_{pz} [Å], J [cm⁻¹] et g pour les complexes (1), (5) et (6) ainsi que pour des composés de la littérature^{[46-47][63-64]}

	Ni-Ni	Ni-N _{pz}	J	g
(1)	6.8881(12)	2.073(3)	-1.78	2.21
(5)	6.8474(9)-6.9009(8)	2.056(2)-2.078(2)	-1.78	2.21
(6)	6.841(2)	2.059(6)	-1.74	2.32
[46]	-	2.026(5)	-3.8	2.16
	-	2.009(2)	-3.75	2.17
[47]	-	2.070(3)-2.136(3)	-0.595	2.19
[63]	7.05590(1)	2.154(5)	-0.08	2.31
[64]	6.83-7.00	2.066(7)-2.120(6)	-1.70	2.14

La tendance générale de cette comparaison de valeurs nous donne la conclusion suivante : plus la distance entre l'azote de la pyrazine et le métal (respectivement la distance entre les deux centres métalliques), est longue, plus le couplage est faible. L'allure du graphique de la figure 82 nous confirme cette affirmation.

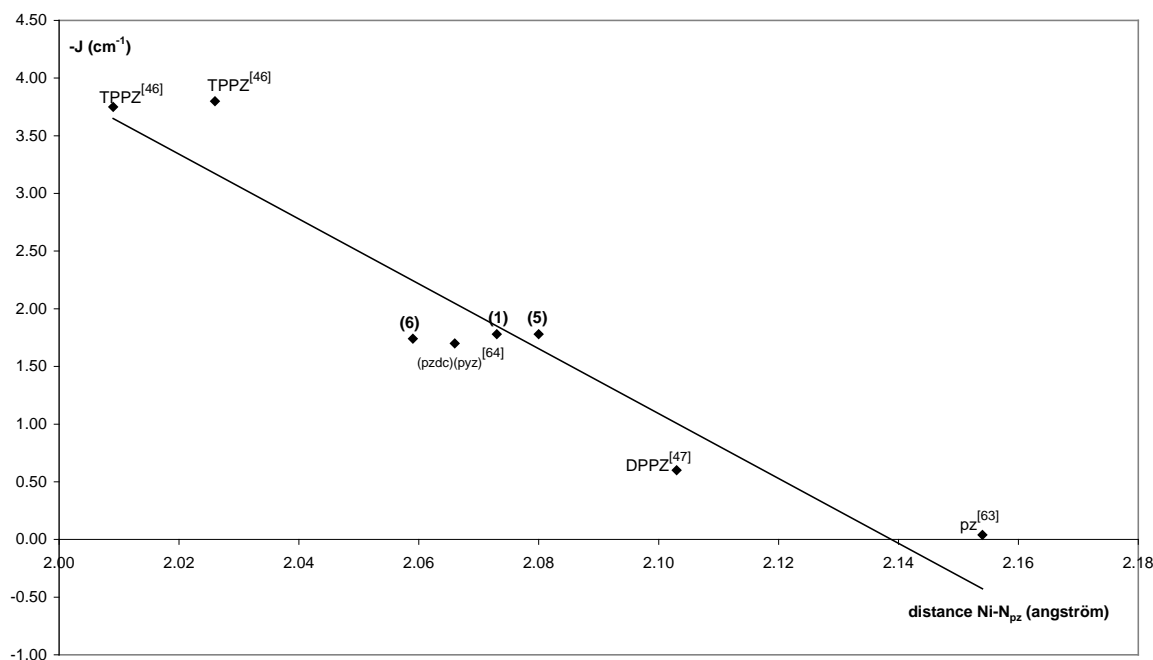


Fig. 82: Relation graphique mettant en évidence la relation entre la constante de couplage et la distance Ni-Npz dans le cas de complexes binucléaires de nickel

Comme le concluait Yi Wang dans son travail de thèse^[60], l'échange antiferromagnétique étant faible, il est possible de concevoir un échange magnétique de type super-échange entre la pyrazine et les métaux via le σ pathway de l'azote du cycle aromatique et l'orbitale d_z^2 des métaux.

2.3 Essais de macrocyclisation avec le TAETMP

La formation de macrocycles par réaction *template* entre un aldéhyde ou une cétone et une amine est une technique bien connue^[33-43]. Le ligand comportant les quatre fonctions amines, le TAETMP paraît donc, un candidat idéal pour ce genre d'opération. Étant donné que le ligand se trouve sous forme de sel, il s'agit de le déprotoner préalablement, sans l'isoler, puisqu'il n'est pas stable à l'état d'amine.

Constable et al. ont réussi à construire, toute une série de macrocycles, et notamment avec le composé (2,6-bis((aminoéthylthio)méthyl)pyridine^[36]. En fait, par condensation d'une fonction amine avec un aldéhyde ou une cétone, plusieurs macrocycles contenant des atomes donneurs N et S ont été synthétisés. La technique de la réaction *template* a été utilisée pour fabriquer ces macrocycles^[112-115]. Il s'agit en fait d'utiliser la complexation in situ d'un métal, de manière à favoriser une fermeture de cycle, c'est-à-dire la réaction entre deux molécules entre elles, en évitant de former un polymère.

La création de macrocycles à partir du ligand TAETMP est potentiellement réalisable, comme décrit dans la figure 83 :

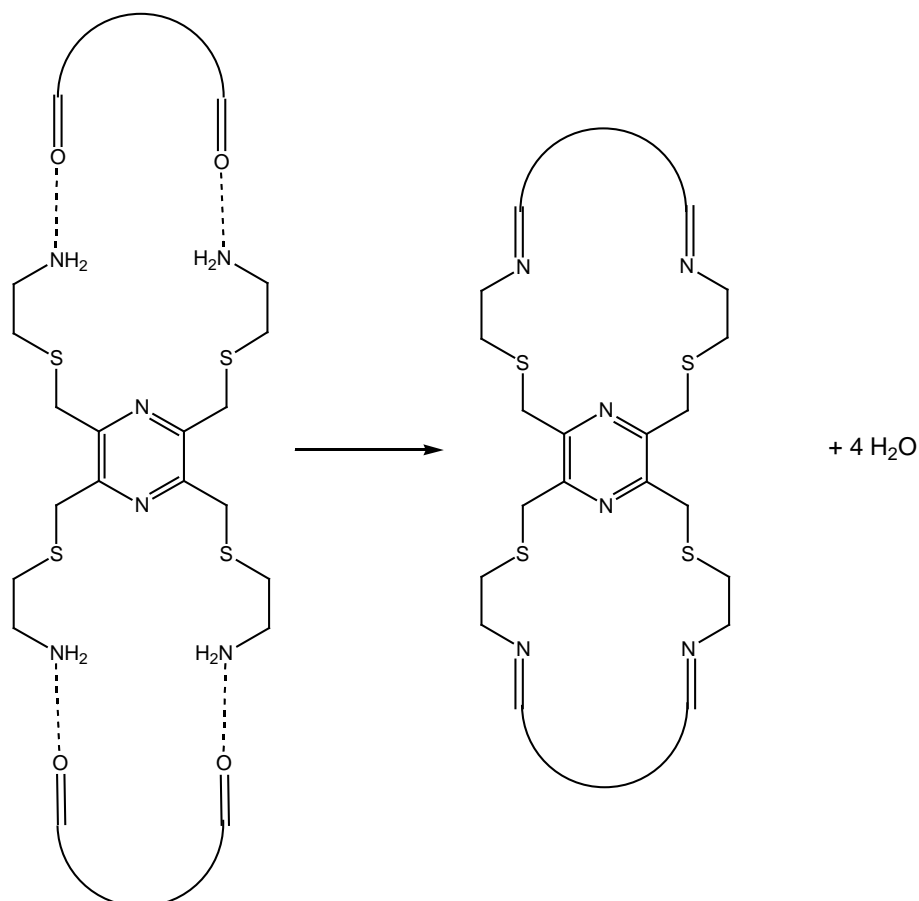


Fig. 83 : Schématisation de la formation d'un macrocycle, avec le ligand TAETMP

La synthèse d'un macrocycle à partir du TAETMP a donc été l'objet de nombreux essais. Le composé utilisé pour la condensation avec notre ligand a été soit le 2,6-dicarboxaldéhydepyridine, soit le 2,6-diacétylpyridine. Le principe est d'ajouter un constituant de la réaction, à l'autre, par petites quantités, en présence d'un sel métallique. La complexation et la formation du macrocycle doivent avoir lieu simultanément. La figure 84 représente les réactions de macrocyclisation effectuées avec le ligand TAETMP.

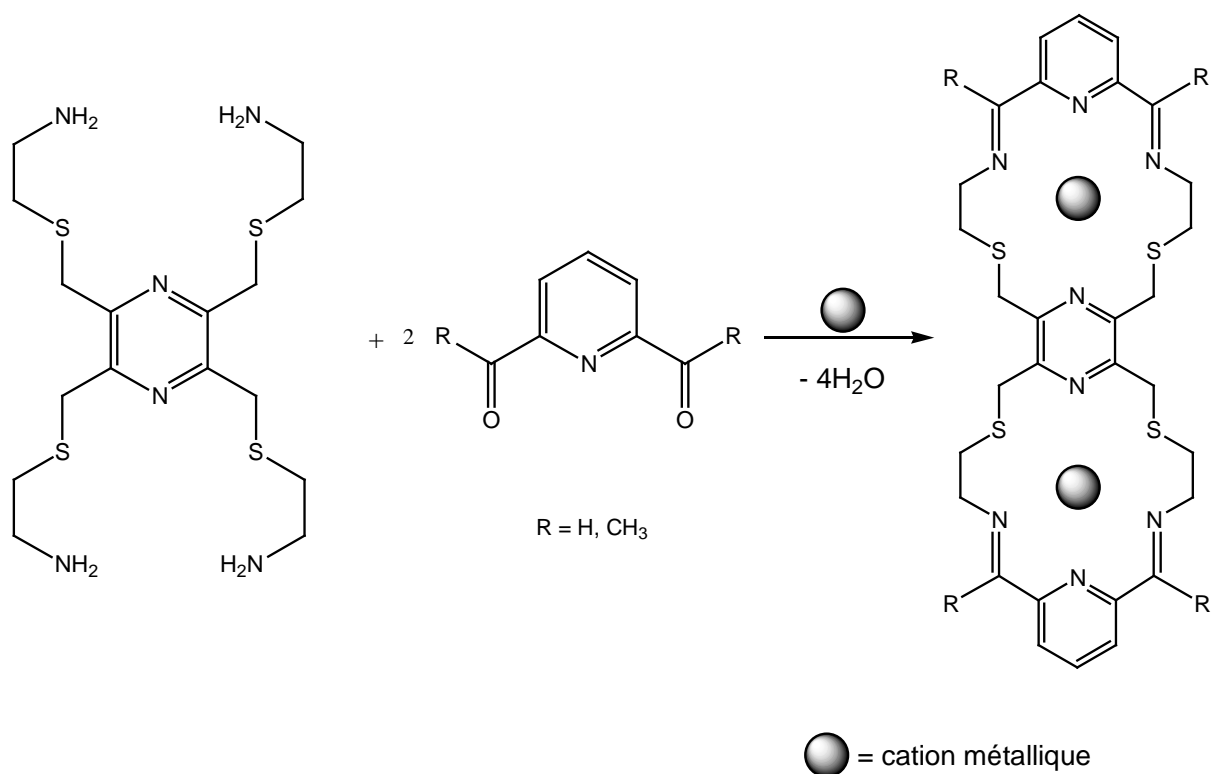


Fig. 84 : Schématisation de la formation d'un macrocycle selon la technique *template*

De nombreux essais ont été faits pour obtenir un macrocycle. La haute dilution a toujours été une condition importante pour toutes les tentatives de réaction, quelque soit le solvant. Malgré les modifications de température, de temps de réaction, de variation du métal pour la réaction *template*, nous n'avons pas pu obtenir les composés désirés. Les métaux utilisés ont été : Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg⁺, Hg²⁺.

Les résultats des réactions ont été de deux types : soit nous obtenions la précipitation d'un composé, généralement coloré (en fonction de l'ion métallique en présence), insoluble dans tous les solvants usuels, et présentant en analyse infrarouge, un pic entre 1630 et 1585 cm⁻¹, prouvant la formation de l'imine issue de la condensation, soit nous obtenions une solution, qui, après évaporation du solvant, présentait un composé insoluble dans tous les solvants usuels, et montrant également en infrarouge, une bande pour la fonction imine. Dans les deux cas, nous obtenions la condensation de l'amine et de l'aldéhyde ou de la cétone, mais malheureusement, l'insolubilité du composé nous laisse supposer qu'il s'agit d'un polymère.

La seconde stratégie choisie, a été d'utiliser les complexes de nickel et de cobalt déjà synthétisés pour former ce macrocycle. La figure 85 explique le principe :

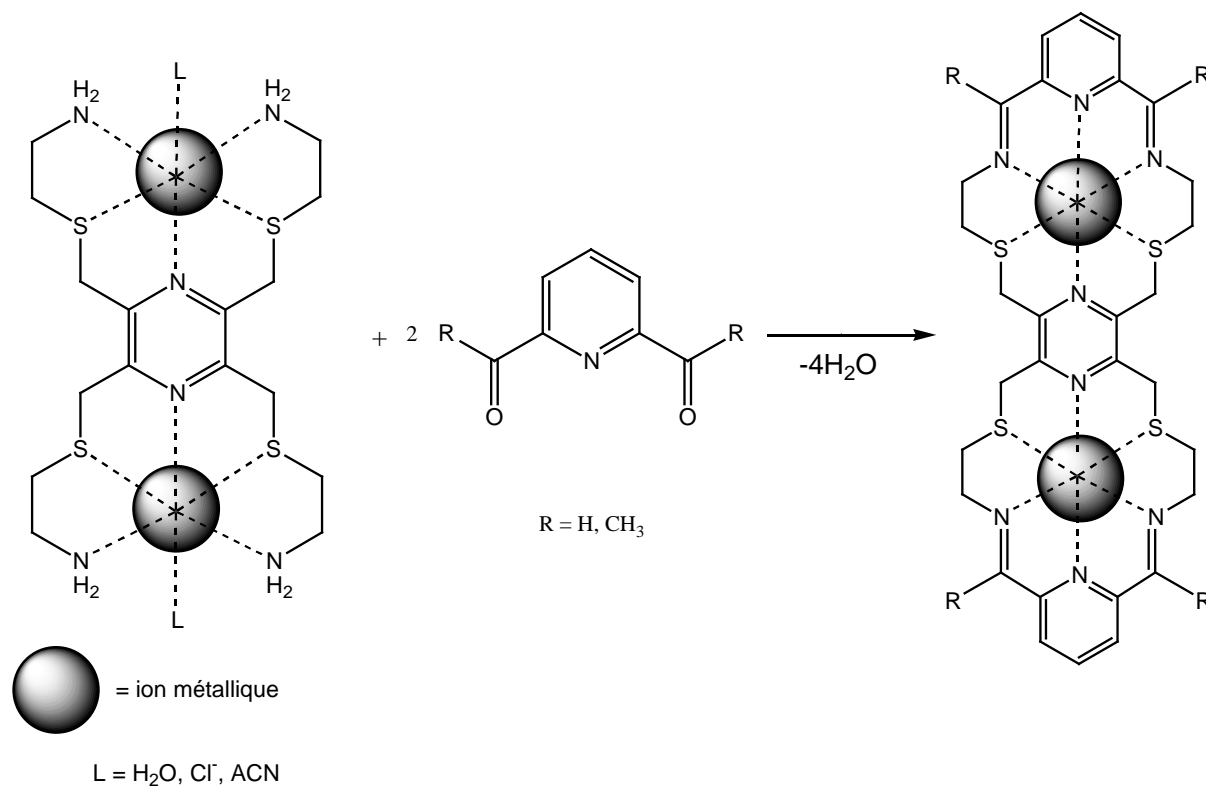


Fig. 85 : Macrocyclisation à partir de complexes de TAETMP

Le résultat de ces essais a montré une stabilité étonnante de ces complexes, qui même après réaction durant plusieurs jours, n'ont pas été modifiés. Les cristaux solubilisés pour la réaction ont recristallisés tels quels.

Malgré les modifications de conditions réactionnelles, ces réactions de macrocyclisation n'ont donc pas donné les résultats escomptés. Il y a bel et bien réaction entre les deux composants de la condensation, comme le confirme l'analyse infrarouge, mais les produits obtenus correspondent à la formation d'un polymère. Il faut tout de même observer qu'étant donné la

symétrie du ligand TAETMP, la probabilité de former des polymères est deux fois plus grande que dans le cas des composés synthétisés par Constable et al.

Il faut peut-être considérer également le cation métallique qui n'a probablement pas été de l'efficacité attendue. Le choix du métal n'est pas une opération aléatoire, comme le confirme Constable et al.^[36] qui a obtenu la formation de macrocycles, uniquement avec Pb^{2+} et Ag^+ .

Le choix de l'aldéhyde et de la cétone pourrait également être revu. Des composés plus flexibles que des dialdéhydes ou des dicétones aromatiques seraient peut-être plus adaptés pour permettre la fermeture du macrocycle.

Etant donné que cette partie de la recherche a été l'objet d'un travail intense durant ce travail, il était important de le mentionner.

3-CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES-

Conclusion

Ce travail nous a permis de synthétiser et de caractériser quatre ligands organiques, dont la formule développée de chacun est rappelée dans la figure 86.

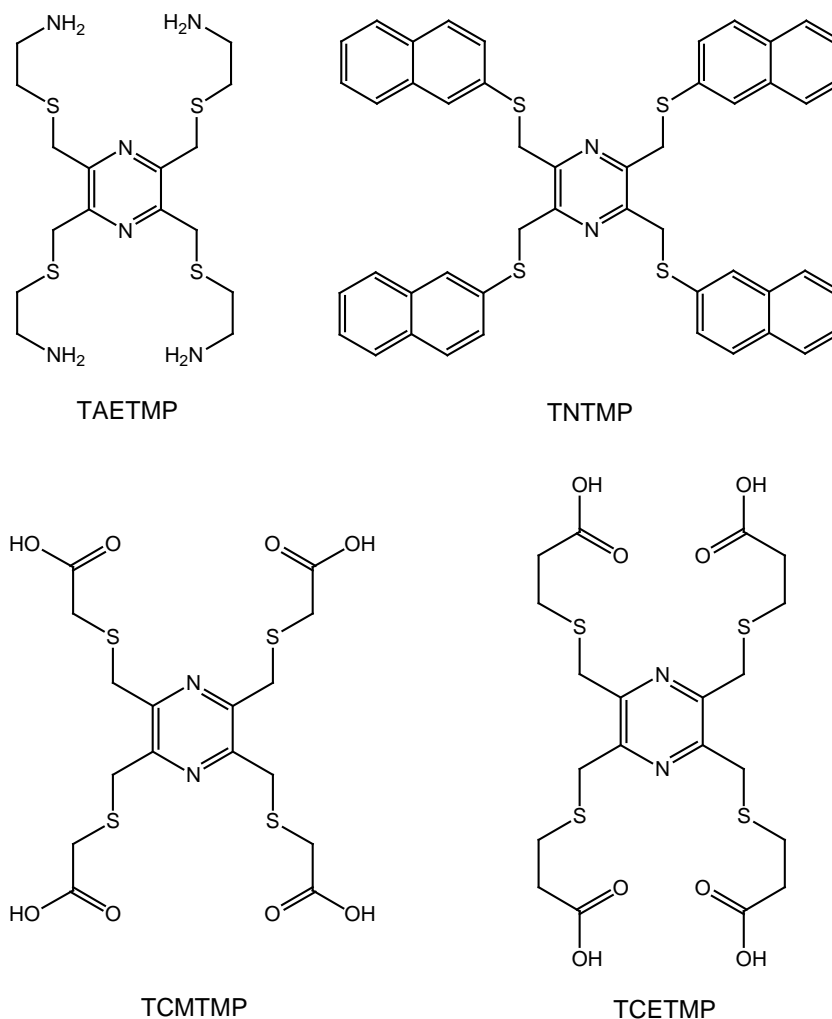


Fig. 86 : Ligands synthétisés dans ce travail

L'un d'entre eux, le TAETMP, a été préparé sous forme de trois différents sels d'ammonium : TAETMP·4HCl, TAETMP·4CH₃COOH, et TAETMP·4HClO₄.

Les structures cristallographiques ont pu être déterminées pour chacun des ligands. Dans les cas du TNTMP et du TCETMP, nous avons pu obtenir deux structures polymorphes, ainsi que

trois structures polymorphes, pour le ligand TCMTMP. Parmi les trois sels de TAETMP synthétisés, seul la structure du sel de perchlorate a permis une analyse aux rayons-X.

Des essais de complexation ont permis de complexer les sels de TAETMP, ainsi que les ligands carboxyliques : le TCMTMP et le TCETMP. Des complexes binucléaires de nickel ont été obtenus avec les ligands TAETMP, TCMTMP et TCETMP. Un complexe polymérique de nickel et un complexe de cobalt ont été isolés par réaction avec TAETMP·4HClO₄, ainsi qu'un complexe d'argent avec le TCMTMP. Les complexes synthétisés dans ce travail sont donc essentiellement des complexes de nickel.

Les trois schémas suivants résument les résultats pour chacun des ligands.

TAETMP

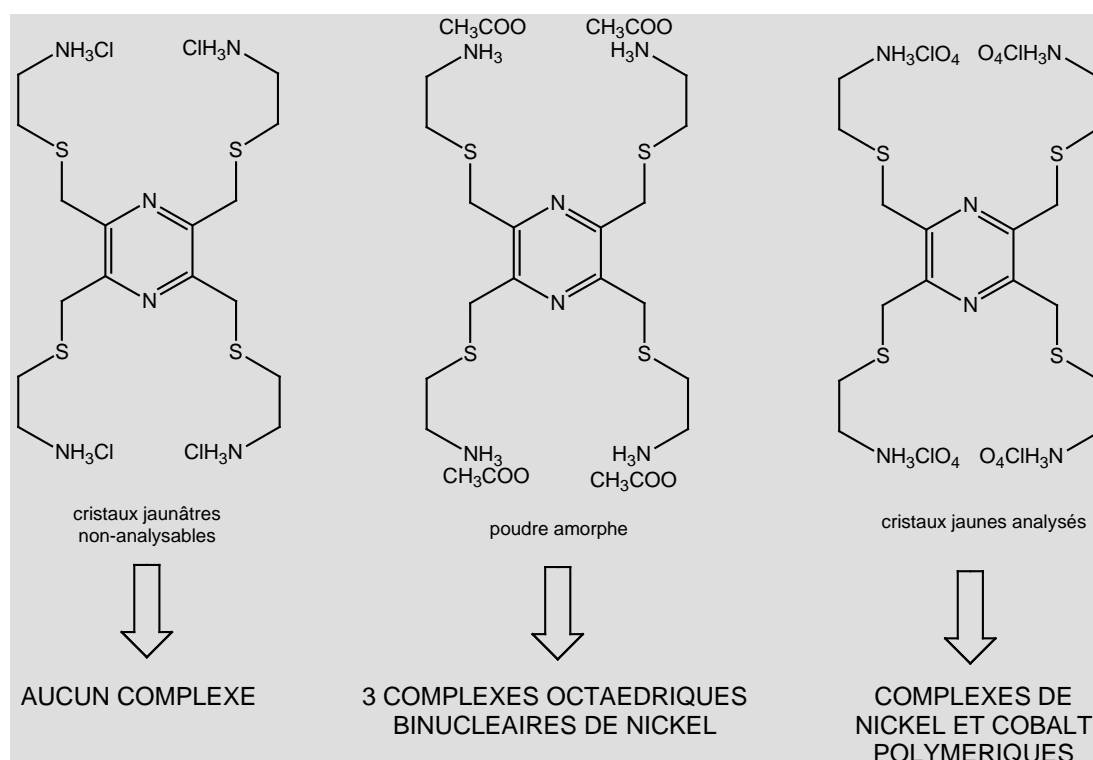


Fig. 87 : Résumé des résultats obtenus pour les sels du ligand TAETMP

TNTMP

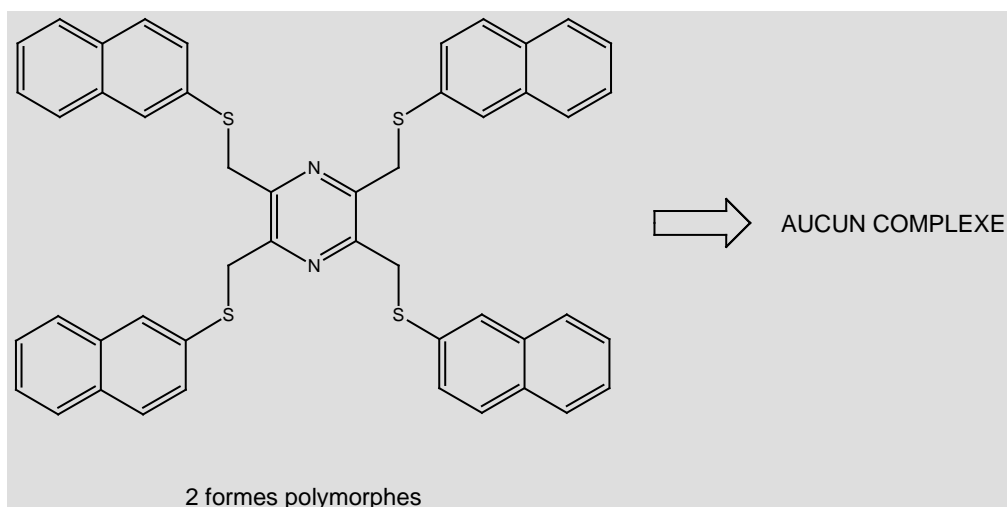


Fig. 88 : Résumé des résultats obtenus pour le ligand TNTMP

TCMTMP et TCETMP

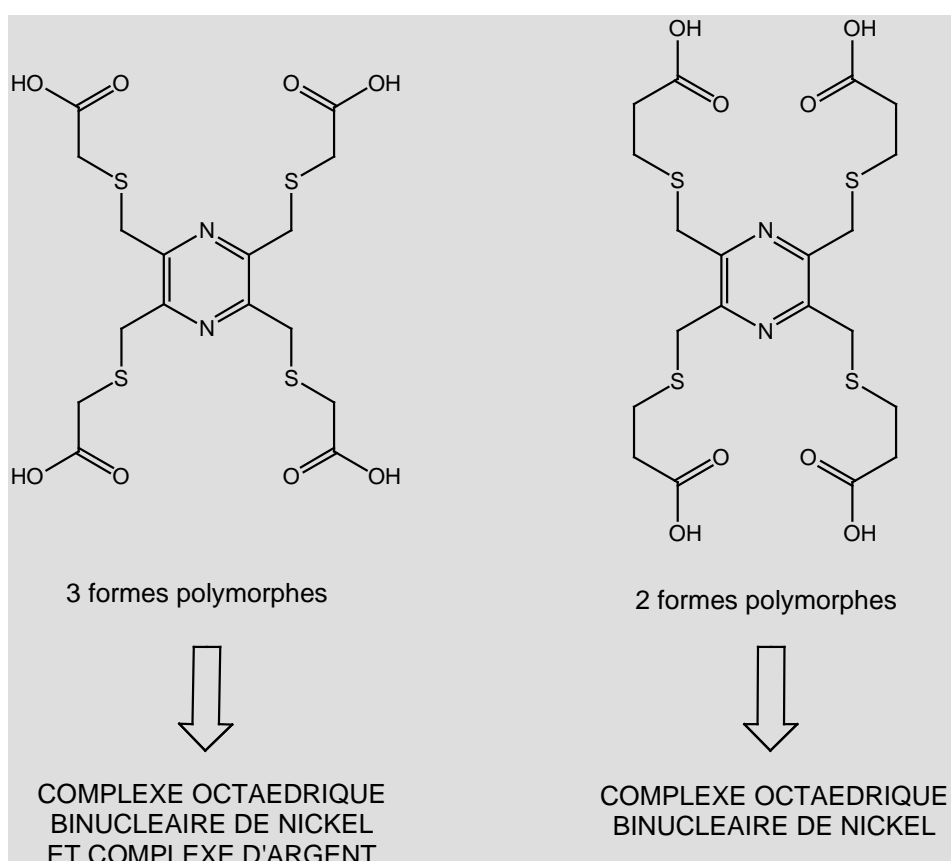


Fig. 89 : Résumé des résultats obtenus pour les ligands TCMTMP et TCETMP

Le tableau 39 résume les résultats pour les ligands TAETMP, TCMTMP et TCETMP, qui ont été titrés et dont la formation de complexe avec le nickel en solution a été étudiée par spectrophotométrie UV.

Tableau 39 : Résumé des résultats pour les ligands titrés et dont la formation de complexes avec le nickel a été étudiée en solution

	TAETMP	TCMTMP	TCETMP
pKa ₁	8.43 ± 0.02	2.94 ± 0.02	3.92 ± 0.02
pKa ₂	9.06 ± 0.02	3.61 ± 0.02	4.25 ± 0.02
pKa ₃	9.43 ± 0.02	4.11 ± 0.02	4.74 ± 0.02
pKa ₄	9.72 ± 0.02	4.84 ± 0.02	5.45 ± 0.02
UV λ _{max} ligand libre	293 nm	296 nm	294 nm
UV λ _{max} ligand complexé	271 nm	271 nm	279 nm
Points isosbestiques	281-282 nm*	285 nm	286 nm
	327-331 nm*	331 nm	318 nm

* interval donné, dépendant du complexe de nickel en présence

Les pKa de chaque ligand sont représentés ici, présentant des valeurs tout à fait typiques d'une déprotonation de fonctions ammonium ou acide carboxylique. Pour les trois ligands titrés, les quatre protons ont pu être distingués. Le TCETMP, comportant une chaîne substituante sur la pyrazine, plus longue, est moins acide que le TCMTMP. Le cycle aromatique de la pyrazine, ainsi que le soufre, également attracteur d'électrons, est à une plus petite distance dans le cas du TCMTMP, ce qui facilite la déprotonation.

Par ce tableau récapitulatif, nous pouvons observer qu'au niveau spectrophotométrique, les ligands et leurs complexes présentent des analogies très proches. Les points isosbestiques et les λ_{max} sont tout à fait similaires. Au niveau de la coordination de la pyrazine, l'influence des différents substituants sur le cycle aromatique est faible.

Trois complexes de nickel, un pour chacun des ligands mentionnés ci-dessus, ont été l'objet de mesures magnétiques. Chacun des complexes a présenté une constante de couplage caractérisant un super-échange légèrement antiferromagnétique.

Perspectives

Les perspectives de la suite de ce travail seraient tout d'abord de persévérer dans l'étude spectrophotométrique visible, pour le ligand TAETMP, en utilisant des concentrations permettant la solubilisation totale du ligand. Etant donné que l'étude spectrophotométrique effectuée dans ce travail a pour premier but de caractériser les complexes et de confirmer la formation du complexe en solution, aussi bien qu'à l'état solide, les études spectrophotométriques ont été faites dans les conditions de réaction permettant, après évaporation du solvant, la cristallisation du complexe. Il serait donc intéressant, d'effectuer des mesures spectrophotométriques, par exemple en titrant le ligand en présence de base, pour tout d'abord déprotoner le ligand, et ensuite effectuer la complexation.

De telles mesures sont également potentiellement intéressantes avec les ligands TCMTMP et TCETMP. Nous pourrions déterminer si une complexation du métal intervient également dans le domaine visible, et comment.

En ce qui concerne le ligand tétrathionaphthyl, TNTMP, ses problèmes de solubilité ne nous ont pas permis de le complexer. Avant de conclure à un entêtement vis-à-vis de la complexation, une étude de fluorescence du ligand, puis de la modification éventuelle du spectre de fluorescence en présence de sels métalliques, par rapport au spectre du ligand permettrait d'éclaircir sur les possibilités de complexation du ligand.

Une étude spectrophotométrique dans l'UV serait également d'une grande utilité. Le problème technique de la solubilité du ligand dans les solvants usuels permettant également la solubilisation des sels inorganiques doit toutefois être un problème à régler, puisque le TNTMP n'est essentiellement soluble que dans le dichlorométhane (ou chloroforme) et le toluène.

Une étape suivante serait de passer à la partie complexation des ligands méthylester TMCMTMP et TMCETMP. Il serait intéressant d'observer le comportement de complexation de la fonction carboxyle sous forme d'ester. Pour réaliser cette partie du travail, il sera important de considérer ces composés comme délicats et instables aux conditions standards.

La suite de la synthèse de ligands du même type, contenant des sites $N_xS_yO_z$ peut se faire à partir des ligands tétracarboxyliques, par estérification avec un alcool, par exemple avec un hydroxyméthylpyridine, comme décrit dans la figure 90.

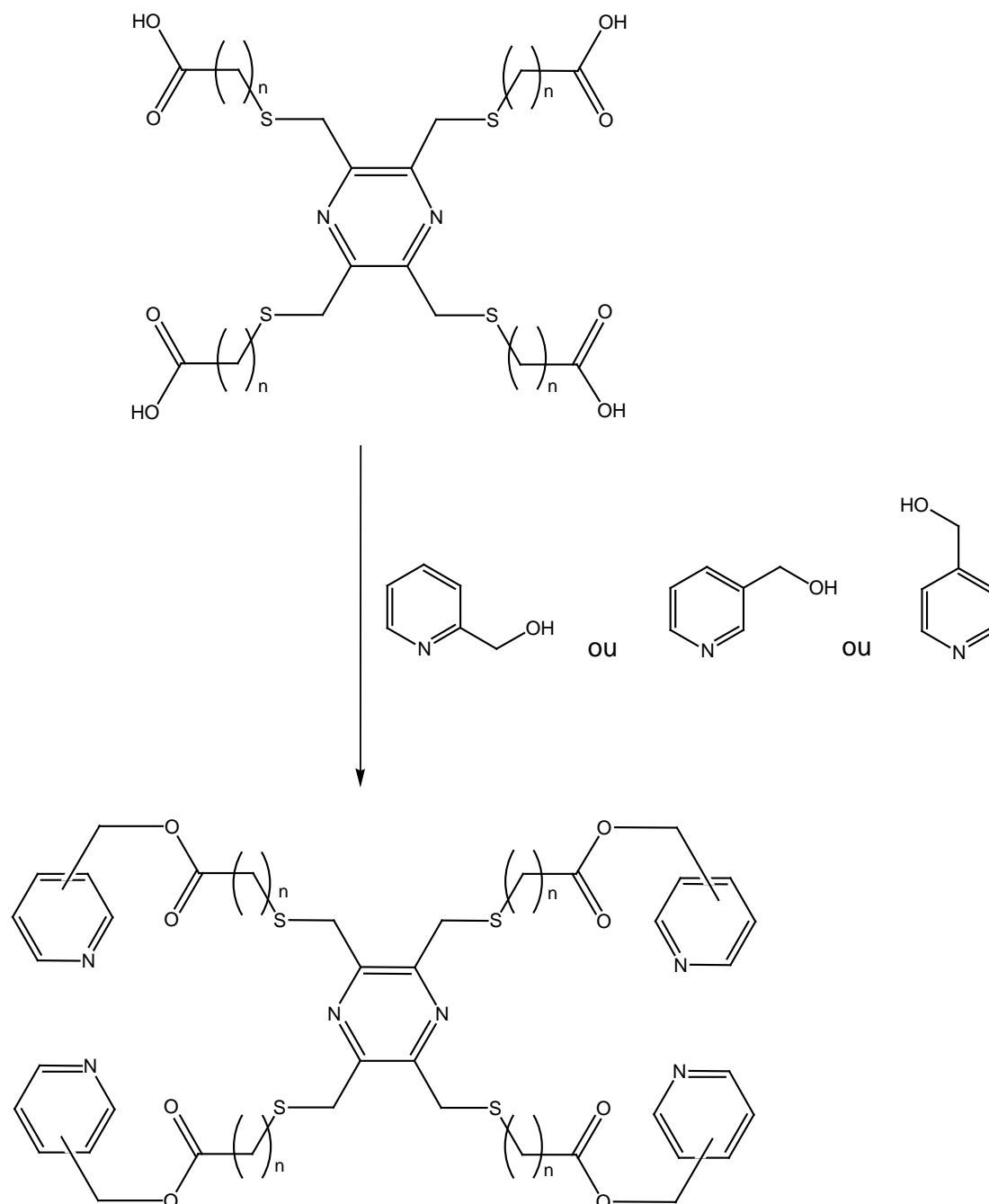


Fig. 90 : Perspective d'un nouveau ligand

Une autre perspective pour la suite de ce travail serait de continuer sur la ligne des macrocycles, en persévérant avec le TAETMP, essayant de former le macrocycle avec d'autres aldéhydes ou cétones, plus flexibles que les composés 2,6-dicarboxaldéhydepyridine, ou 2,6-diacétylpyridine, comme des dialdéhydes ou des dicétones aliphatiques, comme l'exemple donné par la figure 91.

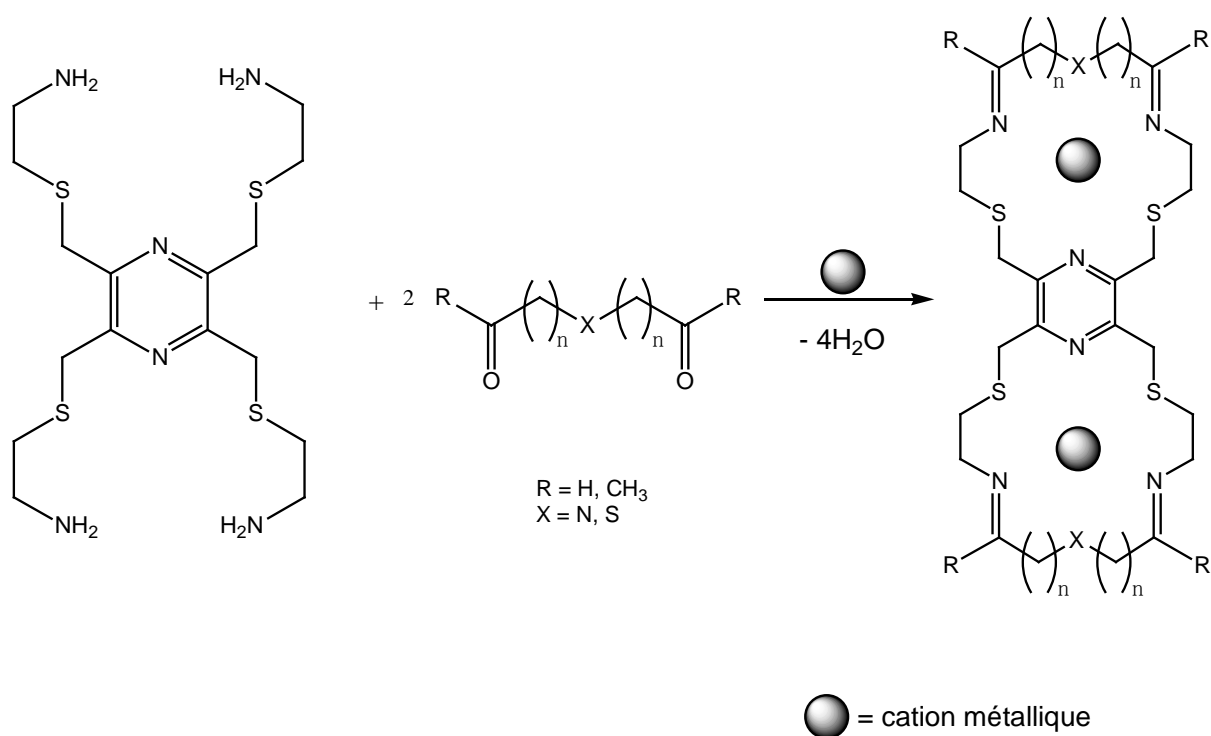


Fig. 91: Fermeture du macrocycle avec TAETMP et un composé aliphatique

Une nouvelle voie pour la formation de macrocycles serait d'utiliser les ligands TCMTMP et TCETMP. Une condensation du produit avec un diol, par exemple, permettrait la formation d'un ester, et en fermant le macrocycle, par la même occasion.

3B-CONCLUSIONS AND FURTHER INVESTIGATIONS-

Conclusions

The present work has enabled us to synthesize and characterize four new organic ligands described in figure 86:

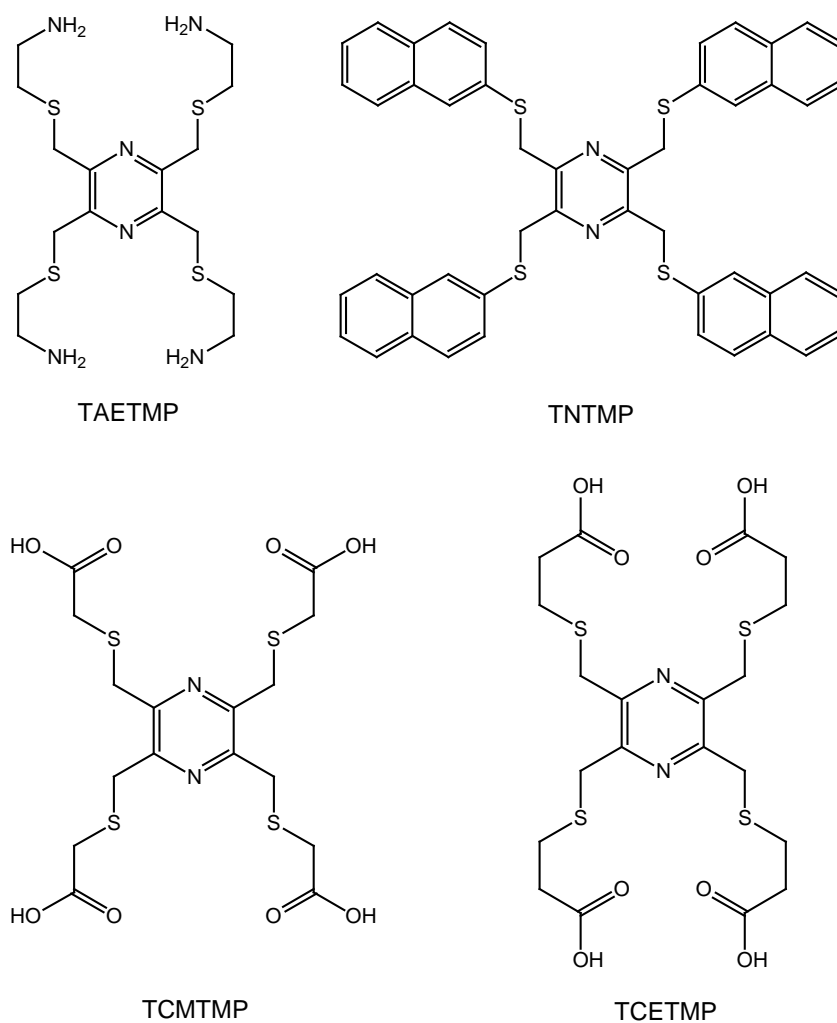


Fig. 86: New substituted pyrazine ligands

One of these ligands, TAETMP, was prepared as three different ammonium salts: TAETMP·4HCl, TAETMP·4CH₃COOH, and TAETMP·4HClO₄. However, only with the perchlorate salt were we able to prepare crystals suitable for X-ray diffraction.

Several crystal structures were also determined for the other ligands prepared here. In the case of the TNTMP and TCETMP, two polymorphic structures were isolated, and for TCMTMP three polymorphs were obtained.

Complexation trials allowed us to complex two of the TAETMP salts, and the carboxylic acid ligands: TCMTMP and TCETMP. Several binuclear nickel complexes were obtained with the ligands TAETMP, TCMTMP and TCETMP. One polymeric nickel complex and two cobalt complexes were also obtained with TAETMP·4HClO₄. It was also possible to prepare a silver complex with the ligand TCMTMP.

The next three figures (87, 88 and 89) present the summary of the compounds obtained during this work.

TAETMP

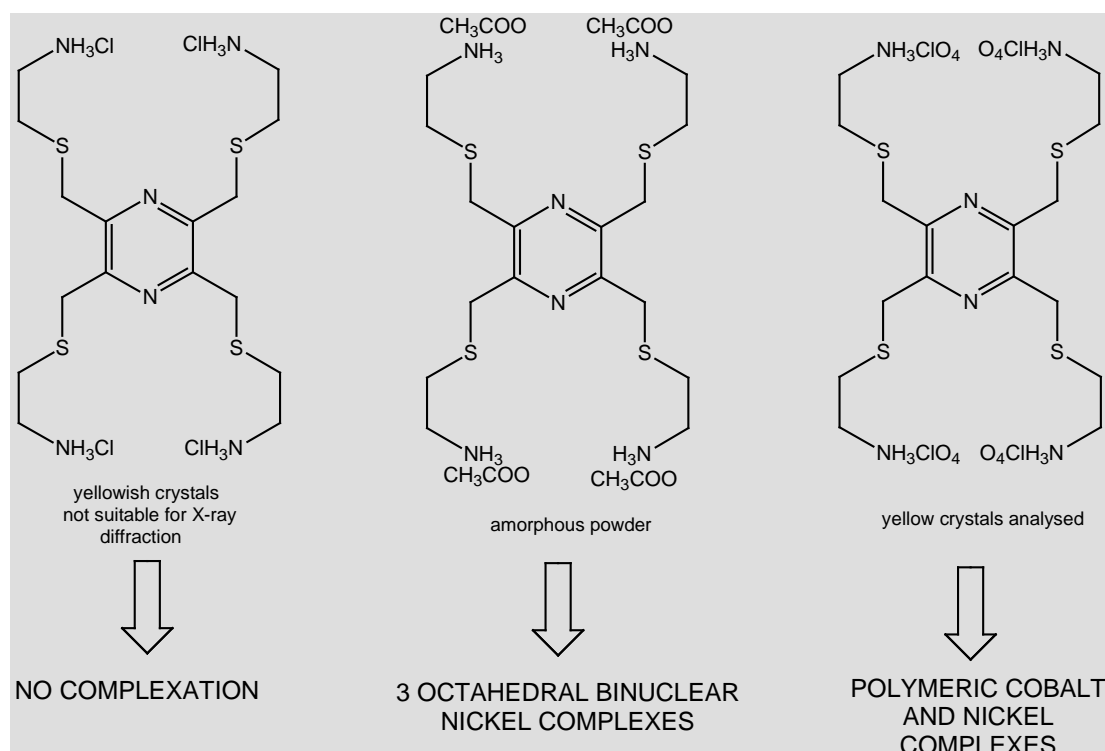


Fig. 87: Summary of the results obtained with the ligand TAETMP

TNTMP

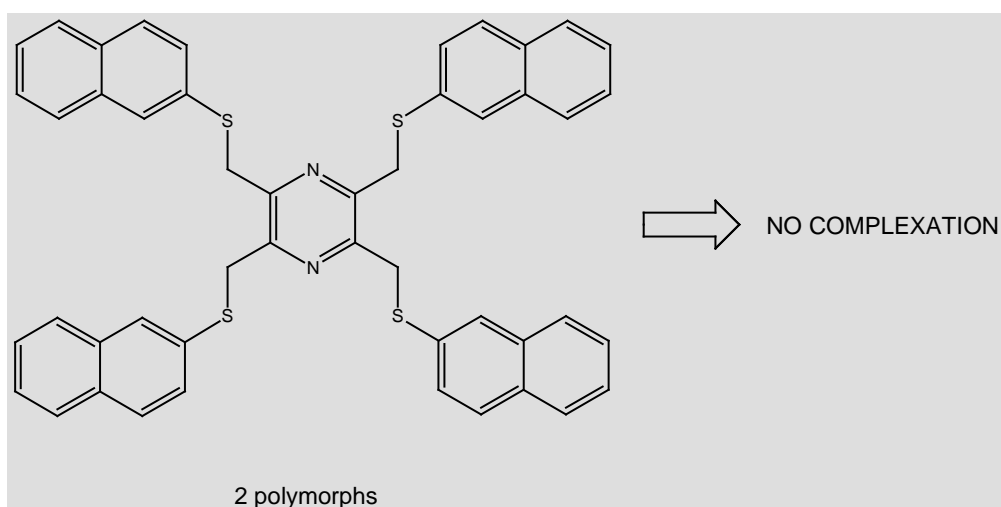


Fig. 88: Summary of the results obtained with the ligand TNTMP

TCMTMP and TCETMP

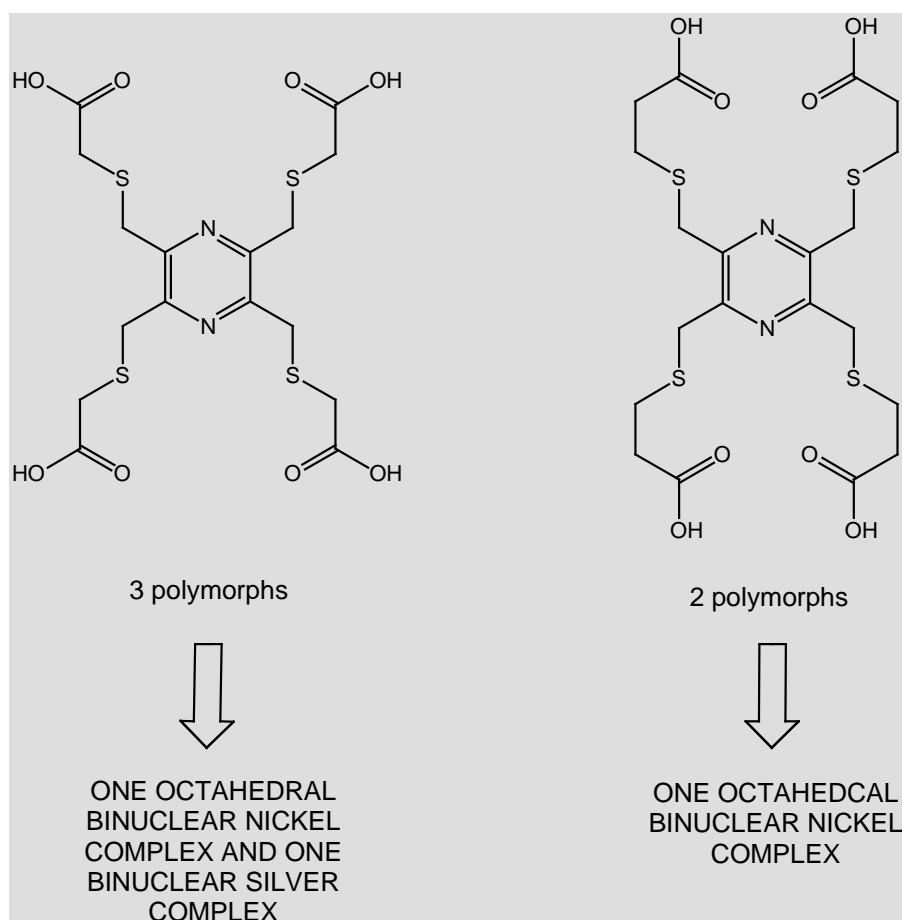


Fig. 89: Summary of the results obtained with the ligands TCMTMP and TCETMP

In table 39, the UV spectrophotometric results and the titration data for the ligands TAETMP, TCMTMP and TCETMP, are presented.

Tableau 39: Summary of the UV spectrophotometric results and the titration data for the ligands TAETMP, TCMTMP and TCETMP

	TAETMP	TCMTMP	TCETMP
pKa ₁	8.43 ± 0.02	2.94 ± 0.02	3.92 ± 0.02
pKa ₂	9.06 ± 0.02	3.61 ± 0.02	4.25 ± 0.02
pKa ₃	9.43 ± 0.02	4.11 ± 0.02	4.74 ± 0.02
pKa ₄	9.72 ± 0.02	4.84 ± 0.02	5.45 ± 0.02
UV λ _{max} free ligand	293	296 nm	294 nm
UV λ _{max} complexed ligand	271	271 nm	279 nm
Isosbestic points	281-282 nm*	285 nm	286 nm
	327-331 nm*	331 nm	318 nm

* interval depending on the nickel complex present

The pKa's of each ligand are presented here. The values are typical for the deprotonation of ammonium and carboxylic acid functions. For the three ligands titrated, the four protons were distinguishable. The ligand TCETMP, with the longer chain substituents on the pyrazine, is less acidic than ligand TCMTMP. The distance between the aromatic pyrazine ring and sulphur atoms, both electron attracting, and the carboxylic functions is shorter in the case of the ligand TCMTMP, which facilitates deprotonation.

By means of this last table, we can conclude spectrophotometrically that the three ligands and their complexes present certain similarities. The isobestic points and λ_{max} are quite similar.

From the point of view of coordination of the pyrazine, the influence of the different substituents on the aromatic ring is weak.

Magnetic measurements were carried out for three binuclear nickel complexes, one complex for each ligand. The results of this characterisation indicated weak antiferromagnetic superexchange.

Further Investigations

The first domain that it would be interesting to investigate, following the results of this work, is the visible spectrophotometric part of the complexation studies on TAETMP, using adequate concentrations or conditions allowing the solubilisation of the ligand. The first objectives of the spectrophotometric studies of this work were to characterise the complexes and to confirm the complex formation in solution as well as in the solid state. Consequently, the spectrophotometric studies were made following the experimental conditions which lead to the formation of crystalline complexes. Hence, it seems particularly interesting to make spectrophotometric measurements in the UV and visible domains, for example, titrating the compound with a base before complexing the ligand, in order to deprotonate the ligand before complexation. Such measurements are also potentially interesting with the ligands TCMTMP and TCETMP in order to determine if the complexation happens also in the solution, and how it does occur.

Concerning the ligand TNTMP, the solubility problems that we had did not allow us to complex this compound. Before concluding a certain stubbornness of the ligand towards complexation, fluorescence studies could help us to understand the behaviour of this compound. An eventual modification of the fluorescence spectrum of the ligand in the presence of metallic salts would enable us to understand the complexation possibilities of this ligand.

Some spectrophotometric studies especially in the UV domain would also bring more information on the complexation potential. The solubility problems of this ligand in common organic solvents allowing the solubilisation of metallic salts, have to be solved as the ligand is only miscible with dichloromethane (or chloroform) and toluene.

One point that should be investigated is the complexation of the methyl esters of the ligands TMCMTMP and TMCETMP. It would be interesting to observe the behaviour of these compounds compared to their carboxylic acid analogues. In order to carry out the complexation, it will be important to consider these ligands as sensitive and unstable under standard conditions.

In the same manner than the ligands were synthesised in this work, other ligands containing $N_xS_yO_z$ sites can be imagined. The syntheses may be possible using the tetra carboxylic acid ligands that can react by esterification with an alcohol, such a hydroxymethylpyridine, as shown in figure 90.

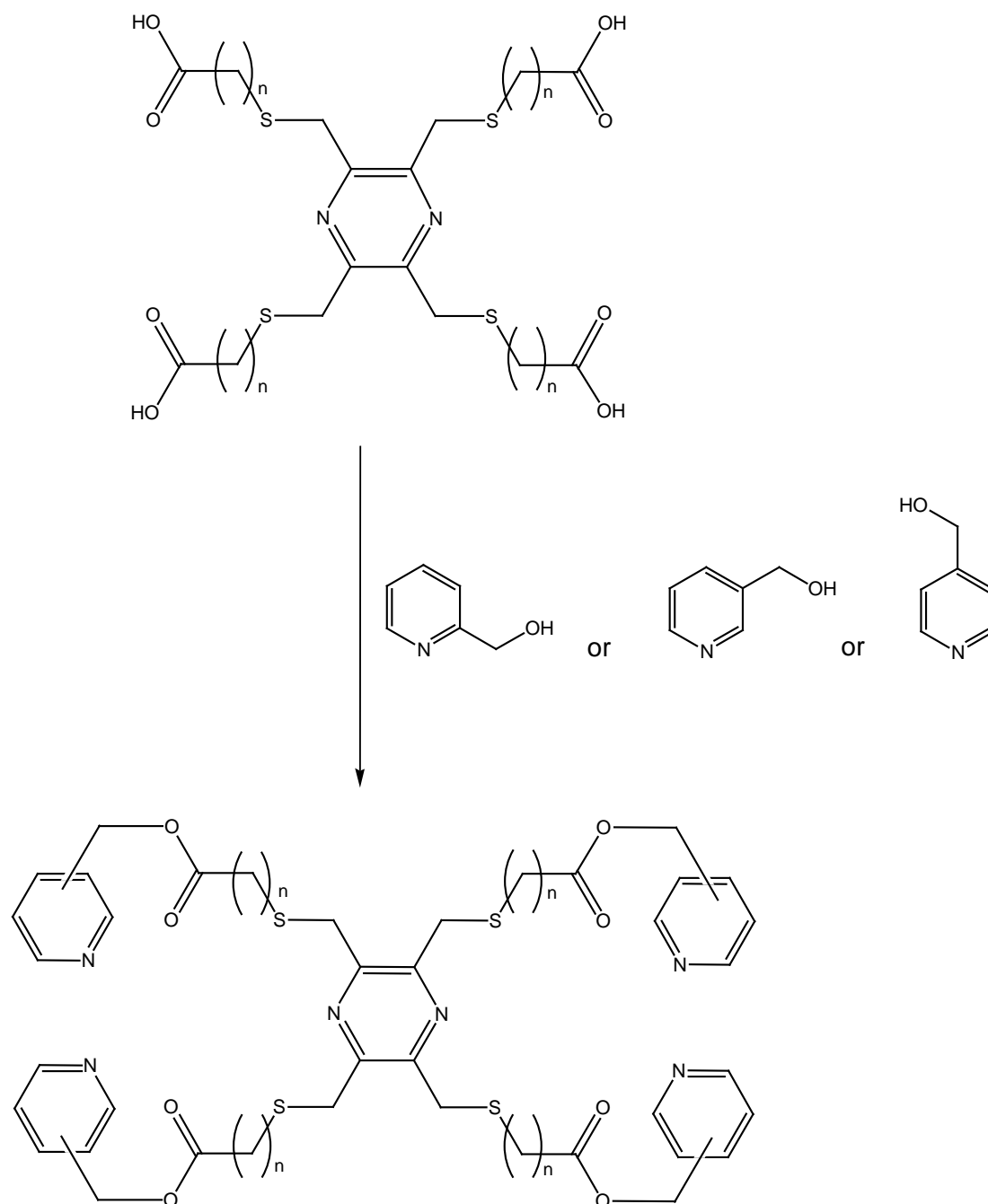


Fig. 90 : Possibility for a new ligand

Further investigations on macrocycles could be made using the compounds synthesised during this work. Continuing the investigations with the compound TAETMP, it is possible to imagine macrocycle formation with other aldehydes or ketones by condensation of the amino and the carbonyl functions. Therefore, more flexible aldehydes or ketones may be more suitable for ring closure, as shown in figure 91.

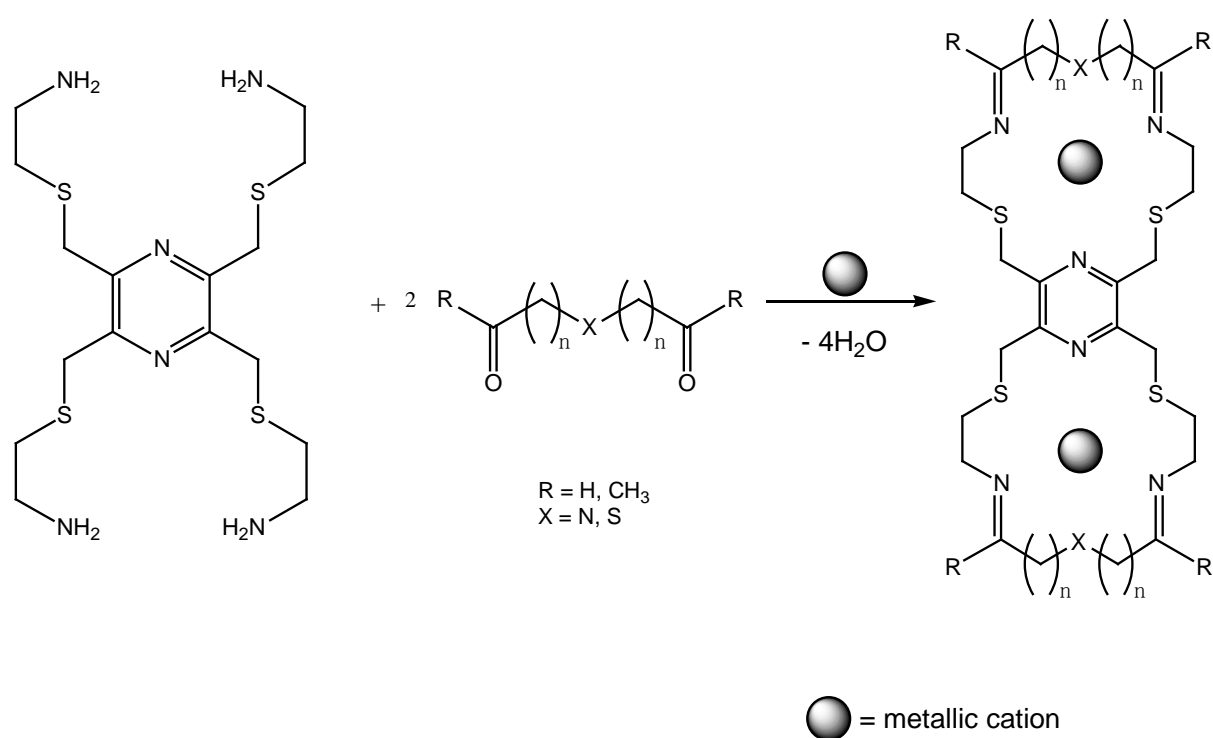


Fig. 91: Ring closure with TAETMP and an aliphatic compound

Macrocyclic formation could also be envisaged using the ligands TCMTMP and TCETMP. Condensation of those products with a diol, for example, could result in the formation of an ester closing the macrocycle at the same time.

4-EXPERIMENTAL SECTION-

Materials

All reagents were purchased from commercial suppliers (Fluka, Merck, Aldrich and Acros) and used as received without further purification. Deionised water used for synthesis or complexation reactions was preliminarily degased using a water vacuum pump in order to remove carbonates. Solvents were used with a technical purity for chromatography columns and reactions, or, when mentioned, purified by standard literature methods prior to use^[116]. Ammonia used for chromatography columns should have at least a purum quality. TLC was carried out on silica gel (alugram Sil G/UV₂₅₄). **Caution:** Perchlorate salts are potentially explosive and should be handled with special care, for this reason, the melting points of compounds containing perchlorate ions were not measured.

Instruments

¹H and ¹³C NMR measurements of all ligands were carried out using a BRUKER AMS 400 FTP spectrometer in CDCl₃, CD₃OD or D₂O. C, H and N microanalysis were performed by the Microanalysis service of the Laboratory of pharmaceutical and organic propedeutical Chemistry at the University of Geneva, or the Department of Chemistry of the Engineer School in Fribourg. EI-Mass Spectrometry was performed on a NERMAG RC30-10 system. The electronic beam energy used to carry out the EI was 70 eV. ESI-Mass Spectrometry was carried out by the MS service of the University of Fribourg, using a BRUKER FTMS 4.7T BioAPEX II. Infrared Spectra were obtained using a Perkin-Elmer FT-IR 1720X spectrometer and KBr pellets.

Potentiometric titrations

Potentiometric titrations were performed using a Metrohm E635 Dosimat measuring the pH with a Metrohm 713 pHmeter at 20°C. Solutions of the compounds (about 0.002 M) were titrated in a volume of 50 ml of KNO₃ 0.2 M in order to control the ionic force of the solution, with a solution of NaOH 0.1 M or HCl 0.1 M. pKa calculations were made using the program TITR 2 AD^[82].

UV Spectrophotometry

Spectrophotometric measurements were carried out with a VARIAN-Cary 300 1E UV-Visible spectrophotometer. The measurements were made in deionised degased water or in methanol. A background correction was made and the absorption was measured every 2 nm during 0.5 second in order to build the whole spectrum.

X-ray crystallography

Intensity data were collected using a STOE AED2 four-circle diffractometer, or a STOE Image Plate Diffraction System (graphite monochromated Mo K α X-radiation $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), or a Siemens SMART CCD area diffractometer (graphite monochromated Mo K α X-radiation $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). The structures were solved by Direct methods using the program SHELXS-97^[117], The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-97^[118]. The H atoms were either located from difference Fourier maps and refined isotropically, or included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. When H-atoms of water molecules could be located from difference Fourier maps, they were included in the refinement and either refined isotropically without any constraints or refined with the O-H distance restrained to be 0.95 \AA . Weighted full-matrix least squares refinement on F^2 was used. Neutral atomic scattering factors were taken from International Tables for X-ray Crystallography^[83].

The values R1 and wR2 given in the tables (in annexe) have been calculated as follows:

$$R1 = \frac{\|F_o| - |F_c\|}{|F_o|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{w(F_o^2 - F_c^2)}{(wF_o^4)}}$$

$$\text{with } w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP} \quad \text{and} \quad P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

The goodness of fit ratio is given by:

$$\text{GoF} = \sqrt{\frac{w(F_o^2 - F_c^2)}{n - p}}$$

with n = number of reflections, p = number of refined parameters.

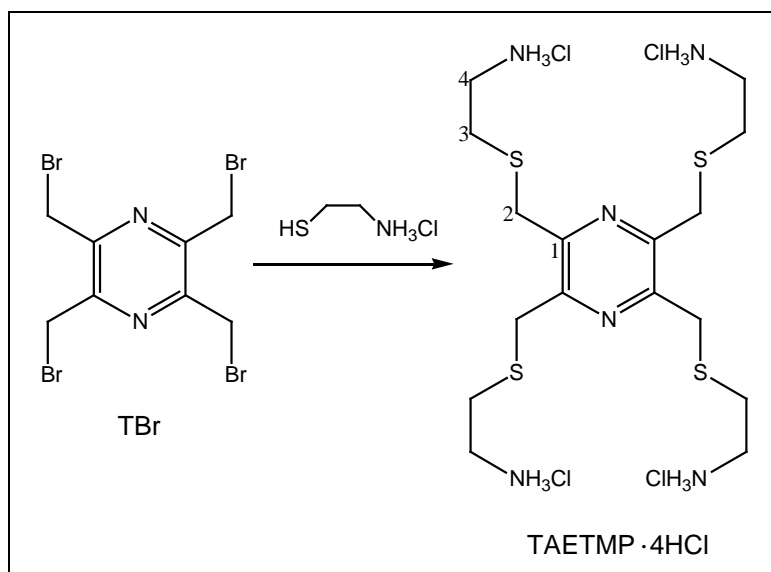
The figures are drawn using the programs PLUTO/PLATON^[119], ORTEP^[120] and Mercury 1.2 alpha 1^[121].

Magnetic Measurements

Field cooled measurements of the magnetisation of smoothly powdered microcrystalline samples of **(1)** (28.40 mg), **(5)** (29.70 mg) and **(6)** (21.42 mg) were performed in the range 300-1.8 K with a Quantum Design MPMS-5XL SQUID magnetometer with an applied field of 0.4, 0.5 or 8 kG. The measurements were made at the University of Barcelona in the group of prof. Joan Ribas. A correction for the diamagnetic contribution of the sample holder to the measured magnetization was performed experimentally. The diamagnetic contribution of the sample to the susceptibility was calculated by using Pascal's constants ($\chi_d = -5.38$ **(1)**, -5.01 **(5)** and -6.20 **(6)** $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, respectively).

LIGANDS SYNTHESIS

2,3,5,6-Tetrakis(((2-aminoethyl)thio)methyl)pyrazine Hydrochloride



In a 50 ml flask, 5.00 g (44.0 mmol, 4 eq) of cysteamine hydrochloride were dissolved in 25 ml dry MeOH. Then, 2.41 g (44.6 mmol, 4.1 eq) of NaOMe were added with vigorous stirring during 30 minutes. The light pink precipitate was then filtered with a fritted filter funnel filled with 5 mm cellite. The filtrate was directly poured into in a 100 ml three-neck round-bottom flask containing 5.00 g (11.0 mmol, 1 eq) of TBr in 50 ml of MeOH (TBr is not soluble in cold MeOH). The mixture was maintained under reflux for 3 hours with constant stirring. After cooling the resulting product was obtained by filtration of the white solid with a fritted filter funnel and dried with a vacuum pump to remove MeOH. 3.97 g of product were obtained.

Purification:

Chromatography Column: (For 3.97 g product obtained as previously described)

Eluants: MeOH/30% NH₃ 9:1

Silica : 70-200 mesh

Column diameter : 2.5 cm

Column length: 40 cm

Approximate mass of silica: 100 g

Fractions collected: about 100 fractions (tubes containing 10 ml)

Acidification: HCl 1N (Fluka puriss) until neutral pH

Analysis:

Yield: 80%

MP: 265°C

R_f: 0.52 (solvent: MeOH:NH₃ 25%, 9:1)

No suitable crystals for X-ray crystallographic analysis may have been prepared.

¹H-NMR(D₂O, 400MHz), δ(ppm): 4.05 (s, 8H, H²); 3.24 (t, 8H, ³J(4,3)=6.6, H⁴); 2.86(t, 8H, ³J(3,4)=6.6, H³).

¹³C-NMR(D₂O, 50MHz), δ(ppm):150.08 (4C, C¹); 38.69 (4C, C⁴); 33.14 (4C, C²); 28.98 (4C, C³).

Anal. for C₁₆H₃₆N₆S₄Cl₄. MW= 582.62g/mol:

Calc. (%): C: 32.98 H:6.24 N:14.43

Found (%): C:31.88 H:6.00 N:13.95

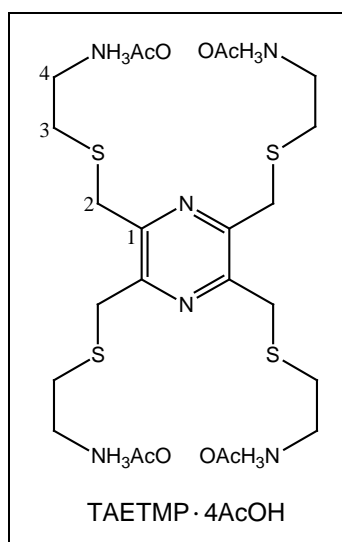
Error due to the probable presence of SiO₂: TAESMP · 4HCl, (1:4)

Calc. (%): C: 32.16 H:6.07 N:14.06

ESI-MS: 437.17[TAETMP+H]⁺; 219.09.

IR (KBr disc) v: 3434(w), 2920 (s), 1588(m), 1493(s), 1460(m), 1436(m), 1422(m), 1403(s), 1378(m), 1315(m), 1245(w), 1222(w), 1197(w), 1120(w), 1095(m), 1038(m), 953(w), 881(m), 808(m), 782(w), 750(w), 720(w), 648(w), 497(w), 467(w), 450(w).

2,3,5,6-Tetrakis(((2-aminoethyl)thio)methyl)pyrazine acetic acid



This compound was synthesised in the same way as the hydrochloride analogue. The counterion was changed using glacial acetic acid as an acidifying agent after the basic MeOH/NH₃ chromatography purification.

Analysis:

Yield: 71%

MP: 105°C

R_f: 0.52 (solvent: MeOH:NH₃ 25%, 9:1)

¹H-NMR(D₂O, 400MHz), δ(ppm): 3.98 (s, 8H, H²); 3.19 (t, 8H, ³J(4,3)=6.6, H⁴); 2.80(t, 8H, ³J(3,4)=6.6, H³); 1.85 (s, 12H, CH₃-COO⁻).

¹³C-NMR(D₂O, 50MHz), δ(ppm):180.31 (4C, CH₃COO); 150.04 (4C, C¹); 38.49 (4C, C⁴); 32.98 (4C, C²); 28.91 (4C, C³); 22.74 (4C, CH₃COO).

Anal. for C₂₄H₄₈N₆O₈S₄, MW= 676.89g/mol:

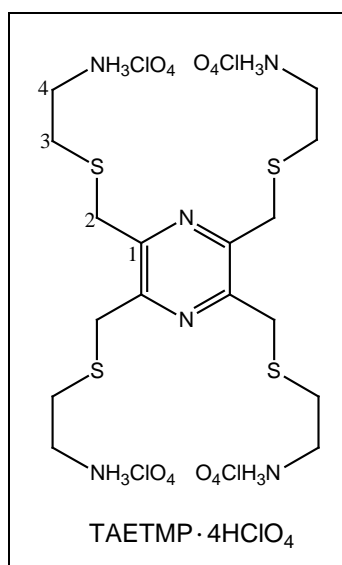
Calc. (%): C:42.58 H:7.15 N:12.42

Found (%): C:41.78 H:7.13 N:10.82

ESI-MS: 437.17[TAETMP+H]⁺, 219.09.

IR (KBr disc) v: 3420(m), 2970(s), 2933(s), 2602(m), 2150(w), 2013(w), 1698(s), 1614(s), 1581(s), 1543(s), 1412(s), 1395(s), 1337(m), 1276(s), 1138(m), 1122(m), 1109(m), 1093(m), 1042(m), 1010(m), 916(m), 884(m), 824(w), 778(w), 703(w), 665(m), 648(m), 621(m), 472(m), 454(m).

2,3,5,6-Tetrakis(((2-aminoethyl)thio)methyl)pyrazine perchloric acid



This product was synthesised by heating an aqueous solution of 2,3,5,6-tetrakis(((2-aminoethyl)thio)methyl)pyrazine hydrochloride (600mg, 1.03 mg, 1 eq, in 15 ml degased water) with an aqueous solution of NaClO₄ (579 mg, 4.12 mol, 4eq, in 15 ml degased water). The anion exchange occurred during a reaction of one hour at 50°C. The mixture was then put in a crystallising dish and left to evaporate.

Analysis:

Yield: 72%

R_f: 0.52 (solvent: MeOH:NH₃ 25%, 9:1)

Suitable crystals for X-ray crystallographic analysis were formed from a concentrated solution of pure TAESMP·4HClO₄ in water after standing for 3 weeks at ambient temperature.

¹H-NMR(D₂O, 400MHz), δ(ppm): 4.01 (s, 8H, H²); 3.21 (t, 8H, ³J(4,3)=6.6, H⁴); 2.82(t, 8H, ³J(3,4)=6.6, H³).

¹³C-NMR(D₂O, 50MHz), δ(ppm):150.01 (4C, C¹); 38.56 (4C, C⁴); 33.01 (4C, C²); 28.88 (4C, C³).

Anal. for C₁₆H₃₆N₆S₄Cl₄O₁₆, MW= 838.57g/mol:

Calc. (%): C: 22.91 H:4.34 N:10.02

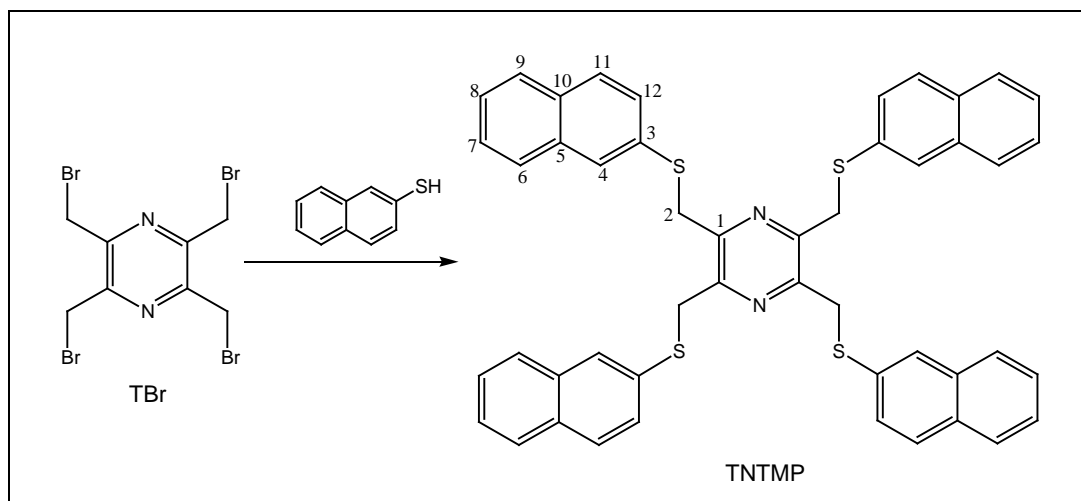
Found (%): C:22.76 H:4.21 N:9.55

ESI-MS: 739.04[TAETMPH₄+3ClO₄]⁺; 637.08[TAETMP+2HClO₄];

537.12[TAETMPH₂+ClO₄]⁺; 437.17[TAESMP+H]⁺; 219.09.

IR (KBr disc) ν: 3228(m), 1591(m), 1496(m), 1435(m), 1326(w), 1121(s), 1075(s), 897(w), 806(w), 750(w), 707(w), 625(s), 475(w).

2,3,5,6-Tetrakis((naphthalen-2-yl)thio)methylpyrazine



In a 200 ml three-necked flask, 575 mg of NaOH (14,4 mmol, 4,4 eq) were dissolved in 45 ml refluxing THF and 5 ml of H₂O. Then, 2188 mg of thionaphthol-β (13.7 mmol, 4,1 eq) dissolved in 45 ml THF were added dropwise. The deprotonation of thionaphthol-β occurred in one hour. To this solution, a solution containing 1.515 g of TBr (3.3 mmol, 1 eq) in 75 ml of THF was added dropwise. The reaction was then left to reflux for 29 hours. The solvent was removed with a rotary evaporator. A yellow powder (2250 mg) was obtained.

Purification:

Chromatography Column: for maximum 1.5 g of unpure product at a time

Eluants: CH₂Cl₂/toluene 10:3

Silica : 70-200 mesh

Column diameter : 5 cm

Column length: 40 cm

Approximate mass of silica: 200 g

Fractions collected: about 47 fractions (tubes containing 10 ml)

Analysis:

Yield: 42%

MP: 161°C

R_f: 0.84 (solvent: CH₂Cl₂/toluene 10:3)

Suitable crystals for X-ray crystallographic analysis were prepared either by diffusion of an equal volume of methanol into toluene solution containing the product, or by slow evaporation of a mixture of chloroform/methanol (1:1) heated for one hour at refluxing temperature. These two methods give two different triclinic polymorphic unit cells.

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz), δ(ppm): 7.84 (m, 8H, H^{6,9}); 7.76 (m, 8H, H^{7,11}); 7.48 (dd, 4H, ³J(12,11)=9.4, ⁴J(12,4)=1.9, H¹²); 7.47 (s, 4H, H⁴); 7.39 (dd, 4H, ³J(8,7)=8.6, ⁴J(8,6)=1.9, H⁸); 4.49(s, 8H, H²).

¹³C-NMR(CDCl₃, 50MHz), δ(ppm):149.59 (4C, C¹); 134.21 (4C, C³); 133.88 (4C, C⁵); 132.43 (4C,C¹⁰); 129.13 (4C, C¹¹); 128.38 (12C, C^{6,8,9}); 127.91(4C, C⁷); 127.38 (4C, C¹²); 126.70 (4C, C⁴); 37.25 (4C, C²) .

Anal. for C₄₈H₃₆N₂S₄, MW= 769.09g/mol:

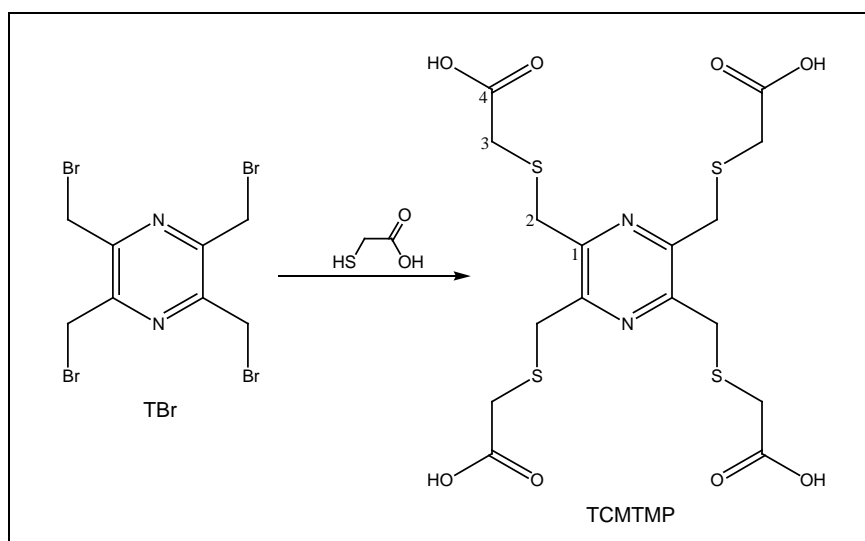
Calc. (%): C:74.96 H:4.72 N:3.64

Found (%): C:74.90 H:4.93 N:3.41

ESI-MS: 796.19[M+H]⁺

IR (KBr disc) v: 3049(w), 2926(w), 1622(m), 1582(m), 1500(m), 1446(m), 1402(s), 1336(w), 1269(w), 1243(w), 1199(w), 1131(m), 1077(m) 1013(w), 957(w), 942(w), 902(w), 885(w), 863(w), 852(s), 821(s), 806(s), 798(s), 763(w), 749(s), 737(s), 636(w) 598(w) 479(s) 469(s).

2,3,5,6-Tetrakis(((carboxymethyl)thio)methyl)pyrazine



1.6313 g ($1.77 \cdot 10^{-2}$ mol, 4 eq) of thioglycolic acid were dissolved in 50 ml of THF. Then, a minimum amount of water (a few ml) to dissolve 1,4166 g ($3.54 \cdot 10^{-2}$ mol, 8 eq) of NaOH were added. The volume was increased to 100 ml adding THF and then the reaction was left to stir under reflux for one hour. 2g ($4.42 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 eq) of TBr dissolved in 50 ml of THF, was then added dropwise using an addition funnel. The mixture was stirred under reflux for 6 hours. After drying to evaporation, the mixture was dissolved in 50 ml of deionised water, and HCl puriss was added dropwise until a clearly acid pH was obtained. Then the mixture was stirred at room temperature, for at least 1-2 hours. The solution begins to show a yellow precipitate. The precipitate was filtered and washed with the minimum amount of water and then CHCl_3 . The compound was then dried under vacuum conditions. The compound was crystallised from methanol. Three different polymorphic structures of the ligand can be obtained by diffusion of an equal volume of methanol (containing the ligand) into a concentrated aqueous solution of 2 equivalents of AgNO_3 , or MnCl_2 or ZnCl_2 .

Analysis:

Yield: 83%

MP: 161°C

R_f: 0.77 (solvent: CH_3OH)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400MHz), δ (ppm): 4.13 (s, 8H, H^2); 3.37 (s, 8H, H^3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 50MHz), δ (ppm): 172.82 (4C, C^4); 150.01 (4C, C^1); 34.31 (4C, C^3); 33.26 (4C, C^2).

Anal. for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$, MW= 496.60g/mol:

Calc. (%): C:38.70 H:4.06 N:5.64

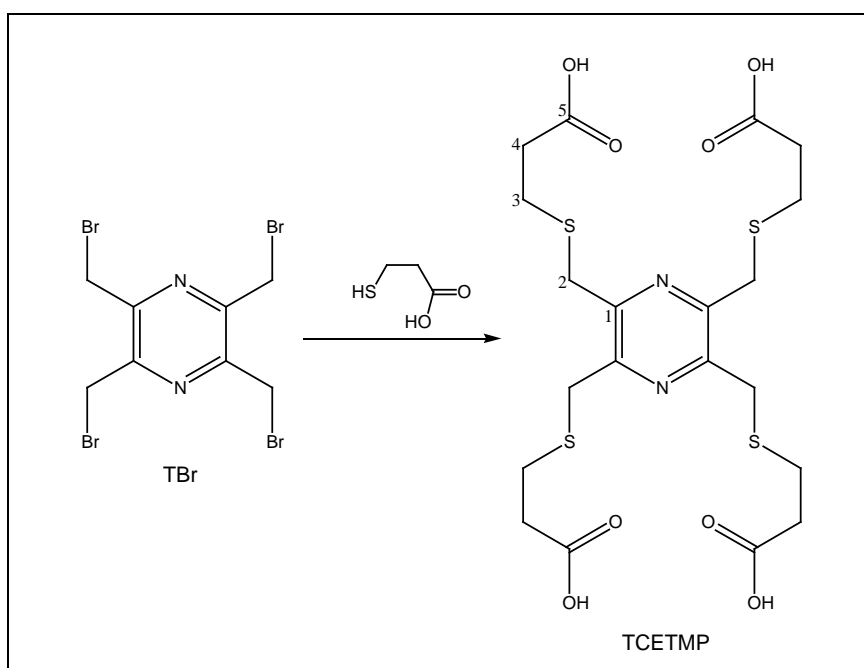
Found (%): C:37.35 H:3.99 N:5.49

Error due to the probable presence of methanol in the substance, impossible to remove

ESI-MS: 534.97[M+K]⁺; 519.00[M+Na]⁺; 497.02[M+H]⁺; 422.86; 407.04; 247.88.

IR (KBr disc) ν : 2984(s), 2922(s), 2672(m), 2569(m), 1690(s), 1431(s), 1395(s), 1321(s), 1289(s), 1239(m), 1202(s), 1181(s), 1149(m), 1136(m), 1103(m), 918(m), 815(m), 802(m), 775(m), 720(w), 700(w), 678(m), 662(m), 590(w), 458(m).

2,3,5,6-Tetrakis(((carboxyethyl)thio)methyl)pyrazine



1.8795 g ($1.77 \cdot 10^{-2}$ mol, 4 eq) of mercaptopropionic acid were dissolved in 50 ml THF. A minimum amount of water (a few ml) was added to dissolve 1,4166 g ($3.54 \cdot 10^{-2}$ mol, 8 eq) of NaOH. The volume of the mixture was increased to 100 ml by adding THF and the reaction was stirred under reflux for one hour. 2g ($4.42 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 eq) of TBr were dissolved in 50 ml THF and added dropwise using an addition funnel. The mixture was stirred under reflux for 6 hours. After drying under vacuum, the mixture was dissolved in 50 ml of deionised water, and HCl puriss was added dropwise until a clearly acid pH was obtained. The mixture was stirred at room temperature, for at least 1-2 hours. The solution began to show a yellow precipitate. The precipitate was filtered off and washed with the minimum amount of water and then CHCl_3 . It was then dried under vacuum conditions. Recrystallisation carried out with methanol and the yellow crystals obtained were suitable for X-ray diffraction analysis. The presence of terephthalic acid in equimolar quantity in methanol gives also suitable crystals for

X-ray diffraction, but a second polymorph of this product is obtained, compared to the structure formed in pure methanol.

Analysis:

Yield: 88%

MP: 193°C

R_f: 0.77 (solvent: CH₃OH)

Suitable crystals for X-ray crystallographic analysis were prepared by slow evaporation methanol dissolving the product.

¹H-NMR(CD₃OD, 400MHz), δ(ppm): 4.03 (s, 8H, H²); 2.78 (t, 8H, ³J(3,4)=7.0, H³); 2.62 (t, 8H, ³J(4,3)=7.0, H⁴).

¹³C-NMR(CD₃OD, 50MHz), δ(ppm): 174.54 (4C, C⁵); 150.12 (4C, C¹); 34.29 (4C, C⁴); 33.64 (4C, C²); 26.65 (4C, C³).

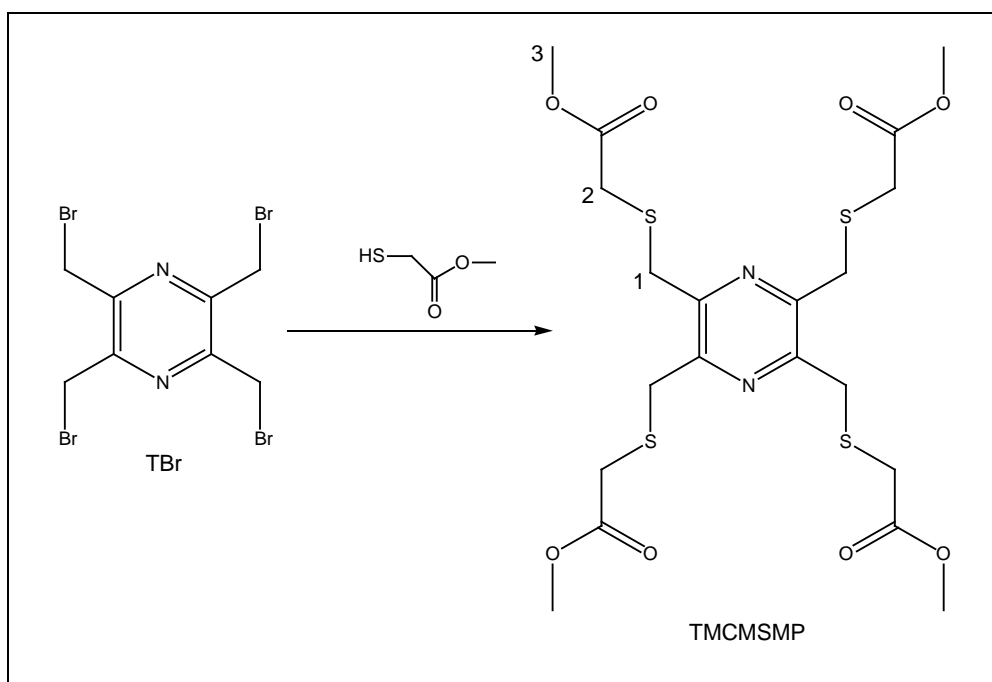
Anal. for C₂₀H₂₈N₂O₈S₄, MW= 552.71g/mol:

Calc. (%): C:43.46 H:5.11 N:5.07

Found (%): C:43.40 H:5.17 N:4.87

ESI-MS, m/z: 591.04[M+K]⁺; 575.06[M+Na]⁺; 553.08[M+H]⁺; 471.07; 449.09.

IR (KBr disc) ν: 2926(s), 2666(m), 2590(s), 1693(s), 1429(s), 1406(s), 1340(m), 1270(s), 1200(s), 1163(m), 1134(s), 1107(m), 1055(w), 918(s), 826(w), 793(w), 769(w), 751(w), 706(w), 658(m), 588(w) 489(m), 472(w).

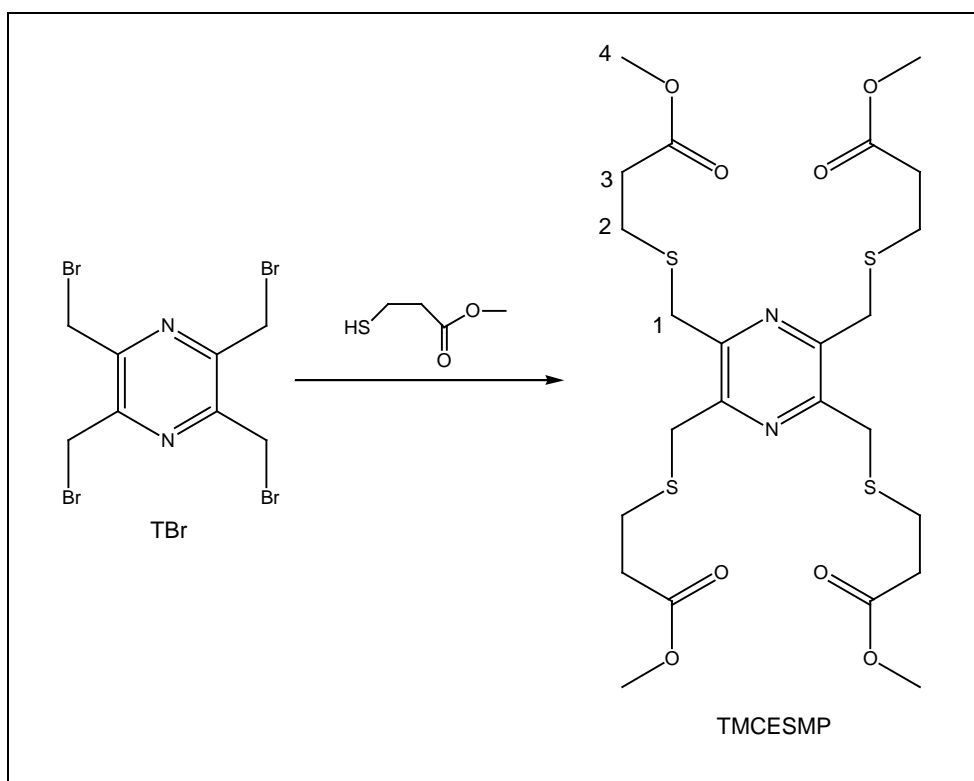
2,3,5,6-Tetrakis(((methylcarboxymethyl)thio)methyl)pyrazine

424.6 mg ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 4 eq) of methylthioglyconate were dissolved in 25 ml of dry MeOH. 216.1 mg ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 4 eq) of sodium methanolate were then added. The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes, and then under reflux for one hour. 451.8 mg ($1 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 eq) of TBr dissolved in 50 ml of dry MeOH was then added dropwise. The reaction was then left under reflux for 20 hours. The solvent was removed with a rotary evaporator and the unpure product was analysed by $^1\text{H-NMR}$.

Analysis:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 200MHz), δ (ppm): 4.11 (s, 8H, H^1); 3.73 (s, 8H, H^3); 3.37 (s, 8H, H^2).

2,3,5,6-Tetrakis(((methylcarboxyethyl)thio)methyl)pyrazine



480.7 mg ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 4 eq) of methyl 3-mercaptopropionate were dissolved in 25 ml of dry MeOH. 216.1 mg ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 4 eq) of sodium methanolate were then added. The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes, and then under reflux for one hour. 451.8 mg ($1 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 eq) of TBr dissolved in 50 ml of dry MeOH was then added dropwise. The reaction was then left under reflux for 20 hours. The solvent was removed with a rotary evaporator and the unpure product was analysed by $^1\text{H-NMR}$.

Analysis:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 200MHz), δ (ppm): 4.26 (s, 8H, H^1); 3.72 (s, 8H, H^4); 2.83 (t, 8H, $^3J(2,3)=\text{uncalculated}$, H^2); 2.64(s, 8H, $^3J(3,2)=\text{uncalculated}$, H^3).

COMPLEXES AND CO-CRYSTALLISED COMPOUNDS

SYNTHESIS

Two different methods have been used to synthesize most of these complexes. The first one is the diffusion method, which consists of creating a biphasic system composed of two different solvents. The first step is to dissolve the ligand in one solvent and the salt in another. Then, depending on the density of each solution, the more dense solution is poured delicately in a tube. A buffer zone is then created with the same solvent used for the second solution (the less dense one). Adding slowly and dropwise, with a syringe the second solvent to the first one produces this buffer zone. At that point, the biphasic system is created. The second solution can then be added slowly. Both solutions will now diffuse the component they carry into the other phase. Crystals can grow at the interface or in one particular phase and then by evaporation of the solvent, fall to the bottom of the tube.

The second complexation method consists of mixing the ligand and the metal salt in water or methanol. The mixture is warmed under stirring for 1-4 hours, depending on the complex, and then the solution obtained is filtered and left in a crystallising dish for the time needed for crystallisation. This second method is the better one for the complexes synthesised with the ligands described in this work. The diffusion method was essentially used to produce polymorph systems of the ligands.

1. Complexes with TAETMP

$[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ (1)

54 mg (0.148 mmol, 2 eq) of $\text{NiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 50 mg (0.074 mmol, 1eq) of TAETMP \cdot 4AcOH were mixed together in 20 ml of degased water. The mixture was left at 50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for three weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

Anal. for complex (1), MW = 987.97g/mol:

Calc. (%): C:19.45 H:3.68 N:8.51

Found (%): C:20.10 H:3.82 N:8.34

Loss of one water molecule:

Calc. (%): C:20.19 H:3.39 N:8.83

ESI-MS: 593[M+3H]³⁺

IR (KBr disc) ν : 3400(s), 3328(s), 3278(m), 2949(m), 1585(m), 1466(w), 1424(m), 1400(m), 1314(w), 1283(w), 1245(w), 1103(s), 1070(s), 977(m), 926(m), 823(w), 526(w), 498(w).

$[(\text{Cl})\text{Ni}(\text{TAETMP})\text{Ni}(\text{Cl})]\text{Cl}_2$ (2)

35.2 mg (0.148 mmol, 2 eq) of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 50 mg (0.074 mmol, 1eq) of TAETMP \cdot 4AcOH were mixed together in 20 ml of degased water. The mixture was left at

50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for three weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

MP: > 280°C

Anal. for complex (2), MW= 695.94g/mol:

Calc. (%): C:27.61 H:4.63 N:12.08

Found (%): C:24.67 H:4.80 N:10.25

Error due to the probable presence of 0.5NiCl₂ and 3H₂O:

Calc. (%): C:20.19 H:3.39 N:8.83

ESI-MS: 625[M]⁺

IR (KBr disc) ν : 3367(s), 3153(s), 2955(s), 2928(s), 2910(s), 2880(s), 2864(s), 1634(m), 1601(m), 1458(w), 1443(m), 1396(s), 1307(m), 1290(w), 1279(m), 1244(m), 1155(m), 1132(s), 1110(m), 1098 (m), 1054(s), 989(m), 976(s), 926(m), 889(w), 860(w), 840(w), 822(w), 787(w), 679(m), 662(m), 646(m), 503(m).

[(ACN)Ni(TAETMP)Ni(ACN)](ClO₄)₄(ACN)₂ (3)

This complex was obtained by mixing [(H₂O)Ni(TAETMP)Ni(H₂O)](ClO₄)₄ in acetonitrile at reflux for 48h. Leaving the mixture in a crystallising dish until complete evaporation of the solvent formed the crystals.

Anal. for complex (3), MW= 1116.15g/mol:

Calc. (%): C:25.83 H:3.97 N:12.55

Found (%): C:20.83 H:3.82 N:7.99

Loss of an acetonitrile molecule:

Calc. (%): C:20.19 H:3.39 N:8.83

ESI-MS: 851[M - 4ACN - ClO₄]⁺

IR (KBr disc) ν : 3401(s), 3329(s), 3284(m), 2952(s), 2924(s), 2854(m), 2224(w), 2028(w), 1644(m), 1585(m), 1467(m), 1423(m), 1400(s), 1313(w), 1283(m), 1245 (m), 1105(s), 977(m), 927(m), 823(m), 795(w), 625(s) 558(w), 498(w), 461(w).

{[(Cl_{0.5})Ni(TAETMP)Ni(Cl_{0.5})](ClO₄)₃(H₂O)}_n (4)

23.8 mg (0.095 mmol, 2 eq) of Ni(AcO)₂·4H₂O and 40 mg (0.048 mmol, 1eq) of TAETMP·4HClO₄ were mixed together in 20 ml of degased water. The mixture was left at

50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for three weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

Anal. for complex **(4)**, MW= 792.82 g/mol:

Calc. (%): C:21.64 H:3.63 N:9.46

Found (%): C:20.27 H:3.88 N:8.56

Error due to the probable presence of three water molecules:

Calc. (%): C:20.40 H:4.07 N:8.92

ESI-MS(+p): 415, 375, 365, 344, 326, 294[1/2(M – 3ClO₄⁻)]³⁺, 286, 275[1/2(M – Cl⁻ - 3ClO₄⁻)]⁴⁺, 247, 179, 155, 146, 101.

IR (KBr disc) ν : 3435(s), 3338(s), 3286(s), 2959(m), 2912(m), 2207(w), 2017(w), 1579(s), 1463(s), 1413(s), 1398(s), 1305(w), 1280(w), 1246(m), 1203(m), 1087(s), 970(s), 930(s), 820(m), 788(m), 760(w), 687(w), 624(s), 494(m).

{[(Cl_{0.5})Co(TAETMP)Co(Cl_{0.5})](ClO₄)₃}_n

29.4 mg (0.095 mmol, 2 eq) of Co(NO₃)₂·6H₂O and 40 mg (0.048 mmol, 1eq) of TAETMP·4HClO₄ were mixed together in 20 ml of degased water. The mixture was left at 50°C under stirring and nitrogen conditions during 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate under in for three weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

The compound is hygroscopic and impossible to analyse by microanalysis.

ESI-MS(+p): 336, 277, 250, 219, 185, 176, 155, 146.

The complex is not stable under mass spectroscopy experimental conditions.

IR (KBr disc) ν : 3428(m), 3232(m), 2948(w), 2904(w), 2430(w), 2017(w), 1791(w), 1765(w), 1602(w), 1535(w), 1484(w), 1469(w), 1392(s), 1357(s), 1258(w), 1143(s), 1113(s), 1085(s), 988(m), 928(w), 887(w), 830(w), 796(w), 725(w), 656(w), 626(s), 532(w), 472(w).

2. Complexes with TCMTMP

$[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{TCMTMP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_7$ (5)

38.3 mg (0.161 mmol, 2 eq) of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 40 mg (0.080 mmol, 1eq) of TCMTMP were mixed together in 20 ml of degased water. The mixture was left at 80°C under stirring and nitrogen conditions for 2,5 hours. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for two weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

MP: < 280°C

Anal. for complex (5), MW= 772.10 g/mol:

Calc. (%): C:24.89 H:4.44 N:3.63

Found (%): C:28.17 H:3.90 N:4.18

Loss of five water molecules:

Calc. (%): C:28.18 H:3.55 N:4.11

ESI-MS: 703, 663, 615[M-2H₂O], 601, 579, 565, 511, 499, 477, 461, 433, 165.

IR (KBr disc) v: 3364(s), 2921(m), 1713(m), 1575(s), 1404(s), 1237(m) 1208(m) 1155(m), 1137(m), 928(m), 864(w), 840(w), 784(w), 745(w), 704(m), 667(w), 639(w), 555(w), 503(w), 461(w).

$\{[(\text{Ag}(\text{TCMTMP})\text{Ag})\text{K}_2]_n\}$ (7)

20.5 mg (0.121 mmol, 2 eq) of AgNO_3 and 30 mg (0.060 mmol, 1eq) of TCMTMP were mixed together in 20 ml of 1M acetate buffer. The mixture was left at 50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for six weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

MP: < 280°C

Anal. for complex (7), MW= 786.49g/mol:

Calc. (%): C:24.43 H:2.05 N:3.56

Found (%): C:23.03 H:2.91 N:3.03

Error due to the probable presence three water molecules:

Calc. (%): C:22.86 H:2.64 N:3.33

ESI-MS: unstable under mass spectroscopy experimental conditions

IR (KBr disc) v: 3401(s), 2938(m), 2295(w), 1599(s), 1385(s), 1223(m), 1124(w), 1101(w), 1086(w), 1050(w), 1020(w), 919(w), 908(w), 845(w), 834(w), 778(w), 735(w), 676(w), 579(w), 494(w), 449(w).

Co-crystallisation:**{K₅(TCMTMP*)(CH₃COO)}_N (a)**

45.0 mg (0.121 mmol, 2 eq) of Zn(ClO₄)₂ and 30 mg (0.060 mmol, 1eq) of TCMTMP were mixed together in 20 ml of 1M acetate buffer. The mixture was left at 50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for six weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

Anal. for compound (a), MW= 747.11g/mol:

Calc. (%): C:28.94 H:2.56 N:3.75

Found (%): C:28.51 H:2.69 N:3.34

IR (KBr disc) ν : 3400(s), 3021(s), 2975(m), 2938(m), 2927(m), 2909(s), 1575(s), 1407(s), 1383(s), 1254(w), 1226(m), 1215(m), 1193(m), 1150(w), 1121(w), 1105(w), 1097(w), 1045(w), 1016(w), 940(s) 914(m), 905(w), 878(w), 817(w), 778(w), 732(w), 715(m), 680(m), 646(m), 622(m) 595(w), 556(w), 498(w), 487(w), 460(w), 427(w).

3. Complexes with TCETMP**[(H₂O)Ni(TCETMP)Ni(H₂O)(ClO₄)₄](H₂O)₆ (6)**

43.1 mg (0.118 mmol, 2 eq) of NiCl₂·6H₂O and 30 mg (0.054 mmol, 1eq) of TCETMP were mixed together in 20 ml of methanol. The mixture was stirred under reflux and nitrogen conditions for 2,5 hours. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for one week in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

Anal. for complex (6), MW= 1212.02g/mol:

Calc. (%): C:19.82 H:3.66 N:2.31

Found (%): C:21.24 H:3.47 N:2.33

Loss of four water molecules:

Calc. (%): C:21.07 H:3.18 N:2.46

ESI-MS: 765, 739, 688, 638, 609, 595, 581, 567, 534, 491, 477, 390, 344, 313, 267, 185, 161.7.

IR (KBr disc) ν : 3392(s), 2966(m), 2925(m), 2664(w), 2583(w), 2025(w), 1664(s), 1455(m), 1413(m), 1384(m), 1271(m), 1221(m), 1088(s), 925(w),850(w), 830(w), 778(w), 625(s), 513(w), 451(w).

K(TCETMP) (b)

45.0 mg (0.109 mmol, 2 eq) of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ and 30 mg (0.054 mmol, 1eq) of TCETMP were mixed together in 20 ml of 1M acetate buffer. The mixture was left at 50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for six weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

MW= 590.80g/mol

IR (KBr disc) ν : 3422(m), 2922(m), 2851(w), 1713(m), 1580(s), 1399(s), 1247(m), 1190(m), 1152(m), 1114(m), 811(m), 787(m), 643(w), 529(w), 481(w).

$\text{K}_2(\text{TCETMP})$ (c)

28.4 mg (0.109 mmol, 2 eq) of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and 30 mg (0.054 mmol, 1eq) of TCETMP were mixed together in 20 ml of 1M acetate buffer. The mixture was left at 50°C under stirring and nitrogen conditions for 1 hour. The mixture was then filtered and left to evaporate in air for six weeks in order to obtain suitable crystals for X-ray diffraction.

MW= 628.89/mol.

IR (KBr disc) ν : 3401(m), 2923(w), 2852(w), 1579(s), 1401(s), 1303(m), 1207(w), 1104(w), 1047(w), 958(w), 919(w), 821(w), 793(w), 750(w), 646(w), 620(w), 482(w).

5-REFERENCES-

- [1] D. Sellmann; W. Soglowek; F. Knoch; G. Ritter; J. Dengler, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3711-3717.
- [2] N. de Vries ; J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3700-3703.
- [3] K. G. Raganathan; P.K. Bharadwaj, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2417-2425.
- [4] B. de Castro ; C. Feire ; M.T. Duarte ; M.F. Minas da Piedade ; I.C. Santos, *Acta Cryst. Section C*, **2001**, *C57*, 370-372 .
- [5] A.A.A. Ismaiel ; R.M.Baraka ; O.S.M. Nasman, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 455-459.
- [6] N.F. Curtis; D.A. House, *Chemistry and Industry*, **1961**, 1708-1709.
- [7] Y. Agnus; R. Louis ; J.-P. Gisselbrecht ; R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 93-102 .
- [8] D.J.E. Spencer; A.J. Blake; S. Parsons; M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1041-1042.
- [9] F. Neve; M. Ghedini; G. De Munno; A.-Marie Levelut, *Chem. Mater.*, **1995**, *37*, 688-693.
- [10] F. Cecconi ; C.A. Ghilardi ; S. Midollini; A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *269*, 274-278.
- [11] A.J. Blake; R. O. Gould; G. Reid; M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2597-2598.
- [12] S. Loeb; G.K.H. Shimizu; J. A. Wisner, *Organomet.*, **1998**, *17*, 2324-2327.
- [13] F. Teixidor; L. Escriche; J. Casabó ; E. Molins ; C. Miravittles, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4060-4062.
- [14] L. Escriche; M. Sanz ; J. Casabó ; F. Teixidor; E. Molins ; C. Miravittles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 1739-1743.
- [15] F. Teixidor; L. Escriche; I. Rodriguez ; J. Casabó ; J. Rius ; E. Molins ; B. Martinez ; C. Miravittles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 1381-1384.
- [16] D. Sellmann ; J. Utz; F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5314-5322.
- [17] F. Teixidor; G. Sanchez-Castello; N. Lucena ; L. Escriche; R. Kivekäs ; M. Sunberg ; J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4931-4935.
- [18] D. Parker; J.-Lehn; J. Rimmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 1517-1521.

- [19] F. Teixidor; J.A. Muñoz; J. Rosell ; L. Escriche; R. Kivekäs; R. Sillanpää; J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4807-4813.
- [20] K. Henrick; R. W. Matthews; P.A. Tasker, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, *25*, L31-L32.
- [21] G.R. Newkome; V.K. Gupta; F.R. Fonczek; S. Pappalardo, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2400-2408.
- [22] S. Brooker; G. Dunbar; G. B. Jameson, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 679-688.
- [23] S.-M. Kuang; Z.-Z. Zhang ; T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 317-320.
- [24] J.G. Gilbert; A.W. Addison; R.J. Butcher, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *308*, 22-30.
- [25] F. Teixidor; P. Anglès ; C. Viñas; R. Kivekäs; R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4010-4015.
- [26] S. Chandra; K. Gupta, *Trans. Met. Chem.*, **2002**, *27*, 196-199.
- [27] V.E. Kaasjager; J. van der Broeke; R.K. Henderson; W.J. J. Smeets; A.L. Spek; W.L. Driessen; E. Bouwman; J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *316*, 99-104.
- [28] A.D. Naik; S.M. Annigeri ; U.B. Gangadharmath ; V.K. Revankar ; V.B. Mahale, *J. Molec. Struc.*, **2002**, *616*, 119-127.
- [29] H. Adams ; S. Clunas; D.E. Fenton; T.J. Gregson; P.E. McHugh; S.E. Spey, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *346*, 239-247.
- [30] D.A. House; V. McKee; P.J. Steel, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4884-4889.
- [31] M. Devereux; M. McCann ; V. Leon ; V. McKee ; R.J. Ball, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1063-1071.
- [32] S. Brooker; V. McKee, *Acta Cryst. Section C*, **1993**, *C49*, 441-445.
- [33] N.W. Alcock; D. C. Liles; M. Mc Partlin; P.A. Tasker, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1974**, 727-728.
- [34] M.G.B. Drew; A.H. bin Othman; S.G. McFall; P.D.A. McIlroy; S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1173-1180.
- [35] R. Bastida; A. de Blas ; P. Castro ; D.E. Fenton ; A. Marcias ; R. Rial ; A. Rodriguez ; T. Rodriguez-Blas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1493-1497.
- [36] E.C. Constable ; C. Sacht ; G. Palo ; D.A. Tocher ; M.R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 1307-1312.
- [37] J. Casabó ; L. Escriche; S. Alegret ; C. Jaime ; C. Perez-Jimenez ; L. Mestres ; J. Rius; E. Molins ; C. Miravittles ; F. Teixidor, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1893-1898.
- [38] S. M. Nelson ; P. D. A. McIlroy ; C. S. Stevenson; E. König; G. Ritter; J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 991-995.

- [39] A. Bashall; M. McPartlin; B.P. Murphy; H.R. Powell; S. Waikar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1383-1390.
- [40] N.A. Bailey; C.O. Rodriguez de Barbarin; D.E. Fenton ; Y.-S. Ho ; G.J. Humber, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 232, 227-230.
- [41] H. Adams ; N. A. Bailey; S. R. Collinson; D. E. Fenton ; J. C. Hawley; S. J. Kitchen, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 550, 7-20.
- [42] I.M. Helps ; K.E. Matthes; D. Parker; G. Ferguson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 915-920.
- [43] H. Adams; M.R.J. Elsegood; D.E. Fenton; S.L. Heath; S.J. Ryan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2031-2037.
- [44] R.W. Matthews; R.A. Walton, *Inorg.Chem.*, **1971**, 10, 1433-1438.
- [45] J.F. Villa; W.E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 4081-4082.
- [46] M. Graf; H. Stoeckli-Evans; A. Escuer; R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 257, 89-97.
- [47] T. Ishida, T. Kawakami; S.I. Mitsubori; T. Nogami; K. Yamaguchi; H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3177-3186.
- [48] J.-M. Shi; W. Xu; W. Xu ; C.-J. Wu ; W.-T. Yu, *Trans. Met. Chem.*, **2003**, 28, 308-311.
- [49] M. Ferigo ; P. Bonhôte; W. Marty; H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1549-1554.
- [50] T. Assoumatine, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1999**.
- [51] M. Gerloch; E.C. Constable, '*Transition Metal Chemistry*', VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (Germany), **1994**.
- [52] A.I. Zouboulis; N.K. Lazardis ; K.A. Matis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, 77, 958-964.
- [53] A.N. Eboatu ; S.T. Diete-Spiff; L.O. Ezenweke; F. Omalu, *J. Appl. Polym. Sc.*, **2002**, 85, 2781-2786.
- [54] V.E. Santarosa; F. Peretti ; V. Caldart ; J. Zoppas ; M. Zeni, *Desalination*, **2002**, 149, 389-391.
- [55] M.L. Hassan ; N.A. El-Wakil, *J. Appl. Polym. Sc.*, **2003**, 87, 666-670.
- [56] J.H. Duffus, *Chemistry International*, **2001**, 23(6), 163-167.
- [57] L. Institoris; O. Siroki ; U. Undeger ; N. Basaran; I. Desi, *International Immunopharmacology*, **2001**, 1, 925-933.
- [58] O. Kahn, '*Molecular Magnetism*', VCH, Weinheim (Germany) **1993**.

- [59] M. Graf, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1995**.
- [60] Y. Wang, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1996**.
- [61] M. Alfonso, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1999**.
- [62] D. Cati, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **2002**.
- [63] M. James, *Aus. J. Chem.*, **2002**, *55*, 219-223.
- [64] T. Okubo; M. Kondo, S. Kawata; S. Kitagawa; A. Miyazaki; T. Enoki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *286*, 115-120.
- [65] C.J. Matthews; K. Avery; Z.Xu; L.K. Thompson; L. Zhao; D.O. Miller; K. Biradha; K. Poirier; M.J. Zaworotko ; C. Wilson ; A.E. Goeta ; J.A.K. Howard, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5266-5276.
- [66] A. Neels, B. Mathez-Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Clearfield, D.M. Poojary, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3402-3409.
- [67] D.E. Leznoff ; B.-Y. Xue ; C.L. Stevens ; A. Storr ; R.C. Thompson; B.O. Patrick, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1247-1254.
- [68] Z. Travnicek; R. Pastorek; Z. Sindelar; J.Kamenicek; J. Marek, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 2975-2981.
- [69] A.B.P. Lever ; S.M. Nelson ; T.M. Sheperd, *Inorg. Chem.*, **1964**, 810-813.
- [70] A.B.P. Lever; J. Lewis; R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc., Abstracts*, **1963**, 5042-5048.
- [71] M. Goldstein, F.B. Taylor, W.D. Unsworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1971**, 418-422.
- [72] J.R. Allan; A.D. Paton; K. Turvey; H.J. Bowley; D.L. Gerrard, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *134*, 259-264.
- [73] A. Escuer; T. Comas; R. Vicente; J. Ribas, *Trans. Met. Chem.*, **1993**, *18*, 42-44.
- [74] B.J. Childs; J.M. Cadogan; D.C. Craig; M.L. Scudder; H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1997**, *50*, 129-138.
- [75] Z. Travnicek; M. Malon; Z. Sindelar, *Trans. Met. Chem.*, **1999**, *24*, 38-41.
- [76] J. Bernstein, '*Polymorphism in Molecular Crystals*', Clarendon Press, Oxford (UK) **2002**.
- [77] R.J. Davey, *Chem. Comm.*, **2003**, *13*, 1463-1466.
- [78] M. Hatada, J. Jancarik; B. Graves ; S.H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *105*, 4279-4282.
- [79] P.-A. Marioni, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1986**.
- [80] M. Ferigo, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1988**.
- [81] J. Pacifico, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1999**.

- [82] K. Bernauer, TITR 2 AD, *Programme pour la titration de ligands*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **2003**.
- [83] The International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography*, version 5.1, vol. C, Ed. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Germany), **1995**.
- [84] Stoe & Cie, *IPDS Software*, **2000**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [85] M.C. Grossel; D.A.S. Merckel; M.G. Hutchings, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, *5*, 77-81.
- [86] G. Gasser, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **2000**.
- [87] P.-A. Marioni, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, C. Whitaker, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *219(1-2)*, 161-168.
- [88] M. Alfonso, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst. Section C*, **2001**, *C57*, 1144-1146.
- [89] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, C. Whitaker, P.-A. Marioni, W. Marty, *Chimia*, **1993**, *47(6)*, 202-205.
- [90] P. Vishweshwar, A. Nangia, V. M. Lynch, *Chem. Comm.*, **2001**, 179-180.
- [91] T.C. Deivaraj; W.H. Lye; J.J. Vittal, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3755-3760.
- [92] U. English; S. Chadwick; K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 283-293.
- [93] O. Niyomura; S. Kato; T. Kanda, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 507-518.
- [94] T. Lis, *Acta Cryst. Section C*, **1987**, *C43*, 16-18.
- [95] S. Pascu; L. Silaghi-Dumitrescu; A.J. Blake; I. Haiduc; D. Bryan Sowerbby, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 4115-4119.
- [96] R.-Y. Wang; J.-R. Li; T.-Z. Jin; G.-X. Xu; Z.-Y. Zhou; X.-G. Zhou, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 2037-2040.
- [97] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5^{ème} édition, John Wiley & Sons, Toronto (Canada), **1991**.
- [98] J. Shearer, I.Y. Kung, S. Lovell, J.A. Kovacs, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4998-4999.
- [99] D.C. Goodman, P.J. Farmer, M.Y. Darensbourg, J.H. Reibenspies, **Inorg. Chem.**, **1996**, *35*, 4989-4994.
- [100] D.C. Goodman, R.M. Buonomo, P.J. Farmer, J. H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1995**, *35*, 4029-4037.
- [101] D.C. Goodman, J. H. Reibenspies, N. Goswami, S. Jurisson, M.Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4955-4963.
- [102] V.V. Pavlishchuk, S.V. Kolotilov, E. Sinn, M.J. Prushan, A.W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *278*, 217-222.

- [103] V.V. Pavlishchuk, S.V. Kolotilov, A.W. Addison, M.J. Prushan, R.J. Butcher, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1759-1766.
- [104] A. Erxleben, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348, 107-114.
- [105] K. Nomiya, H. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 2483-2490.
- [106] R.H. Wang; M.C. Hong; W.P. Su; Y.C. Liang ; R. Cao ; Y.J. Zhao ; J.B. Weng, *Polyhedron*, **2001**, 20, 3165-3170.
- [107] S.S. Lee; I. Yoon; K.M. Park; J.H. Jung; L.F. Lindoy; A. Nezhadali; G. Roundghi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 2180-2184.
- [108] T.S. Lobana; S. Paul; A. Catineiras, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1819-1824.
- [109] J. Kim; T.-H. Ahn; M. Lee; A.J. Leong; L.F. Lindoy; B.R. Rumbel; B.W. Skelton; T. Strixner; G. Wei; A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3993-3998.
- [110] G. Ferguson ; A. Craig ; D. Parker ; K.E. Matthes, *Acta Cryst. Section C*, **1989**, C45, 741-745.
- [111] S. Liao ; C.-Y. Su ; C.-H. Yeung ; A.-W. Xu ; H.-X. Zhang, H.-Q. Liu, *Inorg. Chem. Comm.*, **2000**, 3, 405-407.
- [112] E.C. Constable, '*Metals and Ligand Reactivity*', VCH, Weinheim (Germany) **1996**.
- [113] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, '*Macrocyclic Chemistry*', VCH, Weinheim (Germany) **1993**.
- [114] E.C. Constable, '*Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*', Oxford University Press, New York (USA) **1999**.
- [115] J.-M. Lehn, '*Supramolecular Chemistry*', VCH, Weinheim (Germany) **1995**.
- [116] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, '*Purification of Laboratory Chemicals*', 4th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford (UK), **1996**.
- [117] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.
- [118] G.M. Scheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, (Germany), **1997**.
- [119] A.L. Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, C-34.
- [120] L. Zsolnai, ZORTEP, *Molecular Graphics Program*, University of Heidelberg, (Germany), **1997**.
- [121] *Mercury 1.2 alpha 1*, Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge (UK), **2001-2002**.