

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
FACULTE DES SCIENCES
INSTITUT DE CHIMIE

Superexchange in the Supramolecular Complexes Formed Using Pyrazine Carboxamide Derivatives as Ligands

Travail de thèse présenté à la Faculté des Sciences par **Dilovan S. Cati**,
Chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel (Suisse) pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences

Mai 2002

Université de Neuchâtel



1041157108

Th. 1616

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Superexchange in the supramolecular complexes
formed using pyrazine carboxamide derivatives as
ligands**

de M. Dilovan Cati

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES

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

Mme H. Stoeckli-Evans (directrice de thèse),
F. Stoeckli, K. Bernauer, J. Ribas (Barcelone E)
et A. Williams (Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 22 mai 2002

Le doyen:



F. Zwahlen



A mes parents

Le présent travail de thèse a été effectué entre mai 1999 et mai 2002, dans les laboratoires de Chimie Physique II de l'institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel dirigé par Madame le professeur Helen Stoeckli-Evans.

J'aimerais ici exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, pour sa confiance, son encouragement, sa disponibilité, durant ces trois ans, ainsi que pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe. Madame le professeur Helen Stoeckli-Evans est avant tout une grande humaniste qui ignore les frontières. Le pluriculturalisme de son groupe témoigne de son ouverture d'esprit.

Durant ma thèse Madame le professeur Helen Stoeckli-Evans m'a offert une opportunité très enrichissante, c'est d'effectuer un stage de six semaines dans le groupe du Prof. Joan Ribas (Université de Barcelone, Espagne).

Je suis très reconnaissant au Prof. Joan Ribas de m'avoir accepté durant ce stage et initié à l'interprétation du magnétisme moléculaire, ensuite de m'avoir suivi de près, grâce à l'Internet, pour mes questions dans ce domaine. Je le remercie également d'avoir accepté d'être un des membres du jury de cette thèse.

Je remercie le Prof. H. Fritz Stoeckli et le Prof. Klaus Bernauer (Université de Neuchâtel), ainsi que le Prof. Alain Williams (Université de Genève) d'avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse et de m'avoir prodigué leurs précieuses suggestions pour l'achèvement de ce travail.

Mes remerciements vont aussi ;

- à Philippe Stauffer (Phipi ou chef) pour les services qu'il nous a rendus durant et après l'installation de nouveaux laboratoires du groupe de Chimie Physique II ainsi que pour les petits apéros après 18h.
- à Heinz Bursian et Monsieur Claude Saturnin pour les services de mesure de spectre RMN.
- à Piotr Götzen et Radek Sobota pour leur appui judicieux en informatique, ainsi qu'à tous les ex- et actuels collaborateurs du groupe Chimie Physique II; Yi Wang, Antonia Neils, Montserrat Alfonso (Montse), Maciej Posel (Matchek), Tokorré Asoumatine, Gilles Gasser, Stanislav Malinovski, Eduard Rusanov et surtout à Agüeli (Deborah Gonzalez), la nouvelle Espagnole du groupe.

Un bonjour chaleureux aux apprentis qui ont participé à la réalisation de certains projets du groupe; Caroline, Pascale Inan Paycu et Jérémy.

Enfin j'ai eu beaucoup de plaisir à rencontrer et côtoyer des gens de tous horizons et je garderai la profonde amitié d'Ana (l'Asturienne) et de Jessica (l'Italo-Suisse). Vous êtes pour moi les filles de la belle époque. Je vous remercie de votre serviabilité, de votre amitié et de tout ce que vous avez partagé avec moi.

J'aimerais maintenant citer des personnes qui sont très chères pour moi et qui se cachent derrière tout ce que j'ai réalisé jusqu'à maintenant; Mme Lucette Sommer, Mme Jacqueline Sammali, Mme Malou Baillo, et surtout Daniel Eric Robert de Belle-Perche. Sans votre aide active, je ne serais pas en Suisse et n'aurais pas eu la possibilité d'effectuer ces études. Je vous suis redevable et vous remercie de votre générosité, de vos conseils et de votre soutien qui m'ont permis d'achever mes études et de m'intégrer dans votre société.

Je remercie également Véréne et Claude Robert (parents de Daniel), qui, dès le premier jour de mon arrivée en Suisse, m'ont soutenu comme leur fils et ont mis à ma disposition toute leur générosité et m'ont appris beaucoup sur tous les plans.

J'aimerais tout particulièrement souligner mon amour pour ma mère qui a certainement souffert que je vive loin d'elle durant toutes ces dix années. Ce même sentiment est aussi fort pour mes frères et mes sœurs.

Enfin, je voudrais remercier Bérán (mon frère) et Lisa (mon épouse) de leur compréhension durant la rédaction de ma thèse.

Finalement, je remercie le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour avoir financé mon assistantat durant ma thèse.

TABLE DES MATIERES

<i>Préface</i>	<i>i</i>
<i>Abréviations</i>	<i>ii</i>
I. INTRODUCTION	1
1.1. Les composés discrets et les polymères uni-, di- et tridimensionnels	2
1.1.1. Polymères de coordination unidimensionnels	3
1.1.2. Polymères de coordination bidimensionnels	5
1.1.3. Polymères de coordination tridimensionnels	6
1.2. Magnétisme	8
1.2.1. Comportement magnétique des composés pontés par le pyrazine	10
1.2.2. Rappel sur quelques géométries ferro- et anti-ferromagnétiques particulières...	12
Références	14
II. RESULTATS ET DISCUSSION	16
2.1. Synthèses des amides	16
2.2. Synthèses et analyses spectroscopiques des ligands	18
2.3. Analyses spectroscopiques (RMN et IR) des ligands, comparaisons	24
2.4. Analyses cristallographiques des ligands	27
2.4.1. Le composé HL^1	27
2.4.2. Le composé HL^2	29
2.4.3. Le composé H_2L^3	30
2.4.4. Le composé H_2L^4	32
2.4.5. Le composé H_2L^5	34
2.4.6. Le composé H_2L^6	36
2.4.7. Le composé H_2L^7	38
2.4.8. Le composé H_4L^8	40
2.4.9. Le composé H_4L^9	42
2.4.10. Le composé HL^{10}	44
2.4.11. Le composé HL^{11}	45
2.4.12. Le composé H_2L^{12}	47
2.4.13. Le composé H_2L^{13}	48
2.4.14. Comparaison des longueurs de liaisons de fonction amide des ligands, conclusion	50

2.5. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand HL^1	51
2.5.1. $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ (1)	51
2.5.2. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{X})_3]\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) et (3).....	53
2.5.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6)$ (4) et $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{F}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ (5).....	56
2.5.4. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)(\text{MeOH})\}_n$ (6).....	61
2.5.5. $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)](\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}_n$ (7).....	66
2.5.6. $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{N}_3)]_n$ (8)	71
$\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (9)	71
$\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NSC})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (10)	71
2.5.7. $\{[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4(\text{Sqa})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{7,25}\}_n$ (11).....	80
2.5.8. $[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2\cdot(\text{CH}_3\text{CN})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ (12).....	85
2.5.9. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)\cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$ (13)	87
2.5.10. $\{[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})\}_n$ (14).....	88
2.5.11. $[\text{Ag}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]_n$ (15).....	90
2.6. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand HL^2	93
2.6.1. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)_2\text{Br}_4]]3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (16)	93
2.6.2. $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{OAc})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (17)	94
2.6.3. $\{[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}\}_n$ (18)	96
2.7. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^3	99
2.7.1. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (19)	99
2.7.2. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{Br})_3(\text{CH}_3\text{OH})]$ (20)	103
2.7.3. $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_6$ (21)	105
2.7.4. $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (22)	107
2.7.5. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (23)	109
2.7.6. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (24)	111
2.7.7. $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$ (25)	112
2.7.8. $[(\text{CuHL}^3)_4](\text{ClO}_4)_4\cdot 5\text{CH}_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (26)	115
$[(\text{NiHL}^3)_4]\text{Cl}_4\cdot 5\text{CH}_3\text{CN}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (27).....	115
2.7.9. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_3\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_{3,5}$ (28).....	121
2.8. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^4	123
2.8.1. $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^4)]_2(\text{NO}_3)_2$ (29)	123
2.8.2. $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (30)	124
2.9. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^5	125

2.9.1. $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (31)	125
2.9.2. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_n$ (32)	127
2.9.3. $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (33)	130
2.9.4. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (34)	132
2.9.5. $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_4](\text{H}_2\text{L}^5)$ (35)	134
2.10. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^7 ...	137
2.10.1. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_{2.5}\}_n$ (36)	137
2.11. Analyses cristallographiques et spectroscopiques des complexes du ligand HL^{10} ...	140
2.11.1. $[\text{Fe}(\text{L}^{10})_2](\text{ClO}_4)(\text{CHCl}_3)_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{1.83}$ (37)	140
2.11.2. $[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (38)	142
2.11.3. $\{[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{N}_3)]\}_n$ (39)	144
2.11.4. $\{[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{NO}_3)]_3[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{NO}_3)]\}_n$ (40)	146
2.11.5. $[\text{Cu}_4(\text{L}^{10})_2(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})$ (41)	148
2.12. Analyses cristallographiques et spectroscopiques de complexe du ligand H_2L^{12} ...	150
2.12.1. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^{12})(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (42)	150
$[\text{Cu}_2(\text{HL}^{12})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (43)	150
2.13. Analyses cristallographiques et spectroscopiques de complexe du ligand H_2L^{13} ...	154
2.13.1. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^{13})_2(\text{NO}_3)_2](\text{CHCl}_3)_2$ (44)	154
Références.....	156

III. CONCLUSION..... 157

IV. EXPERIMENTAL..... 176

Materials..... 176

Instruments..... 176

X-ray crystallography..... 176

Magnetic measurements..... 177

EPR measurements..... 177

4.1. SYNTHESIS OF LIGANDS..... 177

4.1.1. Pyrazine-2-carboxylic acid (pyridin-2-ylmethyl) amide (HL^1)..... 177

4.1.2. Pyrazine-2-carboxylic acid (pyridin-4-ylmethyl) amide (HL^2)..... 178

4.1.3 Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^3)..... 179

4.1.4. Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^4)..... 180

4.1.5. Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^5)..... 180

4.1.6. Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^6).....	182
4.1.7. 3,6-Dimethyl-pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^7).....	183
4.1.8. Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetrakis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_4L^8).....	183
4.1.9. Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetrakis-[(pyridin-4-ylmethyl)-amide] (H_4L^9).....	184
4.1.10. Pyrazine-2-carboxylic acid quinolin-8-ylamide (HL^{10}).....	184
4.1.11. 3-(Quinolin-8-ylcarbonyl)-pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester (HL^{11})...	185
4.1.12. Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-quinolin-8-ylamide (H_2L^{12}).....	186
4.1.12. Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-quinolin-8-ylamide (H_2L^{13}).....	186
4.2. SYNTHESIS OF COMPLEXES.....	188
Généralité.....	188
4.2.1. Complexes with Ligand HL^1	188
[Cu(L^1)(OAc)(H_2O)] (1).....	188
[Cu(H_2L^1) ₂ Br ₃]Br· H_2O (2)	189
[Cu(H_2L^1) ₂ Cl ₃]Cl· H_2O (3)	189
[Cu(L^1)(H_2O) ₂](SiF ₆) (4); [Cu(L^1)F(H_2O)](H_2O) ₃ (5).....	189
{[Cu ₂ (L^1) ₂ (ClO ₄)(MeOH)](ClO ₄)(MeOH)} _n (6).....	190
{[Cu(L^1)(NO ₃)](CH ₃ CN)(CH ₂ Cl ₂)} _n (7).....	190
[Cu(L^1)(N ₃)] _n (8).....	190
{[Cu(L^1)(H_2O)](ClO ₄)(H_2O) ₂] _n (9)	191
{[Cu(L^1)(NSC)](H_2O)] _n (10)	191
{[Cu ₄ (L^1) ₄ (Sqa)(H_2O)](ClO ₄) ₂ (H_2O) _{7.25}] _n (11)	192
[Co ₂ (L^1) ₂ (NO ₃)(H_2O) ₄](NO ₃) ₂ ·(CH ₃ CN)·(H_2O) _{1.5} (12).....	192
[Co(L^1) ₂](ClO ₄)·1.5(H_2O) (13).....	192
{[Zn(L^1)(H_2O)](ClO ₄)·(CH ₃ CN)} _n (14)	193
[Ag(L^1)(NO ₃)] _n (15)	193
4.2.2. Complexes with Ligand HL^2	193
[Cu ₂ (HL^2) ₂ Br ₄]3(CH ₂ Cl ₂) (16).....	193
{[Cu(L^2)(OAc)](H_2O) ₂] _n (17).....	194
{[Zn(HL^2) ₂](ClO ₄) ₂ (H_2O) _{1.5}] _n (18).....	194
4.2.3. Complexes with Ligand H_2L^3	194

[Cu ₂ (HL ³)(Cl) ₃ (H ₂ O)](H ₂ O) (19).....	194
[Cu ₂ (HL ³)(Br) ₃ (CH ₃ OH)](H ₂ O) (20).....	195
[Cu ₂ (H ₂ L ³) ₂ (SO ₄) ₂](H ₂ O) ₆ (21).....	195
[Cu ₂ (H ₂ L ³) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (22).....	196
[Cu ₂ (L ³) ₂](H ₂ O) ₈ (23).....	196
[Cu ₂ (L ³) ₂](H ₂ O) ₈ (24).....	196
[Cu ₂ (H ₂ L ³) ₂ (bpy)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄ (25).....	197
[(CuHL ³) ₄](ClO ₄) ₄ ·5CH ₃ OH·4H ₂ O (26).....	197
[(NiHL ³) ₄]Cl ₄ ·5CH ₃ CN·13H ₂ O (27).....	198
[Co(H ₂ L ³) ₂](ClO ₄) ₃ ·(CH ₃ CN) _{3.5} (28).....	198
4.2.4. Complexes with Ligand H ₂ L ⁴	198
[Ag(H ₂ L ⁴) ₂ (NO ₃) ₂] (29).....	198
{[Zn(H ₂ L ⁴) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂] _n (30).....	199
4.2.5. Complexes with Ligand H ₂ L ⁵	199
[Cu ₂ (L ⁵)(NO ₃) ₂ (MeOH) ₂] (31).....	199
{[Cu ₂ (L ⁵)(ClO ₄) ₂](H ₂ O) _{0.5}] _n (32).....	199
[Cu ₂ (L ⁵)(ClO ₄) ₂ (H ₂ O)] _n (33).....	200
{[Cu ₂ (L ⁵)(pz)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂] _n (34).....	200
[Hg ₂ (H ₂ L ⁵) ₂ (Cl) ₄](H ₂ L ⁵) (35).....	201
4.2.6. Complexes with Ligand H ₂ L ⁷	201
{[Cu ₂ (L ⁷)(ClO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) _{2.5}] _n (36).....	201
4.2.7. Complexes with Ligand HL ¹⁰	201
[Fe(L ¹⁰) ₂](ClO ₄)(CHCl ₃) _{0.67} (H ₂ O) _{1.83} (37).....	201
[Cu(L ¹⁰)(H ₂ O) ₂](ClO ₄)(H ₂ O) (38).....	201
{[Cu(L ¹⁰)(N ₃)] _n (39).....	202
{[Cu(L ¹⁰)(NO ₃) ₃][Cu(L ¹⁰)(NO ₃)] _n (40).....	202
[Cu ₄ (L ¹⁰) ₂ (OAc) ₆ (MeOH) ₂](MeOH) (41).....	203
4.2.8. Complexes with Ligand H ₂ L ¹²	203
[Cu ₂ (HL ¹²)(CH ₃ CN) ₄](ClO ₄) ₃ (CH ₃ CN) ₂ (42).....	203
[Cu ₂ (HL ¹²)(CH ₃ CN) ₂ (ClO ₄)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ (CH ₃ CN) ₂ (43).....	203
4.2.9. Complexes with Ligand H ₂ L ¹³	203
[Cu ₂ (HL ¹³)(NO ₃) ₂](CHCl ₃) ₂ (44).....	204
Références.....	204

Préface

Lorsque nous avons entrepris ce travail de recherche, très peu de complexes dérivés de la pyrazine amide étaient connus. Même aujourd'hui, au total, 48 molécules seulement (24 inorganiques, 24 organiques) dérivées de l'hétérocycle de pyrazine amide sont connues (voir la base de données du *Cambridge Crystallographic Data Base*). Sachant que toutes les molécules organiques contenant une ou plusieurs fonctions amide sont cristallines (à l'exception de DMF), ce nombre de 48 est très petit. Les dérivés de pyrazine amide ne sont donc pas très étudiés par les chercheurs.

Le but de ce travail est donc de synthétiser et caractériser de nouveaux composés organiques, dérivés de pyrazine amide. Ensuite, d'étudier la chimie de coordination de ces dérivés avec des métaux de transition par la méthode d'*auto-assemblage* dans le but de générer des supramolécules avec une géométrie bien définie.

Finalement en se référant aux approches des *corrélations magnéto-structurales*, il s'agira de déterminer les propriétés magnétiques des complexes potentiellement intéressants.

ABREVIATIONS

1D, 2D, 3D	Uni-, bi, tridimensionnel
2-pze	Pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester
2,3-pze	Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester
2,5-pze	Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester
dm-2,5-pze	3,6-Dimethyl-pyrazine-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester
bf	Basse fréquence
bpy	4,4'-bipyridine
DMF	N,N-diméthylformamide
EPR	Voir RPE
hf	Haute fréquence
IR	Infrarouge (spectroscopie)
K	Degré Kelvin
mp (angl.)	Point de fusion
MeOH	Méthanol
M	Ion métallique de transition
NMR	Voir RMN
OAc	Acétate
pz	Pyrazine
py	Pyridine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
T	Température
TEA	Triéthyle amine
s, d, t, m	Singulet, doublet, triplet, multiplet
T	Température
J	Constante de couplage
χ_M	Susceptibilité magnétique molaire
δ	Déplacement chimique (RMN) ou vibration de déformation (IR)
τ	Index de trigonalité
v	Vibration de valence (IR)

INTRODUCTION

La recherche en chimie est un facteur fondamental pour le progrès de l'humanité. Les problèmes les plus importants (la nourriture, la santé, l'énergie, l'environnement) ne peuvent pas être résolus sans elle^[1].

La chimie se développe de manière extrêmement rapide depuis environ un siècle. Elle se développe si rapidement que l'on a besoin d'une méthodologie ou d'une approche didactique afin de résoudre les problèmes. L'approche didactique a divisé la chimie en trois disciplines majeures, la chimie organique, la chimie inorganique et la chimie physique.

Les chimistes inorganiciens sont concernés par les interactions entre les atomes, les ions et les électrons. Un des domaines intéressants de la chimie inorganique est la chimie de coordination où l'on étudie les interactions de l'atome central avec les atomes ou les ions qui l'entourent^[2]. La théorie de la chimie de coordination a été proposée par Alfred Werner^[3] en 1893 alors qu'il était âgé de 26 ans. Il était professeur de chimie à Zurich et a reçu le prix Nobel en 1913. Récemment un nouveau domaine – **la chimie supramoléculaire** – a été établi. Cette chimie peut être considérée comme une généralisation de la chimie de coordination^[4].

Les interactions entre les sites pauvres en électrons et les sites riches en électrons des molécules sont utilisés afin de connecter les différentes pièces l'un avec l'autre. Le matériau qui en résulte est une **supramolécule**. Ces genres de supramolécules sont préparés par la méthode de "**self-assembling**". C'est-à-dire que l'on mélange un acide de Lewis (accepteur) et un composé riche en électrons. Ces derniers cristallisent ensemble d'une manière très organisée pour former une structure étendue.

Un des buts majeurs de la chimie inorganique supramoléculaire est l'utilisation de la méthode d'auto-assemblage en vue d'obtenir des composés polynucléaires. La conception de ligands convenables ainsi que le choix de l'ion métallique, dans le but de générer une architecture bien définie, et ce d'une manière contrôlée, est un domaine de recherche très actif^[5]. La présence des atomes métalliques dans ces composés de coordination sert aux développements de propriétés physico-chimiques variées. Par exemple les propriétés électrochimiques, optiques, magnétiques, mécaniques et catalytiques^[6] représentent les domaines les plus attractifs de la chimie de coordination. Les complexes contenant des ions métalliques, arrangés d'une manière linéaire dans une chaîne^[7] ou dans une grille^[8] dépendent de la taille du chélate, de la structure du ligand et du solvant de cristallisation impliqué dans la coordination.

Par exemple, toutes les grilles connues sont obtenues en tant que produits thermodynamiques par la méthode d'auto-assemblage. L'effet du solvant de cristallisation est crucial pour l'obtention de l'une ou l'autre des structures^[6].

1.1. Les composés discrets et les polymères uni-, di- et tridimensionnels

La topologie des réseaux peut être préconçue en sélectionnant un métal de géométrie de coordination connu avec un ligand de structure chimique bien défini^[9a,b,c]. L'application de cette idée aux macrocycles (binucléaire^[9b,f], trinucléaire^[9h,k], tetranucléaire^[8,9a]) a été couronnée de succès par plusieurs chercheurs^[9d,e,f,g,h]. Ces structures sont appelées des structures discrètes^[10] (schéma 1).

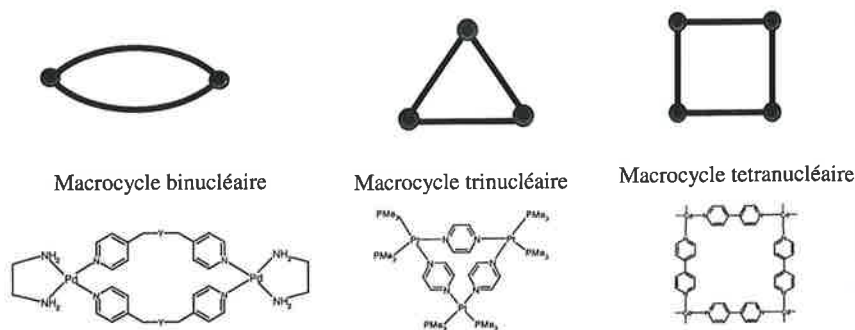


Schéma 1

De plus, cette même idée a été appliquée pour synthétiser des structures « continues » soit des polymères de coordination.

Que sont les polymères de coordination ?

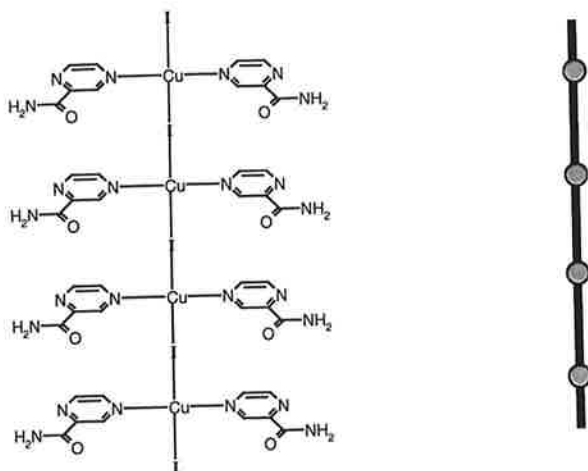
En 1964 John C. Bailar, Jr. décrit une analogie entre les polymères organiques et une classe de complexes inorganiques. Il a appelé ces derniers « polymères de coordination ». Sa revue décrit et classe la synthèse et la structure des chaînes linéaires des composés inorganiques^[11]. Depuis cette date, outre des polymères 1D^[11], plusieurs types de nouvelle topologie ont été rapportés. Par exemple, les polymères à 2D^[12] et à 3D^[6,10,13], sont devenus les principaux objets d'intérêt de nombreux chercheurs inorganiciens. Le processus d'auto-assemblage de la chimie de coordination a engendré beaucoup de nouvelles architectures moléculaires.

Les polymères de coordination sont des matériaux exceptionnels pour la nouvelle technologie. Les molécules ferromagnétiques, les matériaux optiques non-linéaires et les matériaux ferroélectriques sont les fruits de ces polymères^[11]. En outre, les polymères de coordination 3D peuvent agir comme des tamis moléculaires, des échangeurs d'ions et des catalyseurs^[14].

1.1.1. Polymères de coordination unidimensionnels

De grandes variétés de polymères pontés par l'hétérocycle de pyrazine ont été caractérisées par des diffractions aux rayons-X. Ci-dessous nous présentons quelques motifs obtenus lors de la cristallisation des différents dérivés de pyrazine. Malheureusement, les dérivés de pyrazine amide ne sont pas très étudiés par les chercheurs. Par conséquent, ce travail est aussi intéressant de part son approche de la chimie des dérivés de pyrazine amide.

a) Chaînes linéaires uniformes

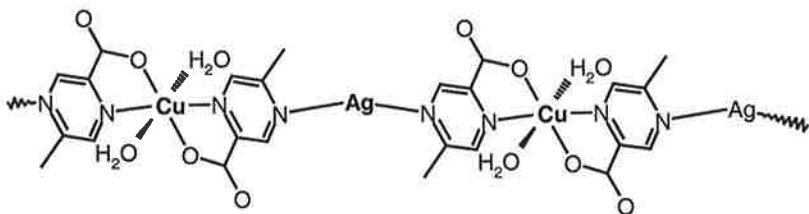


Une chaîne linéaire de $[\text{Cu}(\text{pya})_2]_n$ insoluble dans les solvants polaires et apolaires a été synthétisée par Mohamed A. S Goher et Frans A. Mauter^[15]. Dans ce complexe, la fonction amide ne participe pas à la coordination. La géométrie autour de l'atome de cuivre est presque tétraгонаle.

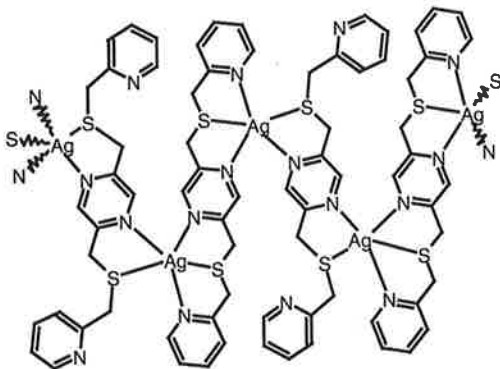
b) Chaînes uniformes des métaux alternés



Yo-Bin Dong et al.^[16] ont synthétisé un polymère de coordination à 1D en utilisant deux métaux (Cu(II) et Ag(I)) alternés à partir de l'acide pyrazine 2-méthyle-5-carboxylique. L'atome d'argent est relié à deux azotes de pyrazine. Quant au Cu(II), il est relié à deux atomes d'azotes de pyrazine, deux atomes d'oxygènes de l'acide carboxylique et à deux molécules d'eau. La géométrie autour de ce dernier est tétragonale bipyramidale.



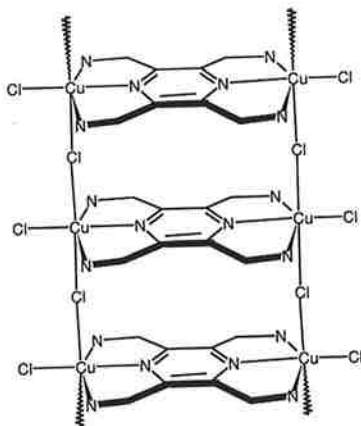
c) Chaînes zig-zag uniformes



Une structure polymérique de $\{[Ag_2L_2](ClO_4)_2\}_n$ est décrite par Paula L. Caradoc-Davies et ses collaborateurs^[17]. Le ligand utilisé est très flexible. L'hétérocycle de pyrazine joue le rôle de pont entre les atomes métalliques. La géométrie autour de chaque atome d'argent est tétragonale pyramidale.

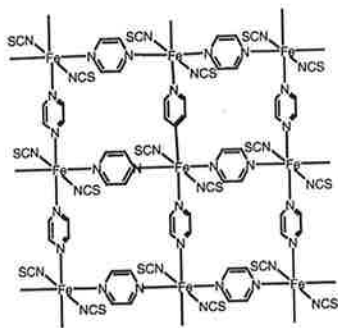
d) Chaînes des échelles uniformes

Une chaîne d'échelle $\{[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\}_n$ a été rapportée par Michel Ferigo et al.^[18]. La géométrie autour de l'atome de cuivre est tétragonale bipyramidale. Il s'agit d'une pyramide allongée (déformation Jann-Teller).



1.1.2. Polymères de coordination bidimensionnels

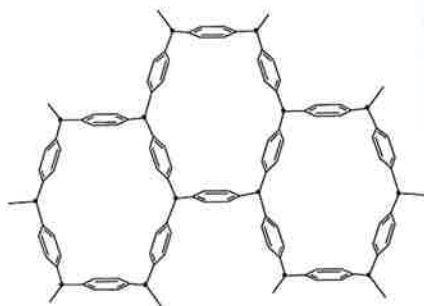
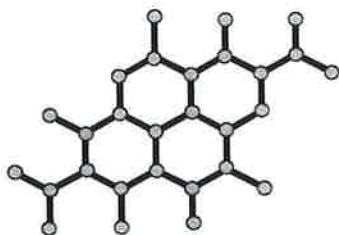
a) Grille carrée



Une structure de polymère à 2D de $[\text{Fe}(\text{pyz})_2(\text{NSC})_2]_n$ est décrite par José Antonio Real et al.^[19]. Le ligand utilisé est la pyrazine. L'hétérocycle de la pyrazine joue le rôle de pont entre les atomes métalliques de Fe^{2+} . La géométrie autour de chaque atome de fer est tétragonale bipyramidale.

b) Alvéoles à 2D (honeycomb grids)

Un polymère de coordination bidimensionnel $[(\text{Cu}^{\text{I}})_2(\text{pz})_3(\text{SiF}_6)]_n$ a été synthétisé par Leonard R. MacGillivray et al.^[20]. Le motif de ce polymère ressemble à des alvéoles. La géométrie autour du Cu(I) est trigonale.

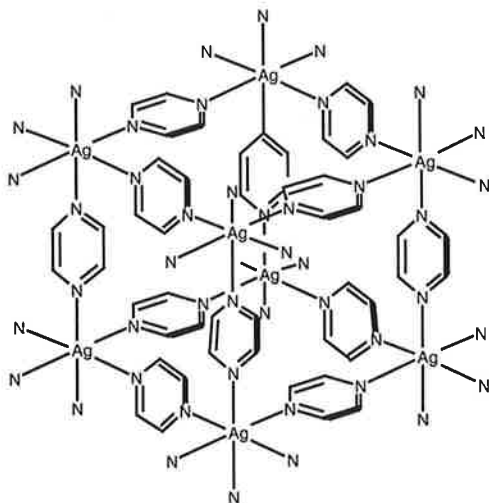


En outre, d'autres structures de même motif ont été publiées par différents chercheurs en utilisant l'hétérocycle de pyrazine^[21] ou les dérivés de pyrazine (2,6-diméthyle pyrazine)^[22].

1.1.3. Polymères de coordination tridimensionnels

Les nœuds tétraédriques sont prédisposés pour générer des motifs de l'architecture du diamant (diamondoid). Alors que les nœuds octaédriques sont prédisposés pour générer des réseaux octaédraux^[10].

Lucia Carlucci et al.^[21] ont synthétisé un réseau tridimensionnel à partir de la pyrazine et de l'argent. Les cations d'argent sont dans un environnement octaédrique, ce qui est assez inhabituel.



D'autre part, Virginie Niel et al.^[23] ont synthétisé un polymère 3D bimétallique Fe(II)-M(II) dit réseau clathrate de Hoffmann (M= Ni, Pd ou Pt). Dans ce composé, les atomes de Fe(II) sont séparés par le pont hétérocycle de la pyrazine. L'anion cyanure joue le rôle de pont entre le Fe(II) et l'atome de M. Les clathrates sont des complexes d'inclusion où l'adsorbat peut être une molécule quelconque (dépende la cavité de la clathrate en question et les polarité etc.).

1.2. Le Magnétisme

Le magnétisme est la réaction (attraction ou répulsion) d'une substance par rapport à un aimant^[24]. Lorsque l'on place un échantillon dans un champ magnétique, le champ qui se produit à l'intérieur de cet échantillon peut être supérieur ou inférieur au champ appliqué, suivant la nature du matériau qui peut être *paramagnétique* ou *diamagnétique*. La différence entre les deux (ΔH) peut être exprimée par la relation (1).

$$\Delta H = B - H_o \quad (1)$$

où B représente le champ induit dans l'échantillon et H_o le champ appliqué. ΔH est négatif ($B < H_o$) pour une substance diamagnétique et positive ($B > H_o$) pour une substance paramagnétique. L'équation (1) peut être décrite aussi sous la forme suivante :

$$B = H_o + 4\pi M \text{ où } M \text{ représente la magnétisation.}$$

La susceptibilité magnétique χ est reliée à la magnétisation par la relation (2).

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2)$$

La susceptibilité magnétique est une mesure quantitative de la réponse d'un matériau par rapport à un champ magnétique. χ est donc la somme algébrique des contributions de la susceptibilité diamagnétique et de la susceptibilité paramagnétique :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3)$$

La première contribution est négative et la deuxième positive. En outre, la première est indépendante de la température et du champ magnétique appliqué. Quant à la seconde (χ^P), elle dépend de la température de l'échantillon et du champ appliqué.

La valeur de χ , à température ambiante, n'est pas un nombre facilement accessible. Cependant, il est très courant d'utiliser soit la valeur du moment effectif (μ_{eff}) soit la valeur de χT . En effet, la relation qui existe entre le μ_{eff} et χT est donnée dans l'équation (4).

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi T} \quad (4)$$

Enfin, les propriétés magnétiques des molécules, qu'elles interagissent entre elles ou non, dépendent de la géométrie locale et des ponts qui séparent les centres paramagnétiques (*corrélation magnéto-structurale*).

Le mécanisme de l'interaction entre les spins des centres paramagnétiques est utilisé pour interpréter la susceptibilité magnétique. Les deux types d'interactions sont :

Echange Direct : Ce mécanisme intervient entre les centres paramagnétiques qui sont suffisamment proches pour avoir un recouvrement important de leur fonction d'onde.

Super Echange : Ce mécanisme intervient entre les électrons non-appariés qui sont séparés par un intermédiaire sur une longue distance. L'échange peut avoir lieu soit via la liaison σ , soit la liaison π .

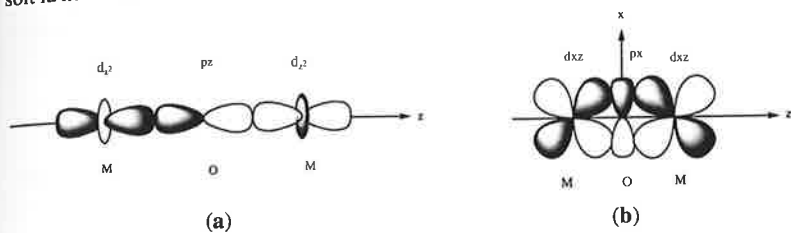


Fig. 1 Super échange dans un système linéaire M-O-M via (a) liaison σ et (b) liaison π .

L'Hamiltonien utilisé pour l'interaction métal-métal est de la forme ;

$$\hat{H} = -2 \sum J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (5)$$

où la somme est calculé sur les paires de spin i et j en interaction. Si l'on restreint notre attention sur une molécule dimérique ou binucléaire, la limite de la sommation pour les deux centres paramagnétiques est ;

$$\hat{H} = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (6)$$

Le $\hat{H}$ est appelé l'Hamiltonien isotropique ou l'Hamiltonien de Heisenberg et J est la constante de couplage entre les deux centres de spin $\mathbf{S}$. Par convention la valeur négative de J

se réfère à un couplage antiferromagnétique (état fondamentale singulet) et la valeur positive à un couplage ferromagnétique (état fondamentale triplet).

La courbe de $\chi_M T$ en fonction de T peut avoir deux allures différentes selon que l'échantillon est ferro- ou antiferromagnétique (Fig. 2).

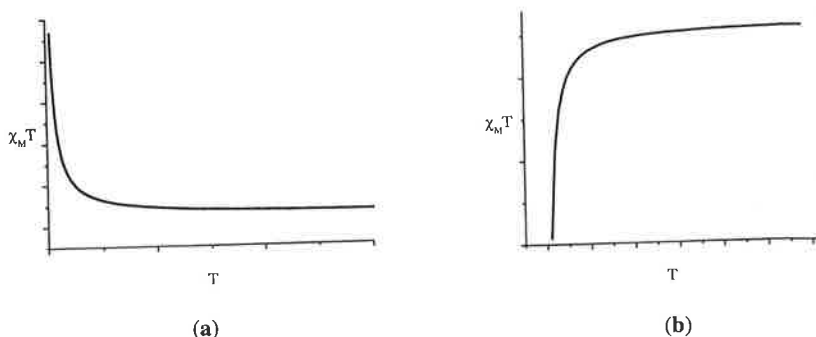


Fig. 2 Allure générale de $\chi_M T = f(T)$ d'un échantillon (a) ferro- et (b) antiferromagnétique.

1.2.1. Comportement magnétique des composés pontés par la pyrazine

L'interaction métal-métal à travers le pont de pyrazine est le centre des discussions depuis que Creutz et Taube^[25] ont rapporté le composé de valence mixte de $[(\text{NH}_3)_5\text{-Ru-Pz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$. Plusieurs groupes ont essayé de comprendre le mécanisme et la capacité d'échange du couplage à travers hétérocycle de pyrazine.

Lorsque deux atomes paramagnétiques sont coordonnés à deux azotes de pyrazine, le recouvrement direct entre les orbitales de ces deux métaux n'est pas possible car une longue distance sépare ces derniers. Le mécanisme est donc de type *super échange* car la distance entre les deux centres paramagnétiques est assez grande.

Pour le mécanisme on se pose la question suivante;

Ce super échange est-il transmis à travers des liaisons π ou à travers des liaisons σ ?

- Hatfield^[26a,b,c,d] et ses collègues ont étudié deux composés polymères Cu(II) où la pyrazine joue le rôle de pont. Ils n'ont pas observé une interaction super échange pour le composé $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{Pz}]_n$, par contre une faible interaction ($J = -7.4 \text{ cm}^{-1}$) antiferromagnétique a été trouvée pour $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{Pz}]_n$. Ils se sont basés sur les données spectroscopiques et ont proposé que le couplage spin-spin est antiferromagnétique et a lieu à travers des orbitales π de pyrazine. Ils ont mentionné que dans les composés de pyrazine le système π fournit un excellent chemin pour l'interaction spin-spin.
- Hoffmann^[27] et ses collègues ont appliqué la théorie des orbitales moléculaires étendue de Hückel afin d'analyser les échanges magnétiques dans les composés binucléaires de Cu(II). Ils ont démontré que l'échange à travers l'orbital σ de pyrazine est très effectif pour les interactions de type antiferromagnétique.
- Hendrickson^[28] et ses collègues ont émis l'hypothèse que la grandeur d'échange est liée d'une part au bon recouvrement entre l'orbitale d_{z^2} du métal et l'orbitale σ de pyrazine et d'autre part à la différence d'énergie qui existe entre ces deux orbitales.
- Hiroki Oshio^[29] et ses collègues ont appliqué aussi la théorie des orbitales moléculaires étendue de Hückel et ont démontré que même à travers des orbitales σ de pyrazine le super échange va être très faible car la distance entre les centres paramagnétiques est très grande.

Quelle est la capacité de la pyrazine de transmettre le super échange ?

Tous les dérivés de pyrazines synthétisés jusqu'à ce jour manifestent un couplage spin-spin très faible et antiferromagnétique, à l'exception d'un seul complexe rapporté par Charles J. O'Connor et ses collaborateurs^[30]. Il s'agit d'un polymère de $[\text{Cu}(\text{pydc})\text{Cl}_2]$. Ce dernier est faiblement ferromagnétique et la constante de couplage J est de 1.32 cm^{-1} . Selon ces auteurs le mécanisme de super échange s'effectue à travers des liaisons π .

1.2.2. Rappel sur quelques géométries ferro- et anti-ferromagnétiques particulières

Tous les amides sont des solides blancs, à l'exception du formamide. Ils sont des dérivés caractéristiques des acides carboxyliques. Par conséquent, on peut s'attendre à retrouver des propriétés semblables du point de vue magnétique.

Les modes de coordinations possibles, pour des dérivés de l'acide carboxylique, sont représentés dans le schéma 2.

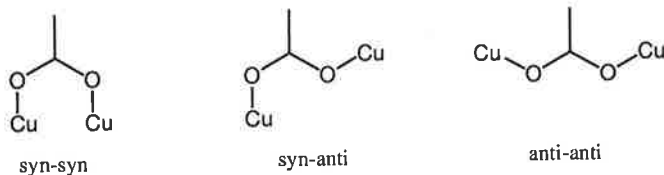


schéma 2

Des études théoriques^[31] et expérimentales^[32-34] montrent que, pour des complexes dérivés de l'acide carboxylique, les comportements ferro- et antiferromagnétiques sont fortement liés à la structure du complexe (*corrélation magnéto-structurale*). Les schémas (3) et (4) représentent d'une manière qualitative la relation entre la structure d'un composé et ses propriétés magnétiques.

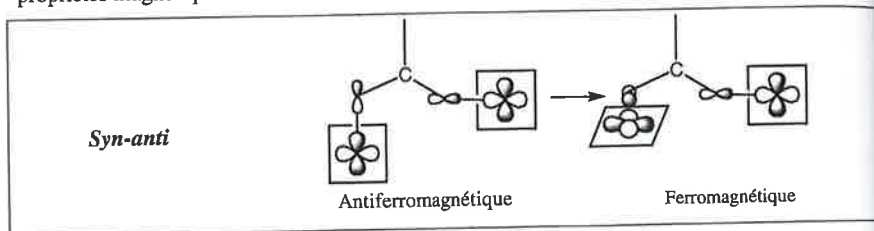


schéma 3

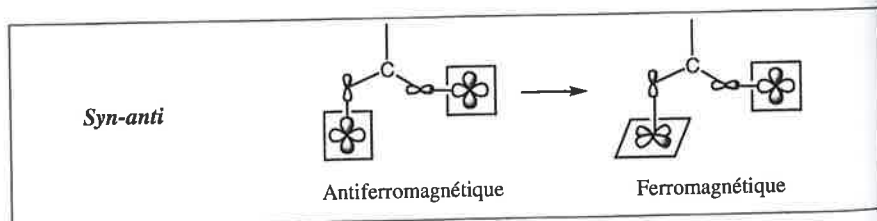


schéma 4

En outre, l'orthogonalité des orbitales magnétiques donne lieu à une interaction ferromagnétique^[35]. Ceci est connu sous le nom de *strict orthogonality*. La représentation qualitative de ce phénomène est illustrée dans le schéma 5, où N—N représente l'hétérocycle de pyrazine.

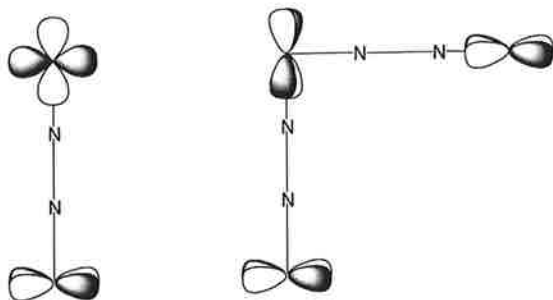


schéma 5

Références

- [1] V. Balzani, "Supramolecular Chemistry", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1992**.
- [2] E. C. Constable, "Metal and Ligand Reactivity", Ellis Horwood Limited, London, **1990**.
- [3] A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [4] J. Marie-Lehn, "Perspectives in coordination chemistry", VHCA, Basel (Switzerland), **1992**.
- [5] J. Marie-Lehn, "Supramolecular Chemistry Concept and Perspectives", VCH, Basel, chap. 9, **1995**.
- [6] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483.
- [7] a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, T. Lu, C. A. Murillo, X. J. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 17; b) C. Wang, W. C. Lo, C. C. Chou, G. H. Lee, J. M. Chen, S. M. Pend, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4059; c) G. A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 547.
- [8] a) P. N. Waker, J. Marie-Lehn, J. Fisher, M. T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284; b) C. Y. Duan, Z. H. Liu, X-Z You, F. Xue, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1997**, 381-82; c) P. N. W. Baxter, J. Marie-Lehn, B. O. Kneisel and D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 2231; d) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J. Marie-Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1842; e) P. N. W. Baxter, J. Marie-Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1978; f) Y. Suenaga, S. G. Tan, L. P. Wu, I. Ino, T. Kuroda-Sowa, M. Maezawa, M. Musajata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1121; g) D. M. Bassani, J. Marie-Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2364; h) 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; i) L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, S. L. Heath, D. O. Miller, M. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3114; j) L. Zhao, C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265; k) H. Cheng, D. C. Ying, F. C. Jie, L. Y. Jiang, M. Q. Jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1207.
- [9] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287-7288. b) M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1574-1576, et les ref. cités dans cet article, p. ex: c) J. Marie-Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 90; **1990**, 29, 1304; d) M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645; e) M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, 1031; f) A. W. Maverick, S. C. Buckingham, Q. Yao, J. R. Bradbury, G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7430; g) Y. Kobuke, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 789; h) A. Neels and H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6164-6170; k) M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif and P. J. Strang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 3467.
- [10] B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629-1658.
- [11] a) C.-T. Chen and K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293-322. b) J. C. Bailar, Jr., in W. L. Jolly (Ed.), *Perspective Inorganic Reactions*, Vol. 1, Interscience, New York, pp. 1-25, **1964**.
- [12] a) J. Konnert and D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1193.

- [13] a) S. R. Batten, B. F. Hoskins and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 820-21; b) S. R. Batten, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385-5386. c) S-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2083-84.
- [14] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, **1999**, *283*, 1148.
- [15] M. A. S. Goher et F. A. Mautner, *Polyhedron* **2000**, *19*, 601-606.
- [16] Y.-B. Dong, M. D. Smith and N.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1943-1949.
- [17] P. L. Aradoc-Davies, L. R. Hanton and W. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2749-2755.
- [18] M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, H. Stoeckli-Evans *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1549.
- [19] J. A. Real, G. De Munno, M. C. Munoz, and M. Julve, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2701-2704.
- [20] L. R. MacGillivray, S. Subramanian and M. J. Zawarotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [21] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1895.
- [22] S. Kitagawa, S. Katawa, M. Kondo, Y. Nozaka and M. Munakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3387-3392.
- [23] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar and J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838-3839.
- [24] M. M. Turnbull, T. Sugimoto and L. K. Thompson, *Molecule-based magnetic materials*, American Chemical Society, Washington, **1996**.
- [25] C. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- [26] a) H. W. Richardson and W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 835-839; b) H. W. Richardson, J. R. Wasson and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 484-486; c) R. P. Eckberg and W. E. Hatfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 616-620. d) A. B. Blake, W. E. Hatfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 868.
- [27] P. J. Hay, J. C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [28] M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago, D. S. Bieksza, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 898.
- [29] H. Oshioand, U. Nagashima, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3321-3325.
- [30] C. J. O'Connor, C. L. Klein, R. J. Majeste and L. M. Trefonas, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 64-67.
- [31] A. Rrodriguez-Forteia, P. Alemany, S. Alvarez and E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *7*, 627-637.
- [32] E. Colacio, M. Ghazi, R. Kivekäs and J. M. Moreno, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2882-2890.
- [33] Y. R.-Martin, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *318*, 159-165.
- [34] C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. H. Molina, F. Lioret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1363-1370.
- [35] O. Khan, "Molecular Magnetism", VCH Publishers, Inc., NewYork, 174-181, **1993**.

RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Synthèses des amides

Les amines aliphatiques réagissent avec les esters pour former des amides secondaires avec de bons rendements. Ce sont des bases faibles et leur pK_a typique est dans la région de 9 à 11. Par contre, lorsque le doublet libre du groupe de l'amine est conjugué à travers des doubles liaisons carbone-carbone ou des cycles aromatiques il est stabilisé par résonance et sa basicité diminue considérablement. Par exemple le pK_a de l'aniline est de 4.6. Donc dans le cas d'une amine aromatique, on utilise des acides carboxyliques activés pour former des amides. Les acides carboxyliques peuvent être activés avec du 1,1'-Carbonyldiimidazole (1), DCC (Dicyclohexyl-carbodiimide) etc. Ces derniers sont appelés des réactifs de couplage peptidique ou réactifs d'estérification.

Deux voies de synthèses ont été mises en œuvre afin de synthétiser les ligands nécessaires pour ce travail.

a) Amides à partir des esters

Les esters réagissent avec les amines aliphatiques pour former des amides (Schéma 6); ces réactions ne nécessitent pas de catalyseurs. Le mécanisme de cette réaction implique une addition-élimination.

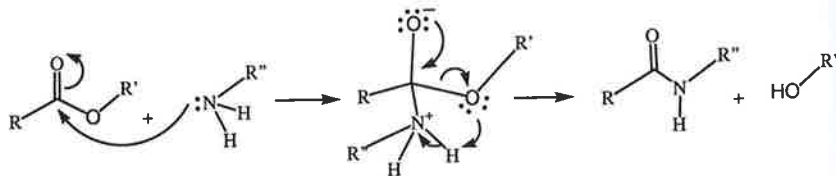


Schéma 6

b) Amides par activation de l'acide carboxylique

Les amines aromatiques réagissent avec des acides carboxyliques activés pour former des amides (Schéma 7). Il s'agit de réactions de couplage peptidique.

Le composé (1) convertit un équimolaire d'acide carboxylique en son acylimidazole correspondant (2), d'une manière quantitative, dans THF, DMF ou dans un solvant chloré. Ensuite, l'adjonction de l'amine aromatique aboutit à l'amide désiré.

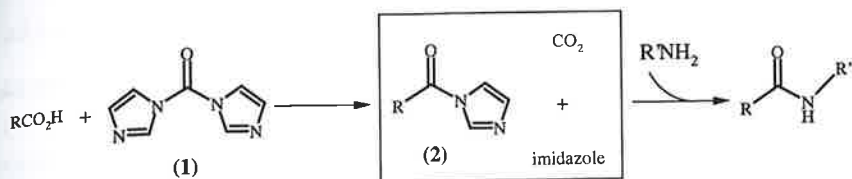


Schéma 7

Les ligands synthétisés pour ce travail sont représentés dans le schéma (8). Les ligands de H_0L^m , ($m=1$ à 9) sont synthétisés par la voie (a) et les suivants ($m=10$ à 13) par la voie (b).

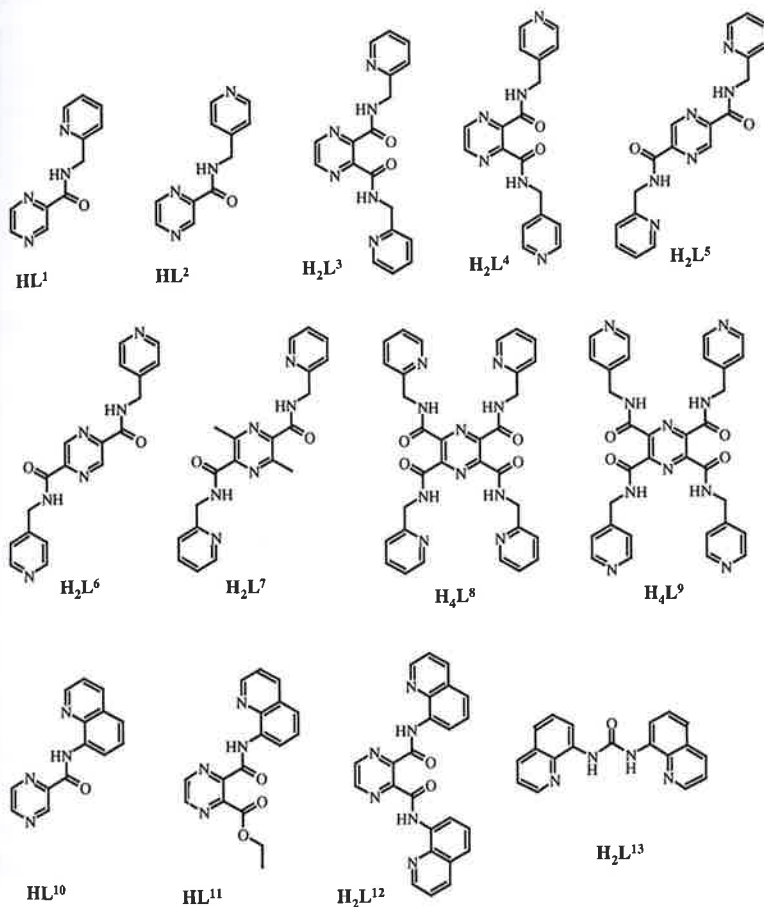


Schéma 8

2.2. Synthèses et analyses spectroscopiques des ligands

Les analyses spectroscopiques (^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT(135) et IR) sont consistantes avec toutes les structures. Les détails sont représentés dans le paragraphe 2.2.15.

2.2.1. Acide pyrazine-2-carboxylique (pyridine-2-ylmethyl) amide (HL^1)

Le composé HL^1 est obtenu en deux étapes. Tout d'abord le méthyle ester (**2-pze**) de l'acide pyrazine-2-carboxylique est synthétisé à partir de l'acide pyrazine-2-carboxylique. Il s'agit d'une réaction d'estérification. Cette partie de la réaction a été décrite par C. Alvarez-Ibarra et al.^[1] Puis le **2-pze** réagit avec un excès de 2-(aminométhyl)pyridine dans le MeOH pour former le HL^1 . Après 6 h de réaction, l'excès de 2-(aminométhyl)pyridine a été éliminé par chromatographie sur colonne de silice (éluat CH_2Cl_2), le rendement étant de 91 %. Le schéma (9) résume les étapes de la synthèse.

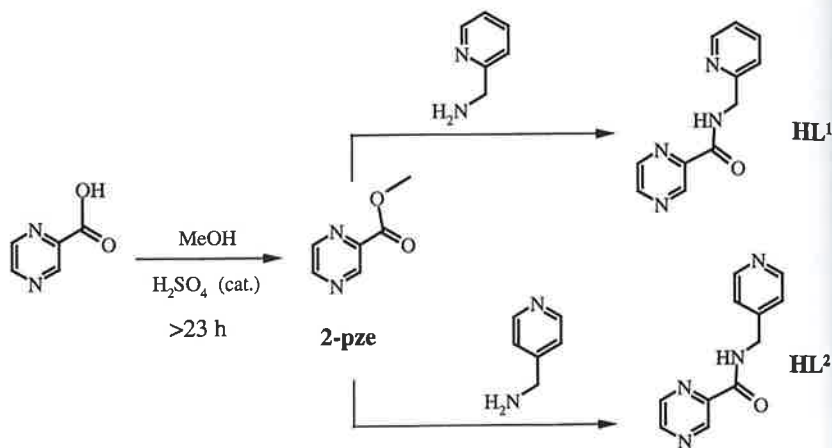


Schéma 9

2.2.2. Acide pyrazine-2-carboxylique (pyridine-4-ylmethyl) amide (HL^2)

Le **2-pze** réagit avec un excès de 4-(aminométhyl)pyridine pour former le composé HL^2 (Schéma 9). La durée de la réaction est de 4 h puis la solution est évaporée à moitié et laissée à température ambiante. L'excès de 4-(aminométhyl)pyridine est éliminé en filtrant le HL^2 cristallisé sur un verre fritté. Le rendement est de 84 %.

2.2.3. Acide pyrazine-2,3-dicarboxylique bis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^3)

Le composé H_2L^3 est aussi obtenu en deux étapes. Tout d'abord le diméthyle ester de l'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique (**2,3-pze**) est synthétisé à partir de l'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique. Il s'agit d'une réaction d'estérification. Cette partie de la réaction a été décrite par E. B. Fleischer et al.^[21] Ensuite le **2,3-pze** réagit avec un excès de 2-(aminométhyl)pyridine dans le MeOH pour former le H_2L^3 . Après 8 h de réaction, l'excès de 2-(aminométhyl)pyridine est éliminé par chromatographie sur colonne de silice, le rendement étant de 81 %. Le schéma (10) résume les étapes de la synthèse.

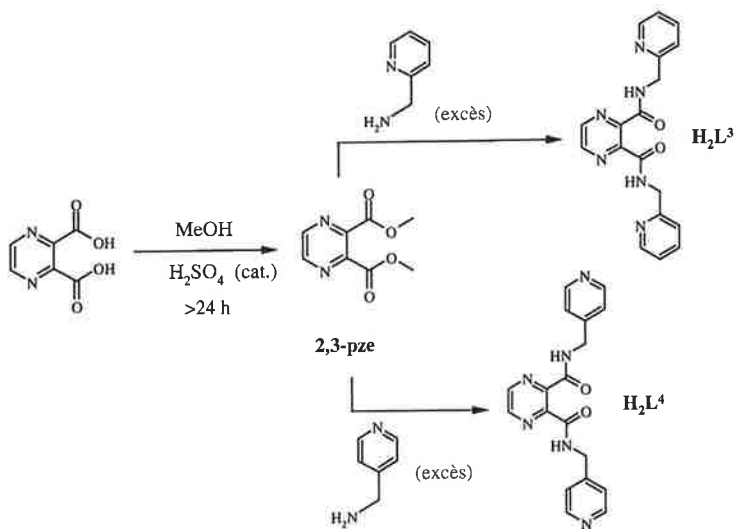


Schéma 10

2.2.4. Acide pyrazine-2,3-dicarboxylique bis-[(pyridine-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^4)

Le **2,3-pze** réagit avec un excès de 4-(aminométhyl)pyridine dans le MeOH pour former le composé H_2L^4 (Schéma 10). La durée de la réaction est de 72 h. Puis l'on évapore la solution brune et l'on ajoute de l'eau qui fait précipiter le H_2L^4 quantitativement. L'excès de 4-(aminométhyl)pyridine est éliminé en filtrant le précipité de H_2L^4 sur un verre fritté, puis lavé avec de l'eau.

2.2.5. Acide pyrazine-2,5-dicarboxylique bis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^5)

Pour la préparation du composé H_2L^5 nous avons tout d'abord synthétisé l'acide 2,5-pyrazine dicarboxylique selon la procédure décrite par W. J. Schut et al.^[31] Suivant cette procédure les deux méthyles de 2,5-Diméthylpyrazine ont été oxydés en acide 2,5-pyrazine dicarboxylique au moyen de dioxyde de sélénium (SeO_2) dans un mélange de deux solvants (pyridine et eau) avec un bon rendement (75 %). Ensuite l'acide 2,5-pyrazine dicarboxylique est transformé en méthyle ester de pyrazine-2,5-dicarboxylique^[31] (**2,5-pze**) avec un rendement de 90 %. Finalement le **2,5-pze** réagit avec un excès de 2-(aminométhyl)pyridine dans le MeOH pour former le composé H_2L^5 . Ce dernier précipite durant 5 h de réaction à reflux. Ensuite, ledit composé est filtré sur un verre fritté et lavé avec du méthanol froid afin d'éliminer l'excès de 2-(aminométhyl)pyridine. Le rendement est de 81 %. Le schéma (11) résume les étapes de la synthèse.

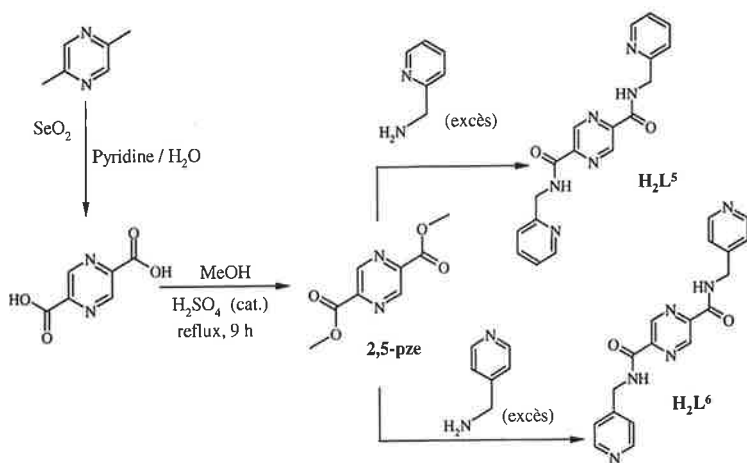


Schéma 11

2.2.6. Acide pyrazine-2,5-dicarboxylique bis-[(pyridine-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^6)

Ce composé est obtenu de la même manière que H_2L^5 (Schéma 11). Mais la durée de la réaction est de 6 h et le rendement est de 85 %.

2.2.7. Acide pyrazine-2,5-dicarboxylique-3,6-Diméthyl bis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^7)

Le composé H_2L^7 a été synthétisé en faisant réagir le diméthyle ester de l'acide pyrazine-2,5-dicarboxylique (**dm-2,5-pze**) -synthétisé auparavant par Wang^[4] avec un excès de 2-(aminométhyl)pyridine dans le MeOH. Le H_2L^7 précipite durant 55 h de réaction à reflux. Ensuite, ce dernier est filtré sur un verre fritté et lavé avec du méthanol froid afin d'éliminer l'excès de 2-(aminométhyl)pyridine. Le rendement est de 90 %. Le schéma (12) résume les étapes de la synthèse.

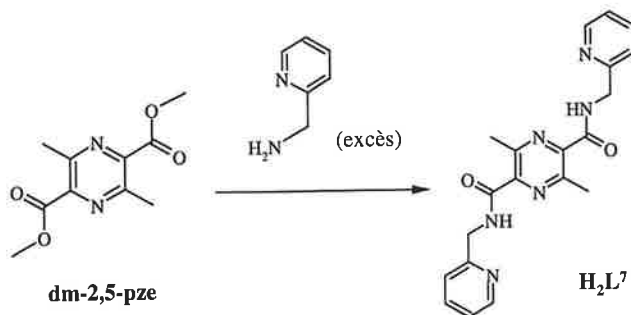


Schéma 12

2.2.8. Acide pyrazine-2,3,5,6-tétracarboxylique tetrakis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_4L^8)

Le produit de départ utilisé pour synthétiser le composé H_2L^8 est le tétraméthyle ester de l'acide pyrazine-2,3,5,6-tétracarboxylique (**3,4,5,6-pze**) -synthétisé auparavant par Marion^[5] puis Wang^[4]. Ce dernier réagit avec un excès de 2-(aminométhyl)pyridine dans le MeOH. Le H_2L^8 précipite durant 6 h de réaction à reflux. Ensuite, ce dernier est filtré sur un verre fritté et lavé avec du méthanol froid afin d'éliminer l'excès de 2-(aminométhyl)pyridine. Le rendement est de 90 %. Le Schéma (13) résume les étapes de la synthèse.

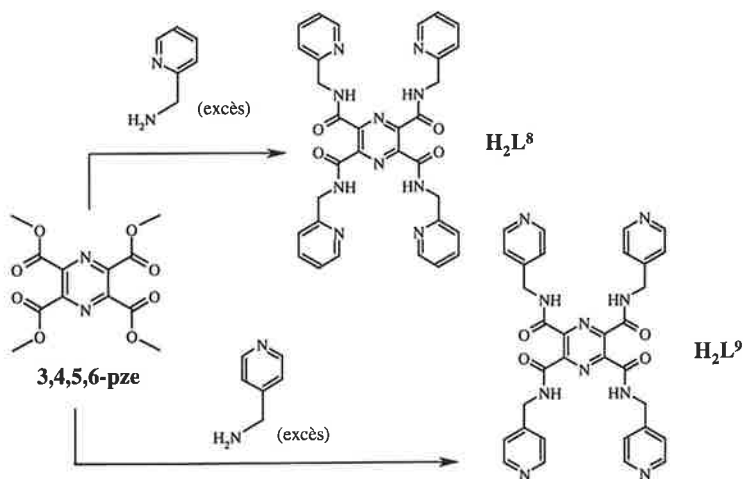


Schéma 13

2.2.9. Acide pyrazine-2,3,5,6-tétracarboxylique tetrakis-[(pyridine-4-ylmethyl)-amide] (H_4L^9)

Ce composé est obtenu de la même manière que H_2L^8 (Schéma 13). Mais la durée de la réaction est de 44 h et le produit précipite à température ambiante. Ce dernier est filtré sur un verre fritté et lavé avec de l'acétonitrile froid afin d'éliminer l'excès de 4-(aminométhyl)pyridine. Le rendement est de 90 %.

2.2.10. Acide pyrazine-2-carboxylique quinolin-8-ylamide (HL^{10})

Le composé HL^{10} est synthétisé à l'aide d'un réactif de couplage soit du 1,1'-carbonyldiimidazole. Pour ce faire une suspension d'acide pyrazine-2-carboxylique et de 8-aminoquinoline dans du 1,2-dichloroéthane a été tout d'abord distillée (82 °C) azéotropiquement afin d'éliminer l'eau contenue dans le mélange. Puis le 1,1'-carbonyldiimidazole est ajouté lorsque ce dernier est refroidi. Dès que le dégagement du gaz est moindre, la solution est portée à reflux durant 16 h. Ensuite, le mélange est directement passé sur une colonne de silice (éluat $CHCl_3$) finalement recristallisé dans l'éthanol pour obtenir le composé pur de HL^{10} . Le rendement est de 75 %.

2.2.11. Acide 3-(Quinolin-8-ylcarbamoyl)-pyrazine-2-carboxylique ethyl ester) (HL^{11})

Ce composé aussi est synthétisé à l'aide du réactif de couplage de 1,1'-carbonyldiimidazole. Cette fois, une suspension d'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique et de 8-aminoquinoline dans du 1,2-dichloroéthane a été distillée (82 °C) azéotropiquement afin d'éliminer l'eau contenue dans le mélange. Puis le 1,1'-carbonyldiimidazole est ajouté lorsque ce dernier est refroidi. Dès que le dégagement du gaz est modéré, la solution est portée à reflux durant 8 h. Ensuite, le mélange noir est directement passé sur une colonne de silice (éluat $CHCl_3$). La solution brune-jaune récupérée est évaporée et le résidu est dissout dans de l'éthanol puis est chauffé à reflux durant 30 minutes. Le précipité (HL^{11}) jaune est filtré et lavé avec un peu d'éthanol froid. Le rendement est de 21 %.

2.2.12. Acide pyrazine-2,3-dicarboxylique bis-quinoléine-8-ylamide (H_2L^{12})

Le composé H_2L^{12} est synthétisé avec le même réactif de couplage que pour les composés HL^{10} et HL^{11} mais cependant dans un solvant distinct: le DMF anhydre. Le 8-aminoquinoline est ajouté au mélange de l'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique, et 1,1'-carbonyldiimidazole. Tout d'abord, ce dernier mélange est agité à température ambiante durant 15 minutes. Puis, la température est augmentée graduellement jusqu'à reflux. Après 7 h de réaction, le mélange est laissé à température ambiante puis est passé sur une colonne de silice (éluat DMF). Après l'évaporation du DMF, le solide brun-foncé est amené à reflux durant 10 minutes dans l'éthanol et filtré à chaud sur un verre fritté. Le H_2L^{12} pur est obtenu par la recristallisation dans du DMF. Le rendement est de 22 %.

D'autre part la solution éthanolique contient les composés HL^{11} et H_2L^{13} (1,3-di-quinoléine-8-yl-uré). Cette solution est évaporée puis repassée sur une colonne de silice (éluat $CHCl_3$). Après l'évaporation du chloroforme, le résidu est chauffé sur du charbon actif et passé sur de la célite. Enfin, après la recristallisation dans l'éthanol on obtient du 6 % de HL^{11} (produit jaune) et finalement le H_2L^{13} cristallise sous forme de cristaux transparents avec un rendement de 29 %.

L'analyse du tableau 1 nous montre que les protons de CH_2 apparaissent entre 4.5 et 4.7 ppm sous forme d'un doublet. Cependant, le proton de NH apparaît entre 9.3 et 9.8 ppm sous forme d'un singulet. Le couplage entre les protons de CH_2 et le proton de NH est de 6 Hz.

b) Les ligands de $m = 10$ à 13 : Le spectre ^1H NMR indique la présence d'un singulet (H_k ; NH) de l'amide (Tableau 2). Il apparaît entre 11 et 12 ppm. Le ligand libre a des bandes caractéristiques dues aux vibrations de valence de $\nu_{\text{N-H}}$, l'amide I (surtout $\nu_{\text{C=O}}$) et, l'amide II (surtout $\nu_{\text{C-N}}$) (Tableau 4).

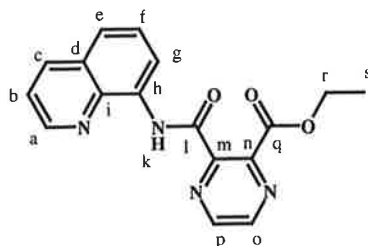


Tableau 2. ^1H NMR des ligands de $m = 10$ à 13, les déplacements sont en ppm.

	NH H_k	H_n	H_o	H_p	H_a	H_g	H_c	H_e	$\text{H}_b \& \text{H}_f$	CH_2 H_r	CH_3 H_s
HL^{10}	11.95	9.41	9.02 (H_o et H_p)		8.93	8.89	8.48	7.78	7.69		
						$J_{gf}=7.6$	$J_{cb}=8.3$	$J_{ef}=8.3$			
						$J_{ge}=1.2$	$J_{cn}=1.6$	$J_{eg}=1.2$			
HL^{11}	11.88	---	9.07	9.03	9.02	8.80	8.48	7.80	7.69	4.46	1.36
			$J_{op}=2.5$	$J_{po}=2.5$	$J_{ab}=4.2$	$J_{gf}=7.7$	$J_{cb}=8.3$	$J_{ef}=8.3$		$J_{rs}=J_{sr} 7.1$	
					$J_{ac}=1.7$	$J_{ge}=1.2$	$J_{cn}=1.7$	$J_{eg}=1.2$			
H_2L^{12}	11.47	---	($\text{H}_o = \text{H}_p$) 9.04		8.95	8.82	8.47	7.77	7.66	---	---
					$J_{ab}=4.2$	$J_{gf}=7.7$	$J_{cb}=8.3$	$J_{ef}=8.3$			
					$J_{ac}=1.7$	$J_{ge}=1.2$	$J_{cn}=1.7$	$J_{eg}=1.2$			
H_2L^{13}	10.71	---	---	---	8.97	8.64	8.39	7.64	7.58	---	---
					$J_{ab}=4.2$	$J_{gf}=4.6$	$J_{cb}=8.3$	$J_{ef}=8.3$			
					$J_{ac}=1.7$		$J_{cn}=1.7$	$J_{eg}=4.2$			

Tableau 3. La position (en ppm) du carbone CH₂ et des carbones quaternaires (ligands 1 à 9).

Composés	CH ₂	C _{C=O}	C _{py}	C _{pz}
HL ¹	45.0	163.9	158.6	149.7
HL ²	42.4	164.2	150.4	149.0
H ₂ L ³	45.2	165.6	158.9	149.6
H ₂ L ⁴	42.2	165.8	150.3	148.9
H ₂ L ⁵	45.2	163.4	158.5	149.7
H ₂ L ⁶	42.5	163.7	150.4	148.8
H ₂ L ⁷	45.2	165.5	158.9	149.8
H ₄ L ⁸	42.3	164.5	158.9	149.7
H ₄ L ⁹	45.3	164.7	150.4	148.7

Tableau 4. Vibrations caractéristiques des ligands (en cm⁻¹).

Composés	ν_{N-H}	l'amide I (surtout $\nu_{C=O}$)	l'amide II (surtout ν_{C-N})
HL ¹	3248 (m),	1669 (vs)	1517 (vs)
HL ²	3366 (vs)	1674 (vs)	1526 (vs)
H ₂ L ³	3405 (s), 3205 (s) et 3049 (s)	1665 (vs)	1534 (vs)
H ₂ L ⁴	3273 (s)	1675 (vs)	1520 (vs)
H ₂ L ⁵	3335 (s)	1683 (vs)	1522 (vs)
H ₂ L ⁶	3348 (s)	1662 (vs)	1533 (vs)
H ₂ L ⁷	3310 (s)	1673 (vs)	1506 (vs)
H ₄ L ⁸	3279 (s)	1672 (vs)	1548 (vs)
H ₄ L ⁹	3238 (s)	1677 (vs)	1521 (vs)
HL ¹⁰	3323 (m)	1686 (vs)	1533 (vs)
HL ¹¹	3306 (s)	1743 (vs) et 1678 (vs)	1539 (vs),
H ₂ L ¹²	3350 (s) et 3300 (s),	1678 (vs),	1530 (vs) et 1520 (vs)
H ₂ L ¹³	3303 (vs)	1644 (vs)	1534 (vs)

La vibration de l'amide I est sans doute le signal le plus caractéristique de tous les ligands synthétisés. Ce signal très intense apparaît entre 1662 et 1686 cm⁻¹. Lors de la complexation ce même signal est affecté.

2.4. Analyses cristallographiques des ligands

2.4.1. Acide pyrazine-2-carboxylique (pyridine-2-ylmethyl) amide (HL^1)

La recrystallisation de HL^1 dans diéthyléther donne de magnifiques cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X (Fig. 1a). Les longueurs de liaisons sont en bon accord avec les données standards présentées dans *International Table for Crystallography* [6]. Les longueurs de liaisons du groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 50).

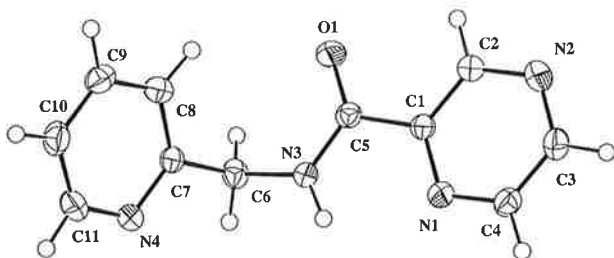


Fig. 1a Structure moléculaire de HL^1

La liaison de $\text{C}\cdots\text{N}$ est une liaison partialement double. Les atomes C1, C5, O1, N3, H3N et C6 sont dans un plan comme prévu. Ce plan est appelé le plan du groupe peptidique (PGP). Les liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{N}-\text{H}$ sont en trans.

L'angle entre le PGP et le plan de pyrazine est de $177.15(32)^\circ$. Donc l'hétérocycle de pyrazine et le plan du groupe peptidique forment aussi un plan (plan de *pyrazine-PGP*) avec une déviation maximum pour N3 de $0.0536(46) \text{ \AA}$.

L'hydrogène de l'amide forme un pont hydrogène intermoléculaire avec l'azote de la pyridine. La distance donneur-accepteur $\text{N3}\cdots\text{N4}^i$ est de $2.993(1) \text{ \AA}$. (Fig. 1b). L'angle $\text{N3}-\text{H3N}\cdots\text{N4}^i$ est de $146(1)^\circ$. L'opération de symétrie i est : $-x+1, -y+1, -z+1$.

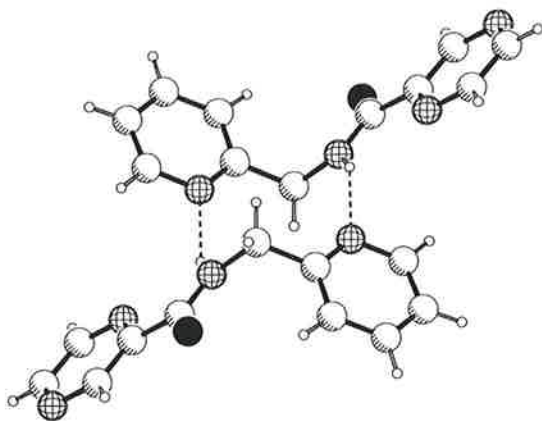


Fig. 1b Le pont hydrogène relie deux molécules de HL^1

Les molécules s'assemblent deux à deux par des ponts hydrogènes avec une symétrie C_i . La Fig. 1c montre l'empilement des molécules de HL^1 dans le cristal.

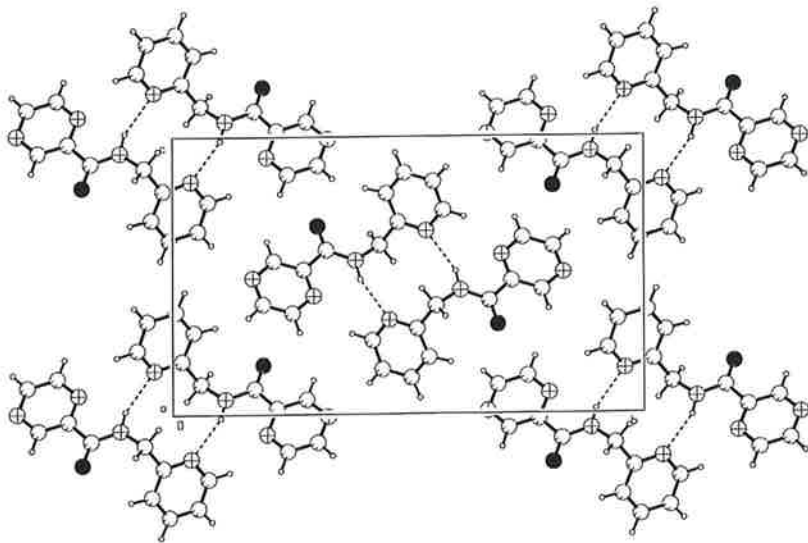


Fig 1c Empilement des molécules de HL^1 dans le cristal, vue dans la direction de l'axe a

2.4.2. Acide pyrazine-2-carboxylique (pyridine-4-ylmethyl) amide (HL^2)

La recristallisation de HL^2 dans MeOH donne de bons cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X (Fig. 2a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale. Les longueurs de liaisons qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 50).

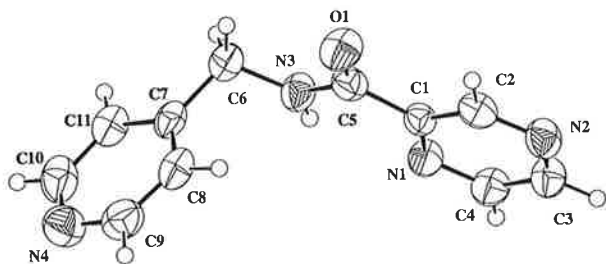


Fig. 2a Structure moléculaire de HL^2

De nouveau les atomes C1, C5, O1, N3, H3N et C6 forment un plan (*PGP*) et la liaison de C...N est une liaison partiellement double. Les liaisons C=O et N-H sont en trans. Dans ce cas aussi, l'hétérocycle de pyrazine et le *PGP* sont planaires et forment le plan *pyrazine-PGP*. Cette fois-ci l'angle entre le plan pyrazine et le *PGP* est de $176.81(15)^\circ$ avec une déviation maximum pour H3N de $0.0262(131) \text{ \AA}$.

Les analyses aux rayons-X montrent que l'hydrogène de l'amide forme un pont hydrogène avec l'azote de la pyrazine (pont hydrogène intermoléculaire). La distance donneurs - accepteurs $N3...N2^i$ est de $3.213(3) \text{ \AA}$ (Fig. 2b). L'angle $N3-H3N...N2^i$ est de $144.(5)^\circ$. L'opération de symétrie utilisée est : $i) -x+1/2, y+1/2, -z+1$

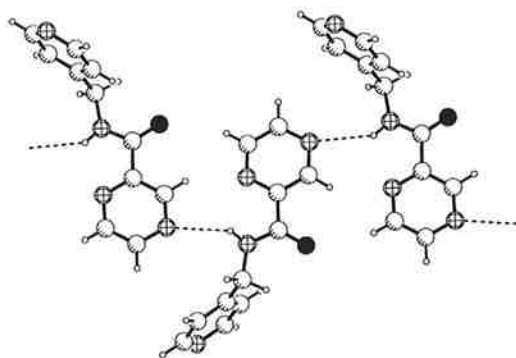


Fig. 2b Les ponts hydrogènes relient les molécules de HL^2 et forment un polymère linéaire à 1D

Les molécules forment un polymère au moyen de ponts hydrogène. La Fig. 2c montre l'empilement des molécules de HL^2 dans la direction de l'axe a .

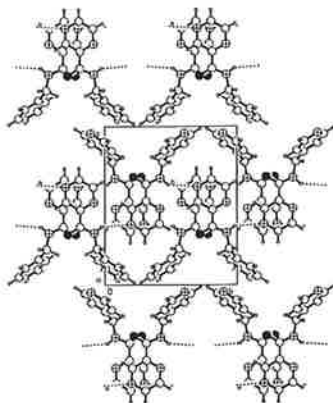


Fig. 2c Empilement des molécules de HL^2 dans le cristal

2.4.3. Acide pyrazine-2,3-dicarboxylique bis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^3)

La recristallisation de H_2L^3 dans l'acétonitrile donne de magnifiques cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X (Fig. 3a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale (p. 50).

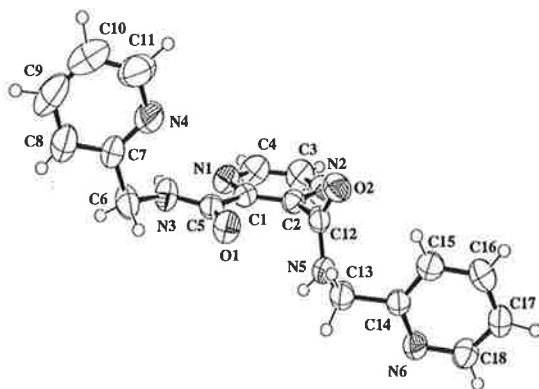


Fig. 3a Structure moléculaire de H_2L^3

Les longueurs de liaison qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53). Les détails de la structure du H_2L^3 sont représentés dans la Fig. 3b.

La pyrazine comporte deux groupes amides adjacents (A). Les atomes C1, C5, O1, N3, H3N et C6 forment un plan du groupe peptidique (PGP1) planaire avec le plan de la pyrazine et les atomes C2, C12, O2, N5, H5N et C13 forment un autre plan du groupe peptidique (PGP2) presque perpendiculaire avec le plan de la pyrazine (B). Les liaisons C=O et N-H sont en trans. L'angle entre PGP1 et le plan de la pyrazine est de $173.31(0.44)^\circ$ avec une déviation maximum pour C6 de $0.0152(37) \text{ \AA}$. Tandis que l'angle entre PGP2 et le plan de la pyrazine est de $82.30(0.21)^\circ$ (C).

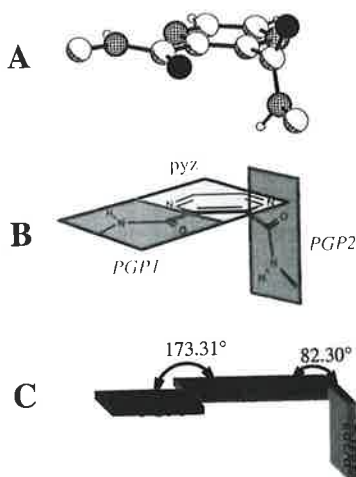


Fig. 3b Les détails de la structure de H_2L^3

L'azote de chaque groupe amide forme un pont hydrogène avec l'azote de la pyridine d'une autre molécule (Fig. 3c). Ainsi chaque molécule est reliée à deux autres molécules et l'ensemble forme un polymère à 2D à base de ponts hydrogène. La distance entre le donneur-accepteur, $\text{N5} \dots \text{N6}^i$ est de $3.071(2) \text{ \AA}$.

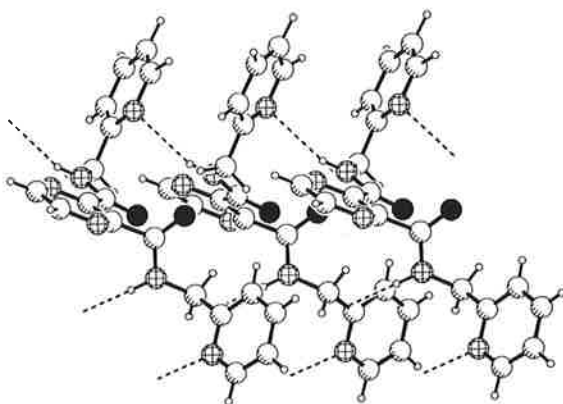


Fig. 3c Les ponts hydrogène relient une molécule de H_2L^3 à deux autres

En outre l'angle entre $\text{N5-H5N} \dots \text{N6}^i$ est de $178.4(4)^\circ$. L'opération de symétrie utilisée est $^i) -x, -y+1, -z+1$. La Fig. 3d montre l'empilement des molécules de H_2L^3 dans la direction de l'axe a . Les atomes des hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

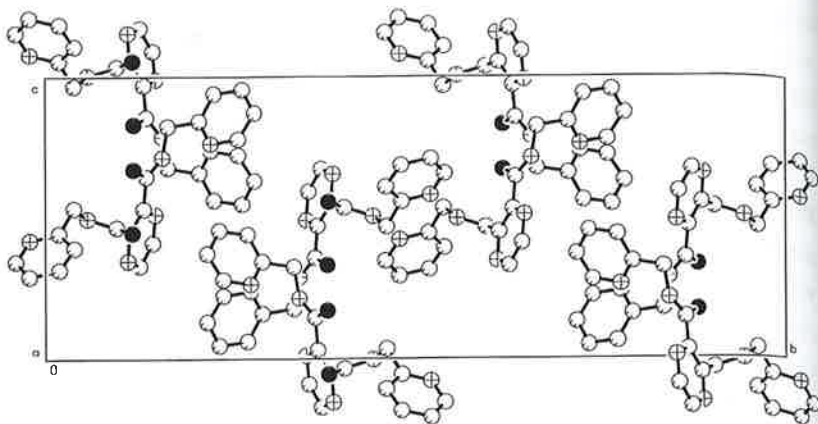


Fig. 3d Empilement du composé H_2L^3 dans le cristal

2.4.4. Acide pyrazine-2,3-dicarboxylique bis-[(pyridine-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^4)

La recristallisation de H_2L^4 dans EtOH donne des cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X (Fig. 4a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont cohérents avec les données établies compte-tenu de la marge d'erreur expérimentale (p. 50).

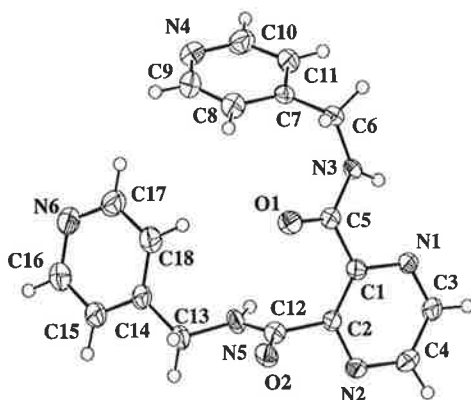


Fig. 4a Structure moléculaire de H_2L^4

Les détails de la structure du H_2L^4 sont représentés dans la Fig. 4b.

De nouveau la pyrazine comporte deux groupes amides adjacents (A). Les atomes C1, C5, O1, N3, H3N et C6 forment un plan du groupe peptidique (*PGP1*) légèrement décliné par rapport au plan de la pyrazine et les atomes C2, C12, O2, N5, H5N et C13 forment un plan du groupe peptidique (*PGP2*) presque perpendiculaire avec le plan de la pyrazine (B). Les liaisons C=O et N-H sont en trans. L'angle entre *PGP1* et le plan de la pyrazine est de $164.13(75)^\circ$ avec une déviation maximum pour N3 de $0.0360(147)$ Å. Tandis que l'angle entre *PGP2* et le plan de la pyrazine est de $81.16(11)^\circ$ avec une déviation maximum pour N5 de $0.0594(35)$ Å (C).

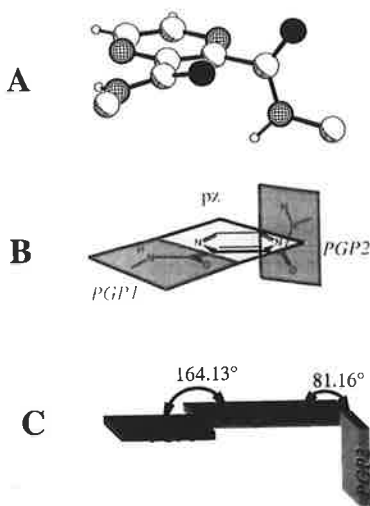


Fig. 4b Les détails de la structure de H_2L^4

Les analyses aux rayons-X montrent que H_2L^4 cristallise avec deux molécules d'eau qui forment des ponts hydrogènes entre eux et avec l'azote de chaque pyridine reliant ainsi les deux extrémités de chaque composé.

En même temps chaque oxygène de deux groupes carbonyles forme un pont hydrogène avec l'azote de l'amide (l'un intramoléculaire et l'autre intermoléculaire). Ce dernier relie chacun de deux ligands entre eux ($N5...O2^{ii}$) et engendre un polymère à base de ponts hydrogène monodimensionnels (Fig.4b). Les distances ainsi que les angles entre les donneurs et les accepteurs sont représentés dans le tableau 5.

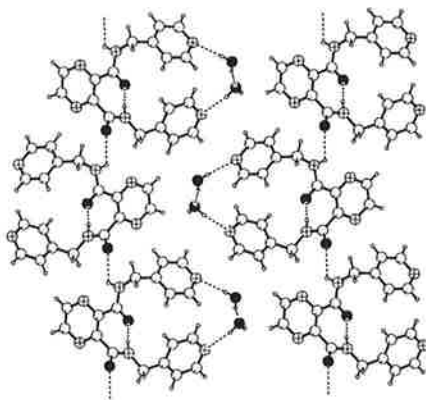


Fig. 4b Les ponts hydrogènes relient les molécules de H_2L^4 et forment un polymère linéaire à 1D

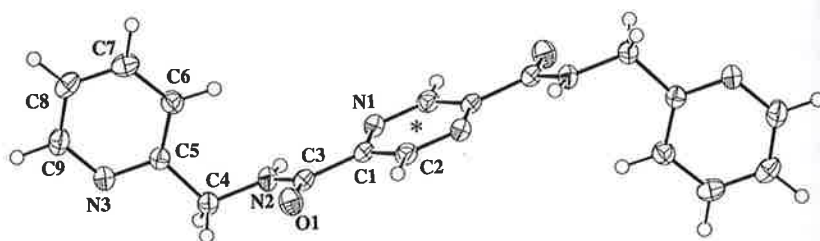
Tableau 5. Distances et angles entre les atomes donneurs et accepteurs des molécules H_2L^4 .

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
N(3)-H(3N)...N(1)	0.89(5)	2.11(5)	2.721(5)	125(4)
N(3)-H(3N)...O(2) ⁱ	0.89(5)	2.26(5)	2.794(4)	118(4)
N(5)-H(5N)...O(1) ⁱⁱ	1.02(0)	1.83(0)	2.853(5)	175.2
N(5)-H(5N)...O(2) ⁱⁱ	1.02(0)	2.71(0)	3.007(5)	96.5
O(1W)-H(1WA)...O(2W) ⁱⁱⁱ	0.91(7)	1.88(7)	2.768(6)	164(7)
O(2W)-H(2WA)...N(4) ^{iv}	0.75(6)	2.15(6)	2.890(6)	171(6)
O(2W)-H(2WB)...O(1W) ^{iv}	0.96(6)	1.78(6)	2.744(6)	176(4)

Opérations de symétries : ⁱ) $x, -y-2, z+1/2$; ⁱⁱ) $x-1, y, z$; ⁱⁱⁱ) $x-1, -y-1, z+1/2$ et ^{iv}) $x, -y-1, z-1/2$.

2.4.5. Acide pyrazine-2,5-dicarboxylique bis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^5)

La recristallisation de H_2L^5 dans dichlorométhane donne des cristaux incolores. La structure est centrosymétrique (Fig. 5a). Les distances interatomiques et les angles de liaison sont cohérents avec les données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale (p. 50).

**Fig. 5a** Structure moléculaire de H_2L^5

L'angle de torsion des atomes C1 - C3 - N2- C4 est de $179.31(12)^\circ$. Cela signifie que le groupe amide est planaire, dû à la délocalisation des électrons π du groupe de l'amide. Les détails de la structure du H_2L^5 sont représentés dans la Fig. 5b. La pyrazine comporte deux groupes amides en position 2 et 5 (A). La molécule est formée de trois plans rigides. Les deux premiers plans sont les plans des deux pyridines (Py1 et Py2). Le troisième plan est la partie de la molécule qui comprend la pyrazine et les groupes amides jusqu'à C4.

Les atomes C1, C3, O1, N2, H-N2, C4 forment un plan du groupe peptidique (PGP1) parallèle au plan de la pyrazine (B). Les liaisons C=O et N-H sont en trans. L'angle entre PGP1 et le plan de la pyrazine est de $175.28(42)^\circ$ avec une déviation maximum pour H-N2 de $0.0331(0.0081)$ Å. L'angle entre le plan de PGP1-Pz-PGP2 et le plan de chaque pyridine est de $88.32(4)^\circ$ (C).

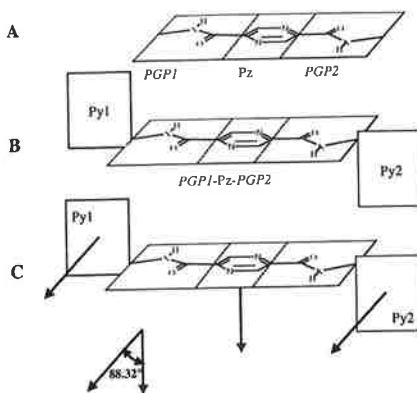


Fig 5b Les détails de la structure de H_2L^5

Cependant, l'angle entre le vecteur du plan de chacun des pyridines et de pyrazine est de $89.47(5)^\circ$ (Fig. 5c).

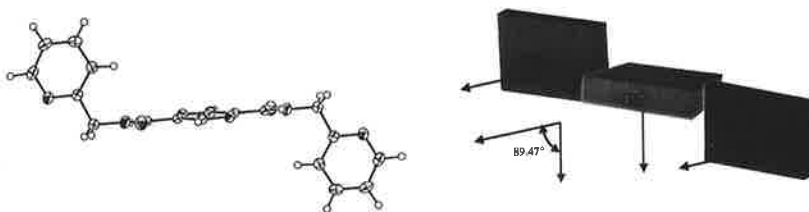


Fig. 5c Vue de profil de la structure moléculaire du composé

Chaque azote de l'amide est lié à l'azote d'un pyridine (pont hydrogène intermoléculaire) et ainsi forme un polymère linéaire à 1D (Fig. 5d).

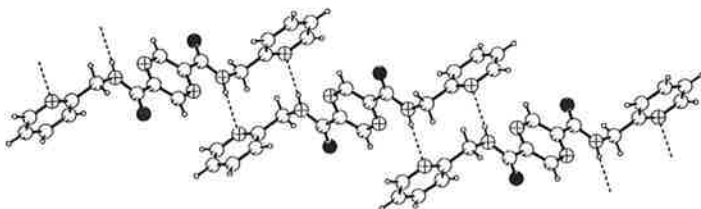
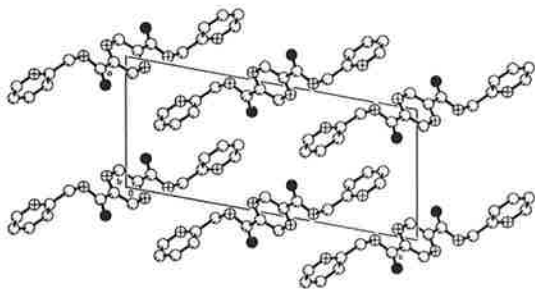


Fig. 5d Vue des ponts hydrogènes de H_2L^5

La distance entre le donneur et l'accepteur est : $N2...N3^i = 3.065(2) \text{ \AA}$. En outre l'angle entre $N2-H2N...N3^i$ est de $163.4(16)^\circ$. Les opérations de symétrie utilisées pour générer l'atome équivalent sont ; $^i) -x, y-1/2, -z+3/2$. L'empilement des molécules de H_2L^5 dans le cristal est présenté dans la Fig. 5e.



Les atomes d'hydrogène sont négligés pour des raisons de clarté. Les hétérocycles de pyridine de deux molécules différentes sont empilés tête à queue. La distance la plus courte est celle entre le C6 et le C7 qui est de $3.8 \text{ \AA}$.

Fig. 5e Empilement du composé H_2L^5 dans le cristal

2.4.6. Acide pyrazine-2,5-dicarboxylique bis-[(pyridine-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^6)

La recristallisation de H_2L^6 dans le dichlorométhane donne des cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X. La structure de cette molécule est semblable à celle de H_2L^5 . Elle est centrosymétrique aussi (Fig. 6a). Les longueurs $C3...O1$ et $C3...N2$ du groupe amide ainsi que les longueurs $C1...C3$ et $C4...N2$ sont cohérentes avec les données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale (tableau 7, p. 50).

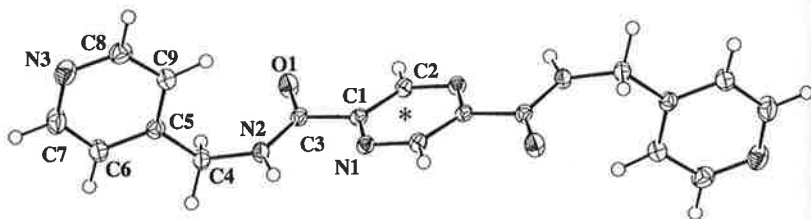


Fig. 6a Structure moléculaire de H_2L^6

L'angle de torsion des atomes C1 - C3 - N2- C4 est de $177.05(11)^\circ$. Cela signifie que le groupe amide est presque planaire dû à la délocalisation des électrons π du groupe de l'amide. La structure de H_2L^6 est semblable à H_2L^5 . L'angle entre PGP1 et le plan de la pyrazine est de $171.13(21)^\circ$ avec une déviation maximum pour C1^i de $0.0415(11) \text{ \AA}$ où i est: 1-x, 1-y, 2-z. L'angle entre le plan de PGP1-Pz-PGP2 et le plan de chaque pyridine est de $88.10(4)^\circ$.

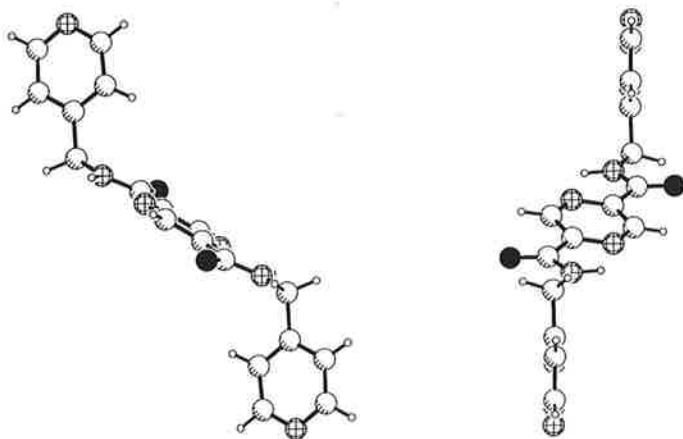


Fig. 6b Vue de profil et de perspective de la structure moléculaire du composé H_2L^6

Chaque azote de l'amide est lié à l'azote d'une pyridine (pont hydrogène intermoléculaire) et ainsi forme un polymère à 2D (Fig. 6c). La distance entre le donneur et l'accepteur est ; $\text{N2} \dots \text{N3}^i = 3.242(2) \text{ \AA}$. En outre l'angle entre $\text{N2-H2N} \dots \text{N3}^i$ est de $137.8(16)^\circ$.

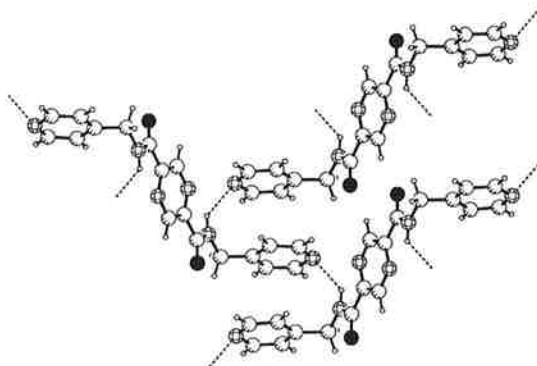


Fig. 6c Les ponts hydrogènes relient les molécules de H_2L^6 et forment un polymère à 2D

L'opération de symétrie utilisée pour générer l'atome équivalent est: $i) x, -y+1/2, z+1/2$.

L'empilement des molécules de H_2L^6 dans le cristal est présenté dans la Fig. 6d. Les atomes d'hydrogène sont négligés pour des raisons de clarté.

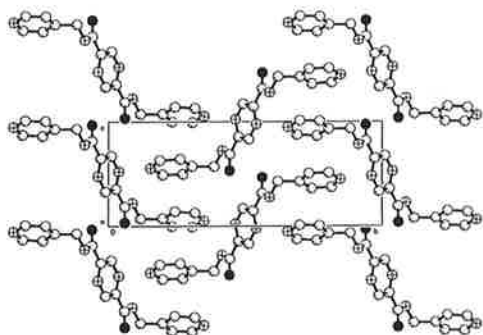


Fig. 6d Empilement du ligand H_2L^6 dans le cristal

Les hétérocycles de pyridine de deux différentes molécules sont empilés tête à queue d'une manière parallèle. Les distances entre C5–N3 i , C5–C7 i , et C5–C8 ii sont 3.6480 (19), 3.5404 (22) et 3.5710 (21) Å où i et ii sont $x, -y+0.5, z+0.5$ et $x, 0.5-y, z-0.5$ respectivement. Une interaction π – π existe donc entre les cycles de pyridine.

2.4.7. Acide pyrazine-2,5-dicarboxylique-3,6-Diméthyl bis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^7)

La recristallisation de H_2L^7 dans l'acétate d'éthyle donne des cristaux incolores. La structure de cette molécule est semblable à celle de H_2L^5 et H_2L^6 . Elle est centrosymétrique (Fig. 7a) comme les deux précédentes. Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont cohérents avec les données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale (p. 50).

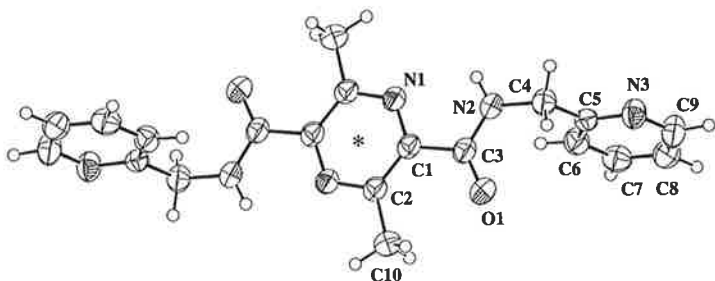


Fig. 7a Structure moléculaire de H_2L^7

Les longueurs de liaisons du groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53). L'angle de torsion des atomes C1 - C3 - N2- C4 est de $176.26(13)^\circ$. Donc le groupe amide est presque planaire. La structure de H_2L^7 est semblable à celle de H_2L^5 et H_2L^6 (voir Fig. 7b).

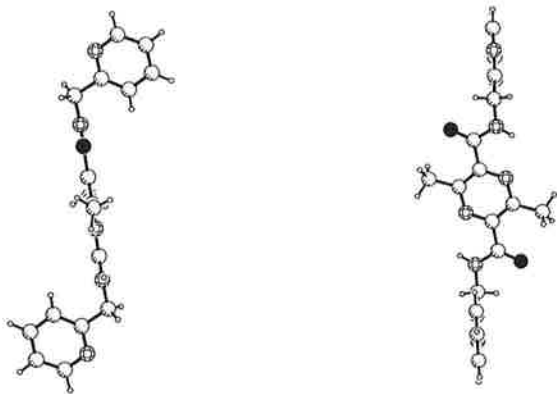


Fig. 7b Vue de profil et de perspective de la structure moléculaire du composé H_2L^7

L'angle entre PGP1 et le plan de la pyrazine est de $178.78(43)^\circ$ avec une déviation maximum pour N2 de $0.0532(59)$ Å. L'angle entre le plan de PGP1-Pz-PGP2 et le plan de chaque pyridine est de $76.27(4)^\circ$.

La molécule forme des ponts hydrogène identiques au composé H_2L^5 . Donc de nouveau chaque azote de l'amide est lié à l'azote d'un pyridine (pont hydrogène intermoléculaire) et ainsi forme un polymère à 1D (Fig. 7c).

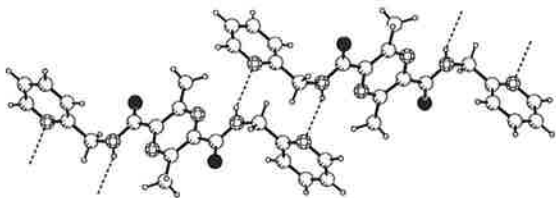
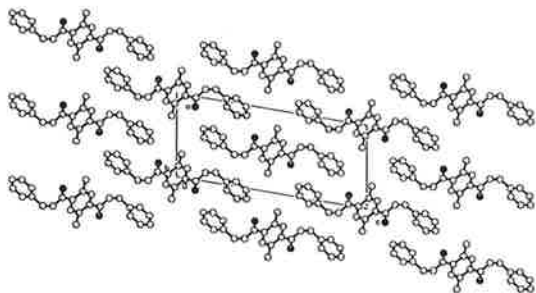


Fig. 7c Les ponts hydrogènes relient les molécules de H_2L^7

La distance entre le donneur et l'accepteur est ; $N2...N3^i = 3.097(2)$ Å. En outre l'angle entre $N2-H2N...N3^i$ est de $147.4(16)^\circ$. L'opération de symétrie est : $i) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.



L'empilement des molécules de H_2L^7 dans le cristal est présenté dans la Fig. 7d. Les atomes d'hydrogène sont négligés pour des raisons de clarté.

Fig. 7d Empilement des molécules de H_2L^7 dans le cristal

2.4.8. Acide pyrazine-2,3,5,6-tétracarboxylique tetrakis-[(pyridine-2-ylmethyl)-amide] (H_4L^8)

La recristallisation de H_4L^8 dans un mélange de 1,2-dichloroéthane et d'acétonitrile (1/1 : v/v) donne des cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X. La structure de cette molécule est représentée dans la Fig. 8a.

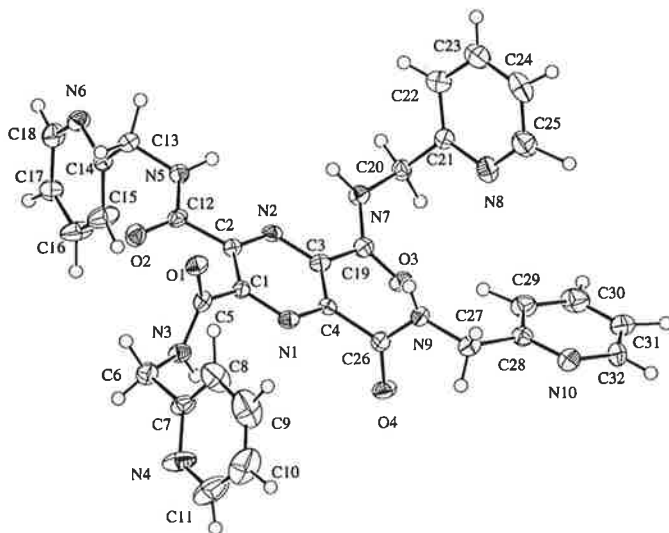


Fig. 8a Structure moléculaire de H_4L^8

Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale (tableau 7, p. 50). Les longueurs de liaisons qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53). Les angles de torsion des groupes atomes; C1-C5-N3-C6; C2-C12-N5-C13; C3-C19-N7-C20 et C4-C26-N9-C27 sont 171.82(33); 175.21(31); 173.17(33) et 168.56(33)° respectivement.

Un oxygène du carbonyle de chaque molécule forme deux ponts hydrogènes avec deux différents azotes de l'amide d'une autre molécule. Une pyridine de la même molécule forme un pont hydrogène avec un azote d'une amide. Ces ponts hydrogènes génèrent un polymère à 1D à base de ponts hydrogène (Fig. 8b). Les distances donneur - accepteur sont représentées dans le tableau 6.

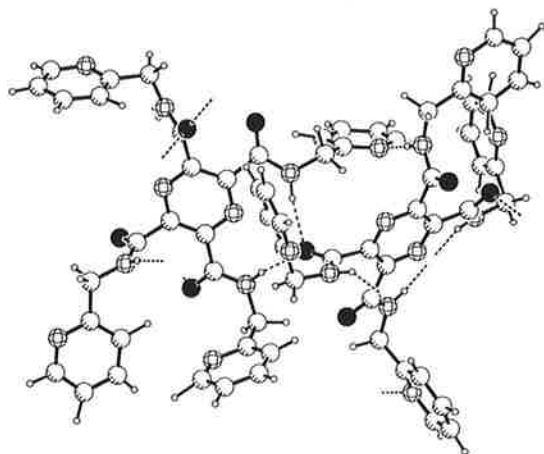


Fig. 8b Ponts hydrogènes reliant les molécules de H_4L ⁸

Tableau 6. Distances donneur-accepteur pour le composé H_4L ⁸

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N3-H3N...O3 ⁱ	0.92(7)	3.03(7)	3.927(4)	166(6)
N5-H5N...O1 ⁱⁱ	0.93(4)	2.02(4)	2.925(4)	164(3)
N7-H7N...O1 ⁱⁱⁱ	0.92(4)	2.06(4)	2.965(4)	166(4)
N9-H9N...N6 ⁱⁱⁱ	0.85(5)	2.02(5)	2.866(4)	171(5)

ⁱ) -x,-y+1,z ; ⁱⁱ) -x+0.5,y+0.5,-z+0.5; ⁱⁱⁱ) -x+0.5,y-0.5,-z+0.5.

L'empilement des molécules de H_4L^8 dans le cristal est représenté dans la Fig. 8c. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau sont omis pour des raisons de clarté.

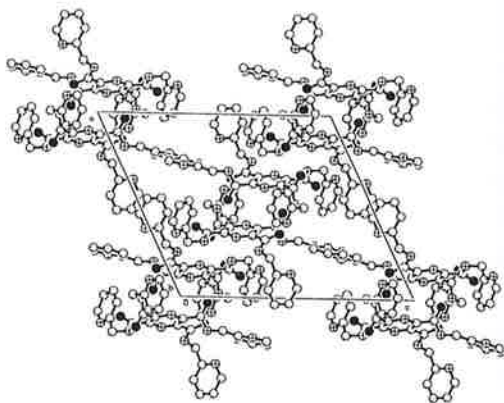


Fig. 8c Empilement du composé H_4L^8 dans le cristal

2.4.9. Acide pyrazine-2,3,5,6-tétracarboxylique tétrakis-[(pyridine-4-ylmethyl)-amide] (H_4L^9)

La recristallisation de H_4L^9 dans un mélange de butanol et méthanol (10/0.5 : v/v) donne des cristaux incolores. La structure de cette molécule est représentée dans la Fig. 9a.

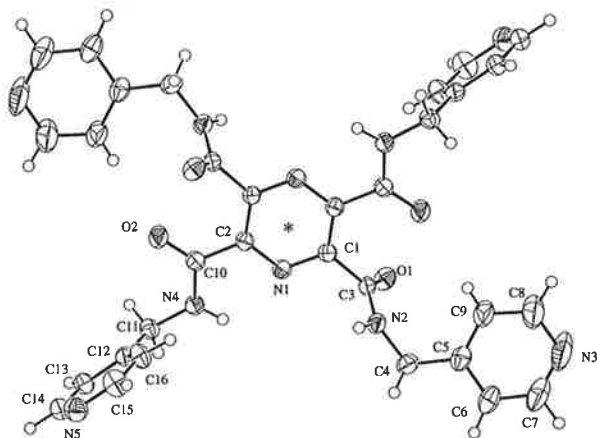


Fig. 9a Structure moléculaire de H_4L^9

Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte-tenu de la marge d'erreur expérimentale (tableau 7, p. 50). Les angles de torsion des groupes atomes; C1-C3-N2-C4 et C2-C10-N4-C11 sont $169.58(19)$ et $178.86(18)^\circ$ respectivement.

Les deux azotes des deux pyridines et les deux azotes de l'amide forment des ponts hydrogènes. Un polymère à 1D, à base de ponts hydrogène, est généré de cette manière (fig. 9b).

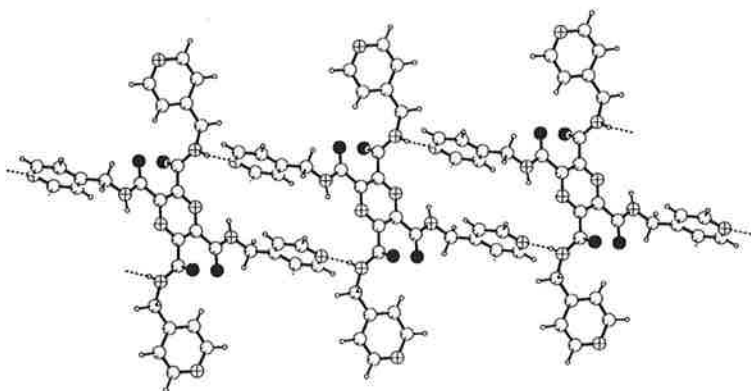


Fig. 9b Les ponts hydrogènes relient les molécules de H_4L^9 et forment un polymère à 1D

La distance donneur-accepteur N2...N5ⁱ est de $2.845(3)$ Å. L'angle N2-H2N...N5ⁱ est de $166(3)^\circ$ où i est $-x, -y+1, -z+2$. L'empilement des molécules de H_4L^9 dans le cristal est représenté dans la Fig. 9c.

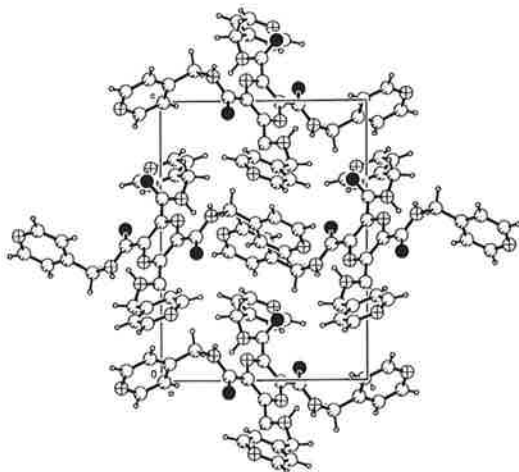


Fig. 9c Empilement du composé H_4L^9 dans le cristal

2.4.10. Acide pyrazine-2-carboxylique quinolin-8-ylamide (HL^{10})

La recristallisation de HL^{10} dans l'éthanol donne des cristaux incolores (Fig. 10a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale. Les longueurs de liaisons qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53).

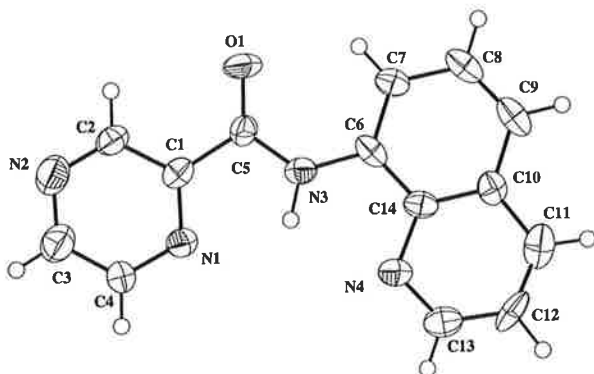


Fig. 10a Structure moléculaire de HL^{10}

Il y a trois molécules indépendantes dans l'unité asymétrique (Fig. 10b). Les angles de torsion ont été calculés pour le plan du groupe peptidique de chaque molécule indépendante. Les atomes concernés sont donc C1-C5-N3-C6 ; C21-C25-N23-C26 et C41-C45-N33-C46. Les angles de torsion sont de $175.52(69)^\circ$; $177.42(67)^\circ$ et $178.25(71)^\circ$.

Chaque molécule est planaire due à l'aromaticité et à la conjugaison. Les analyses aux rayons-X montrent que l'hydrogène de l'amide est stabilisé par un azote de la pyrazine et un azote de 8-aminoquinoléine.

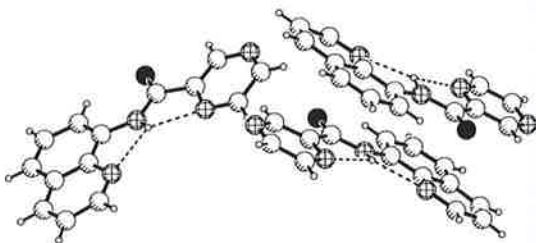


Fig. 10b Unité asymétrique du composé HL^{10}

Les molécules **1**, **2** et **3** sont parallèles (Fig. 10c). Dans le cas de **1**, la molécule est allongée vers le bas. Tandis que la molécule **3** est allongée vers le haut. Pour les molécules **1** et **3**, la distance entre les deux plans de 8-aminoquinoléine est de 7.06 Å. Donc la distance est assez grande pour qu'une troisième molécule puisse s'intercaler. L'hétérocycle de pyrazine de la molécule **2** se met entre les deux plans de 8-aminoquinoléine de **1** et **3**. La distance entre la pyrazine et chacune des 8-aminoquinoléines est de 3.53 Å.

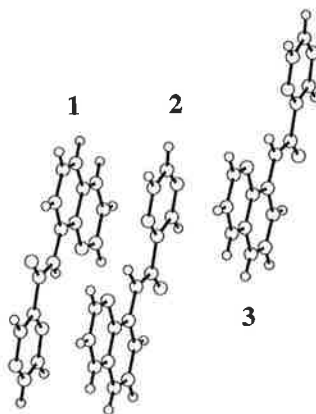


Fig. 10c π - π stacking entre les molécules **1**, **2** et **3**

Une interaction de type π - π stacking augmente la stabilité de cet arrangement. L'empilement des molécules de **HL**¹⁰ est représenté dans la Fig. 10d. Les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

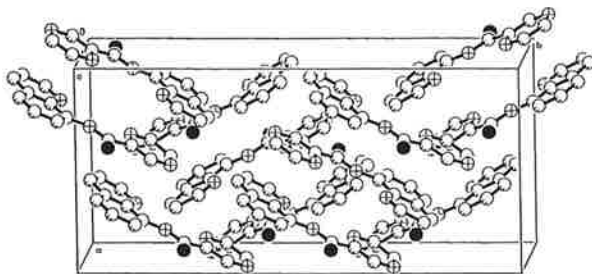


Fig. 10d Empilement des molécules **HL**¹⁰ dans le cristal

2.4.11. Acide 3-(Quinolin-8-ylcarbamoyl)-pyrazine-2-carboxylique ethyl ester) (**HL**¹¹)

La recristallisation de **HL**¹¹ dans de l'éthanol donne des cristaux incolores (Fig. 11a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale. Les longueurs de liaisons qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53). Quant au groupe ester, les longueurs

O2...C(15) et O3...C(15) sont 1.202(3) et 1.328(3) Å respectivement. En outre la distance C2...C(15) est de 1.505(4) Å.

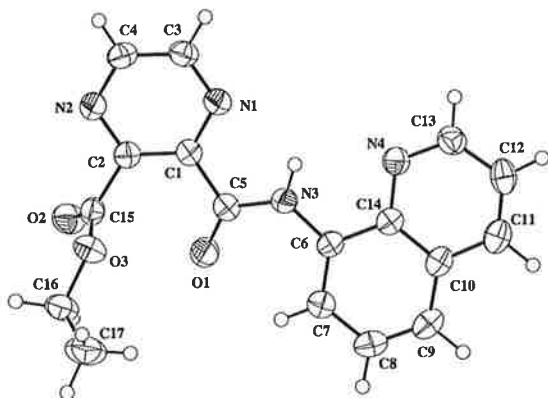


Fig. 11a Structure moléculaire de HL¹¹

Il y a deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique (Figure 11b). Les angles de torsion ont été calculés pour le plan de groupe peptidique ainsi que pour les groupes de fonction ester de chaque molécule indépendante.

Les atomes concernés sont donc C1-C5-N3-C6 ; C21-C25-N23-C26 ; C2-C15-O3-C16 et C22-C35-O23-C36. Les angles de torsion sont de 176.71(24) ; 178.44(24) ; 174.86(24) et 176.98(24)°.

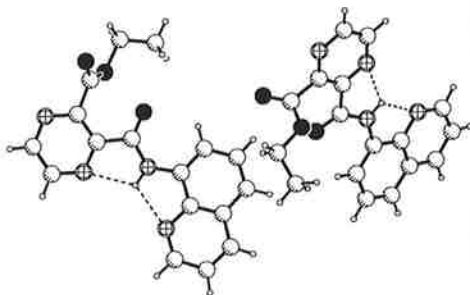


Fig. 11b Les deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique

L'empilement des molécules de HL¹¹ dans le cristal est représenté dans la Fig. 11c. Les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

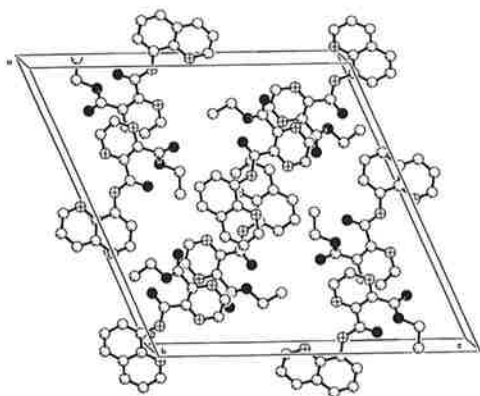


Fig. 11c Empilement des molécules HL^{11} dans le cristal

2.4.12. Acide pyrazine-2,3-dicarboxylique bis-quinoléine-8-ylamide (H_2L^{12})

La recristallisation de H_2L^{12} dans du diméthylformamide donne des cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X (Fig. 12a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale. Les longueurs de liaisons qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53).

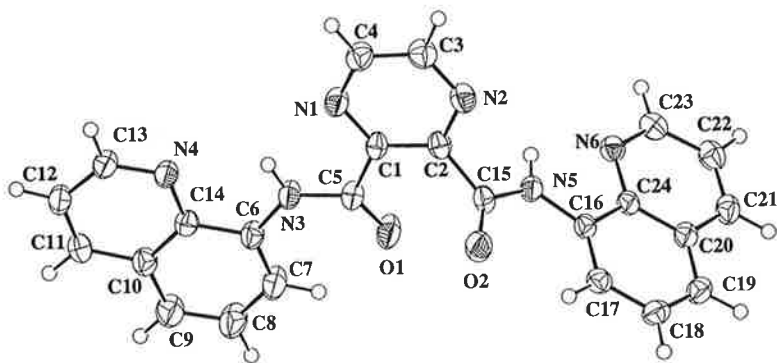


Fig. 12a Structure moléculaire de H_2L^{12}

Les angles de torsion ont été calculés pour le plan du groupe peptidique. Les atomes concernés sont donc C1-C5-N3-C6 et C2-C15-N5-C16. Les angles de torsion sont de 178.61(13) et 168.88(12)°.

La partie de la molécule qui comprend la 8-aminoquinoléine et le PGP contenant O1 et la pyrazine sont planaires (Fig. 12b.).

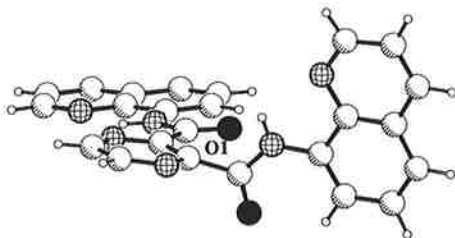


Figure 12b Vue de la partie plane de la molécule

L'empilement des molécules de H_2L^{10} dans le cristal est représenté dans la Fig. 12c. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

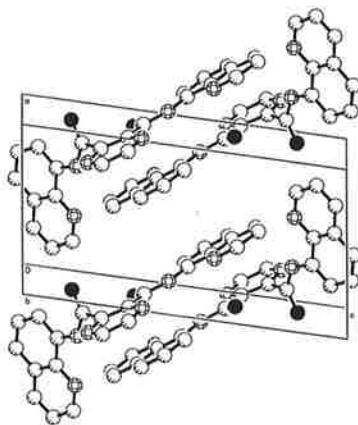
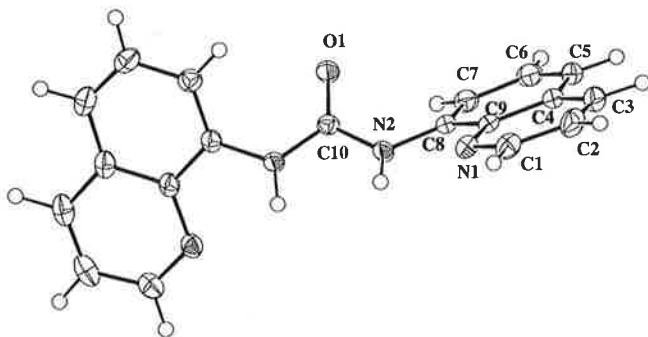


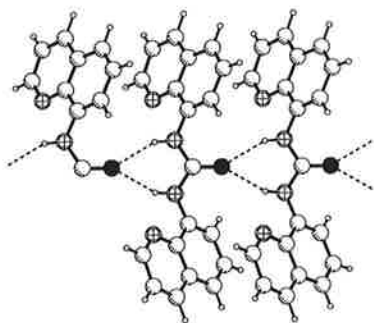
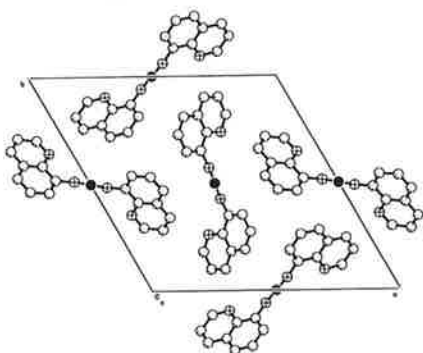
Fig. 12c Empilement des molécules H_2L^{10} dans le cristal

2.4.13. 1,3-Di-quinoléine-8-yl urée (H_2L^{13})

La recristallisation de H_2L^{13} dans de l'éthanol donne des cristaux incolores analysables par diffraction aux rayons-X (Fig. 13a). Les distances interatomiques et les angles de liaisons correspondent bien aux données établies compte tenu de la marge d'erreur expérimentale. Les longueurs de liaisons qui forment le groupe amide sont présentées dans le tableau 7 (p. 53). En outre, la distance C8...N2 est de 1.410(2) Å.

Fig. 13a Structure moléculaire de H_2L^{13}

Les plans de deux entités de 8-aminoquinoléine sont presque perpendiculaires. L'angle entre $\text{N2 C8 C7 C6 C5 C4 C3 C2 C1 N1 C9}$ et sa partie symétrique ($\text{N2}i \text{ C8}i \text{ C7}i \text{ C6}i \text{ C5}i \text{ C4}i \text{ C3}i \text{ C2}i \text{ C1}i \text{ N1}i \text{ C9}i$; $i = -x, 1-y, z$) est de $88.31(03)^\circ$. Les ponts hydrogène relient l'oxygène du carbonyle de chaque molécule aux azotes des amides d'une autre molécule (ponts hydrogènes intermoléculaires), formant ainsi un polymère à base de ponts hydrogène à 1D (Figure 13b). La distance donneur-accepteur ($\text{N2}\dots\text{O1}^i$) est de $2.911(0) \text{ \AA}$ où i est : $x, y, z-1$. L'angle $\text{N2-H2N}\dots\text{O1}$ est de $141.10(0)^\circ$. L'empilement des molécules de H_2L^{13} dans le cristal est représenté dans la Fig. 13c. Les atomes d'hydrogène sont négligés pour des raisons de clarté.

Fig. 13b Ponts hydrogène dans H_2L^{13} .Fig. 13c Empilement des molécules de H_2L^{13}

2.4.14. Comparaison des longueurs de liaisons de fonction amide des ligands, conclusion

Les longueurs de $O=C \dots N$ (a) et $HN-C \dots O$ (b) du groupe amide ainsi que $CpZ \dots C=O$ (c) et $C \dots N_{amide}$ (d) sont présentées dans le tableau 7.

On remarque que les longueurs de liaisons de fonction amide des ligands sont en parfaite accord avec les données standards ^[6].

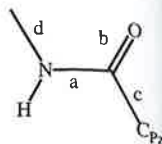


Tableau 7. Longueurs a, b, c et d des groupes d'amide des composés organiques.

Composés	a [Å]	b [Å]	c [Å]	d [Å]
HL ¹	1.338(2)	1.232(1)	1.503(2)	1.458(2)
HL ²	1.338(3)	1.226(3)	1.500(3)	1.448(3)
H ₂ L ³	1.325(2) *	1.224(2)*	1.504(2)*	1.449(2)*
	1.337(2)**	1.225(2)**	1.508(3)**	1.459(2)**
H ₂ L ⁴	1.338(6)*	1.251(5)*	1.488(6)*	1.458(6)*
	1.334(5)**	1.244(5)**	1.511(6)**	1.460(6)**
H ₂ L ⁵	1.337(2)	1.230(2)	1.504(2)	1.448(2)
H ₂ L ⁶	1.341(2)	1.229(2)	1.508(2)	1.454(2)
H ₂ L ⁷	1.341(2)	1.226(2)	1.509(2)	1.445(2)
H ₄ L ⁸	1.335(5)	1.254(4)	1.499(5)	1.469(5)
	1.353(5)	1.221(4)	1.504(5)	1.461(5)
	1.339(5)	1.250(4)	1.484(5)	1.473(5)
	1.340(5)	1.235(4)	1.514(5)	1.440(5)
H ₄ L ⁹	1.324(3)	1.232(2)	1.521(3)	1.460(3)
	1.341(3)	1.225(3)	1.498(3)	1.446(3)
HL ¹⁰	1.349(9)	1.231(8)	1.496(10)	1.401(10)
HL ¹¹	1.345(3)	1.220(3)	1.504(4)	1.328(3)
H ₂ L ¹²	1.347(2)*	1.223(2)*	1.506(2)*	1.403(2)
	1.349(2)	1.220(2)	1.508(2)	1.407(2)
H ₂ L ¹³	1.368(2)	1.233(3)	---	1.410(2)
Moyen expérimental	1.337(3)	1.234(3)	1.504(4)	[#] 1.455(4)
Théorique ^[6]	1.334	1.234	1.500	1.454

*Le PGP est presque dans le même plan que la pyrazine ; ** le PGP est perpendiculaire au plan de la pyrazine.

[#] La moyenne est calculée de L¹ à L⁹ pour la liaison amide de C(Sp³)...N(Sp²) soit d.

En conclusion, les analyses cristallographiques des composés organiques révèlent que ;

1) Lorsque la pyrazine est **monosubstituée** : le plan du groupe peptidique (PGP) se retrouve dans le même plan que la pyrazine.

2) Lorsque la pyrazine est **disubstituée** :

a) *en position 2,3* : un des PGP se situe dans le plan de la pyrazine tandis que l'autre PGP est perpendiculaire au plan de la pyrazine.

b) *en position 2,5* : les deux PGP sont dans le même plan que celui de la pyrazine.

3) Lorsque la pyrazine est **tétrasubstituée** : deux PGP non adjacents sont dans le plan de la pyrazine tandis que les deux autres sont perpendiculaires.

2.5. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand HL¹

2.5.1. [Cu(L¹)(OAc)(H₂O)] (1)

Les équations des réactions ne sont pas équilibrées pour des raisons de simplicité. Seul les réactifs et les complexes isolés seront indiqués pour toutes les réactions.



Le composé **HL**¹ réagit avec Cu(OAc)₂·H₂O selon la méthode générale du *Mixing* décrite à la page 188. Il en résulte de grands cristaux bleus et rectangulaires. L'analyse spectroscopique IR de (1) présente un pic très intense à 1635 cm⁻¹, ce qui confirme le déplacement de la vibration de l'amide I (ν_{C=O}) de 34 cm⁻¹ vers les basses fréquences par rapport au ligand libre dont le pic apparaît à 1669 cm⁻¹. En outre, les pics intenses de 1581, 1407 et 1386 cm⁻¹ sont attribués à l'anion acétate qui forme le complexe. La preuve ultime de la coordination de **HL**¹ et de l'anion acétate à l'atome de cuivre est obtenue par diffraction aux rayons-X (Fig. 14a).

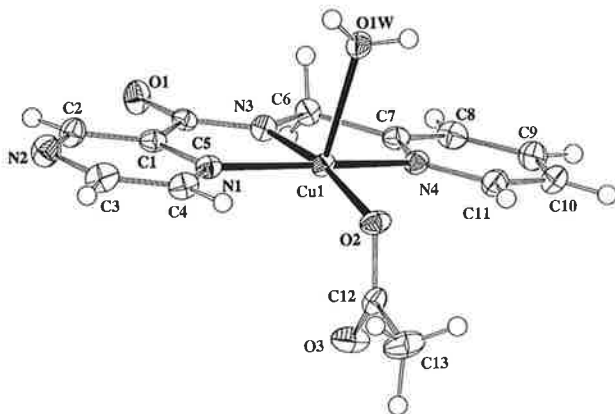


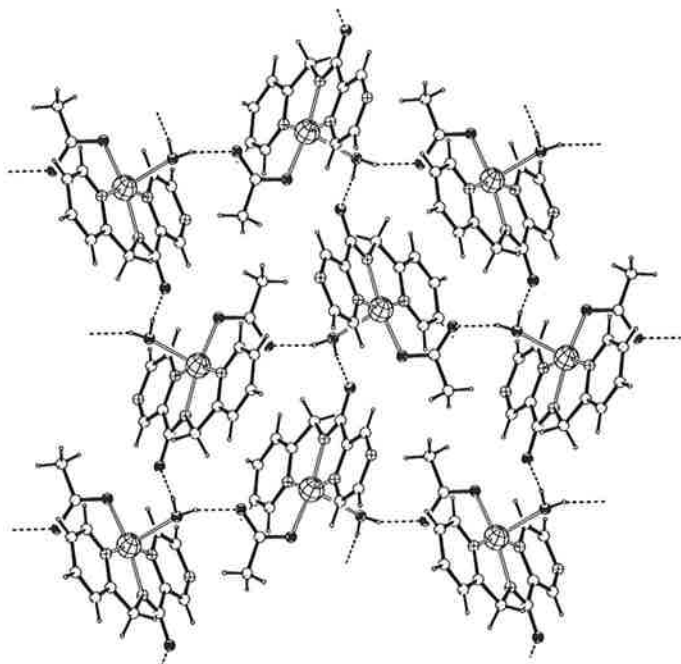
Fig. 14a Structure du complexe (1)

L'atome de cuivre est pentacoordiné. La géométrie autour de Cu^{II} est une pyramide à base carrée. Lors de la réaction du composé **HL**¹ avec l'acétate de cuivre, l'amide se déprotonne et le ligand devient chargé négativement (**L**¹⁻). Ce dernier, avec un anion de l'acétate, neutralise les deux charges positives portées par l'atome de Cu²⁺. Les longueurs de liaison de l'environnement du cuivre ainsi que du groupe d'amide sont représentées dans le tableau 8.

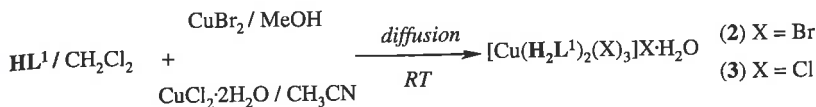
Tableau 8. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé 1

Cu1-N3	1.921(2)	N3-Cu1-N4	81.80(8)
Cu1-O2	1.939(2)	O2-Cu1-N4	99.96(7)
Cu1-N4	2.015(2)	N3-Cu1-N1	80.76(8)
Cu1-N1	2.040(2)	O2-Cu1-N1	96.07(7)
Cu1-O1W	2.227(2)	N4-Cu1-N1	161.64(7)
N3-C5	1.312(3)	N3-Cu1-O1W	100.73(7)
O1-C5	1.245(3)	O2-Cu1-O1W	90.21(6)
C1-C5	1.515(3)	N4-Cu1-O1W	93.45(7)
N3-Cu1-O2	168.83(7)	N1-Cu1-O1W	95.39(7)

Chaque molécule est liée à quatre autres molécules par des ponts hydrogène (Fig. 14b). Ces ponts hydrogène sont formés entre la molécule d'eau et un atome d'oxygène de l'acétate ainsi que la molécule d'eau et l'oxygène du carbonyle. Les longueurs donneur-accepteur O1W...O1ⁱ et O1W...O3ⁱⁱ sont 2.737(3) et 2.710(2) $\text{\AA}$.

**Fig. 14b** Vue des ponts hydrogène du complexe 1

Les angles O1W-H1WA...O1ⁱ et O1W-H1WB...O3ⁱⁱ mesurent 168(3) et 163(3) $^\circ$ respectivement. Les opérations de symétrie sont : ⁱ) $-x+1, -y+1, -z+1$ et ⁱⁱ) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

2.5.2. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{X})_3]\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) et (3)


Le composé HL^1 réagit avec CuBr_2 et $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon la méthode générale de *diffusion* décrite à la page 188. L'analyse spectroscopique IR de 2 et 3 présente le déplacement de vibration de l'amide I de 7 et 8 cm^{-1} , respectivement, vers les hautes fréquences, soit à 1676 et à 1677 cm^{-1} . La présence d'un pic à 3446 cm^{-1} est due à la protonation de la pyridine. Les structures cristallographiques de 2 et 3 sont isomorphes. La Fig.15a représente la structure du composé 3.

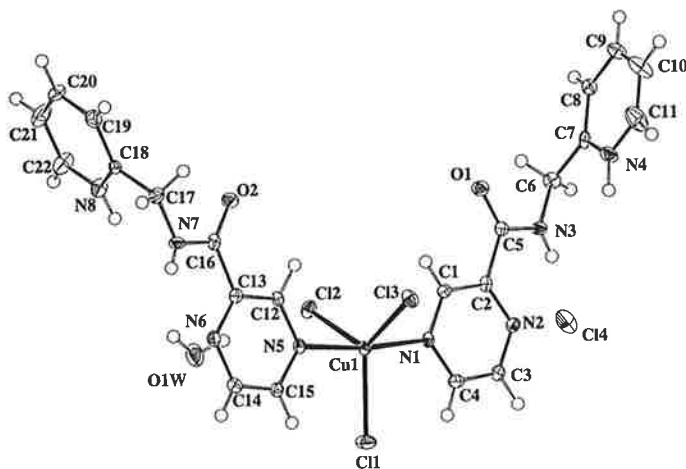


Fig. 15a Structure du complexe 3

L'atome de cuivre est pentacoordiné. Nous nous sommes référés à l'approche de Addison et al.^[7] dans le but de connaître le degré de déformation de la géométrie autour de l'atome de cuivre. La valeur 0.88 obtenue pour τ indique que la géométrie autour du cuivre est trigonale bipyramidale déformée. L'atome métallique est lié à deux azotes de pyrazine. Etant donné que la pyridine est protonée, d'autres complexes sont certainement formés en déprotonant l'azote

de l'amide. Par conséquent, les complexes probables non-isolés peuvent être (a) , (b) ou (c) présentés dans le schéma 14.

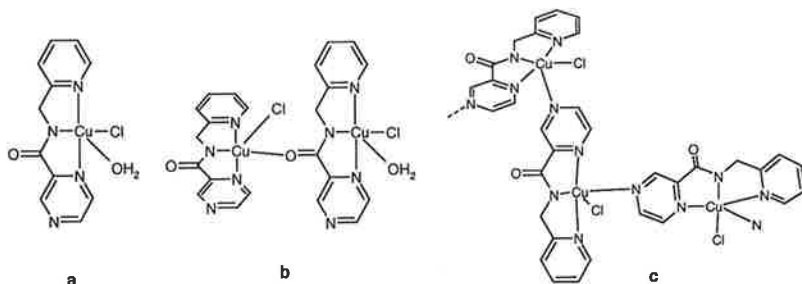


Schéma 14

Les longueurs de liaisons du groupe amide, ainsi que les longueurs et les angles de l'environnement du cuivre sont représentés dans le tableau 9.

Tableau 9. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour les composés **2** et **3** (X=Br ou Cl)

	[Cu(H ₂ L ¹) ₂ Br ₃]Br·H ₂ O (2)	[Cu(H ₂ L ¹) ₂ Cl ₃]Cl·H ₂ O (3)
Cu-N1	2.043(2)	2.029(2)
Cu-N5	2.035(2)	2.027(2)
Cu-X1	2.529(5)	2.351(5)
Cu-X2	2.531(5)	2.416(8)
Cu-X3	2.456(5)	2.324(8)
O1-C5	1.226(4)	1.235(3)
O2-C16	1.231(4)	1.231(3)
N3-C5	1.346(4)	1.332(4)
N7-C16	1.344(4)	1.335(4)
C2-C5	1.511(4)	1.506(4)
C13-C16	1.507(4)	1.507(4)
N5-Cu1-N1	171.75(10)	172.84(6)
N5-Cu1-X3	89.12(6)	88.31(6)
N1-Cu1-X3	88.08(6)	88.82(6)
N5-Cu1-X1	94.46(7)	93.17(7)
N1-Cu1-X1	93.69(7)	93.90(7)
X3-Cu1-X1	119.05(2)	122.68(3)
N5-Cu1-X2	87.56(6)	87.25(6)
N1-Cu1-X2	87.91(6)	88.92(6)
X3-Cu1-X2	126.85(2)	123.92(2)
X1-Cu1-X2	114.10(2)	113.38(3)

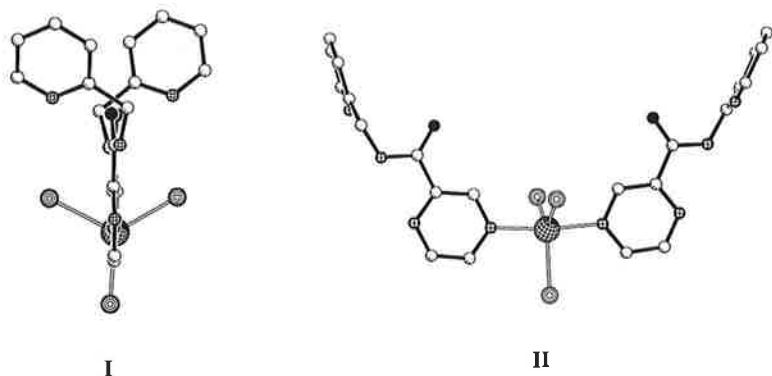


Fig. 15b Vue de profil (I) et de perspective (II) du complexe isomorphe 2 et 3

Les ponts hydrogène relient la molécule d'eau libre à deux atomes d'halogénure (un des halogénure étant coordonné et l'autre étant libre). L'halogénure libre forme également un pont hydrogène avec l'azote de la pyridine protonée. Chaque proton de l'amide forme également un pont hydrogène avec un atome d'halogénure coordonné. Ainsi, un polymère à base de pont hydrogène à 1D est généré (Fig.15c).

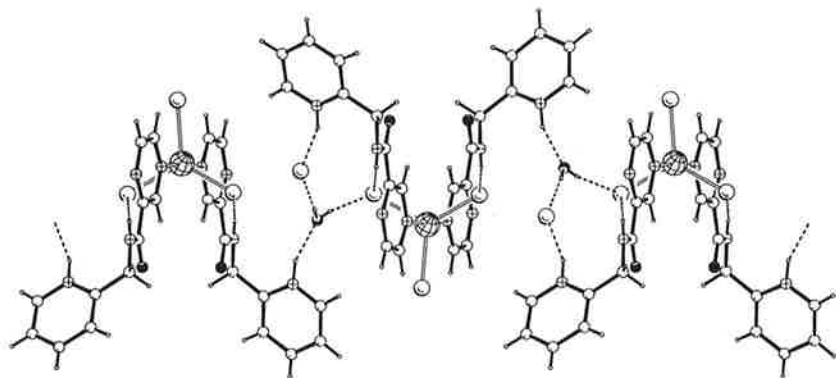


Fig. 15c Vue des ponts hydrogène des complexes 2 et 3

Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans les tableaux 10 et 11 pour les complexes 2 et 3 respectivement.

Tableau 10. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **2**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N3-H3N...N2	0.80(4)	2.27(4)	2.672(3)	112(3)
N3-H3N...Br2'	0.80(4)	2.78(4)	3.400(3)	137(3)
N4-H4N...Br4	0.77(3)	2.40(3)	3.115(3)	155(3)
N7-H7N...Br3''	0.83(4)	2.78(3)	3.437(3)	137(3)
N8-H8N...O1W	0.77(4)	1.89(4)	2.620(5)	159(4)
O1W-H87...Br4'''	0.93(5)	2.23(5)	3.148(4)	171(3)
O1W-H88...Br2'''	0.65(5)	2.64(5)	3.280(4)	171(6)

ⁱ⁾ x+1,y,z ⁱⁱ⁾ x-1,y,z ⁱⁱⁱ⁾ x-1/2,-y+1/2,z+1/2

Tableau 11. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **3**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N3-H3N...Cl3'	0.82(3)	2.59(3)	3.268(3)	142(2)
N4-H4N...O1W	0.93(3)	1.76(3)	2.630(3)	155(3)
N7-H7N...N6	0.69(3)	2.31(3)	2.682(4)	116(3)
N7-H7N...Cl2''	0.69(3)	2.72(3)	3.273(3)	138(3)
N8-H8N...Cl4'''	0.92(3)	2.12(3)	2.968(3)	153(3)
O1W-H1WA...Cl4	0.93(5)	2.13(5)	3.046(2)	168(4)
O1W-H1WB...Cl2 ^{iv}	0.85(4)	2.38(4)	3.221(3)	172(3)

ⁱ⁾ x-1,y,z ⁱⁱ⁾ x+1,y,z ⁱⁱⁱ⁾ x+1/2,-y+1/2,z-1/2 ^{iv)} x-1/2,-y+1/2,z+1/2

2.5.3. [Cu(L¹)(H₂O)₂](SiF₆) (**4**) et [Cu(L¹)F(H₂O)](H₂O)₃ (**5**)



Lors de la réaction du composé **HL**¹ avec CuF₂·2H₂O, deux composés, **4** et **5**, peuvent être isolés séparément. Le spectre IR de **4** contient un pic très intense à 1637 cm⁻¹, ce qui confirme le déplacement de vibration de valence de l'amide I (ν_{C=O}) de 32 cm⁻¹ vers les bf. Le pic très large à 3413 cm⁻¹ indique la présence de molécules d'eau coordonnées. De plus, un pic très intense à 747 cm⁻¹ est attribué à l'anion (SiF₆)²⁻ libre.

Les spectres IR des complexes **4** et **5** ne présentent pas beaucoup de différence. En effet, le spectre du composé **5** contient aussi un pic très intense en 1637 cm⁻¹ dû à la vibration de valence de l'amide I et un pic très large à 3401 cm⁻¹ qui indique la présence de molécules d'eau (coordonnées et non coordonnées). D'autre part, le pic très intense de l'anion (SiF₆)²⁻ libre du composé **4** n'est pas présent. Mais un pic intense à 761 cm⁻¹ indique la coordination de l'atome de fluorure à l'atome de cuivre. La Fig. 16a représente la structure du composé **4**.

Le **4** est formé à partir de deux ligands de **HL**¹ déprotonés au niveau de l'amide, de deux atomes de Cu²⁺, de quatre molécules d'eau et d'un anion de SiF₆²⁻.

D'où provient le SiF₆²⁻ ?

Le ligand **HL**¹ se déprotonne au niveau du groupe amide, ce proton forme un intermédiaire (HF) avec l'anion Fluorure, lequel réagit avec le récipent de la réaction (SiO₂) pour former SiF₆²⁻. Le composé **4** est centrosymétrique où le centre de symétrie est l'atome de silicium. Chaque atome de cuivre est pentacoordiné. La géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale ($\tau = 0.02$). La première sphère de coordination de chaque Cu²⁺ est formée de deux molécules d'eau et d'une molécule de (**L**¹). Les longueurs de liaison du groupe amide ainsi que les longueurs et les angles de l'environnement du cuivre sont représentés dans le tableau 12.

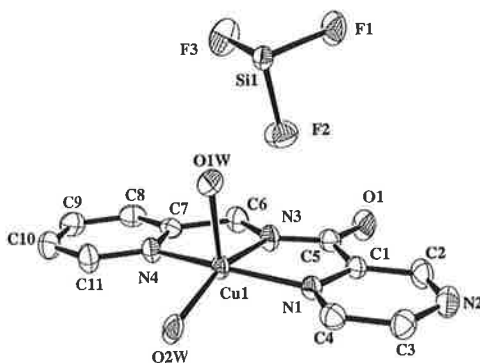


Fig. 16a Structure partielle du complexe **4**

Tableau 12. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour les composés **4** et **5**

	[Cu(L ¹)(H ₂ O) ₂] ₂ (SiF ₆) (4)	[Cu(L ¹)F(H ₂ O)](H ₂ O) ₃ (5)
Cu-N1	2.033(3)	2.035(2)
Cu-N3	1.919(3)	1.915(1)
Cu-N4	1.999(3)	2.000(2)
Cu-O1W	2.175(3)	2.287(1)
Cu-O2W(4) ; Cu1-F1 (5)	1.973(3)	1.892(1)
O1-C5	1.262(4)	1.253(2)
N3-C5	1.312(4)	1.306(2)
C1-C5	1.497(5)	1.514(2)
N3-Cu1-O2W(4) ; F1-Cu1-N3 (5)	160.15(15)	163.33(6)
N3-Cu1-N4	81.98(13)	81.84(6)
O2W-Cu1-N4 (4) ; F1-Cu1-N4 (5)	98.63(13)	98.35(5)
N3-Cu1-N1	81.16(13)	80.95(6)
O2W-Cu1-N1(4) ; F1-Cu1-N1(5)	94.66(13)	95.70(5)
N4-Cu1-N1	161.49(12)	160.78(6)
N3-Cu1-O1W	107.83(14)	107.32(6)
O2W-Cu1-O1W(4);F1-Cu1-O1W(5)	91.52(15)	89.35(5)
N4-Cu1-O1W	101.91(13)	91.63(6)
N1-Cu1-O1W	90.49(13)	101.61(6)

Un polymère 3D à base de ponts hydrogène est généré lors de la cristallisation du composé 4. Une molécule d'eau forme un pont hydrogène avec un atome de fluorure lié au silicium (Fig. 16b). La même molécule d'eau forme aussi un pont hydrogène avec l'oxygène du carbonyle (Fig. 16c).

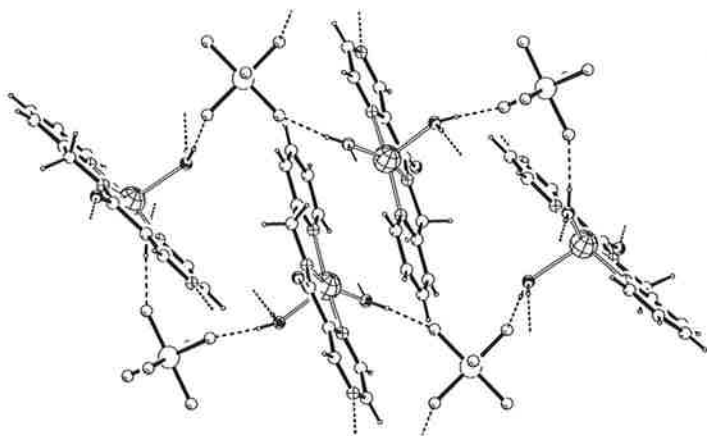


Fig. 16b Polymère 3D à base de ponts hydrogène du composé 4

Chaque molécule d'eau forme d'une part, un pont hydrogène avec un atome de fluorure lié au silicium et d'autre part, forme un pont hydrogène avec l'azote libre de pyrazine. En résumé, le SiF_6^{2-} forme quatre ponts hydrogènes et génère un polymère en 3D à base de ponts hydrogène.

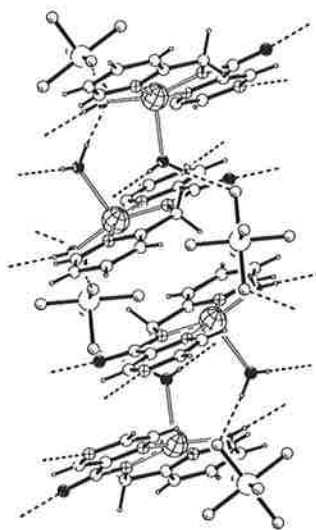


Fig. 16c Polymère 3D (4)

Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans le tableau 13 pour le composé 4.

Tableau 13. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé 4

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	
O1W-H1WA...N2 ⁱ	2.845(5)	177(7)	ⁱ $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$
O1W-H1WB...F2	2.714(4)	175(6)	ⁱⁱ $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
O2W-H2WA...F3 ⁱⁱ	2.576(4)	175(5)	ⁱⁱⁱ $x+1, y, z$
O2W-H2WB...O1 ⁱⁱⁱ	2.622(4)	177(6)	

Quant à la structure du complexe 5, elle est représentée dans la Fig.17a.

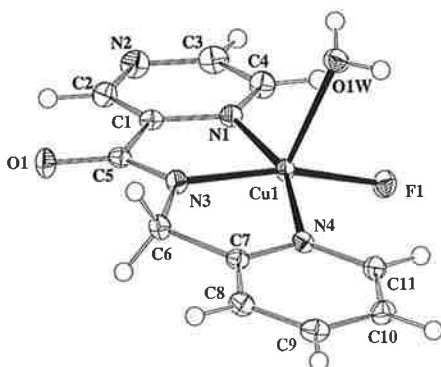


Fig. 17a Structure du composé 5

A nouveau, l'atome de cuivre est pentacoordiné et la géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale ($\tau = 0.04$). La première sphère de coordination de chaque Cu^{2+} est formée d'un atome de fluorure, d'une molécule d'eau et d'une molécule de HL^1 déprotonée au niveau de l'amide, soit $(\text{L}^1)^-$. En outre, trois molécules d'eau sont présentes dans la deuxième sphère de coordination. Les longueurs et les angles sélectionnés sont représentés dans le tableau 12.

A l'état cristallin, le composé 5 est un polymère en 3D à base de ponts hydrogène (Fig. 17b).

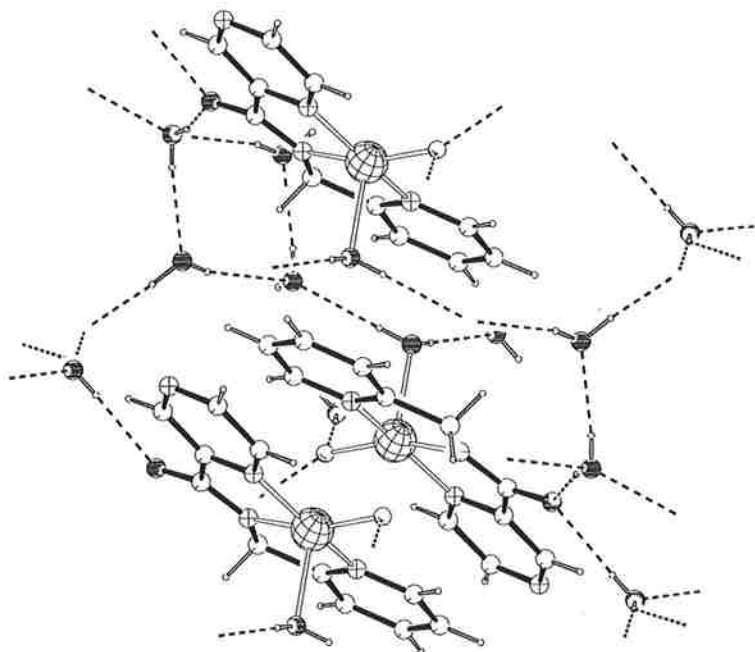
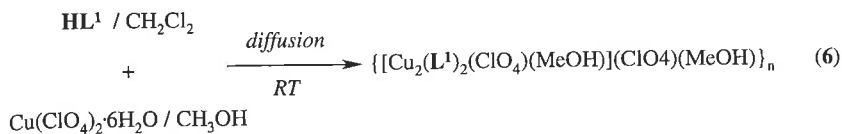


Fig. 17b Polymère 3D à base de ponts hydrogène du composé 5

Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans le tableau 14.

Tableau 14. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé 5

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	
O1W-H1...O4W	2.744(2)	169(3)	
O1W-H2...O2W	2.902(2)	175(3)	
O2W-H2WA...O3W ⁱ	2.764(2)	170(3)	ⁱ) x+1,y,z
O2W-H2WB...O1 ⁱⁱ	2.818(2)	168(3)	ⁱⁱ) x,y-1,z
O3W-H3WA...O2W ⁱⁱⁱ	2.967(3)	166(3)	ⁱⁱⁱ) -x,-y,-z+1
O3W-H3WB...F1	2.623(2)	176(3)	
O4W-H4WA...O1 ^{iv}	2.746(2)	173(3)	^{iv}) -x,-y+1,-z
O4W-H4WB...F1 ^v	2.681(2)	171(2)	^v) -x,-y,-z

2.5.4. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)(\text{MeOH})\}_n$ (6)

L'analyse IR de **6** présente le déplacement de vibration de valence de l'amide I de 33 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1636 cm^{-1} . La vibration N-H de l'amide est absente, cela implique que le ligand est déprotoné, $(\text{L}^1)^-$ et un nouveau pic à 3363 cm^{-1} est présent. Ce dernier est attribué à une molécule de méthanol coordonné. Un pic très intense à 1109 cm^{-1} et un autre à 626 cm^{-1} sont attribués à l'anion perchlorate libre. La structure de ce complexe est représentée à la Fig.18a. Les atomes d'hydrogènes et le solvant de méthanol ainsi que l'anion perchlorate sont omis pour des raisons de clarté. Il s'agit d'un polymère alterné de type A-B.

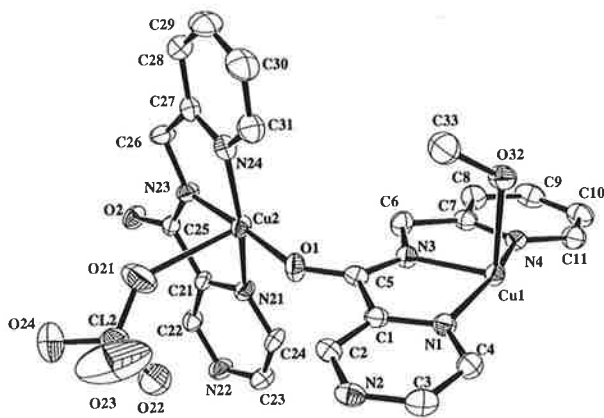


Fig. 18a Unité asymétrique du composé **6**

La géométrie de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale. La partie A du polymère consiste en l'atome de CuI chélaté par le HL^1 -déprotoné au niveau de l'amide- et d'une molécule de méthanol et de l'oxygène du carbonyle de la partie B. Quant à la partie B, il s'agit de la partie contenant l'atome de Cu(II) chélaté par le HL^1 déprotoné. La partie B contient un anion de perchlorate à la place du méthanol. Donc, la partie A est une entité neutre

grâce à un autre contre anion perchlorate non-coordonné dans la deuxième sphère de coordination. La Fig. 18b représente la structure polymérique (1D) du composé **6**.

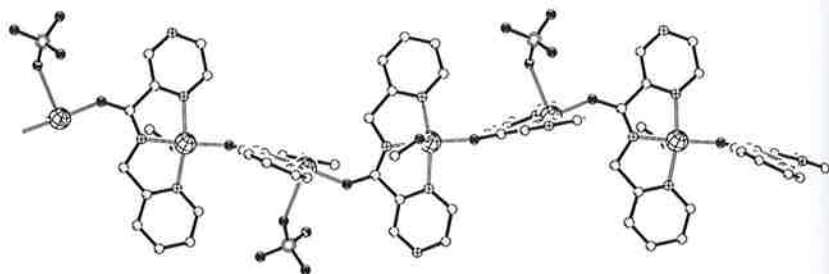


Fig. 18b Le composé **6** est un polymère de coordination unidimensionnel

Les longueurs et les angles sélectionnés, pour le composé **6**, sont représentés dans le tableau 15.

Tableau 15. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé **6**

Cu1 - Cu2	5.500 (1)	O2-Cu1-N3	177.10(13)
Cu1-O2	1.924(3)	O2-Cu1-N4	100.21(12)
Cu1-N3	1.924(3)	N3-Cu1-N4	82.66(13)
Cu1-N4	1.991(3)	O2-Cu1-N1	95.33(12)
Cu1-N1	2.006(3)	N3-Cu1-N1	81.94(12)
Cu1-O32	2.333(3)	N4-Cu1-N1	160.41(12)
N3-C5	1.304(5)	O2-Cu1-O32	87.71(11)
O1-C5	1.271(5)	N3-Cu1-O32	91.56(12)
C1-C5	1.496(5)	N4-Cu1-O32	96.97(12)
Cu2-N23	1.917(3)	N1-Cu1-O32	95.49(12)
Cu2-O1 ⁱ	1.919(3)	N23-Cu2-O1 ⁱ	176.37(12)
Cu2-N24	1.982(3)	N23-Cu2-N24	82.70(13)
Cu2-N21	2.015(3)	O1 ⁱ -Cu2-N24	99.64(13)
N23-C25	1.299(5)	N23-Cu2-N21	81.94(13)
O2-C25	1.265(5)	O1 ⁱ -Cu2-N21	95.82(13)
C21-C25	1.498(5)	N24-Cu2-N21	164.42(13)

Les propriétés électroniques et magnétiques du composé **6** ont été étudiées. Les mesures de la susceptibilité magnétique sont effectuées entre 300-2.01 K à 0.1 Tesla. La variation de χ_M (insert) et $\chi_M T$ en fonction de T pour ce complexe alterné est représentée dans la Fig. 18d. La valeur de χ_M augmente de $0.00145 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300.2 K à un maximum de $0.39127 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2.01 K. Quant à la valeur de $\chi_M T$, elle varie de $0.436 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ à 300 K jusqu'à $0.786 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ à 2.01 K.

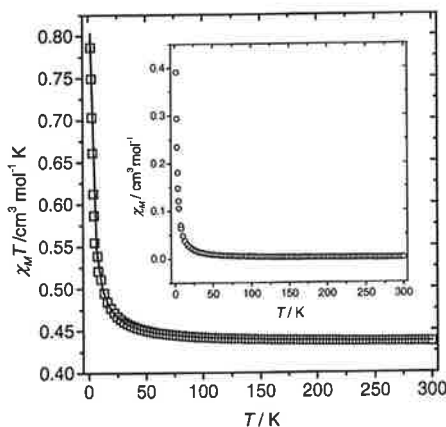


Fig. 18d $\chi_M T$ expérimental (□) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental (o) en fonction de la température pour le composé **6**

Les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique ont été corrélées au moyen de l'expression théorique (1) dérivée à partir de l'Hamiltonien : $H = -J(S_1 \cdot S_2)$ où $S=1/2$.

L'expression théorique (1) est normalement utilisée pour des chaînes linéaires et uniformes.^[8]

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[\frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (1)$$

$$\text{où } N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5$$

$$D = 1.0 + 2.7979916y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4$$

$$\text{et } y = J / 2kT$$

La meilleure corrélation théorique donne $J = 1.25 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.15$ avec un facteur résiduel de $R = \sum_i [\chi_M^{exp} - \chi_M^{calc}]^2 / \sum_i [\chi_M^{exp}]^2$ de 2×10^{-5} . Cette valeur de J correspond à un couplage ferromagnétique très faible entre les centres paramagnétiques. Une valeur qui semble raisonnable, car le couplage s'effectue essentiellement à travers Cu1-N3-C5-O1-Cu2 . Si l'on assimile le N3 à un oxygène, on assiste alors à une situation qui ressemble aux cas des couplages à travers des fonctions carboxylates. Plus particulièrement, à un couplage au travers d'une liaison syn-anti d'une fonction carboxylate (Fig. 18e). Dans la littérature cette situation est bien décrite (voir les références [27-30] de la page 13-15). En effet, lorsqu'un couplage s'effectue au travers d'une liaison syn-anti et ce surtout si les deux plans de cuivre ne sont pas parallèles, le couplage est faiblement ferromagnétique. Ce fait confirme le résultat obtenu.

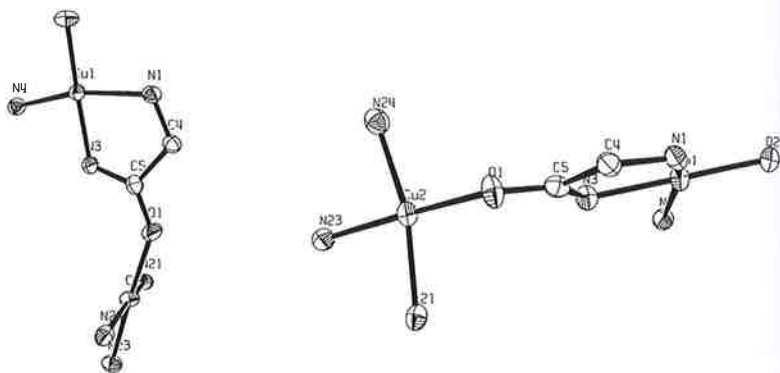


Fig. 18e Le couplage est de type syn-anti à travers Cu1-N3-C5-O1-Cu2

D'autre part, la courbe de magnétisation est représentée dans la Fig. 18f. La ligne continue est la courbe théorique (Brillouin) obtenue pour $g=2.15$ et la courbe discontinue ($\square$) est la courbe expérimentale. Si l'on examine l'allure de cette dernière, on remarque que les points expérimentaux sont un peu au-dessus de la courbe théorique. Par conséquent, le couplage est soit de type ferromagnétique très faible ou est absent. Ceci est aussi confirmé par la valeur de $J = 1.25 \text{ cm}^{-1}$ obtenue avec la corrélation des valeurs de susceptibilité magnétique.

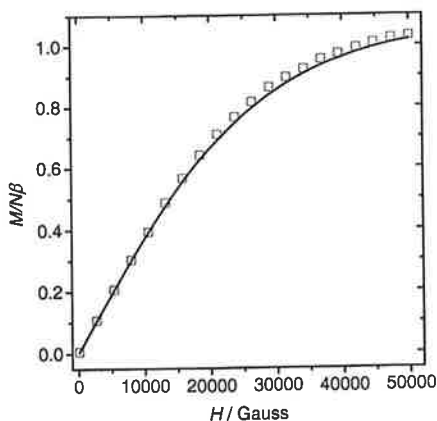


Fig. 18f Courbe de magnétisation expérimentale (□) et théorique (—) pour le composé **6**

Le spectre RPE du composé **6** a été effectué sur un échantillon en poudre à température ambiante (Fig. 18g). L'allure de la courbe indique que ce dernier est isotropique et la valeur de g est de 2.13. Cette valeur est presque identique à la valeur de g obtenue après la corrélation (2.15).

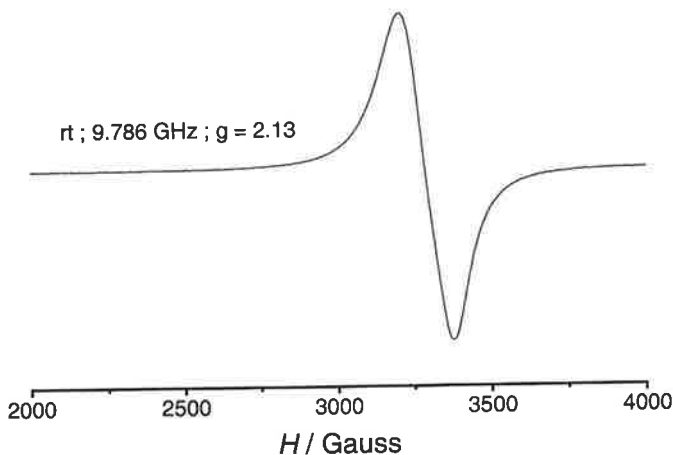
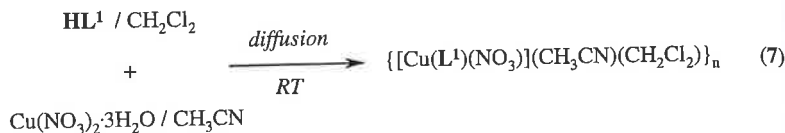


Fig. 18g Spectre RPE de la bande X du composé **6** à température ambiante

2.5.5. $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)](\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}_n$ (7)


Lors de la réaction du ligand HL^1 avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de très grands cristaux bleus et plats se forment. L'analyse spectroscopique IR de 7 présente le déplacement de vibration de valence de l'amide I de 23 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1646 cm^{-1} . Un pic très intense à 1384 cm^{-1} indique la présence de l'anion nitrate. La structure de ce complexe obtenu par les analyses de diffractions aux rayons-X est représentée à la Fig. 19a. Une molécule d'acétonitrile et une molécule de dichlorométhane sont omises pour des raisons de clarté.

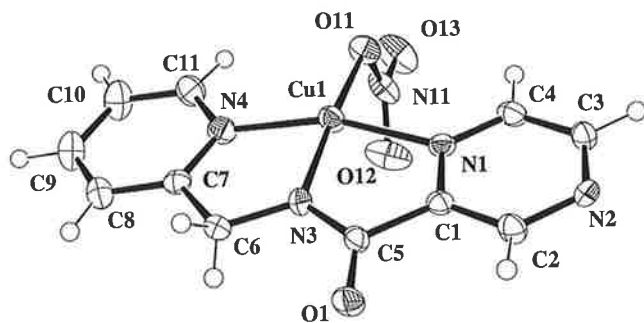


Fig. 19a Unité asymétrique du composé 7

La géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale. Lors de la complexation, le Cu^{2+} déprotonne le groupe amide du ligand HL^1 et se coordine aux azotes de la pyridine, de l'amide et de la pyrazine. La quatrième position équatoriale est occupée par un anion nitrate. Finalement, la position apicale est occupée par l'azote restant de la pyrazine et forme ainsi un polymère linéaire en forme d'escalier (Fig.19b et Schéma 15). D'autre part, le tableau 16 représente les longueurs et les angles sélectionnés, pour le composé 7.

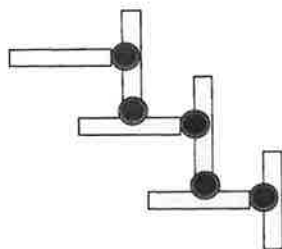
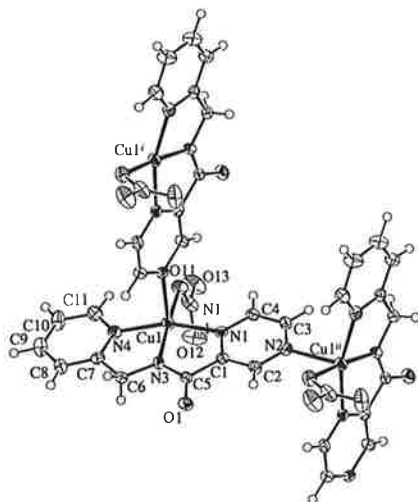


Schéma 15

Fig. 19b Structure polymérique du composé 7

Tableau 16. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour les composés 7, 8, 9 et 10

	7	8	9	10
Cu1-Cu1 ⁱ	7.059(1)	7.151(1)	7.042(1)	7.043(1)
Cu1-L	1.987(3)	1.948(2)	1.985(2)	1.947(3)
Cu1-N1	2.041(3)	2.054(2)	2.043(2)	2.037(2)
Cu1-N3	1.909(3)	1.914(2)	1.919(2)	1.921(2)
Cu1-N4	2.010(3)	2.014(2)	1.997(2)	2.008(2)
Cu1-N2 ⁱ	2.276(3)	2.352(2)	2.252(2)	2.266(2)
O1-C5	1.254(4)	1.241(3)	1.250(3)	1.247(3)
N3-C5	1.311(5)	1.312(4)	1.307(3)	1.318(3)
C1-C5	1.508(5)	1.5134	1.511(3)	1.511(3)
Cu1 ⁱ -Cu1-Cu1 ⁱⁱ	90.34 (1)	83.53(1)	86.68(1)	90.05 (1)
N3-Cu1-L	172.80(13)	169.05(10)	156.04(8)	157.08(9)
N3-Cu1-N4	82.02(13)	81.87(9)	81.70(7)	81.81(8)
L-Cu1-N4	97.68(11)	94.78(9)	96.59(8)	98.41(10)
N3-Cu1-N1	81.78(13)	80.79(9)	81.03(7)	81.08(8)
L-Cu1-N1	97.26(12)	101.45(9)	98.24(8)	96.97(9)
N4-Cu1-N1	161.48(12)	162.09(8)	162.57(7)	162.86(9)
N3-Cu1-N2 ⁱ	101.63(12)	98.77(9)	106.11(7)	104.90(8)
L-Cu1-N2 ⁱ	85.52(11)	92.08(9)	97.81(8)	97.97(9)
N4-Cu1-N2 ⁱ	100.03(12)	100.58(8)	98.06(7)	93.55(7)
N1-Cu1-N2 ⁱ	91.98(11)	86.46(9)	88.96(7)	91.75(8)

7 : ⁱ -x, y-1/2, -z+1/2 ⁱⁱ -x, y+1/2, -z+1/2 8 : ⁱ x+1/2, y, -z+1/2 ⁱⁱ x-1/2, y, -z+1/2 9 : ⁱ x+1/2, -y+3/2, -z+2 ⁱⁱ x-1/2, 1.5-y, 2-z 10 : ⁱ -x, y-1/2, -z+1/2 ⁱⁱ -x, y+0.5, 0.5-z 7 : L = O11 8 : L = N5 9 : L = O1W 10 : L = N5 .

Une molécule d'acétonitrile et une molécule de dichlorométhane occupent la deuxième sphère de coordination du composé **7** (Fig.19c).

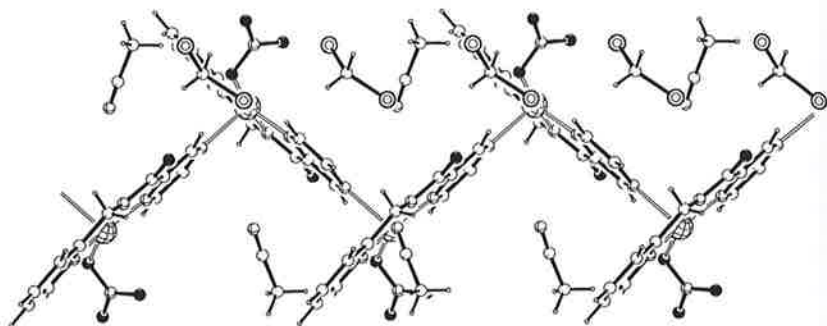


Fig. 19c Structure uniforme du composé **7** avec les molécules de solvant

Les propriétés électroniques et magnétiques du composé **7** ont été étudiées. La mesure de la susceptibilité magnétique a été effectuée entre 300-2 K, à 0.1 Tesla. De plus, la mesure de magnétisation de ce dernier a été effectuée à 2 K, entre 0 - 5 Teslas.

Le comportement magnétique du composé **7** est représenté dans la Fig.19d. La valeur de χ_M augmente de $0.0014 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 301.17 K jusqu'à un maximum de $0.1645 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2.01 K. La valeur de $\chi_M T$ varie de $0.47 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ à 301.17 K jusqu'à $0.33 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ à 2.01 K. Cette description correspond à un couplage antiferromagnétique.

Les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique ont été corrélées au moyen de l'expression^[9] théorique (2) dérivée à partir de l'Hamiltonien : $H = -J(S_1 \cdot S_2)$ où $S=1/2$.

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (2)$$

$$\text{avec } x = \left| \frac{J}{kT} \right|$$

La meilleure corrélation théorique donne alors $J = -0.57 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.11$ avec un facteur résiduel de $R=1.93 \times 10^{-7}$. La valeur de J obtenue correspond aussi à un couplage antiferromagnétique très faible.

Compte tenu de la structure, cette valeur de J peut être interprétée comme étant due à l'échange antiferromagnétique dans la chaîne et entre les chaînes du composé **7**. Ce faible couplage antiferromagnétique est confirmé par la courbe de magnétisation (Fig. 19e). Etant donné que la courbe de magnétisation expérimentale (□) est tout juste en dessous de la courbe théorique pour $g = 2.10$, le couplage doit être très faiblement antiferromagnétique.

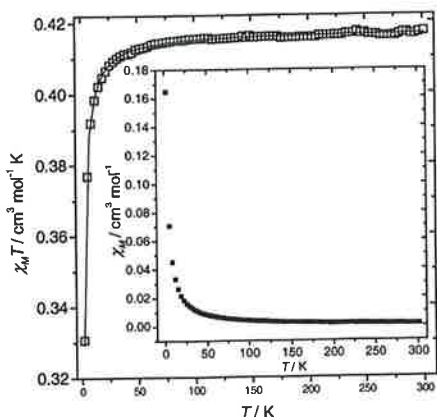


Fig. 19d $\chi_M T$ expérimental (□) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental (■) en fonction de la température pour le composé **7**

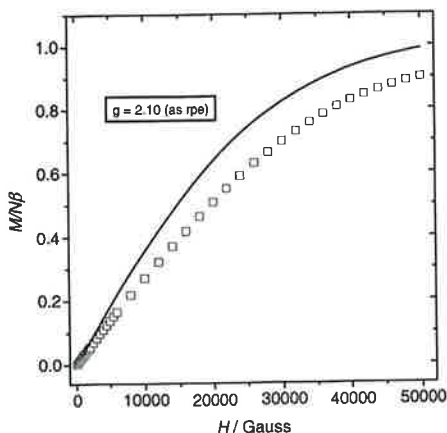


Fig. 19e Courbe de magnétisation expérimentale (□) et théorique (—) pour le composé **7**

Le spectre RPE du composé **7** a été effectué sur un échantillon en poudre à trois températures différentes; à savoir 4 K, 77 K et à température ambiante (Fig. 19f). Les allures des courbes ne correspondent à aucune géométrie de Cu^{II} . Cependant, on remarque que les trois mesures sont pratiquement identiques. Le spectre RPE correspond à un système non-isolé. La valeur de $g_{\parallel}$ se situe à 2.06 et celle de $g_{\perp}$ à 2.12. La valeur moyenne de g est de 2.11. Cette valeur n'est pas identique à la valeur de g obtenue après la corrélation.

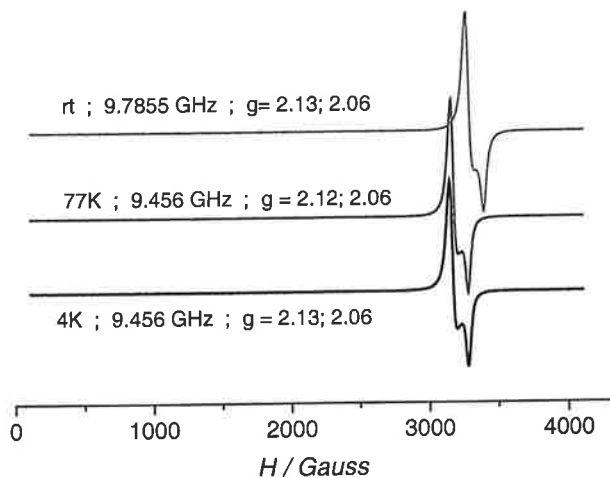
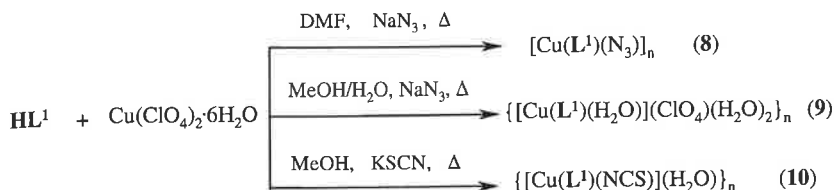


Fig. 19f Spectre RPE de la bande X du composé **7** à trois températures différentes

2.5.6. $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{N}_3)]_n$ (8)


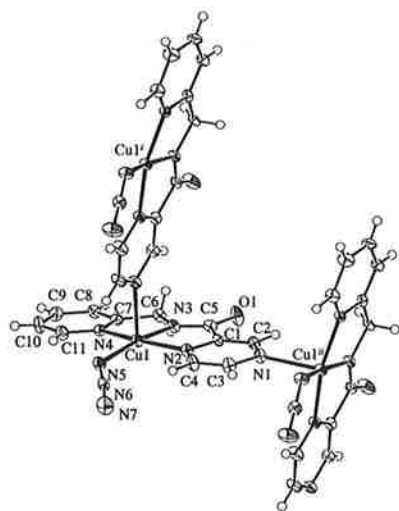
Les composés **8**, **9** et **10** ont été synthétisés presque de la même manière. Les composés **8** et **9** montrent que le rôle de solvant est important pour l'obtention de l'un ou l'autre composé.

L'analyse IR du composé **8** présente le déplacement de la vibration de valence de l'amide I de 27 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1642 cm^{-1} . La vibration de valence de N-H est absente. D'autre part, un pic très intense à 2060 cm^{-1} indique la présence de l'ion azide coordiné.

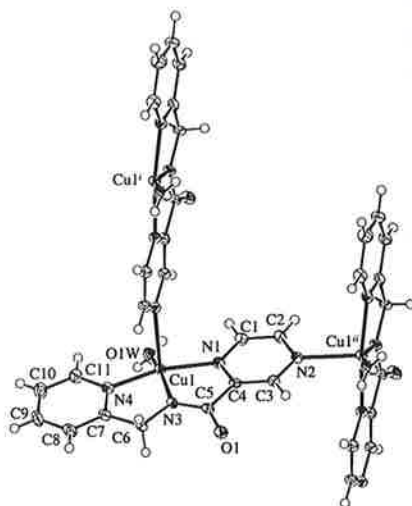
Pour le composé **9**, le déplacement de vibration de valence de l'amide I est de 33 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1636 cm^{-1} . En outre, un pic très intense, dédoublé à 1068 et 1120 cm^{-1} indique la présence de l'anion perchlorate. Finalement, un pic large et très intense à 3434 cm^{-1} peut être attribué à la molécule d'eau coordonnée.

Quant au composé **10**, on observe un déplacement de vibration de valence de l'amide I de 33 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1636 cm^{-1} . Le pic de vibration de valence ($\nu_{\text{N-H}}$) est absent. Un pic très intense à 2059 cm^{-1} ($\nu_{\text{N=C}}$) indique la présence de l'anion thiocyanate coordiné.

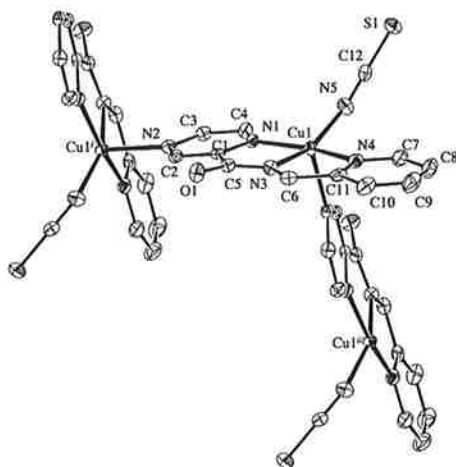
Les structures de ces complexes sont très semblables et ressemblent également au composé **7**. Elles sont représentées à la Fig. 20a. Il s'agit de polymères uniformes en forme d'escaliers. Les différences entre les composés **7**, **8**, **9** et **10** résident dans la nature de l'anion ou de la molécule qui occupe la quatrième position terminale. Ces anions ou molécules, sont le nitrate, l'azide, l'eau et le thiocyanate respectivement.



8



9



10

Fig. 20a Les structures des composés 8, 9 et 10

Le composé **9** contient trois molécules d'eau, un ion perchlorate désordonné, ainsi que deux molécules d'eau qui occupent la deuxième sphère de coordination.

La Fig. 20b représente la structure complète du composé **9** avec des ponts hydrogène. Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans le tableau 17.

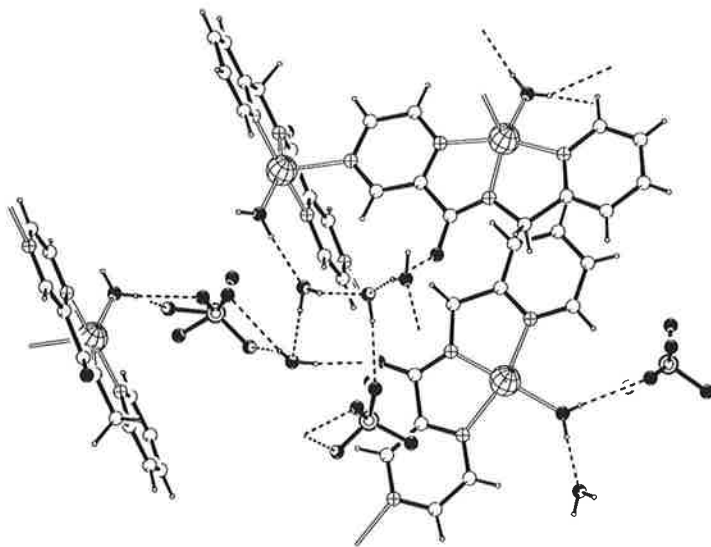


Fig. 20c Les ponts hydrogène dans le complexe **9**

Tableau 17. Longueurs et angles des ponts hydrogène du composé **9**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WA...O12 ⁱ	0.72(3)	2.13(4)	2.847(4)	171(3)
O1W-H1WA...O15 ⁱ	0.72(3)	2.23(4)	2.846(15)	144(3)
O1W-H1WB...O3W ⁱⁱ	0.74(4)	1.89(4)	2.634(3)	175(4)
O2W-H2WA...O1	0.76(3)	1.93(3)	2.689(3)	174(3)
O2W-H2WB...O13 ⁱⁱⁱ	0.76(4)	2.09(4)	2.828(3)	161(3)
O2W-H2WB)...O16 ⁱⁱⁱ	0.76(4)	2.38(4)	3.00(2)	139(3)
O3W-H3WA)...O2W	0.80(5)	2.03(5)	2.813(3)	169(4)
O3W-H3WB...O2W ^{iv}	0.76(4)	2.12(4)	2.866(3)	167(3)

ⁱⁱ) $x+1/2, -y+3/2, -z+2$; ⁱ) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; ⁱⁱⁱ) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; ^{iv}) $x-1/2, y, -z+3/2$

Dans le cas du composé **10**, les ponts hydrogène relient les chaînes entre elles et forment un polymère à 2D (Fig. 20c). Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans le tableau 18.

Tableau 18. Longueurs et angles des ponts hydrogène du composé **10**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WB...O1	1.19	1.67	2.833(4)	166.8
O1W-H1WA...O1'	1.11	1.80	2.907(4)	174.5

i) $-x, -y+1, -z+1$

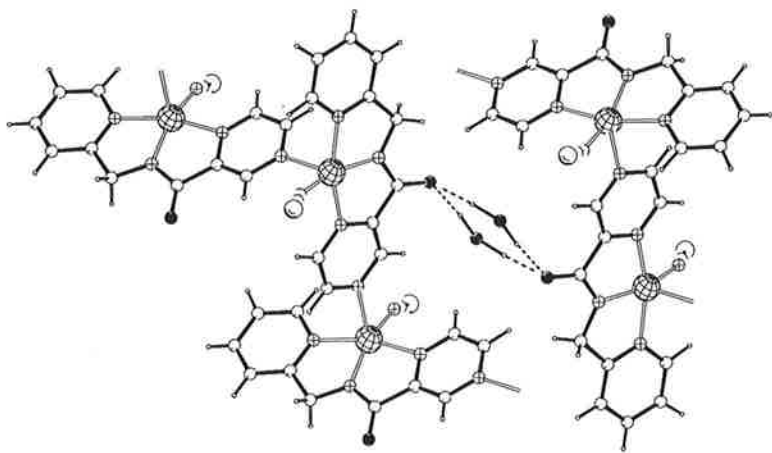


Fig. 20c Les ponts hydrogène dans le complexe **10**

Les propriétés magnétiques et électroniques des composés **8**, **9** et **10** ont été étudiées. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 300-2 K, à 0.1 Tesla. En outre, les mesures de magnétisation de ces produits ont été effectuées à 2 K, entre 0 - 5 Teslas.

Le comportement magnétique du composé **8**, **9** et **10** est représenté dans les Fig. 20d, 20f et 20h respectivement.

La courbe (Fig. 20d) du composé $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{N}_3)]_n$ montre que la valeur de χ_M augmente de $0.0015 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à un maximum de $0.1420 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2.01 K. D'autre part, la valeur de $\chi_M T$ varie de $0.4446 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 300 K jusqu'à $0.2856 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.01 K. Cette description correspond à un couplage antiferromagnétique.

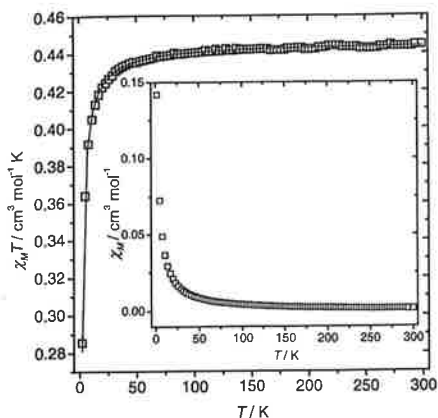


Fig. 20d $\chi_M T$ expérimental ($\square$) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental ($\square$) en fonction de la température pour le complexe $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{N}_3)]_n$ (8)

La susceptibilité magnétique a été corrélée au moyen de l'expression théorique 2 décrite à la page 68. La meilleure corrélation théorique donne $J = -1.10 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.18$ avec un facteur résiduel de $R = 9.45 \times 10^{-7}$. La valeur de J obtenue correspond à un couplage antiferromagnétique faible. A nouveau, compte tenu de la structure, cette valeur de J peut être interprétée comme étant due à l'échange dans la chaîne et entre les chaînes du composé 8. Les deux échanges sont donc antiferromagnétiques. Ce faible couplage est confirmé par la courbe de magnétisation (Fig. 20e) où la courbe expérimentale est tout juste en dessous de la courbe théorique pour $g = 2.08$. Ce comportement confirme la faible valeur du couplage.

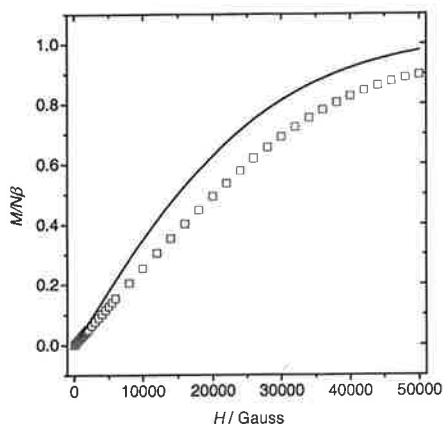


Fig. 20e Courbe de magnétisation expérimentale ($\square$) et théorique (—) pour le composé 8

Le comportement magnétique du composé $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ montre que (Fig. 20f) la valeur de χ_M augmente de $0.0014 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à un maximum de $0.2039 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2.01 K. La valeur de $\chi_M T$ varie de $0.4331 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 300 K jusqu'à $0.4098 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.01 K. Cette description correspond à un couplage antiferromagnétique.

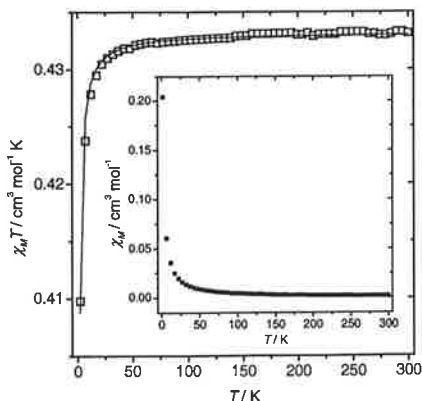


Fig. 20f $\chi_M T$ expérimental ($\square$) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental ($\blacksquare$) en fonction de la température pour le complexe $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**9**)

La susceptibilité magnétique a été corrélée au moyen de l'expression théorique 2 (page 68). La meilleure corrélation théorique donne $J = -0.12 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.15$ avec un facteur résiduel de $R = 1.35 \times 10^{-7}$. La valeur de J obtenue correspond à un couplage antiferromagnétique très faible. Ce faible couplage est confirmé par la courbe de magnétisation (Fig. 20g) où la courbe expérimentale et la courbe théorique pour $g = 2.15$ sont presque indissociables.

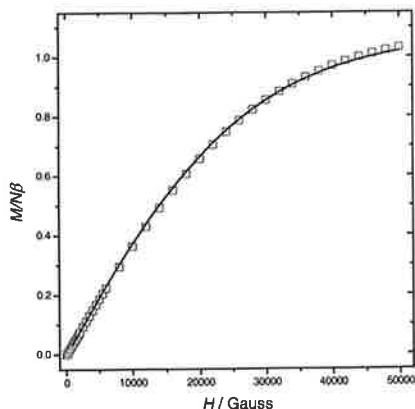


Fig. 20g Courbe de magnétisation expérimentale ($\square$) et théorique (—) pour le composé **9**

Le comportement magnétique du composé $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NSC})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ montre que (Fig. 20h) la valeur de χ_M augmente de $0.0014 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 299.96 K à un maximum de $0.1788 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2.01 K . La valeur de $\chi_M T$ varie de $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 299.96 K jusqu'à $0.3593 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.01 K . Cette description correspond à un couplage antiferromagnétique.

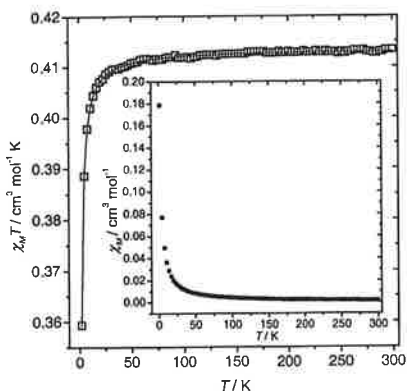


Fig. 20h $\chi_M T$ expérimental ($\square$) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental ($\blacksquare$) en fonction de la température pour le complexe $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NSC})](\text{H}_2\text{O})\}_n$

La susceptibilité magnétique a été corrélée au moyen de l'expression théorique **2** (page 68). De la meilleure corrélation théorique résulte $J = -0.33 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.10$ avec un facteur résiduel de $R = 4.12 \times 10^{-8}$.

La valeur de J obtenue correspond à un couplage antiferromagnétique très faible. Ce faible couplage est confirmé par la courbe de magnétisation (Fig. 20k) où la courbe expérimentale et la courbe théorique pour $g=2.13$ sont presque indissociables.

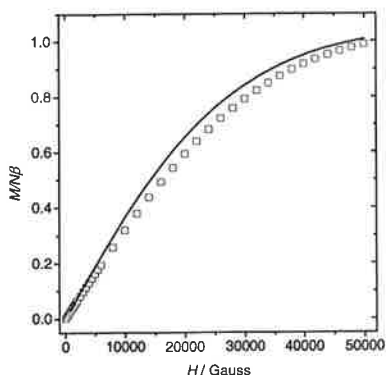


Fig. 20k Courbe de magnétisation expérimentale ($\circ$) et théorique (—) pour le composé **10**

D'autre part, les spectres RPE des composés **8**, **9** et **10** ont été effectués sur des échantillons en poudre à trois températures différentes; à savoir 4 K, 77 K et à température ambiante. Ils sont représentés dans les Fig. 20m, 20n et 20p respectivement.

Tout d'abord, pour le composé **8**, on remarque que les allures des courbes ne correspondent à aucune géométrie de Cu(II). Cependant, les trois mesures sont identiques. Le spectre RPE correspond à un système non-isolé. La valeur de $g_{\parallel}$ se situe à 2.04 et celle de $g_{\perp}$ à 2.11. La valeur moyenne de g est de 2.09. Cette valeur n'est pas identique à la valeur de g trouvée d'après la corrélation.

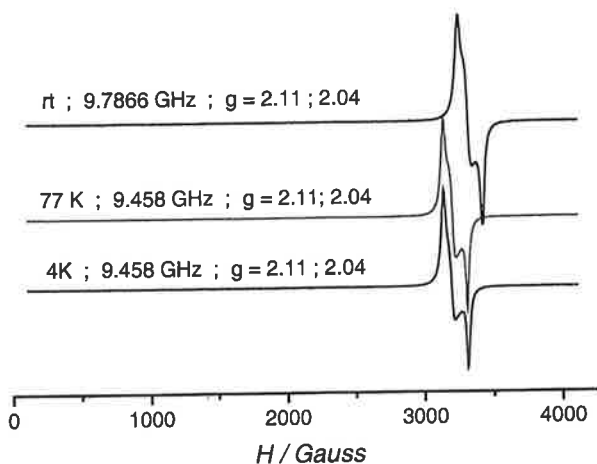


Fig. 20m Spectre RPE de la bande X du composé **8** à trois températures différentes

Quant au composé **9**, les trois mesures sont pratiquement identiques et isotropes. La valeur de g se situe à 2.12 à basse température et à 2.13 à température ambiante. Donc, on ne remarque pas une variation importante de la valeur de g . La valeur théorique de g obtenue par la corrélation est de 2.15. Il y a donc un bon accord entre cette valeur et celle obtenue par les mesures de RPE.

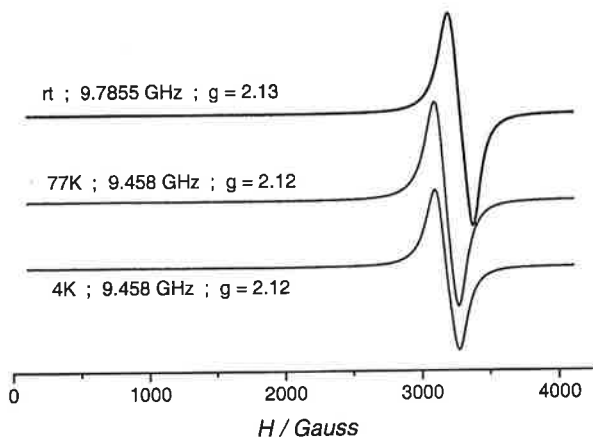


Fig. 20n Spectre RPE de la bande X du composé **9** à trois températures différentes

Finalement, pour le composé **10**, les allures des courbes ne correspondent à aucune géométrie de l'environnement de Cu(II). Les trois mesures sont identiques. La valeur de $g_{\parallel}$ se situe à 2.06 et celle de $g_{\perp}$ à 2.12. Le $g_{\perp}$ est plus grand que le $g_{\parallel}$. La valeur moyenne de g est de 2.10. Cette valeur est identique à la valeur de g trouvé d'après la corrélation.

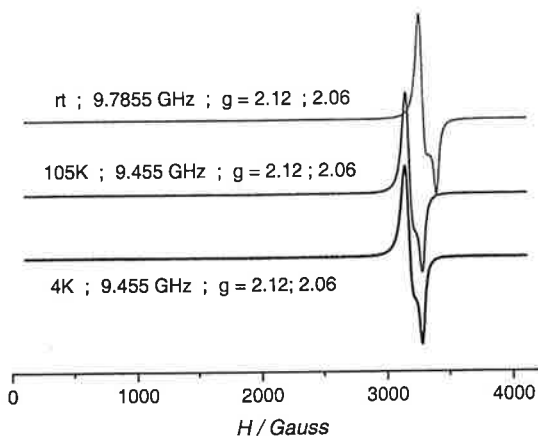
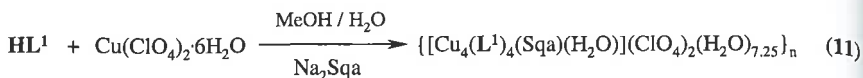


Fig. 20p Spectre RPE de la bande X du composé **10** à trois températures différentes

2.5.7. $\{[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4(\text{Sqa})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{7.25}\}_n$ (11)



Le sel de l'acide squarique ($\text{C}_4\text{Na}_2\text{O}_4$), le $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le HL^1 réagissent ensemble pour former le composé **11**. L'analyse spectroscopique IR du composé **11** présente le déplacement de la vibration de valence de l'amide I de 34 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1635 cm^{-1} . Un pic intense à 1667 cm^{-1} indique la présence de l'acide squarique. En outre, un pic très intense à 1096 cm^{-1} indique la présence de l'anion perchlorate non coordonné.

La structure du composé **11** est représentée à la Fig.21a. L'unité asymétrique est formée de quatre atomes de Cu^{2+} , de quatre molécules de ligand HL^1 déprotonés (L^1) au niveau de l'amide, d'un anion de l'acide squarique, de deux anions de perchlorates ainsi que de 7.25 molécules d'eau non coordonnées.

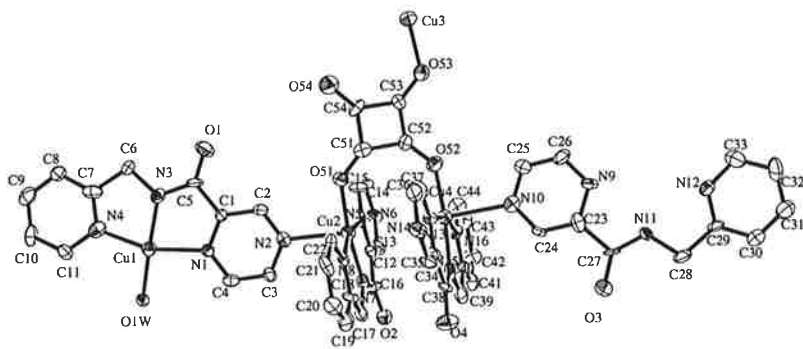


Fig.21a Unité asymétrique de la structure du composé **11**

Le composé **11** est un polymère bidimensionnel en forme d'échelle. La Fig.21b représente les différentes vues de ce composé dans l'espace. Les atomes d'hydrogène, les molécules d'eau et les anions de perchlorate sont négligés pour des raisons de clarté

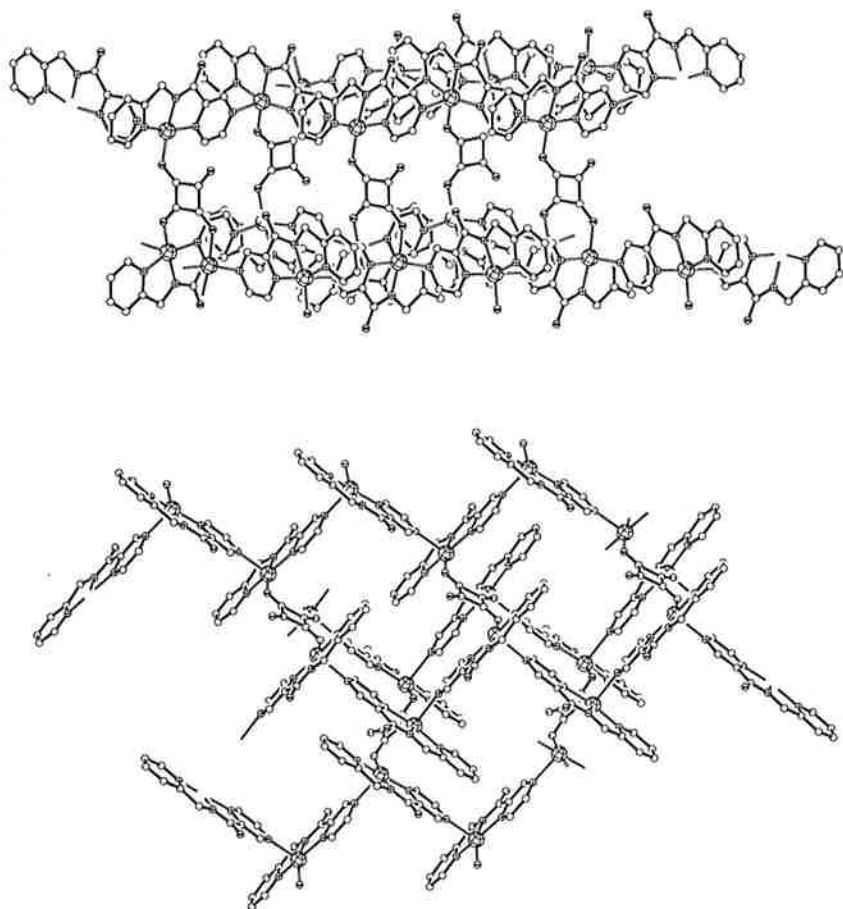


Fig. 21b Différentes vues du composé **11**

Les longueurs de liaisons du groupe amide ainsi que les longueurs et les angles de l'environnement du cuivre sont représentés dans le tableau 19.

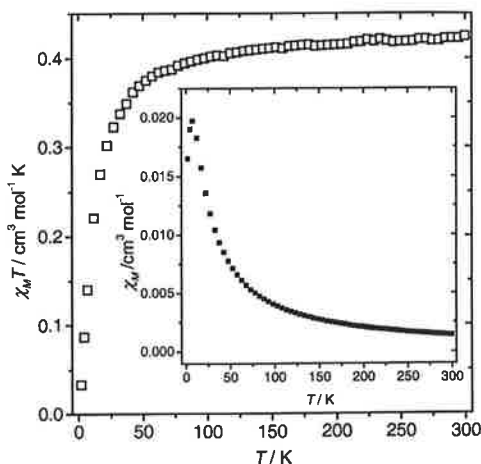
Tableau 19. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnées pour le composé **11**

Cu1 - Cu2	7.110(7)	Cu3-N9 ⁱⁱ	2.028(9)
Cu2 - Cu4	3.530(6)	Cu3-N14 ⁱⁱⁱ	2.376(9)
Cu2 - Cu3	7.662(7)	Cu4-N15	1.880(9)
Cu4 - Cu3	6.869(7)	Cu4-O52	1.891(7)
Cu1-N3	1.886(9)	Cu4-N16	1.981(8)
Cu1-O1W	1.964(6)	Cu4-N13	2.008(8)
Cu1-N4	1.995(9)	Cu4-N10	2.368(9)
Cu1-N1	2.089(8)	O1-C5	1.224(11)
Cu1-N6 ⁱ	2.364(9)	O2-C16	1.269(12)
Cu2-N7	1.886(9)	O3-C27	1.251(11)
Cu2-O51	1.940(7)	O4-C38	1.224(11)
Cu2-N8	2.008(9)	N6-Cu1 ^{iv}	2.364(9)
Cu2-N5	2.017(8)	N9-Cu3 ⁱⁱⁱ	2.028(9)
Cu2-N2	2.309(9)	N11-Cu3 ⁱⁱⁱ	1.890(8)
Cu3-N11 ⁱⁱ	1.890(8)	N12-Cu3 ⁱⁱⁱ	1.986(9)
Cu3-O53	1.916(8)	N14-Cu3 ⁱⁱ	2.376(9)
Cu3-N12 ⁱⁱ	1.986(9)		

ⁱ) x, y+1, z ⁱⁱ) -x+3/2, y+1/2, -z+1/2 ⁱⁱⁱ) -x+3/2, y-1/2, -z+1/2 ^{iv}) x, y-1, z

Les propriétés magnétiques et électroniques du composé **11** ont été étudiées. Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 300-2 K, à 0.1 Tesla. En outre, les mesures de magnétisation de ces produits ont été effectuées à 2 K, entre 0-5 Teslas. Le comportement magnétique du composé **11**

est représenté dans la figure **Fig. 21c** $\chi_M T$ ($\square$) et χ_M expérimental ($\blacksquare$) en fonction de la température pour le composé **11**



La valeur de χ_M augmente de $0.0014 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 299.96 K jusqu'à un maximum de $0.0197 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 7.09 K , puis redescend à $0.0165 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2.02 K . La valeur de $\chi_M T$ varie de $0.4244 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ à 299.96 K jusqu'à $0.0334 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ à 2.02 K . Cette description correspond à un couplage antiferromagnétique.

Nous avons entrepris une recherche dans les bases de données du *Cambridge Crystallographic Data Base* sur les composés contenant l'acide squarique coordonné aux atomes de cuivre de la même manière que dans le cas du composé **11**, afin de trouver une expression théorique nous permettant de corréler nos valeurs expérimentales. Malheureusement, à l'exception d'un article publié par C. Näther et al.^[10] dans le journal d'*Acta Cris. C*, aucun complexe ayant ce genre de coordination n'a été trouvé. Par conséquent, la susceptibilité magnétique n'a pas été corrélée au moyen d'une expression théorique quelconque. Cependant, tous les articles trouvés sur les acides squariques nous montrent que :

- Lorsque les atomes de cuivre sont coordonnés en position μ -1,3 de l'acide squarique, le couplage est assez faible^[11-16]. Il varie entre 0 et -8.5 cm^{-1} .
- Par contre lorsque les atomes de cuivre sont coordonnés en position μ -1,2 de l'acide squarique, le couplage est un peu plus fort^{[11-13], [17]} et varie entre -3.6 et -26 cm^{-1} .

Dans notre cas, il y a au moins deux types de couplage

- 1) Les couplages à travers la pyrazine : (Cu1-Cu2 et Cu3-cu4) très faible (car c'est le même type du couplage que pour les composés **7**, **8**, **9** et **10**).
- 2) Les couplages à travers l'acide squarique :
 - A) En vue des résultats recueillis dans la littérature^{[11]-[17]}, nous pensons que le couplage est faible et varie entre 5 et 10 cm^{-1} .
 - B) Étant donné que la courbe de χ_M en fonction de T présente un maxima, le couplage n'est pas plus petit que -5 cm^{-1} .
 - C) Il n'est pas plus grand que -10 cm^{-1} non plus, vu l'allure de la courbe de magnétisation (fig. 21d). En effet, la courbe expérimentale (ligne hachurée en forme de carré) est au dessous de la courbe théorique (pour $g=2.15$) qui découle de la loi de Brillouin (ligne noire). Ceci implique que la courbe expérimentale correspond à un produit antiferromagnétique. Si le couplage était antiferromagnétique très fort, on ne devrait pas voir la courbe expérimentale.

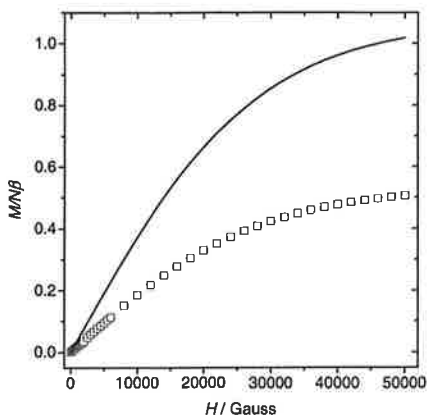


Fig. 21d Courbe de magnétisation expérimentale ($\square$) et théorique (—) du composé **11**

D'autre part, le spectre RPE du composé **11** (fig. 21e) a été effectué sur un échantillon en poudre à trois températures différentes; à savoir 4 K, 85 K et à température ambiante.

Les valeurs de g trouvées sont des valeurs typiques pour des atomes de Cu^{II} . Il est clair que l'on ne voit pas l'anisotropie du cuivre car il s'agit d'un polymère, hormis à température ambiante où une distorsion devient observable (deux valeurs de g).

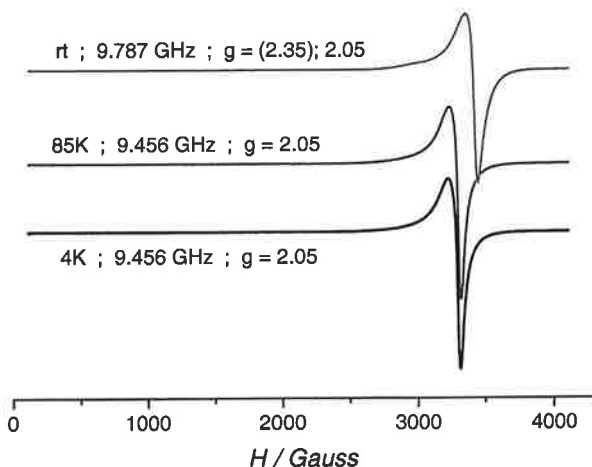
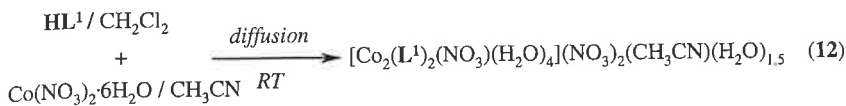
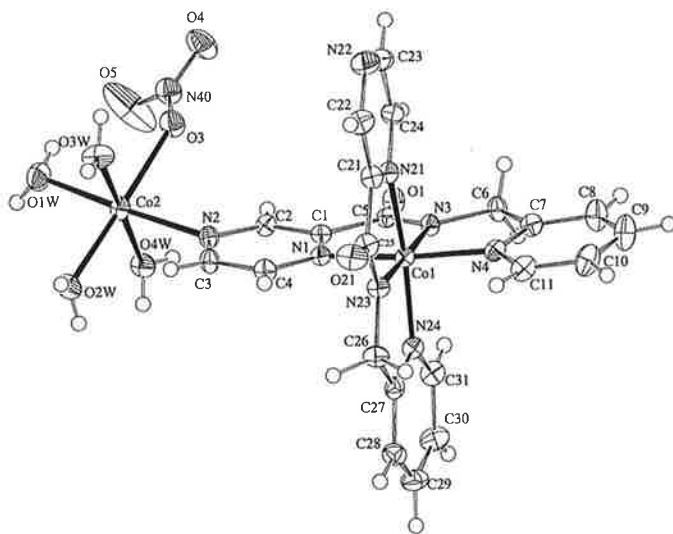


Fig. 21e Spectre RPE de la bande X du composé **11** à trois températures différentes

2.5.8. $[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (12)


Le ligand HL^1 et le $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ réagissent ensemble et forment des cristaux bruns. Le IR du composé **12** présente le déplacement de la vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C=O}}$) de 33 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1636 cm^{-1} . Un pic très intense à 1385 cm^{-1} indique la présence de l'anion nitrate. Un autre pic large et intense à 3398 cm^{-1} indique la présence des molécules d'eau. La structure de ce complexe binucléaire ($\text{Co}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{III}}$) est représentée à la Fig.22a.


 Fig.22a Structure du composé **12**

La géométrie autour de chaque atome métallique est octaédrique. Les atomes de cobalt sont donc hexacoordinés. Lors de la complexation, le Co^{2+} déprotone le groupe amide du ligand HL^1 et se coordonne aux azotes de la pyridine de l'amide et de la pyrazine.

Les longueurs de liaisons du groupe amide et de l'environnement des atomes de cobalt sont représentées dans le tableau 20.

Tableau 20. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnées pour le composé **12**

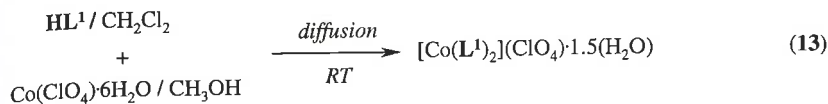
Co1-Co2	6.841(1)	N23-Co1-N24	83.21(8)
Co1-N1	1.932(2)	N3-Co1-N24	97.74(8)
Co1-N3	1.885(2)	N1-Co1-N24	90.72(8)
Co1-N4	1.936(2)	N4-Co1-N24	91.17(8)
O1-C5	1.242(3)	N23-Co1-N21	82.72(8)
C1-C5	1.505(3)	N3-Co1-N21	96.32(8)
Co1-N21	1.949(2)	N1-Co1-N21	90.17(8)
Co1-N23	1.883(2)	N4-Co1-N21	91.27(8)
Co1-N24	1.939(2)	N24-Co1-N21	165.91(8)
O21-C25	1.249(3)	O4W-Co2-O3W	175.92(8)
C21-C25	1.502(3)	O4W-Co2-O1W	89.89(8)
N23-C25	1.313(3)	O3W-Co2-O1W	92.61(9)
N3-C5	1.320(3)	O4W-Co2-O2W	88.44(9)
Co2-O4W	2.046(2)	O3W-Co2-O2W	88.34(9)
Co2-O3W	2.052(2)	O1W-Co2-O2W	90.22(8)
Co2-O1W	2.076(2)	O4W-Co2-O3	97.92(8)
Co2-O2W	2.099(2)	O3W-Co2-O3	85.23(8)
Co2-O3	2.134(2)	O1W-Co2-O3	91.75(8)
Co2-N2	2.177(2)	O2W-Co2-O3	173.35(8)
N23-Co1-N3	178.95(8)	O4W-Co2-N2	89.31(7)
N23-Co1-N1	96.61(8)	O3W-Co2-N2	88.40(8)
N3-Co1-N1	82.96(8)	O1W-Co2-N2	176.14(8)
N23-Co1-N4	96.97(8)	O2W-Co2-N2	93.53(7)
N3-Co1-N4	83.45(8)	O3-Co2-N2	84.61(7)
N1-Co1-N4	166.41(8)		

Les longueurs et les angles des ponts hydrogène du composé **12** sont représentés dans le tableau 21.

Tableau 21. Longueurs [$\text{\AA}$] et les angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **12**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O3W-H3A...O7 ⁱ	0.83(3)	1.86(4)	2.682(3)	169(3)
O3W-H3B...O21 ⁱⁱ	0.75(4)	2.08(4)	2.743(3)	148(4)
O2W-H4A...O21 ⁱⁱ	0.76(4)	1.98(4)	2.711(3)	162(4)
O2W-H4B...O9 ⁱⁱⁱ	0.81(4)	1.88(4)	2.686(3)	175(4)
O4W-H5A...O11 ⁱⁱⁱ	0.82(3)	1.92(3)	2.732(3)	173(3)
O4W-H5B...O1 ^{iv}	0.79(4)	1.91(4)	2.686(2)	172(4)
O1W-H6A...O6 ^{iv}	0.87(5)	1.92(5)	2.746(3)	158(4)
O1W-H6B...O5	0.83(5)	2.08(5)	2.817(3)	148(5)
O1W-H6B...O7W	0.83(5)	2.34(5)	2.819(6)	117(4)
O8W-H8WA...O11 ⁱⁱ	0.81(4)	2.15(4)	2.941(3)	167(4)
O8W-H8WB...O3	0.95(5)	2.02(5)	2.946(3)	162(4)

ⁱ) -x+1,-y+2,-z+1 ⁱⁱ) -x+1,-y+1,-z+1 ⁱⁱⁱ) -x+2,-y+1,-z+1 ^{iv}) -x+2,-y+2,-z+1

2.5.9. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4) \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ (13)

Le composé **13** est obtenu par la méthode générale de *diffusion* décrite à la page 188. L'analyse spectroscopique infrarouge du composé **13** présente le déplacement de la vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C=O}}$) de 23 cm^{-1} vers les basses fréquences, soit à 1646 cm^{-1} . Un pic très intense à 1088 cm^{-1} indique la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe, obtenu par les analyses de diffraction aux rayons-X, est représentée à la Fig. 23a. Il s'agit d'un complexe mononucléaire de Co^{III} . Lors de la formation du composé **13** le $\text{Co}(\text{II})$ s'est oxydé en $\text{Co}(\text{III})$.

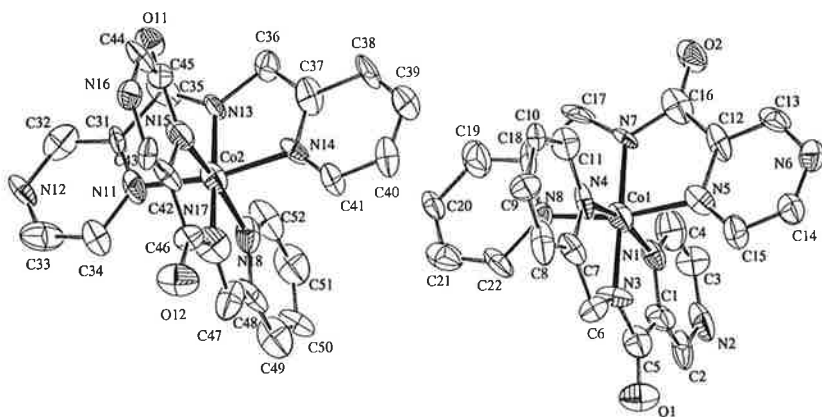


Fig.23a Structure du composé 13

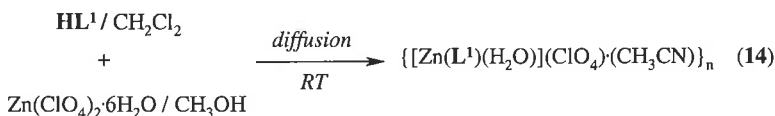
La géométrie autour de chaque atome métallique est octaédrique. Les atomes de cobalt sont donc hexacoordinés. Lors de complexation le Co^{2+} déprotonne le groupe amide du ligand HL^1 et se coordonne aux azotes de la pyridine de l'amide et de la pyrazine.

Les longueurs de liaisons du groupe amide et de l'environnement du CoI sont représentées dans le tableau 22.

Tableau 22. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé 13

Co1-N1	1.952(17)	N3-Co1-N4	83.0(8)
Co1-N3	1.850(18)	N8-Co1-N4	90.5(6)
Co1-N4	1.922(15)	N7-Co1-N5	84.0(8)
Co1-N5	1.930(18)	N3-Co1-N5	97.3(8)
Co1-N7	1.851(16)	N8-Co1-N5	167.5(8)
Co1-N8	1.910(17)	N4-Co1-N5	91.1(7)
O1-C5	1.250(20)	N7-Co1-N1	95.7(8)
C1-C5	1.450(30)	N3-Co1-N1	82.2(8)
N7-Co1-N3	177.6(9)	N8-Co1-N1	89.8(7)
N7-Co1-N8	83.6(8)	N4-Co1-N1	165.2(7)
N3-Co1-N8	95.2(8)	N5-Co1-N1	91.7(7)
N7-Co1-N4	99.0(8)		

2.5.10. $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_n$ (14)



Le composé HL^1 réagit avec $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et forme des cristaux. L'analyse IR du composé 14 présente le déplacement de la vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C=O}}$) de 24 cm^{-1} vers les basses fréquences soit à 1645 cm^{-1} . Un pic très intense à 1114 cm^{-1} indique la présence de l'anion perchlorate non coordonné. Un autre pic à 3299 cm^{-1} indique la présence des molécules d'eau. La structure de ce complexe est représentée à la Fig.24a.

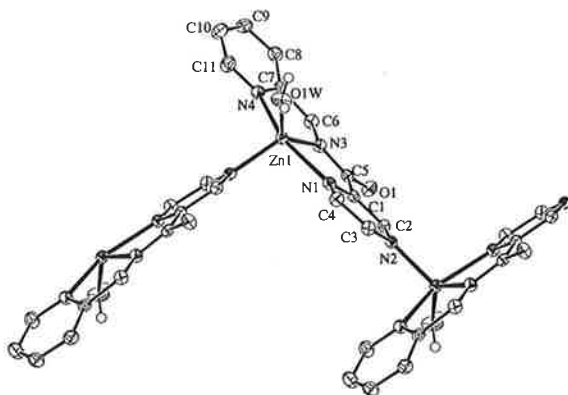


Fig.24a Structure du composé 14

La structure de ce complexe ressemble à celles de **7**, **8**, **9**, et **10** obtenu avec le cuivre. A nouveau, il s'agit d'un polymère uniforme. L'atome de zinc est pentacoordiné. La géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale. Lors de la complexation le Zn^{2+} déprotone le groupe amide du ligand **HL**ⁱ et se coordonne aux azotes de la pyridine de l'amide et de la pyrazine. La quatrième position équatoriale est occupée par une molécule d'eau. Finalement, la position apicale est occupée par l'autre azote de la pyrazine et forme ainsi un polymère linéaire en forme d'escaliers (voir Schéma 15). Les longueurs et les angles sélectionnés, pour le composé **14**, sont représentés dans le tableau 23.

Tableau 23. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé **14**

Zn1-Zn1 ⁱⁱⁱ	7.045(0)	
Zn1-O1W	1.969(2)	
Zn1-N1	2.250(2)	
Zn1-N3	1.985(2)	
Zn1-N4	2.143(2)	
Zn1-N2 ⁱ	2.052(2)	
O1-C5	1.261(2)	
N3-C5	1.309(2)	
C1-C5	1.511(2)	ⁱ) -x+2,y-1/2,-z+3/2
Zn1 ⁱⁱⁱ -Zn1-Zn1 ^{iv}	100.47(1)	
N3-Zn1-O1W	134.32(7)	ⁱⁱⁱ) -x+1,-y,-z+1
N3-Zn1-N4	79.62(6)	
O1W-Zn1-N4	93.72(6)	^{iv}) x,-y+1/2,z-1/2
N3-Zn1-N1	77.26(6)	
O1W-Zn1-N1	97.45(6)	
N4-Zn1-N1	155.87(6)	
N3-Zn1-N2 ⁱ	121.82(6)	
O1W-Zn1-N2 ⁱ	103.86(6)	
N2 ⁱ -Zn1-N4	98.86(6)	
N2 ⁱ -Zn1-N1	99.12(6)	

Le composé **14** contient une molécule d'eau coordonné. Un ion de perchlorate et une molécule d'acétonitrile occupent la deuxième sphère de coordination. Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans le tableau 24.

Tableau 24. Longueurs et angles des ponts hydrogène du composé **14**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H2W...N20 ⁱⁱⁱ	0.76(3)	2.05(3)	2.809(3)	174(3)
O1W-H1W...O1 ^{iv}	0.83(3)	1.76(3)	2.575(2)	169(3)

ⁱⁱⁱ) -x+1,-y,-z+1 ; ^{iv}) x,-y+1/2,z-1/2

La figure 24b représente la structure complète du composé **14** avec des ponts hydrogène.

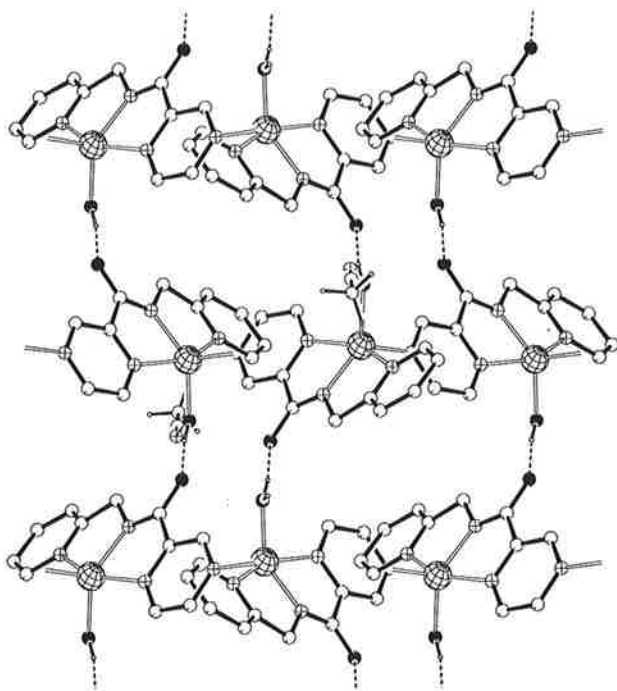
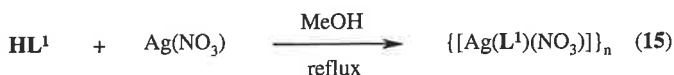


Fig.24b Les ponts hydrogène dans le complexe **14**

2.5.11. $[\text{Ag}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]_n$ (**15**)



Le composé **HL**¹ réagit avec AgNO_3 dans acétonitrile selon la méthode générale du *Mixing* décrite à la page 188. La réaction a été effectuée à l'abri de la lumière. Puis, de grands cristaux plats incolores se forment en quelques jours. Le rendement est de 87 %. L'analyse spectroscopique infrarouge du composé **15** présente un pic très intense à 1386 cm^{-1} ce qui indique la présence de l'anion nitrate coordonné. En outre, il n'y a pas de changement pour la vibration de l'amide I. Ceci implique que ni l'azote, ni l'oxygène de l'amide ne sont

impliqués dans la coordination. La structure de ce complexe obtenue par les analyses de diffraction aux rayons-X est représentée à la Fig.25a et confirme les observations obtenues par la spectroscopie infrarouge.

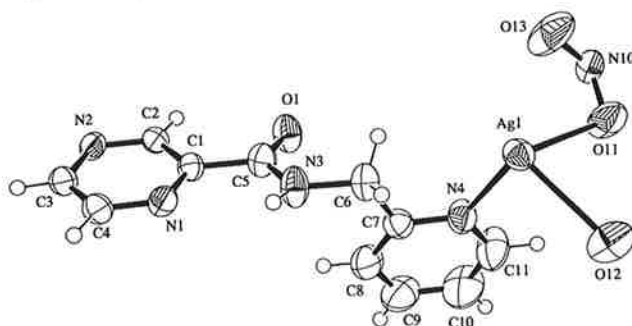


Fig. 25a Structure du composé 15

La géométrie autour de chaque atome d'argent est tétraédrique. L'atome métallique est lié à la pyrazine (N2) et à la pyridine (N4) ainsi qu'aux oxygènes 11 et 12 de l'anion nitrate. Un polymère en 3D est généré à partir de cette coordination. La structure polymérique du composé 15 est représentée dans la figure 25b. Les atomes des hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

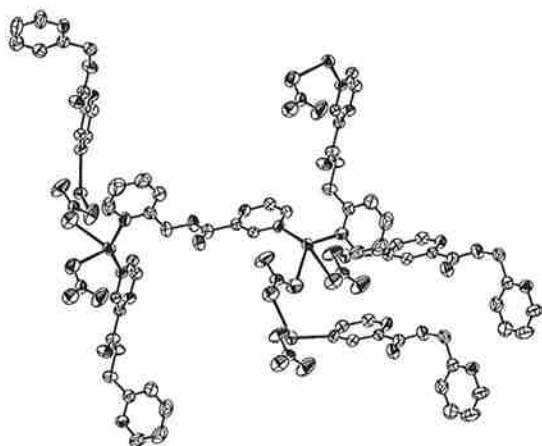


Fig. 25b La structure polymérique du complexe 15

Dans ce complexe, contrairement aux autres, l'azote de l'amide n'est pas déprotoné. Les longueurs et les angles sélectionnés, pour le composé **15**, sont représentés dans le tableau 25.

Tableau 25. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé **15**, i) $x-1/2, -y, z$

Ag1-N4	2.248(4)
Ag1-N2'	2.246(4)
Ag1-O11	2.484(5)
Ag1-O12	2.525(5)
O1-C5	1.237(5)
N3-C5	1.318(8)
C1-C5	1.498(8)
N2'-Ag1-N4	140.71(16)
N2'-Ag1-O11	117.07(18)
N4-Ag1-O11	98.6(2)
N2'-Ag1-O12	114.50(16)
N4-Ag1-O12	90.65(18)
O11-Ag1-O12	72.49(14)

Un pont hydrogène relie l'oxygène du carbonyle avec l'azote de l'amide (figure 25c). La distance donneur-accepteur est de 2.913(6) $\text{\AA}$. L'angle entre N3-H3N...O1' est 136(6) $^\circ$ avec $v = -x+1/2, y, z+1/2$.

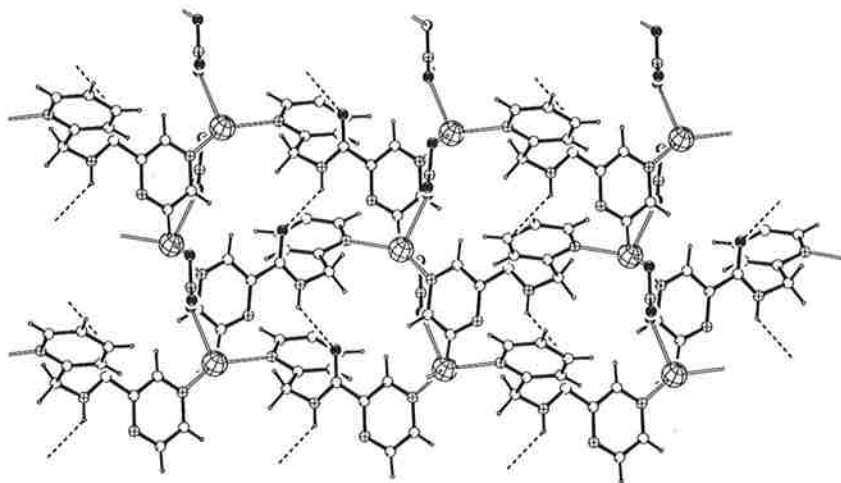
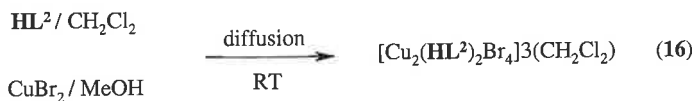


Fig. 25c Les ponts hydrogène dans le complexe **15**

2.6. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand HL²

2.6.1. [Cu₂(HL²)₂Br₄][3(CH₂Cl₂)] (16)



Etant donné que la structure cristallographique du composé **16** n'est pas satisfaisante ($R_1 = 0.1274$, $wR_2 = 0.3730$), ses détails ne seront pas décrits ici. La structure de ce dernier composé est représentée à la Fig. 26a.

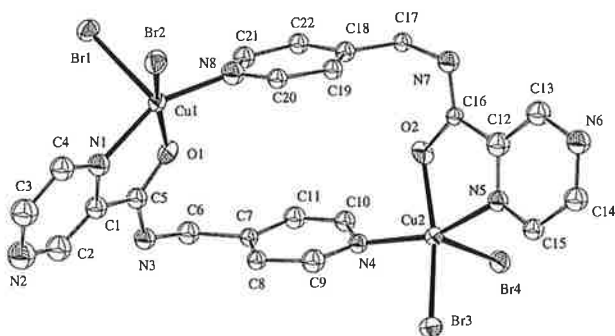


Fig. 26a Structure du composé **16**

La structure complète du composé est présentée dans la fig. 26b.

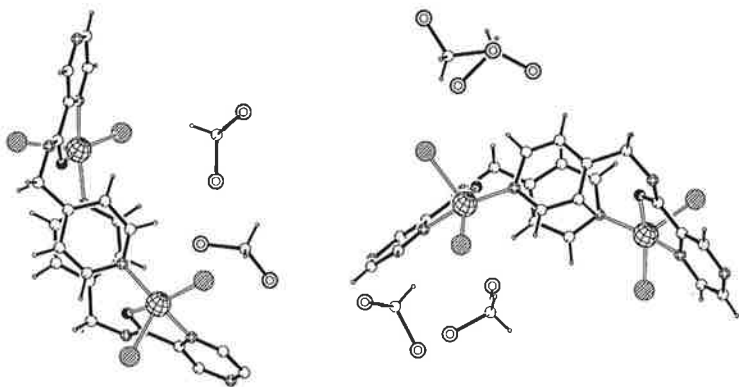
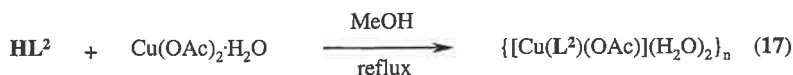


Fig. 26b Unité asymétrique du composé **16**

2.6.2. $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{OAc})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (17)

Le composé 17 a été synthétisé au moyen du ligand HL^2 et de l'acétate de cuivre monohydraté. L'analyse IR de ce composé présente un pic intense à 1644 cm^{-1} . Ce qui confirme le déplacement de la vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C=O}}$) 30 cm^{-1} vers les basses fréquences. D'autre part, deux pics très intenses à 1622 et 1579 cm^{-1} sont attribués à l'anion acétate qui forme le complexe. La structure de ce complexe est représentée à la Fig.27a et confirme les observations obtenues par la spectroscopie infrarouge.

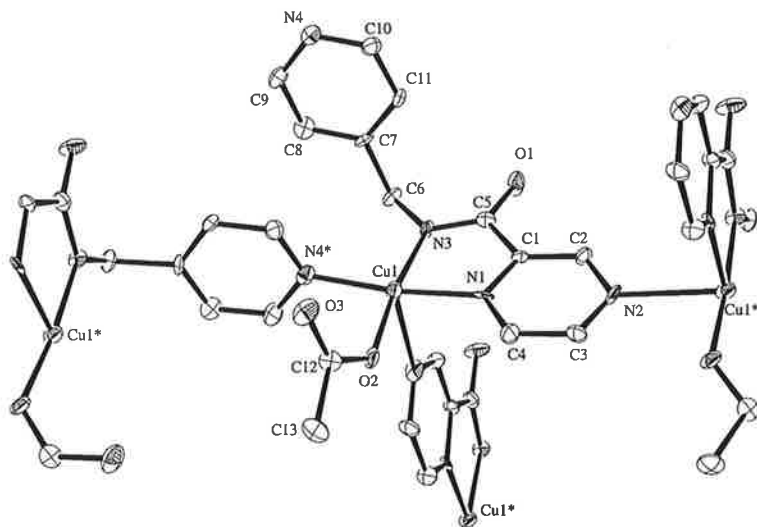


Fig. 27a Structure du composé 17

La géométrie de chaque atome de cuivre est tétragonale pyramidale. L'atome métallique est lié à l'un des azotes de la pyrazine, ainsi qu'aux azotes de la pyridine et de l'amide, de même qu'à un oxygène de l'acétate. Un polymère en 3D est généré à partir de ce type de coordination. Les longueurs et les angles sélectionnés, pour le composé 17, sont représentés dans le tableau 26.

Tableau 26. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé 17

Cu1-Cu1*	7.156(1)	O2-Cu1-N3	172.1(2)
Cu1-O2	1.949(5)	O2-Cu1-N4 ⁱ	90.7(2)
Cu1-N3	1.963(6)	N3-Cu1-N4 ⁱ	97.2(2)
Cu1-N4 ⁱ	1.991(5)	O2-Cu1-N1	90.3(2)
Cu1-N1	2.007(6)	N3-Cu1-N1	81.9(2)
Cu1-N2 ⁱⁱ	2.395(6)	N4 ⁱ -Cu1-N1	170.5(2)
N2-Cu1 ⁱⁱⁱ	2.395(6)	O2-Cu1-N2 ⁱⁱ	86.6(2)
N4-Cu1 ^{iv}	1.991(5)	N3-Cu1-N2 ⁱⁱ	91.6(2)
O1-C5	1.265(6)	N4 ⁱ -Cu1-N2 ⁱⁱ	101.4(2)
N3-C5	1.329(8)	N1-Cu1-N2 ⁱⁱ	88.08(17)

ⁱ) $x, -y, z-1/2$ ⁱⁱ) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ⁱⁱⁱ) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ^{iv}) $x, -y, z+1/2$

La structure polymérique du composé 17 est représentée dans la Fig. 27b. Les atomes des hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

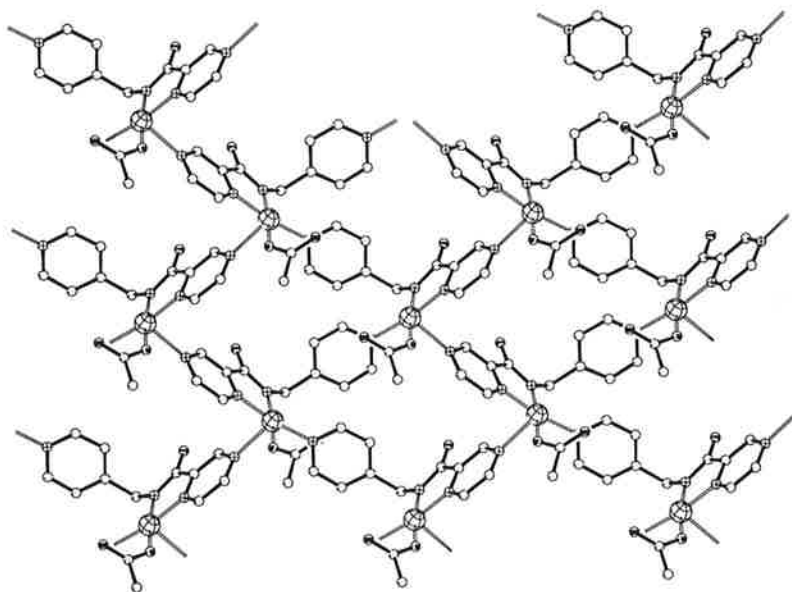


Fig. 27b Structure polymérique du complexe 17

La Fig. 27c montre que les ponts hydrogène relient les molécules d'eau et les oxygènes de l'acétate non-coordinés.

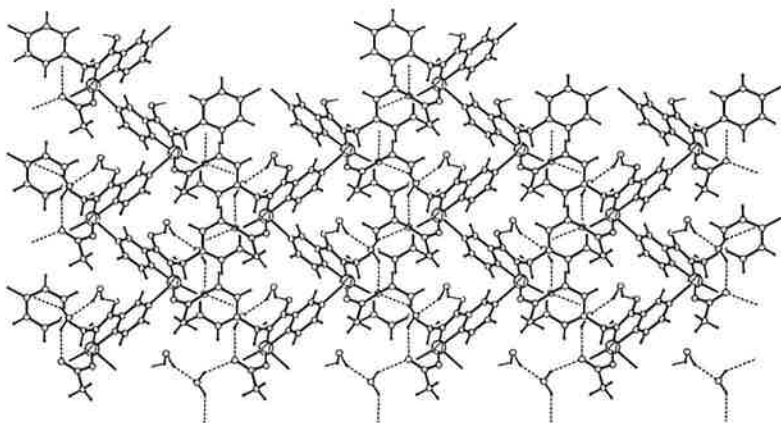


Fig. 27c Les ponts hydrogène dans le complexe 17

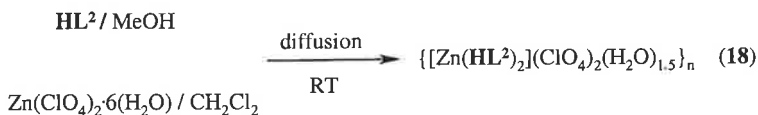
Le tableau 27 représente les longueurs [$\text{\AA}$] et les angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé 17

 Tableau 27. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé 17

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WA...O3 ^{iv}	0.78(11)	2.21(11)	2.906(7)	149(11)
O1W-H1WB...O3	0.90(7)	2.19(7)	2.963(8)	143(6)
O2W-H2WA...O1W ⁱⁱ	0.99	2.02	2.953(7)	156.9
O2W-H2WB...O1 ^v	0.92	2.27	3.027(6)	139.4

ⁱⁱ) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ^{iv}) $x, -y, z+1/2$ ^v) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

2.6.3. $\{[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_n$ (18)



Le ligand HL^2 réagit avec le $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et forme le composé 18. Le spectre IR de ce composé présente un pic intense à 1645 cm^{-1} qui confirme le déplacement de vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C=O}}$) 29 cm^{-1} vers les basses fréquences. Le pic très intense qui correspond à

l'anion perchlorate non-coordiné est dédoublé en deux pics à 1114 et 1061 cm^{-1} . La Fig. 28a représente unité asymétrique de ce complexe.

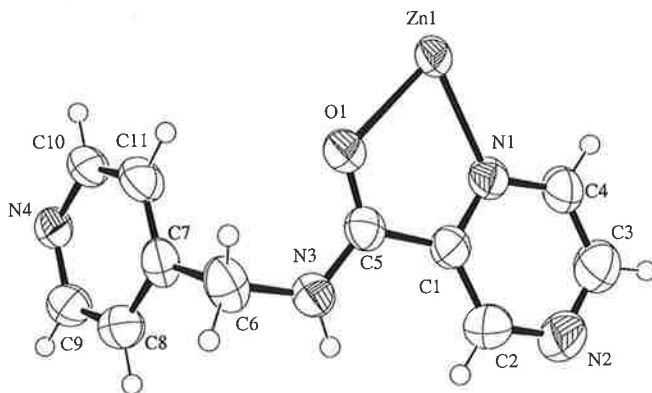


Fig. 28a Unité asymétrique du composé 18

Dans ce composé-ci, on observe que l'atome de zinc a une affinité plus grande pour l'oxygène que pour l'azote de l'amide. La géométrie autour de ce dernier est tétragonale bipyramidale. Globalement, quatre ligands de HL^2 participent à l'accomplissement de la sphère de coordination de chaque atome métallique. Cependant, seuls deux ligands, au total, de HL^2 se coordinent à un atome de zinc. Cette coordination génère un polymère unidimensionnel. La structure polymérique du composé 18 est représentée dans la figure 28b.

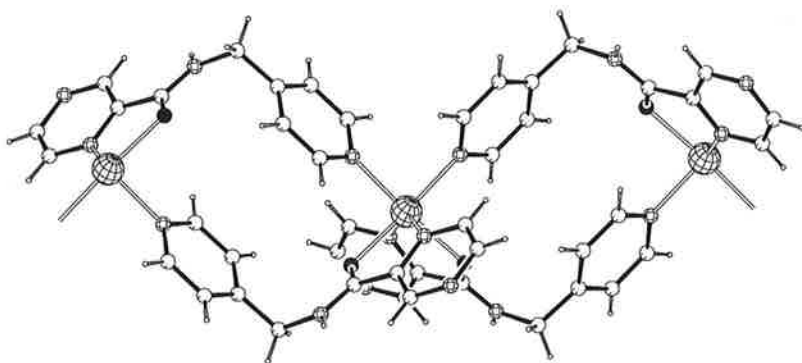


Fig. 28b La structure polymérique du complexe 18

L'empilement des molécules du composé **18** est représenté dans la figure 28c. A nouveau, les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

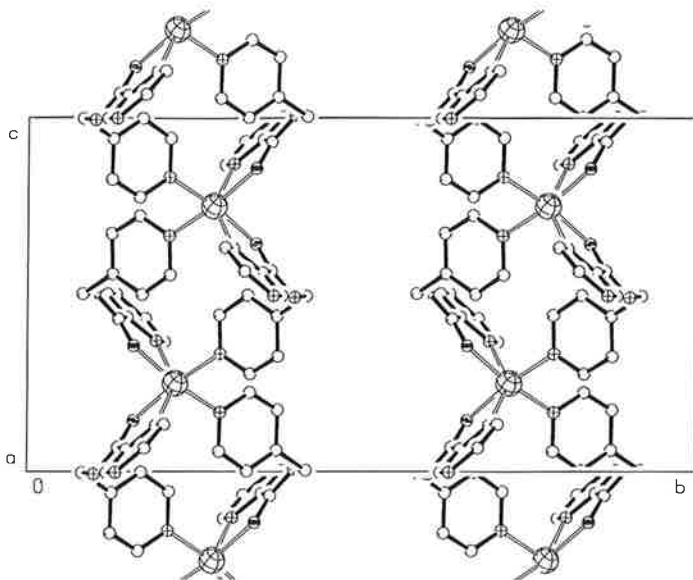


Fig. 28b Empilement des molécules du composé **18**

Les longueurs et les angles sélectionnés sont représentés dans le tableau 28.

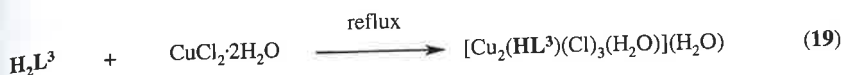
Tableau 28. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé **18**

Zn1-N4 ⁱ	2.144(3)	N4 ⁱⁱ -Zn1-N1 ⁱⁱⁱ	99.45(13)
Zn1-N4 ⁱⁱ	2.144(3)	N1-Zn1-N1 ⁱⁱⁱ	144.23(19)
Zn1-N1	2.169(3)	N4 ⁱ -Zn1-O1	171.80(11)
Zn1-N1 ⁱⁱⁱ	2.169(3)	N4 ⁱⁱ -Zn1-O1	86.79(12)
Zn1-O1	2.177(3)	N1-Zn1-O1	74.85(11)
Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	2.177(3)	N1 ⁱⁱⁱ -Zn1-O1	81.87(12)
O1-C5	1.243(5)	N4 ⁱ -Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	86.79(12)
N3-C5	1.312(5)	N4 ⁱⁱ -Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	171.80(11)
N4 ⁱ -Zn1-N4 ⁱⁱ	89.18(18)	N1-Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	81.87(11)
N4 ⁱ -Zn1-N1	99.45(13)	N1 ⁱⁱⁱ -Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	74.85(11)
N4 ⁱⁱ -Zn1-N1	105.85(13)	O1-Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	98.07(16)
N4 ⁱ -Zn1-N1 ⁱⁱⁱ	105.85(13)		

ⁱ) $x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ⁱⁱ) $-x+1/2, -y+1/2, -z$ ⁱⁱⁱ) $-x+1, y, -z+1/2$ ^{iv}) $-x+1, y, -z-1/2$

2.7. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^3

2.7.1. $[Cu_2(HL^3)(Cl)_3(H_2O)](H_2O)$ (19)



Le composé H_2L^3 réagit avec $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ et forme le composé **19**. Le spectre IR de ce dernier présente un pic très intense à 1608 cm^{-1} , ce qui confirme le déplacement de la vibration de valence de l'amide I, 57 cm^{-1} vers les basses fréquences. Autrement dit, ceci est une preuve de la coordination du ligand. La structure de ce complexe est représentée à la Fig.29a.

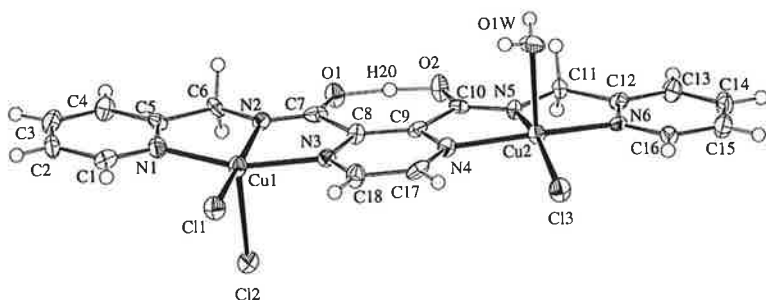


Fig. 29a Structure du composé **19**

Il s'agit d'un complexe binucléaire. La géométrie de chaque atome de cuivre est tétragonale pyramidale légèrement déformée ($\tau = 0.22$). Lors de la réaction, le chlorure de cuivre déprotonne les deux groupes d'amide et un des protons migre entre les deux oxygènes du groupe carbonyle (Schéma 16). Chaque atome de cuivre est lié à un azote de pyrazine, et aux azotes de pyridine et de l'amide. Deux atomes de chlorure dans un cas, puis, un atome de chlorure et une molécule d'eau dans l'autre cas, remplissent la première sphère de coordination de deux atomes de cuivre respectivement.

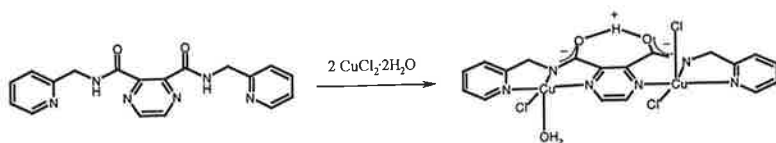


Schéma 16

Les longueurs et les angles interatomiques, sélectionnés, pour le composé **19**, sont représentés dans le tableau 29.

Tableau 29. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour les composés **19** et **20**

	19	20
Cu1-Cu2	6.878(2)	6.872(2)
Cu1-N2	1.932(7)	1.935(5)
Cu1-N1	2.009(7)	2.020(6)
Cu1-N3	2.066(7)	2.069(6)
Cu1-X1	2.231(2)	2.357(1)
Cu1-X2	2.692(2)	2.839(1)
Cu2-N5	1.924(7)	1.933(6)
Cu2-N6	2.008(7)	2.001(6)
Cu2-N4	2.063(7)	2.074(7)
Cu2-X3	2.232(2)	2.362(1)
Cu2-O1W ou O20	2.241(7)	2.233(6)
N2-C7	1.278(11)	1.276(1)
O1-C7	1.291(10)	1.297(8)
N5-C10	1.284(10)	1.310(1)
O2-C10	1.285(9)	1.275(8)
N2-Cu1-N1	82.1(3)	82.1(2)
N2-Cu1-N3	78.6(3)	78.4(2)
N1-Cu1-N3	158.8(3)	159.3(2)
N2-Cu1-X1	172.0(2)	172.36(18)
N1-Cu1-X1	100.3(2)	100.57(16)
N3-Cu1-X1	97.73(19)	97.97(15)
N2-Cu1-X2	85.2(2)	87.66(17)
N1-Cu1-X2	92.7(2)	93.26(16)
N3-Cu1-X2	94.30(19)	92.77(16)
X1-Cu1-X2	102.20(8)	99.27(4)
N5-Cu2-N6	81.8(3)	81.7(3)
N5-Cu2-N4	79.1(3)	78.8(2)
N6-Cu2-N4	159.4(3)	159.5(2)
N5-Cu2-X3	162.2(2)	163.1(2)
N6-Cu2-X3	98.7(2)	98.91(18)
N4-Cu2-X3	97.13(19)	97.80(15)
N5-Cu2-O1W ou O20	97.4(3)	96.6(2)
N6-Cu2-O1W ou O20	96.6(3)	97.1(3)
N4-Cu2-O1W ou O20	93.5(3)	91.7(3)
Cl3-Cu2-O1W ou O20	100.2(2)	99.99(15)

Les molécules se relient entre elles par des ponts hydrogène et forment des polymères linéaires unidimensionnels (Fig. 29b).

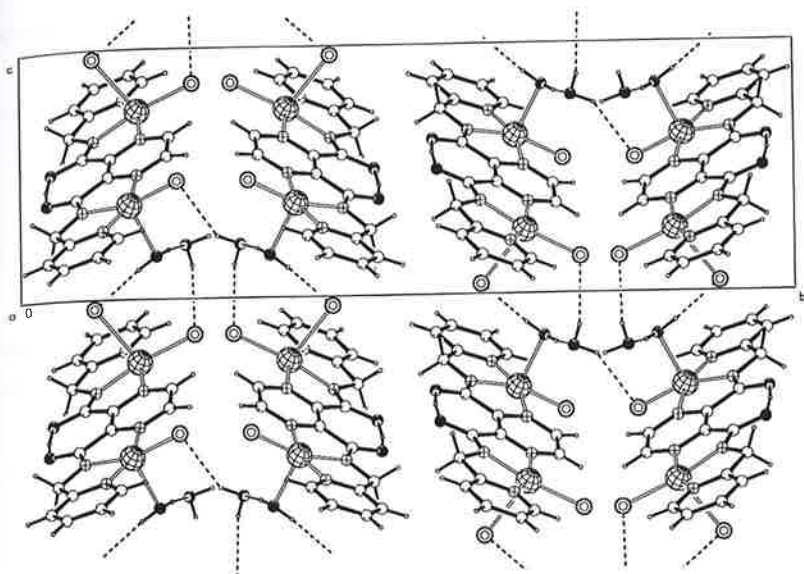


Fig. 29b La structure polymérique générée par des ponts hydrogène du composé **19**

Le tableau 30 représente les longueurs [Å] et les angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **19**.

Tableau 30. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **19**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O2-H2O...O1	1.16(12)	1.25(12)	2.399(8)	170(9)
O1W-H1WA...Cl2 ⁱ	0.87(11)	2.30(12)	3.173(8)	175(9)
O1W-H1WB...O2W	0.73(13)	2.12(13)	2.792(12)	154(13)
O2W-H2WA...Cl1 ⁱ	0.86(17)	2.65(18)	3.279(10)	131(14)
O2W-H2WB...Cl3 ⁱⁱ	0.90(14)	2.47(14)	3.250(9)	146(11)

ⁱ) x,y,z-1 ; ⁱⁱ) x-1/2,-y+1/2,z

Les propriétés magnétiques et électroniques du composé **19** ont été étudiées. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 300-6K, à 0.1 Tesla.

Le comportement magnétique du composé **19** montre que (Fig. 29c) la valeur de χ_M augmente de $0.0030 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 288.67 K à un maximum de $0.0367 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 16.67 K. Puis, la valeur redescend à $0.0143 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 5.95 K. Quant à la valeur de χ_{MT} , elle varie de

$0.8647 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 288.67 K jusqu'à $0.085 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 5.95 K . Cette description correspond à un couplage antiferromagnétique.

La susceptibilité magnétique a été corrélée au moyen de l'expression^[18] théorique (3) dérivée à partir de l'Hamiltonien : $H = -J(S_1 \cdot S_2)$ où $S=1/2$.

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT[3 + \exp(-J/kT)]} \quad (3)$$

La meilleure corrélation théorique donne $J = -15.28 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.17$, avec un facteur résiduel de $R=6.49 \times 10^{-7}$. La valeur de J obtenue correspond à un couplage antiferromagnétique faible.

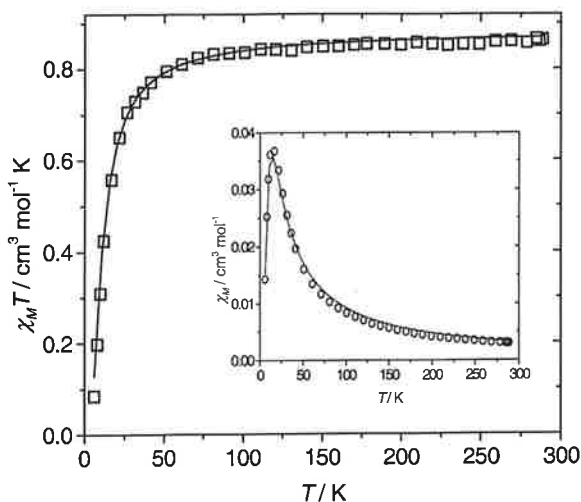


Fig. 29c $\chi_M T$ expérimental ($\square$) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental (o) en fonction de la température pour le composé **19**

D'autre part, le spectre RPE du composé **19** (fig. 29d) a été effectué sur un échantillon en poudre à température ambiante. Il y a une distorsion axiale. La valeur de $g_{\parallel}$ se situe à 2.20 et celle de $g_{\perp}$ à 2.08. Comme $g_{\parallel}$ est plus grand que $g_{\perp}$, on peut admettre que l'électron libre se trouve dans l'orbitale dx^2-y^2 . La valeur moyenne de g est de 2.12. Cette valeur n'est pas identique à la valeur de g trouvée après la corrélation de 2.17.

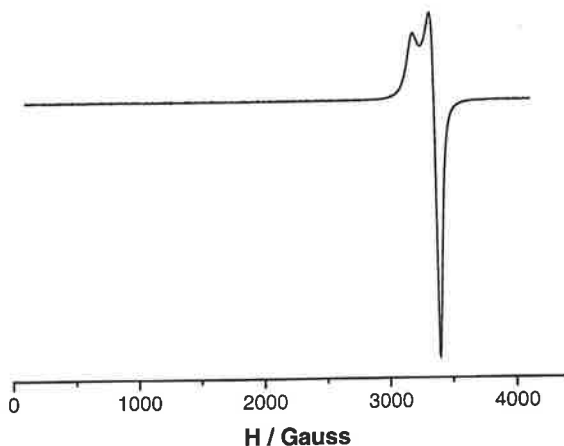
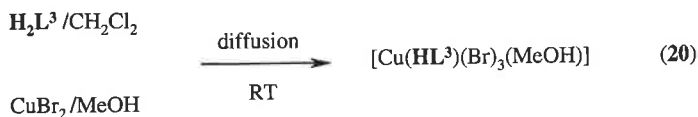


Fig. 27f Spectre RPE de la bande X du composé **19** à température ambiante

2.7.2. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{Br})_3(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**20**)



Le composé **20** est isomorphe au composé **19**. Excepté que les chlorures sont remplacés par les ions bromure et la position apicale est occupée par une molécule du méthanol. La structure de ce complexe est représentée à la Fig.30a.

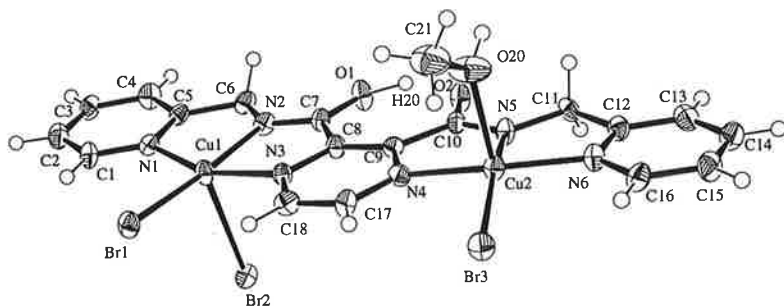


Fig. 30a Structure du composé **20**

Les longueurs et les angles interatomiques sélectionnés pour le composé **20**, sont représentés dans le tableau 29. Les molécules se relient entre elles par des ponts hydrogène et forment des polymères linéaires unidimensionnels (Fig. 30b).

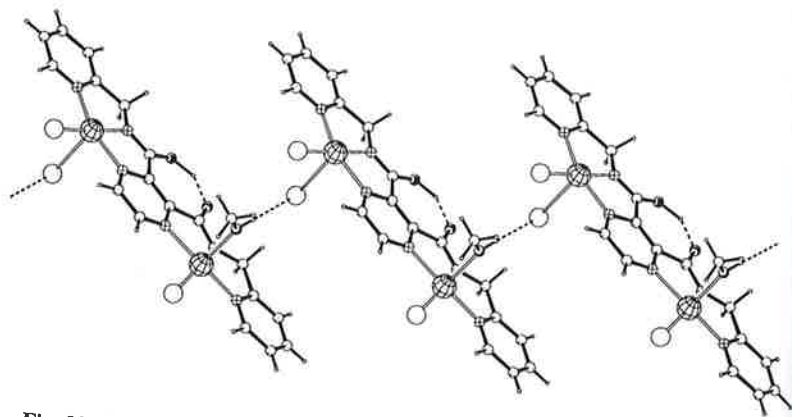
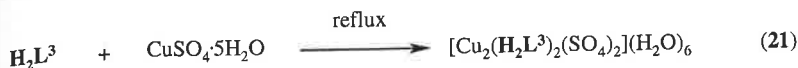


Fig. 30b Structure polymérique, générée par des ponts hydrogène, du composé **20**

Le tableau 31 représente les longueurs [$\text{\AA}$] et les angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **20**

Tableau 31. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **20** ; $i, j, x, y, z = 1$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O1-H1O...O2	1.11(12)	1.34(12)	2.381(8)	153(11)
O20-H20O...Br2 i	0.88(11)	2.47(11)	3.348(6)	172(9)

2.7.3. $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_6$ (21)


Le ligand H_2L^3 réagit avec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et forme le composé 21. Le spectre IR de ce dernier présente un pic très intense dédoublé à 1655 et à 1642 cm^{-1} , ce qui confirme le déplacement de la vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) de 10 et 23 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport au ligand libre dont le pic apparaît à 1665 cm^{-1} . Le pic large et intense présent à 3401 cm^{-1} peut être attribué à des pyridines protonées. Finalement, les pics très intenses de 1039 , et le pic moyennement intense de 620 cm^{-1} correspondent à l'anion de sulfate coordonné. La preuve ultime de la coordination de H_2L^3 et de l'anion sulfate à l'atome de cuivre est obtenue par diffraction aux rayons-X (Fig. 31a).

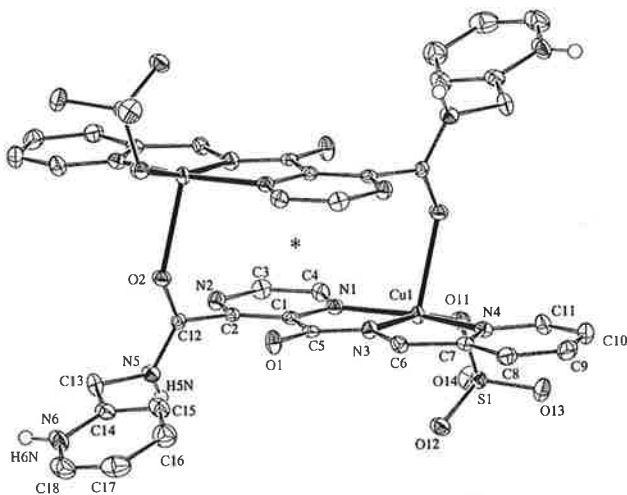


Fig. 31a Structure du complexe 21

Il s'agit d'un complexe binucléaire, centrosymétrique. Les atomes de cuivre sont pentacoordinés. La géométrie autour de chaque atome métallique du composé 21 est tétragonale pyramidale ($\tau = 0.05$). Lors de la réaction du composé H_2L^3 avec le sulfate de cuivre, un groupe amide de chaque ligand est déprotoné et le proton migre sur une des pyridines non-coordinées. On peut considérer que le ligand n'est globalement pas chargé. Puis, deux anions de sulfates sont dans la première sphère de coordination et deux autres

occupent la deuxième sphère de coordination. La position apicale est occupée par un oxygène de carbonyle. Les longueurs de liaison de l'environnement des cuivres, ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 32.

Tableau 32. Longueurs sélectionnées pour le composé **21** et **22**

	21	22
Cu1-N3	1.912(2)	1.903(5)
Cu1-O11	1.942(2)	1.967(4)
Cu1-N4	2.001(2)	1.985(5)
Cu1-N1	2.046(2)	2.034(5)
Cu1-O2 ⁱ	2.329(2)	2.359(4)
O1-C5	1.247(3)	1.259(7)
N3-C5	1.319(3)	1.315(7)
C1-C5	1.511(4)	1.499(8)
N3-Cu1-O11	165.60(9)	166.48(19)
N3-Cu1-N4	81.65(8)	81.8(2)
O11-Cu1-N4	100.83(8)	98.54(19)
N3-Cu1-N1	81.15(8)	81.43(19)
O11-Cu1-N1	95.53(8)	98.00(19)
N4-Cu1-N1	162.75(8)	163.18(19)
N3-Cu1-O2 ⁱ	107.88(8)	114.86(17)
O11-Cu1-O2 ⁱ	86.29(7)	78.65(16)
N4-Cu1-O2 ⁱ	92.07(8)	90.31(16)
N1-Cu1-O2 ⁱ	94.40(7)	95.92(17)

ⁱ) -x+1,-y+1,-z+1 (**21**) et -x+1/2,-y+1/2,-z (**22**).

Les analyses par diffraction aux rayons-X mettent en évidence que des ponts hydrogène génèrent un polymère en 3D (Fig. 31b).

Le tableau 33 représente les longueurs [Å] et les angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **21**.

Tableau 33. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **21**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N5-H5N...O12 ⁱⁱ	0.79(3)	2.11(3)	2.868(4)	159(2)
N6-H6N...O2W ⁱⁱⁱ	0.96(4)	1.68(4)	2.644(4)	174(3)
O1W-H1WA...O1	0.85(4)	1.92(4)	2.766(3)	174(3)
O1W-H1WB...O13 ^{iv}	0.85(4)	1.98(4)	2.821(3)	175(4)
O2W-H2WA...O3W ^v	1.03(6)	1.72(6)	2.713(4)	162(4)
O2W-H2WB...O1W ⁱ	0.84(5)	1.93(5)	2.770(4)	171(4)
O3W-H3WA...O14 ^{vi}	0.90(4)	1.92(4)	2.815(3)	170(3)
O3W-H3WB...O13 ^{vii}	0.79(4)	2.04(4)	2.830(3)	172(4)

ⁱ) -x+1,-y+1,-z+1 ⁱⁱ) -x,-y,-z+1 ⁱⁱⁱ) x,y,z+1 ^{iv}) -x+1,-y,-z+1 ^v) x-1,y,z ^{vi}) x+1,y,z ^{vii}) -x+1,-y,-z

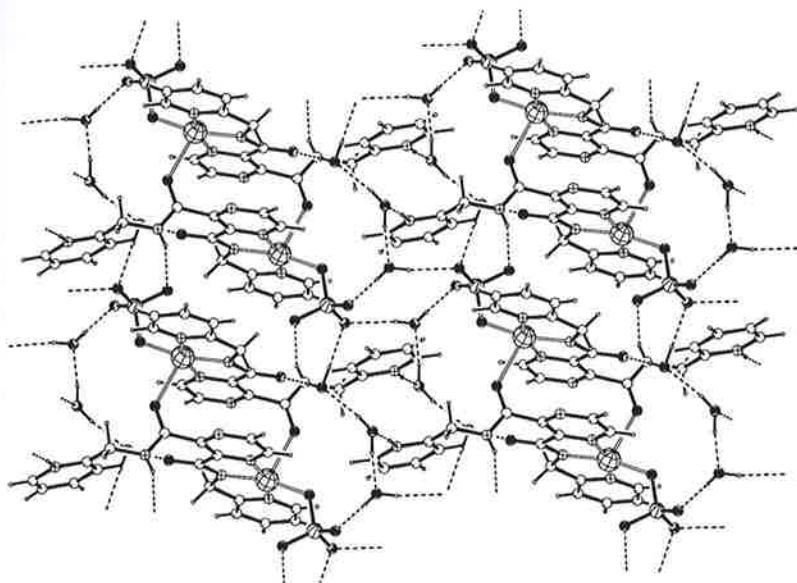


Fig. 31b Vue des ponts hydrogène du complexe 21

2.7.4. $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (22)



Le composé H_2L^3 réagit avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ selon la méthode générale du *Mixing* décrite à la page 188. L'analyse IR de **22** présente un pic très intense à 1643 cm^{-1} , ce qui confirme le déplacement de la vibration de l'amide I de 22 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport au ligand libre. Le pic large et intense présent à 3425 cm^{-1} peut être attribué à des pyridines protonées. Finalement, les pics très intenses à 1385 cm^{-1} correspondent à l'anion nitrate coordiné. La Fig. 32a représente la structure du composé **22**. Ce dernier ressemble au composé **21**. La différence entre ces deux complexes réside dans les anions qui occupent la position équatoriale: le nitrate pour le premier et le sulfate pour le second. Les longueurs de liaison de l'environnement des atomes de cuivre, ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 32.

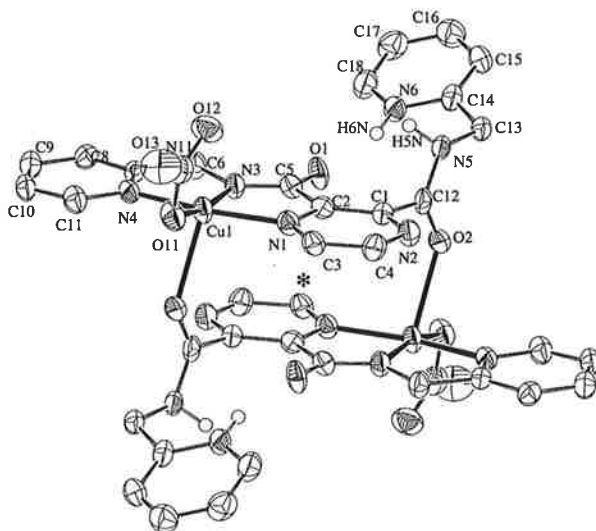
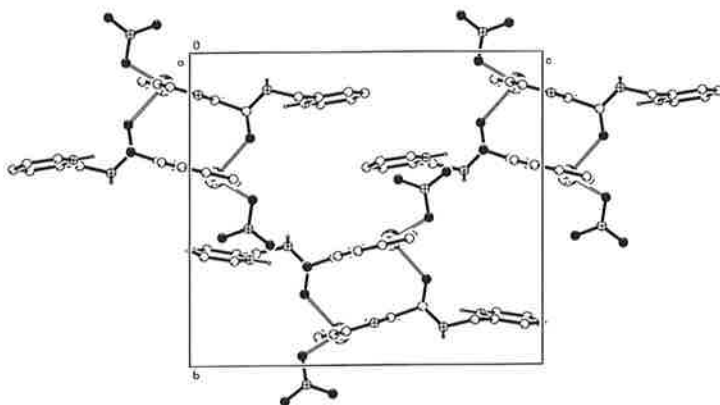
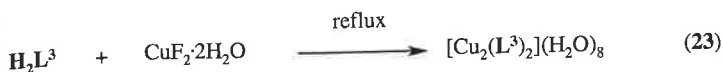


Fig. 32a Structure du complexe 22

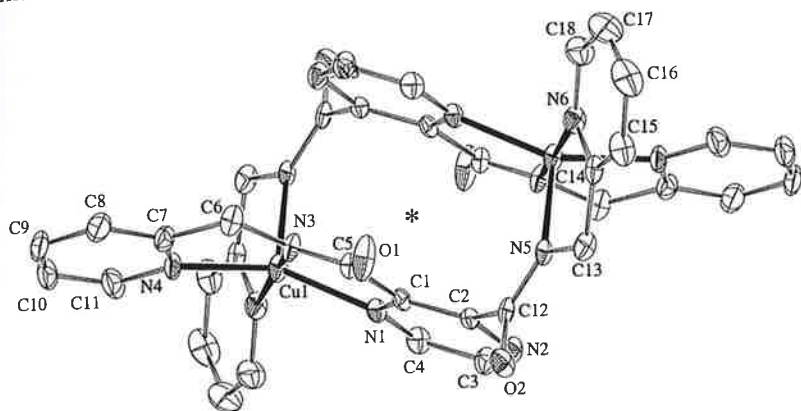
Un pont hydrogène intramoléculaire se forme entre les atomes de N6 et O1. La distance donneur-accepteur N6...O1 est de 2.666(6) Å. L'angle N6-H6N...O1 est de 160.9°.

La Fig. 32b représente l'empilement des molécules du composé 22. Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant ainsi que les anions nitrates (non-coordinés) sont omis pour des raisons de clarté.


 Fig. 32b L'empilement des molécules du complexe 22 dans la direction de *a*

2.7.5. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (23)


Le ligand H_2L^3 et le fluorure de cuivre(II) dihydraté réagissent et génèrent le composé **23**. Le spectre IR de ce dernier présente un pic très intense à 1609 cm^{-1} , ce qui confirme le déplacement de la vibration de la valence de l'amide I de 54 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport au ligand libre. La structure cristallographique de ce composé a été obtenue par diffraction aux rayons-X (Fig. 33a).


 Fig. 33a Structure du complexe **23**

Il s'agit d'un complexe binucléaire cyclique, centrosymétrique. Les longueurs de liaison de l'environnement des atomes métalliques ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 34.

La Fig. 33b représente l'empilement des molécules du composé **23**. Les molécules de solvants sont omises pour des raisons de clarté.

Le tableau 35 représente les longueurs [$\text{\AA}$] et les angles [$^\circ$] des ponts hydrogène.

Tableau 34. Longueurs sélectionnées pour le composé 23 et 24

	23	24
Cu1-N3	1.909(3)	1.911(3)
Cu1-N6 ⁱ	1.997(3)	1.993(3)
Cu1-N1	2.062(3)	2.063(3)
Cu1-N5 ⁱ	2.099(2)	2.091(3)
Cu1-N4	2.081(3)	2.093(3)
O1-C5	1.240(4)	1.235(4)
N3-C5	1.313(4)	1.314(5)
C1-C5	1.514(4)	1.519(4)
N3-Cu1-N6 ⁱ	169.85(11)	169.69(13)
N3-Cu1-N1	80.19(11)	80.09(11)
N6 ⁱ -Cu1-N1	99.59(11)	99.59(11)
N3-Cu1-N5 ⁱ	109.37(11)	109.39(12)
N6-Cu1-N5 ⁱ	80.40(10)	80.51(12)
N1-Cu1-N5 ⁱ	108.68(10)	109.66(11)
N3-Cu1-N4	80.72(11)	80.70(12)
N6 ⁱ -Cu1-N4	94.66(11)	94.52(12)
N1-Cu1-N4	147.16(10)	146.25(13)
N5 ⁱ -Cu1-N4	102.76(10)	102.80(11)

ⁱ) -x,-y+1,-z+1 (23) et -x+1,-y,-z+1 (24).

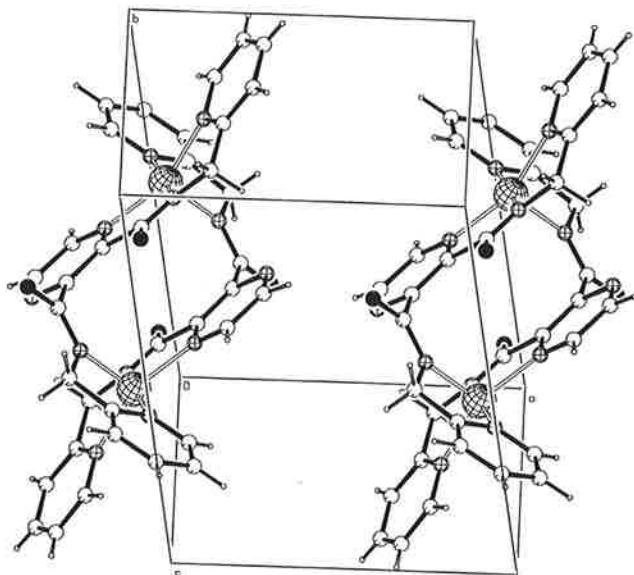
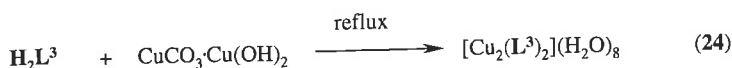


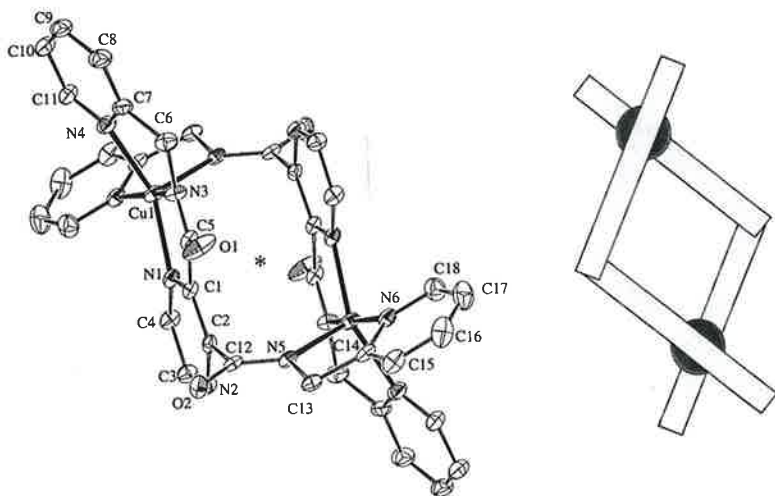
Fig. 33b L'empilement des molécules du complexe 23

Tableau 35. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] des ponts hydrogène du composé **23** ; ⁱⁱ -x+1,-y,-z

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WA...O5W	0.73(5)	2.08(5)	2.792(7)	166(5)
O1W-H1WB...O2W	0.69(4)	2.21(4)	2.878(8)	162(5)
O2W-H(2WA...O2	0.77(6)	2.10(6)	2.843(4)	165(5)
O2W-H2WB...O1W	0.71(9)	2.17(9)	2.878(8)	178(11)
O3W-H3WA...O5W	0.85	1.89	2.739(8)	179.2
O3W-H3WB...O1	0.86	2.07	2.934(14)	179.5
O4W-H4WA...O2	0.88	1.96	2.829(12)	172.0
O4W-H4WB...O5W	0.62	1.96	2.31(2)	117.6
O4W-H4WB...O1W ⁱⁱ	0.62	2.22	2.677(15)	131.6

 2.7.6. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (**24**)


Le spectre IR du composé **24** présente un pic très intense à 1627 cm^{-1} , ce qui confirme le déplacement de la vibration de la valence de l'amide I de 38 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport au ligand libre. La structure de ce composé binucléaire cyclique est représentée à la Fig. 34a.


 Fig. 34a Structure du composé **24**

Il s'agit d'un complexe binucléaire, centrosymétrique. La structure du composé **24** ressemble à celle de **23**. Les longueurs de liaison de l'environnement des cuivres, ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 34.

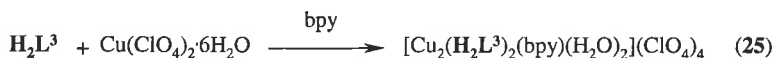
Le tableau 36 représente les longueurs [Å] et les angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **24**.

Tableau 36. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **24**

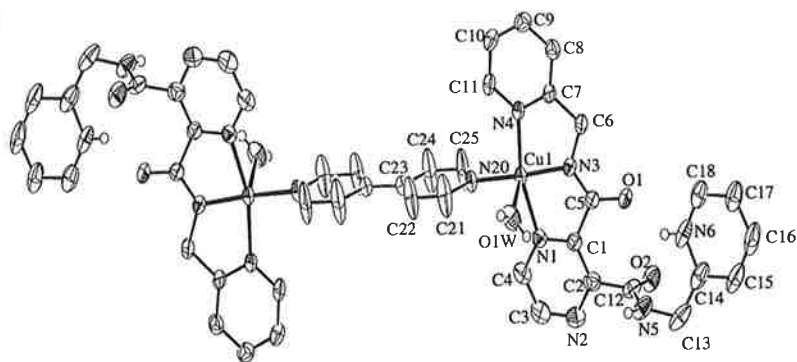
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WA...O4W	0.86	2.15	3.008(9)	178.9
O1W-H1WB...O3W ⁱⁱ	0.95	2.05	2.754(6)	130.1
O2W-H2WA...O2 ⁱⁱⁱ	1.03	1.82	2.820(4)	164.6
O2W-H2WB...O1W ^{iv}	0.87	2.08	2.844(6)	146.4
O2W-H2WC...O2W ^v	0.78	2.20	2.882(6)	146.8
O3W-H3WA...O1	1.24	1.71	2.929(6)	165.9
O4W-H4WA...O3W ^{iv}	0.88	1.92	2.547(9)	126.2
O4W-H4WB...O2 ^{vi}	1.00	1.84	2.703(5)	141.8
O4W-H4WB...O1 ^{iv}	1.00	2.62	3.280(9)	123.1

ⁱ) -x+1,-y,-z+1 ⁱⁱ) x-1,y+1,z ; ⁱⁱⁱ) x+1,y,z ; ^{iv}) -x+1,-y+1,-z ; ^v) -x+2,-y+1,-z ; ^{vi}) x,y+1,z

2.7.7. [Cu₂(H₂L³)₂(bpy)(H₂O)₂](ClO₄)₄ (25)



Le ligand H₂L³ a réagi avec Cu(ClO₄)₂·6H₂O dans le MeOH et en présence 4,4'-bipyridine (bpy) pour former le composé **25**. Le spectre IR de ce complexe présente un pic très intense à 1646 cm⁻¹, ce qui confirme le déplacement de la vibration de l'amide I (ν_{C=O}) de 19 cm⁻¹ vers les basses fréquences par rapport au ligand libre. En plus, un pic très intense qui caractérise l'anion perchlorate libre est présent à 1093 cm⁻¹. La structure cristallographique de ce composé a été obtenue par diffraction aux rayons-X (Fig. 35a).

Fig. 35a Structure du complexe **25**

Il s'agit d'un complexe binucléaire, centrosymétrique. Les longueurs de liaison de l'environnement des cuivres ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 37.

Tableau 37. Longueurs sélectionnées pour le composé **25** ; ⁱ) 1-x, 2-y, -z

Cu1-Cu1 ⁱ	11.040(1)	N3-Cu1-N20	170.37(19)
Cu1-N3	1.908(4)	N3-Cu1-N4	81.81(15)
Cu1-N20	1.990(4)	N20-Cu1-N4	98.78(17)
Cu1-N4	2.027(4)	N3-Cu1-N1	80.76(16)
Cu1-N1	2.063(4)	N20-Cu1-N1	97.73(17)
Cu1-O1W	2.293(4)	N4-Cu1-N1	162.09(16)
O1-C5	1.262(6)	N3-Cu1-O1W	93.90(15)
N3-C5	1.299(6)	N20-Cu1-O1W	95.54(17)
C1-C5	1.506(6)	N4-Cu1-O1W	97.53(16)
		N1-Cu1-O1W	87.70(16)

Le pont intermoléculaire relie l'azote de la pyridine et un oxygène de carbonyle. Concernant les ponts intramoléculaires, on en trouve, d'une part entre les molécules d'eau et les oxygènes de carbonyle, d'autre part, entre l'ion de perchlorate inséré entre l'azote de l'amide et la molécule d'eau. Ces coordinations génèrent un polymère en 1D en forme d'échelle (Fig. 35b).

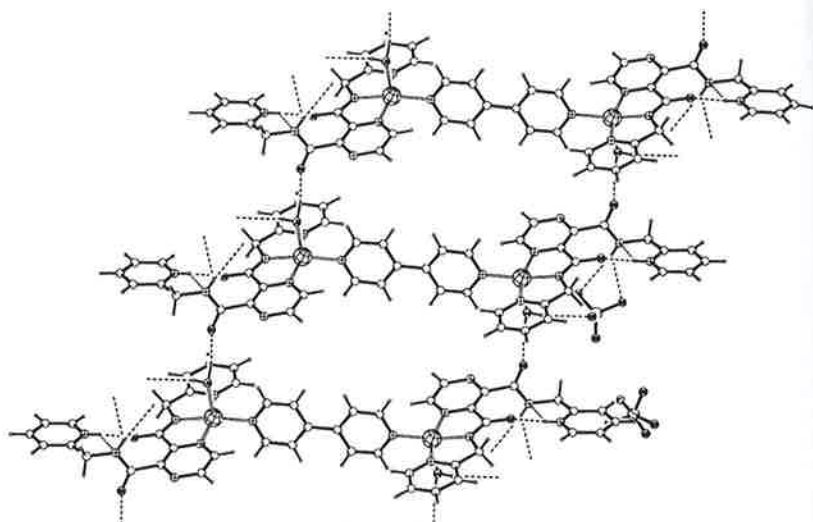


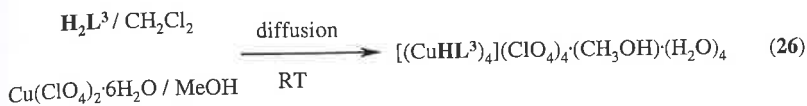
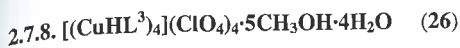
Fig. 35b Structure polymérique du complexe **25** générée par des ponts hydrogène

Le tableau 38 représente les longueurs [$\text{\AA}$] et les angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **25**.

Tableau 38. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **25**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N5-H5N...O13	0.76(7)	2.44(7)	2.995(8)	130(6)
N5-H5N...O14	0.76(7)	2.54(7)	3.282(12)	163(6)
N6-H6N...O1	0.74(6)	1.94(6)	2.590(6)	145(6)
N6-H6N...N5	0.74(6)	2.35(5)	2.771(8)	117(5)
O1W-H1WA...O2 ⁱⁱ	0.92	1.83	2.728(6)	164.8
O1W-H1WB...O12	0.88	2.49	3.217(12)	141.2
O1W-H1WB...O14	0.88	2.63	3.397(13)	146.9

Les opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents sont: ⁱⁱ) $x, y+1, z$



Le spectre IR du composé **26** présente un dédoublement du pic de vibration de l'amide I. En effet, on observe, pour ce dernier, un pic moyennement intense à 1688 cm^{-1} (déplacement de 23 cm^{-1} vers les hf) et un pic très intense à 1644 cm^{-1} (déplacement de 21 cm^{-1} vers les bf). De plus, un pic très intense, lequel caractérise l'anion perchlorate libre, est présent à 1088 cm^{-1} . La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 36a.

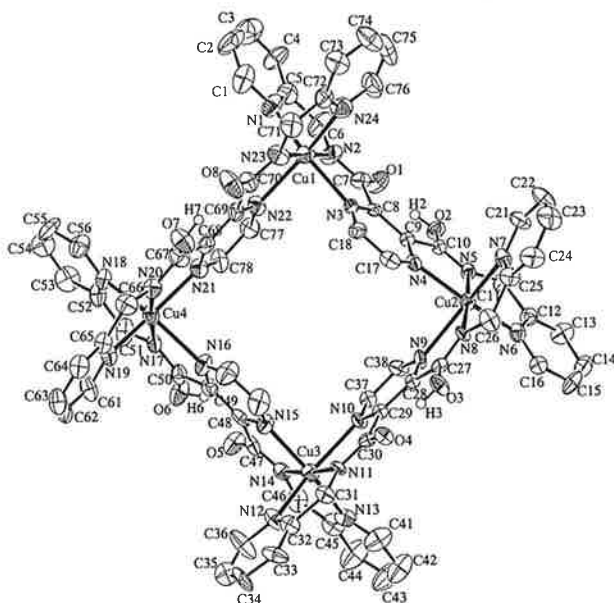
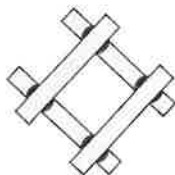


Fig. 36a Structure du complexe 26

Il s'agit d'un grid tétranucléaire [2x2]_G (Schéma 17). Lors de la réaction de ligand H_2L^3 avec le $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ou le $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (en présence de TEA), les deux groupes amides sont déprotonés et un des protons migre entre les deux oxygènes du groupe carbonyle.

Le schéma 18 représente la formation de deux composés tétranucléaires ($[2X2]G$) à partir de quatre molécules de ligand H_2L^3 et de 4 atomes métalliques (M^{2+}) où le M^{2+} vient du perchlorate de Cu^{2+} ou du chlorure de Ni^{2+} .



$[2X2]G$

Schéma 17

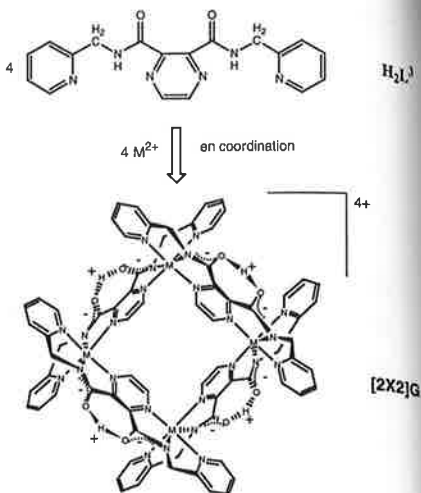


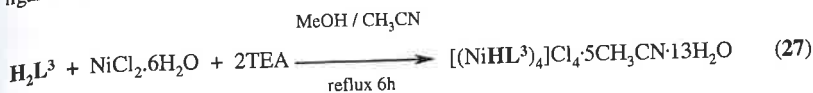
Schéma 18

La géométrie de chaque atome métallique est tétragonale bipyramidale. Il est très rare qu'un atome de cuivre soit entouré de six atomes d'azote dû à la répulsion électronique. Un des facteurs qui influence la formation de ce genre de composé est lié à la structure du ligand. Les longueurs et les angles sélectionnés pour ce composé sont représentés dans le tableau 39.

Tableau 39. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé 26

Cu1-N2	1.940(1)	Cu3-N14	1.940(8)
Cu1-N23	1.950(9)	Cu3-N11	1.974(7)
Cu1-N1	2.145(1)	Cu3-N13	2.079(9)
Cu1-N24	2.181(9)	Cu3-N15	2.144(8)
Cu1-N3	2.233(8)	Cu3-N12	2.225(9)
Cu1-N22	2.241(8)	Cu3-N10	2.309(8)
Cu2-N5	1.935(8)	Cu4-N20	1.955(8)
Cu2-N8	1.993(8)	Cu4-N17	1.985(8)
Cu2-N6	2.039(9)	Cu4-N19	2.105(9)
Cu2-N4	2.129(8)	Cu4-N21	2.156(9)
Cu2-N7	2.293(7)	Cu4-N18	2.229(8)
Cu2-N9	2.387(7)	Cu4-N16	2.314(8)
Cu1-Cu2	7.010(2)	Cu2-Cu4	10.187(2)
Cu1-Cu3	10.065(2)	Cu3-Cu4	7.169(2)
Cu1-Cu4	7.080(2)	N2-Cu1-N23	178.9(4)
Cu2-Cu3	7.387(2)	N1-Cu1-N3	154.5(4)

En outre, l'angle entre les deux hétérocycles de pyrazine adjacents est de $87.88(29)^\circ$ et les angles entre les deux pyrazines opposées est, dans un cas $39.77(38)^\circ$ et dans l'autre, $31.25(32)^\circ$. Cependant, pour le Ni^{II} (**27**), la triéthylamine a été utilisée afin de déprotoner le ligand H_2L^3 .



Le spectre IR du composé **27** présente un dédoublement du pic de vibration de l'amide I ($\nu_{\text{C=O}}$). En effet, on observe, pour ce dernier, un pic moyennement intense à 1697 cm^{-1} (le déplacement de 32 cm^{-1} vers les hf) et un pic très intense à 1607 cm^{-1} (le déplacement de 58 cm^{-1} vers les bf). La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 37a.

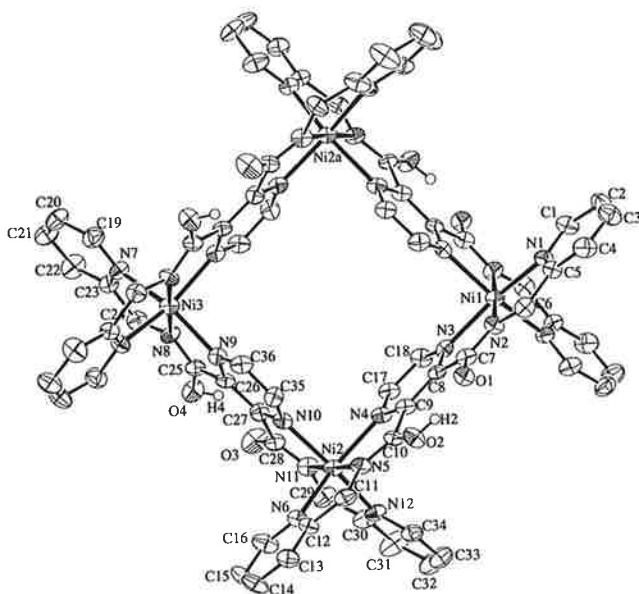


Fig. 37a Structure du complexe **27**

Le composé **27** possède une symétrie de S_4 . L'angle entre les deux hétérocycles de pyrazine adjacents est de $84.53(16)^\circ$ et l'angle entre les deux hétérocycles de pyrazine opposés est de

33.01(24)°. Les longueurs de liaisons de l'environnement des atomes de nickel ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 40.

Tableau 40. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé **27**, i) 1-x, y, 0.5-z

Ni1–N2 ⁱ	1.979(4)	Ni2–N6	2.094(4)
Ni1–N2	1.979(4)	Ni2–N10	2.107(5)
Ni1–N1 ⁱ	2.088(5)	Ni2–N4	2.131(5)
Ni1–N1	2.088(5)	Ni3–N8	2.000(4)
Ni1–N3 ⁱ	2.128(5)	Ni3–N8 ⁱ	2.000(4)
Ni1–N3	2.128(5)	Ni3–N7 ⁱ	2.065(4)
Ni2–N11	1.983(4)	Ni3–N7	2.065(4)
Ni2–N5	1.986(4)	Ni3–N9 ⁱ	2.114(5)
Ni2–N12	2.078(5)	Ni3–N9	2.114(5)
Ni1–Ni2	6.988(1)	Ni2–Ni3	6.948(1)
Ni1–Ni3	9.786(2)	Ni2–Ni2 ⁱ	9.921(2)
N1–Ni1–N3	156.87(17)	N2 ⁱ –Ni1–N2	177.8(3)

L'empilement des molécules du composé **27** est représenté dans la Fig. 37b. Les atomes d'hydrogène de la première sphère de coordination ainsi que les solvants et les anions de chlorure de la deuxième sphère de coordination sont omis pour des raisons de clarté.

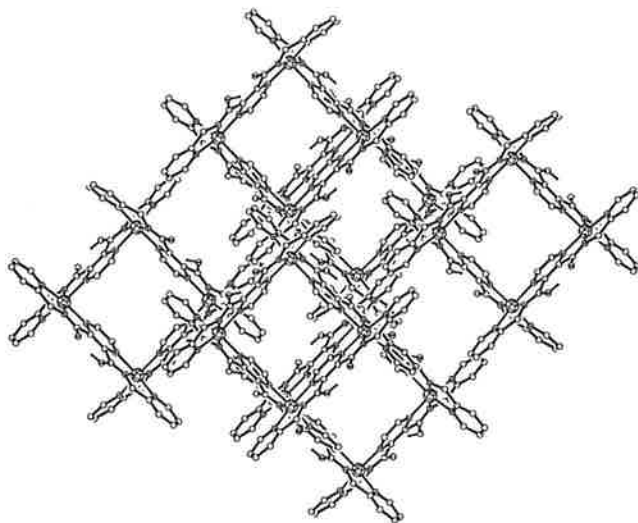


Fig. 37b Empilement des molécules du composé **27**

Les propriétés magnétiques et électroniques des composés **26** et **27** ont été étudiées. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 300-4 K, à 0.1 Tesla. Le comportement magnétique du composé **26** montre que (Fig. 37c) la valeur de χ_M augmente de $0.0062 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 289.31 K jusqu'à $0.1222 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 4.84 K. Quant à la valeur de $\chi_M T$, elle varie de $1.78 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ à 289.31 K jusqu'à $0.59 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ à 4.84 K.

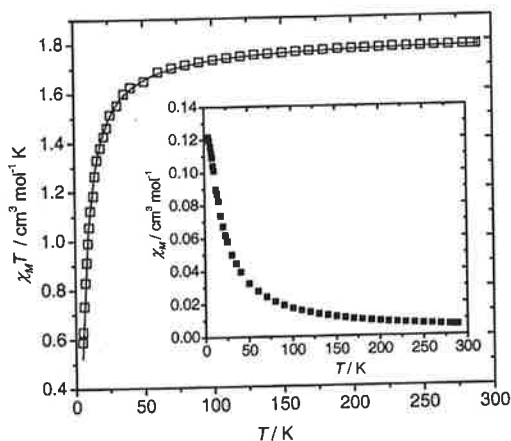


Fig. 37c $\chi_M T$ expérimental ($\square$) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental ($\blacksquare$) en fonction de la température pour le complexe $[(\text{CuHL}^3)_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**)

La susceptibilité magnétique a été corrélée au moyen de l'expression théorique^[12] (4) qui décrit un carré de Cu_4 (Schéma 19), dérivé à partir de l'Hamiltonien ;

$$H = -J(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4)$$

$$\text{où } J = J_{12} = J_{14} = J_{23} = J_{34}$$

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) (W/Z) \quad (4)$$

$$\text{avec } W = \exp[(2j-J)/kT] + 2\exp(j/kT) + 5\exp[(J+2j)/kT]$$

$$\text{et } Z = 1 + \exp[(2j-2J)/kT] + 3\exp[(2j-J)/kT] +$$

$$5\exp[(J+2j)/kT] + 6\exp(j/kT)$$

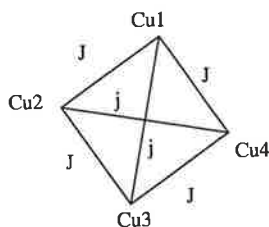


Schéma 19

Etant donné qu'il n'y a pas de connexion entre les couples de Cu1 / Cu3 et Cu2 / Cu4 pour le composé **26**, la valeur de j a été fixée à zéro. La meilleure corrélation théorique donne $J = -5.95 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.19$ avec un facteur résiduel de $R = 3.3 \times 10^{-4}$. La valeur de J obtenue correspond à un couplage antiferromagnétique faible entre les atomes de cuivre(II) adjacents dans le composé **26**.

Le comportement magnétique du composé **27** montre que (Fig. 37e) la valeur de χ_M augmente de $0.0157 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 290.6 K jusqu'à $0.3150 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 4.62 K . Quant à la valeur de $\chi_M T$, elle varie de $4.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 290.6 K jusqu'à $1.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 4.62 K . Le même Hamiltonien que dans le cas précédent a été utilisé avec la susceptibilité magnétique rapportée par J. Ribas et al.^[19] afin de trouver les paramètres de corrélation pour le composé **27**.

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) (30 + \exp 9x + 7 \exp 7x + 11 \exp 5x + 26 \exp 4x + 5 \exp 3x + 28 \exp 2x) / (9 + \exp 10x + 3 \exp 9x + 11 \exp 7x + \exp 6x + 13 \exp 5x + 24 \exp 4x + 5 \exp 3x + 14 \exp 2x) \quad (5)$$

où $x = -J/kT$

La meilleure corrélation théorique donne $J = -2.54 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2.17$ avec un facteur résiduel de $R = 1.1 \times 10^{-3}$. La valeur de J obtenue correspond à un couplage antiferromagnétique faible entre les atomes de nickel(II) adjacents dans le composé **27**.

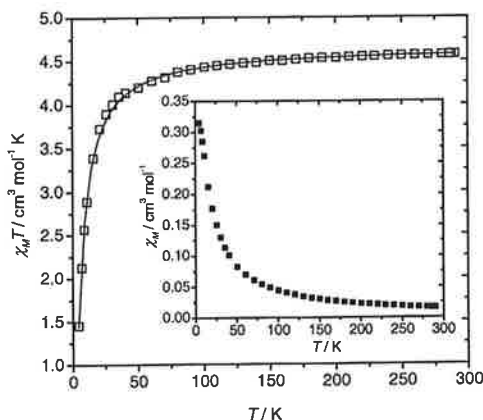


Fig. 37e $\chi_M T$ expérimental ($\square$) et théorique (—) ainsi que χ_M expérimental ($\blacksquare$) en fonction de la température pour le complexe $[(\text{NiHL}^3)_4]\text{Cl}_4 \cdot (5\text{CH}_3\text{CN})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$ (**27**)

D'autre part, le spectre RPE du composé **26** a été effectué sur un échantillon en poudre à trois températures différentes, à savoir 4 K, 80 K et à température ambiante. Il est représenté dans la Fig. 37f. On remarque que le spectre du composé **26** ne varie pas avec la température. Il y a presque toujours une bande unique isotropique ($g = 2.12 - 2.13$).

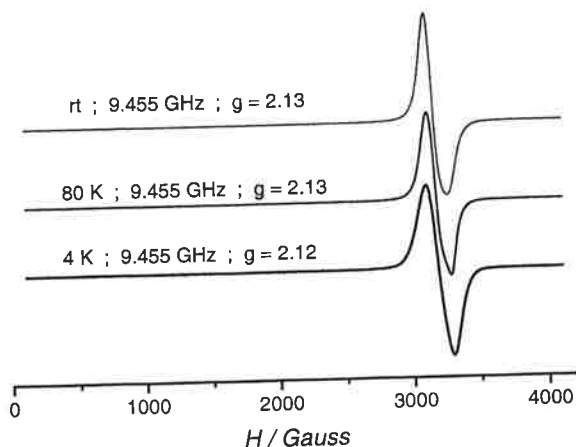
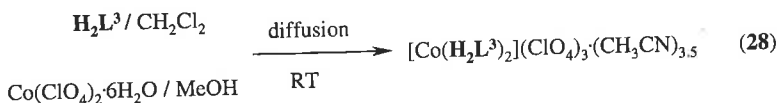


Fig. 37f Spectre RPE de la bande X du composé **26** à trois températures différentes

2.7.9. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{3.5}$ (**28**)



Le spectre IR du composé **28** présente un pic très intense de vibration de valence de l'amide I à 1652 cm^{-1} . Ce qui indique un déplacement de 14 cm^{-1} vers les basses fréquences. De plus, un pic intense, lequel caractérise l'anion perchlorate libre, est présent à 1090 cm^{-1} . La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 38a.

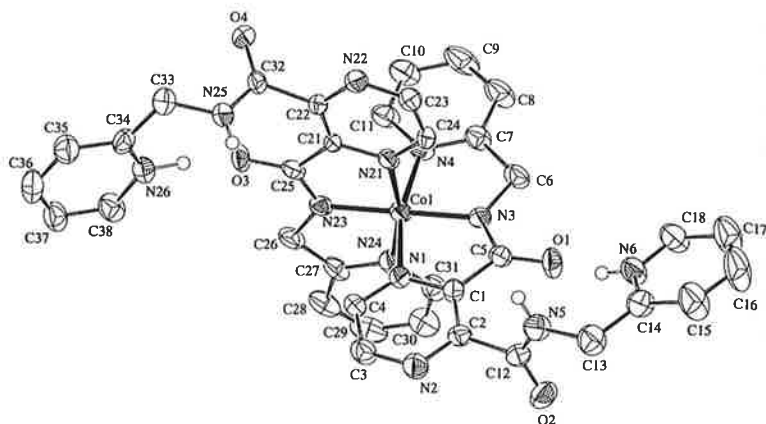


Fig. 38a Structure du complexe 28

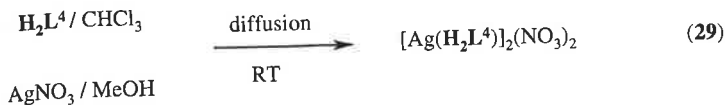
Lors de la réaction du ligand H_2L^3 avec le perchlorate de cobalt, un des groupes amide est déprotoné. Puis ce proton migre sur l'azote de la pyridine non-coordonnée. En outre, le Co(II) est oxydé en Co(III) durant cette réaction. L'atome métallique est dans un environnement octaédrique. Trois molécules et demie de CH_3CN et 3 anions de perchlorate occupent la deuxième sphère du composé 28. Les longueurs de liaison de l'environnement de l'atome de cobalt ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 41.

Tableau 41. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé 28

Co1-N1	1.959(4)	N23-Co1-N4	97.87(15)
Co1-N3	1.878(3)	N3-Co1-N4	82.67(15)
Co1-N4	1.935(4)	N23-Co1-N24	82.64(16)
Co1-N21	1.944(4)	N3-Co1-N24	98.95(16)
Co1-N23	1.871(3)	N4-Co1-N24	90.31(16)
Co1-N24	1.938(4)	N23-Co1-N21	82.64(16)
N3-C5	1.334(5)	N3-Co1-N21	95.78(16)
O1-C5	1.262(5)	N4-Co1-N21	90.83(16)
C1-C5	1.474(6)	N24-Co1-N21	165.25(14)
N23-C25	1.318(6)	N23-Co1-N1	96.46(15)
O3-C25	1.266(5)	N3-Co1-N1	82.99(14)
C21-C25	1.505(6)	N4-Co1-N1	165.66(14)
		N24-Co1-N1	92.01(15)
N23-Co1-N3	178.33(19)	N21-Co1-N1	90.52(15)

2.8. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^4

2.8.1. $[Ag(H_2L^4)]_2(NO_3)_2$ (29)



Le ligand H_2L^4 réagit avec de l' $AgNO_3$ et forme un polymère en 3D. Le spectre IR du composé **29** présente un pic très intense qui caractérise l'anion nitrate à 1385 cm^{-1} . La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 39a.

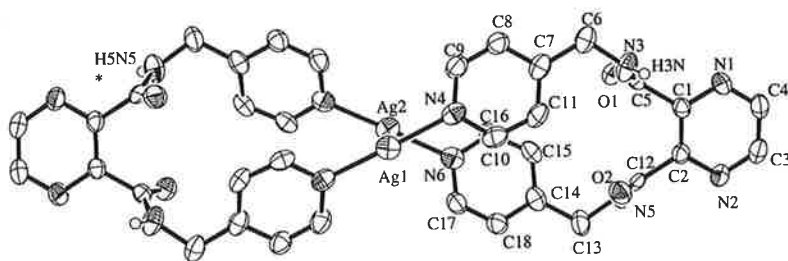


Fig. 39a Structure du complexe **29**

Le composé **29** est formé de deux ligands H_2L^4 , de deux atomes Ag^I et de deux anions de nitrate. Les atomes d'argent sont liés aux azotes de la pyridine. En outre, une interaction métal-métal est observable. Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement des atomes d'argent ainsi que des groupes amides sont représentés dans le tableau 42.

Tableau 42. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé **29**, 1 -x,y,-z+1/2

Ag1-N4	2.103(4)	N4-Ag1-N4 ¹	173.0(3)
Ag1-N4 ¹	2.103(4)	N4-Ag1-Ag2	86.48(12)
Ag1-Ag2	3.1639(10)	N4 ¹ -Ag1-Ag2	86.48(13)
Ag2-N6 ¹	2.118(4)	N6 ¹ -Ag2-N6	173.3(3)
Ag2-N6	2.118(4)	N6 ¹ -Ag2-Ag1	86.63(13)
		N6-Ag2-Ag1	86.63(13)

L'empilement des molécules du composé **29** est présenté dans la Fig. 39b. Les contre-anions et les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

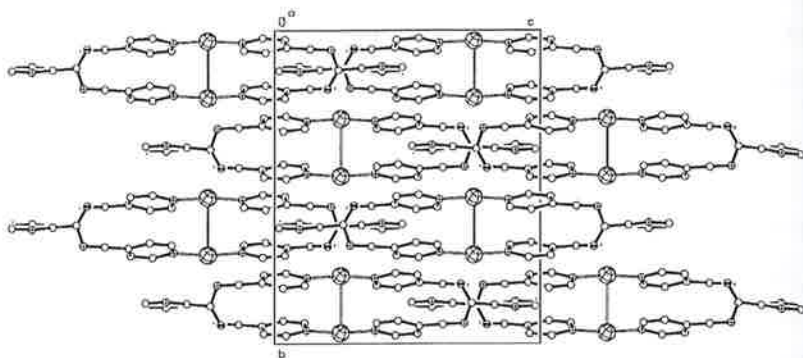
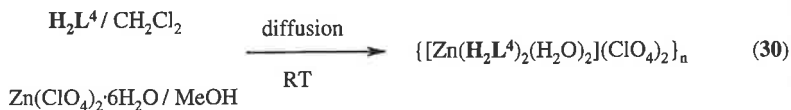


Fig. 39b Empilement des molécules du composé **29** dans la direction de l'axe de *a*

2.8.2. $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (**30**)



Le ligand H_2L^4 réagit avec $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et forme des blocs de cristaux jaune-pâle. Le composé **30** cocrystallise avec le ligand H_2L^4 . Le spectre IR du composé **30** présente un pic très intense à 1668 cm^{-1} . Ce qui indique un déplacement de vibration de valence de l'amide I de 7 cm^{-1} vers les basses fréquences. Deux autres pics, un très intense à 1100 cm^{-1} et l'autre moyennement intense à 623 cm^{-1} caractérisent la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 40a.

Etant donné que la structure cristallographique du composé **30** n'est pas satisfaisante ($R1 > 10$), ses détails ne seront pas décrits ici.

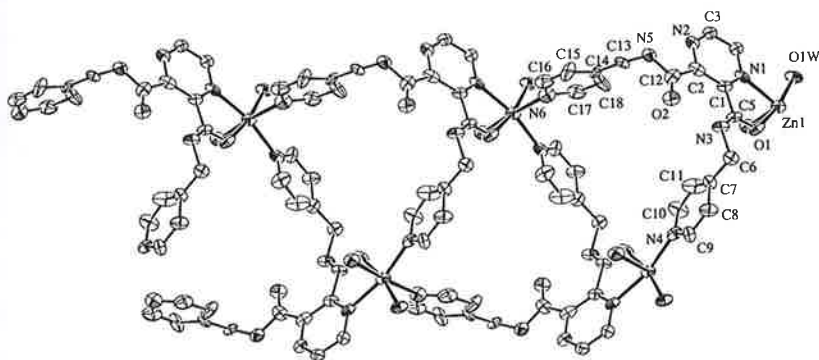
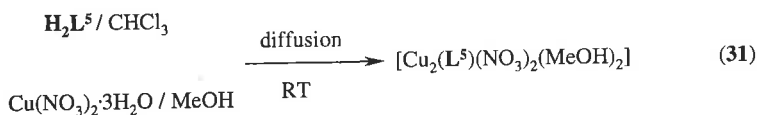


Fig. 40a Structure du complexe 30

2.9. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^5

2.9.1. $[Cu_2(L^5)(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (31)



Le ligand H_2L^5 réagit avec le nitrate de cuivre et forme le composé 31. Le spectre IR de ce complexe présente un pic très intense à 1620 cm^{-1} , ce qui confirme le déplacement de la vibration de l'amide I de 63 cm^{-1} vers les bf par rapport au ligand libre, dont le pic apparaît à 1683 cm^{-1} . De plus, un pic intense, lequel caractérise l'anion nitrate, est présent à 1408 cm^{-1} ; le pic intense à 3429 cm^{-1} est attribué à ν_{O-H} du MeOH. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 41a.

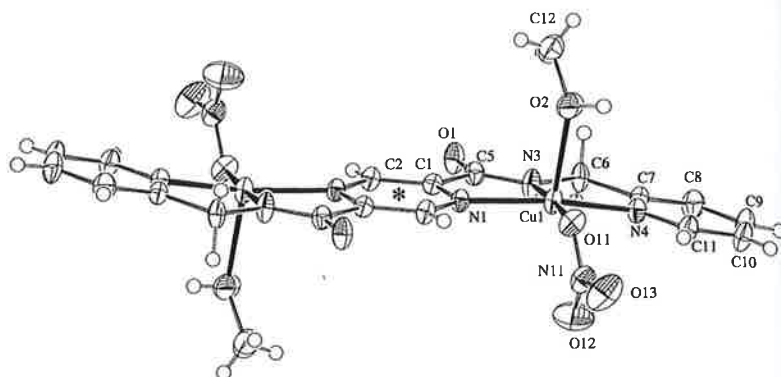


Fig. 41a Structure du composé 31

Le composé **31** est formé d'un ligand de H_2L^5 , de deux atomes de Cu^{II} , de deux molécules de méthanol et de deux anions de nitrate. Les atomes métalliques sont coordonnés au niveau de l'azote de la pyridine, de l'amide et de la pyrazine. La géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale.

Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement des atomes de cuivre ainsi que des groupes amide sont représentés dans le tableau 43.

Tableau 43. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé **31**; $i) -x+1, -y+1, -z+1$

Cu1-Cu1 ⁱ	6.815(1)	N3-Cu1-O11	176.50(13)
Cu1-N1	2.049(3)	N3-Cu1-N4	82.18(12)
Cu1-N3	1.899(3)	O11-Cu1-N4	99.18(11)
Cu1-N4	2.022(3)	N3-Cu1-N1	81.02(11)
Cu1-O11	1.947(2)	O11-Cu1-N1	97.07(11)
Cu1-O2	2.279(3)	N4-Cu1-N1	160.61(11)
N3-C5	1.312(4)	N3-Cu1-O2	101.51(13)
O1-C5	1.242(4)	O11-Cu1-O2	81.60(11)
C1-C5	1.517(4)	N4-Cu1-O2	95.72(12)
		N1-Cu1-O2	97.06(11)

Les molécules de méthanol forment des ponts hydrogène avec l'oxygène du groupe d'amide d'une autre molécule. Un polymère à 1D est généré à partir des ponts d'hydrogène (Fig. 41b).

La distance donneur-accepteur $\text{O2} \cdots \text{O1}^{\text{ii}}$ vaut 2.677(4) Å. L'angle $\text{O2-H}_2\text{O} \cdots \text{O1}^{\text{ii}}$ vaut 157(6)°. L'opération de symétrie est: $^{\text{ii})} x, y-1, z$

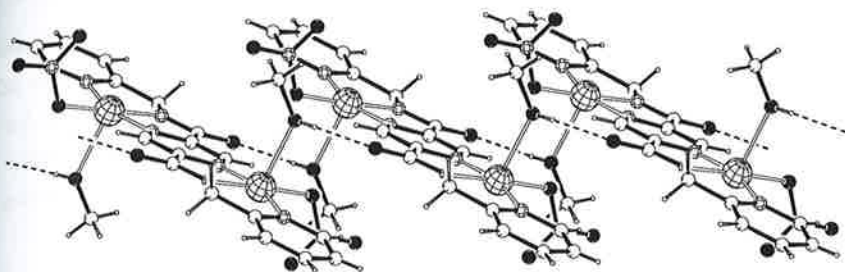
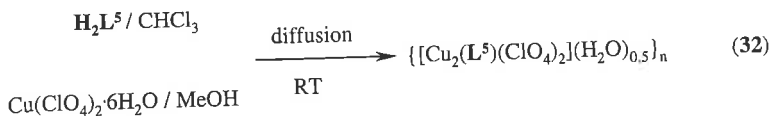


Fig. 41b Vue des ponts hydrogène du composé 31

2.9.2. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_n$ (32)



Le composé **32** est obtenu par la méthode de *diffusion* décrite à la page 188. Le spectre IR de ce composé présente un pic très intense de vibration de valence de l'amide I à 1630 cm^{-1} . Ce qui indique un déplacement de 53 cm^{-1} vers les bf par rapport au ligand libre. De plus, deux pics, dont un très intense (dédoublé) à 1097 et 1061 cm^{-1} et l'autre moyennement intense à 624 cm^{-1} , indiquent la présence de l'anion perchlorate coordonné. L'unité asymétrique de ce composé est représentée à la Fig. 41a où O11a correspond à un des oxygènes de l'ion perchlorate désordonné.

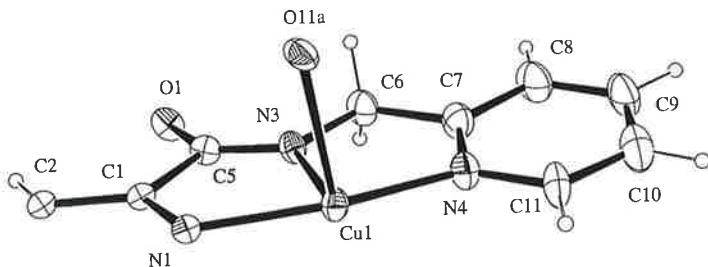


Fig. 41a Unité asymétrique du composé 32

Le composé **32** est un polymère en 3D. La géométrie autour de chaque atome de cuivre est tétragonale pyramidale. La position équatoriale de chaque atome de Cu^{2+} est occupée par un

oxygène de carbonyle d'un autre ligand. La position apicale est occupée par le contre anion perchlorate qui est désordonné. Cette géométrie de coordination génère un polymère en 3D à base de grille (Fig.41b et 41c). Dans ce composé, tant l'hétérocycle de pyrazine que la fonction amide jouent le rôle de pont entre les atomes de cuivre. Les longueurs de liaison de l'environnement de l'atome de cuivre, ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 44.

Tableau 43. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé **32**;

Cu1-O1 ⁱ	1.913(3)	N3-Cu1-N4	82.6(2)
Cu1-N3	1.913(4)	O1 ⁱ -Cu1-N1	95.62(17)
Cu1-N4	1.992(6)	N3-Cu1-N1	81.56(17)
Cu1-N1	2.028(5)	N4-Cu1-N1	163.84(18)
Cu1-O11B	2.416(12)	O1 ⁱ -Cu1-O11B	101.3(3)
Cu1-O11A	2.422(12)	N3-Cu1-O11B	78.4(3)
O1-C5	1.267(6)	N4-Cu1-O11B	86.8(6)
O1-Cu1 ⁱⁱⁱ	1.913(3)	N1-Cu1-O11B	93.0(5)
C1-C5	1.507(7)	O1 ⁱ -Cu1-O11A	82.9(4)
N3-C5	1.291(8)	N3-Cu1-O11A	96.2(4)
		N4-Cu1-O11A	101.4(3)
O1 ⁱ -Cu1-N3	177.1(2)	N1-Cu1-O11A	83.4(3)
O1 ⁱ -Cu1-N4	100.3(2)	O11B-Cu1-O11A	21.7(3)

ⁱ) $y+1/4, x+1/4, z+1/4$; ⁱⁱⁱ) $-y+1/4, x-1/4, z-1/4$

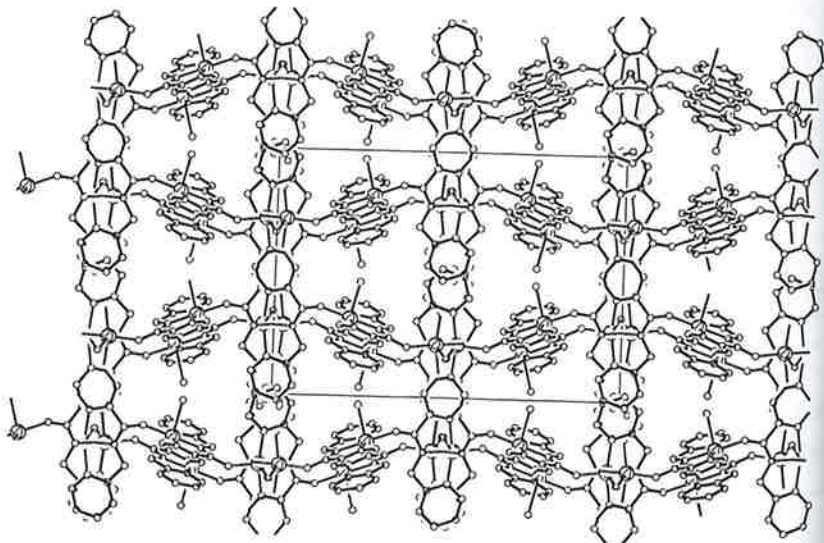


Fig. 41b Vue dans la direction de l'axe de b

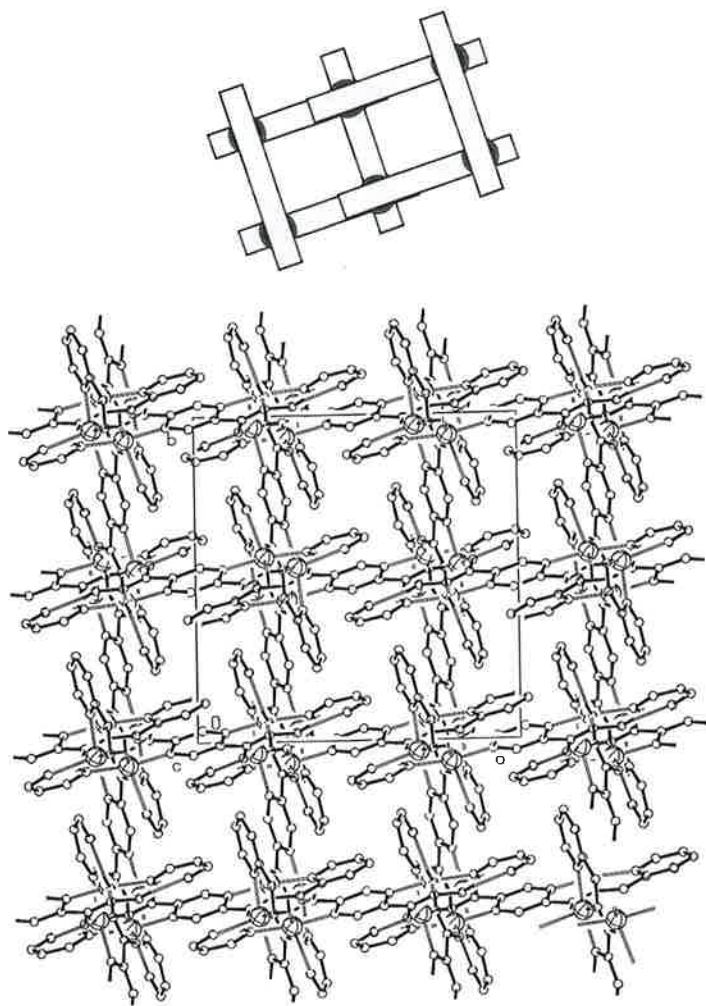
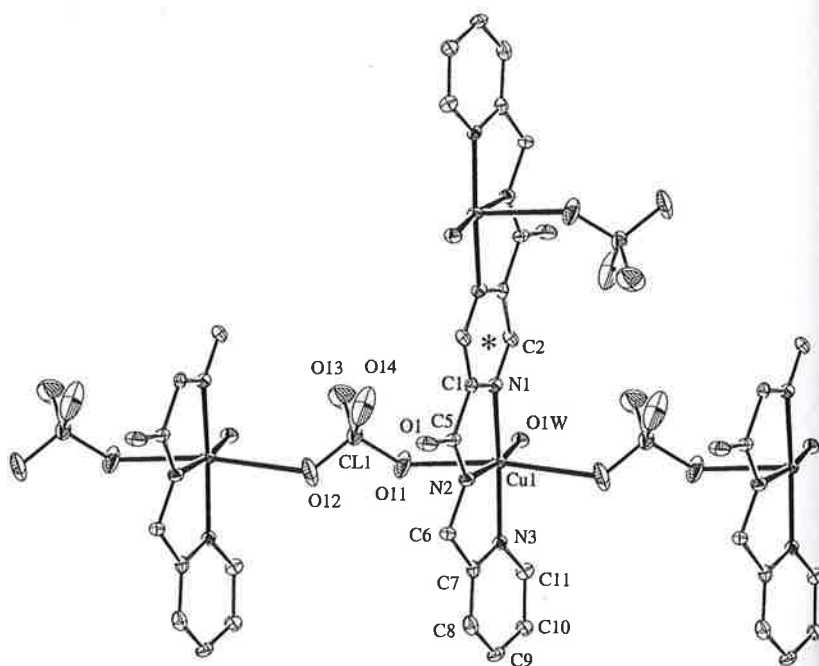


Fig. 41c Vue dans la direction de l'axe de c

2.9.3. $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (33)


L'analyse IR du composé **33** présente un pic très intense à 1636 cm^{-1} . Ce qui montre un déplacement de la vibration de valence de l'amide I de 47 cm^{-1} vers les bf. Deux pics, dont un très intense à 1090 cm^{-1} et l'autre moyennement intense à 626 cm^{-1} , démontrent la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 43a.


 Fig. 43a Structure du composé **33**

La géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale bipyramidale. La position équatoriale de chaque atome de Cu^{2+} est occupée par un azote de la pyridine, de l'amide, de la pyrazine et l'oxygène d'une molécule d'eau. D'autre part, deux oxygènes de deux ions de

perchlorate occupent les deux positions apicales. Cette géométrie de coordination génère un polymère en 1D en forme d'échelle (Fig.43b, voir aussi la page 5).

Les longueurs de liaison de l'environnement des atomes de cuivre, ainsi que des groupes amides sont représentées dans le tableau 46.

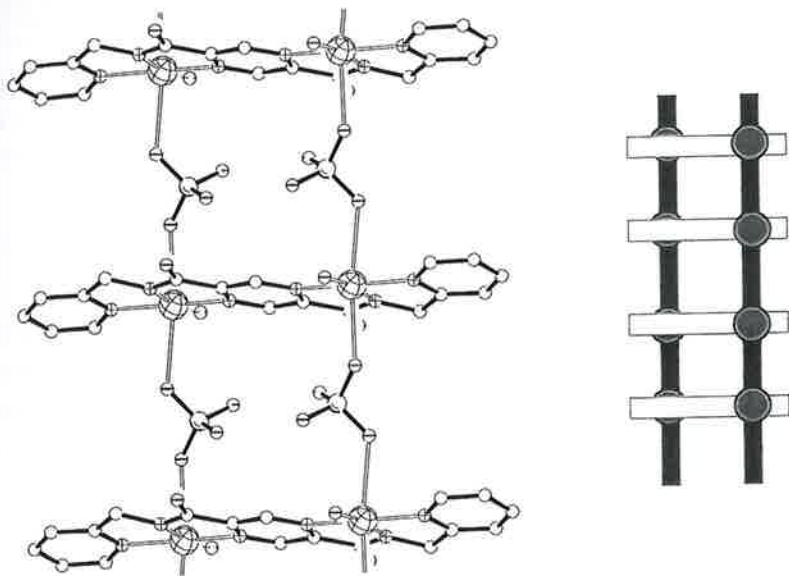


Fig. 43b Structure en forme d'échelle du 33

Tableau 46. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour le composé 33

Cu1-N2	1.891(6)	N2-Cu1-O1W	171.1(3)
Cu1-O1W	1.930(5)	N2-Cu1-N3	81.8(3)
Cu1-N3	1.998(6)	O1W-Cu1-N3	101.7(2)
Cu1-N1	2.045(6)	N2-Cu1-N1	81.5(2)
O1-C5	1.222(9)	O1W-Cu1-N1	95.5(2)
N2-C5	1.339(10)	N3-Cu1-N1	162.6(2)
C1-C5	1.520(9)		

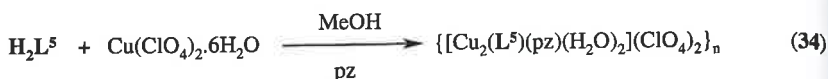
Les ponts hydrogène génèrent un polymère en 2D. Le tableau 47 représente les longueurs et les angles des ponts hydrogène pour le composé 33.

Tableau 47. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **33**

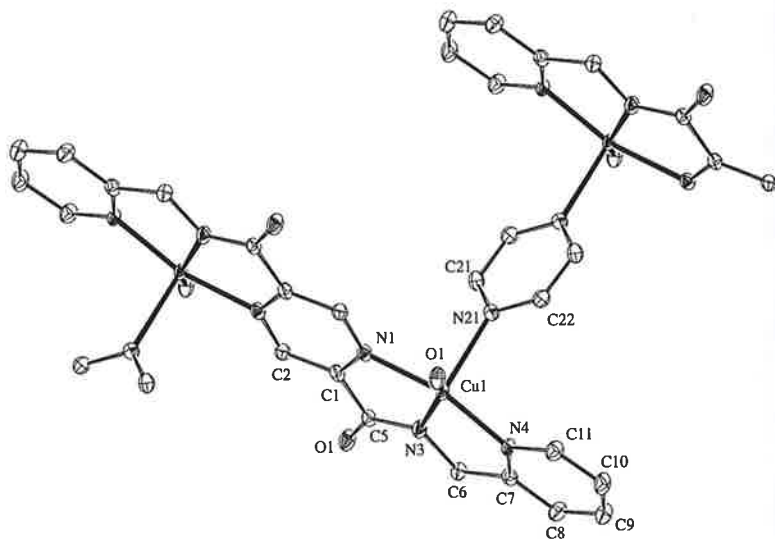
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WA...O1 ⁱⁱ	1.11	1.53	2.597(8)	158.7
O1W-H1WB...O13 ⁱⁱⁱ	0.81	2.46	3.221(8)	157.6
O2W-H2WB...O14 ⁱⁱ	0.86	1.99	2.853(11)	179.4
O2W-H2WA...O1W	0.85	1.91	2.765(8)	179.3

ⁱⁱ) x,y-1,z ⁱⁱⁱ) -x+1,-y,-z+2

2.9.4. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (**34**)



L'analyse IR du composé **34** présente un pic très intense à 1641 cm^{-1} . Ce qui prouve le déplacement de la vibration de valence de l'amide I de 42 cm^{-1} vers les bf. De plus, deux pics dont un très intense (triplé) à 1145 , 1122 et 1088 cm^{-1} et l'autre intense à 626 cm^{-1} , montrent la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 44a.



La géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale pyramidale. La position équatoriale de chaque atome de Cu^{2+} est occupée par un azote de la pyridine, de l'amide, de la pyrazine et par un oxygène d'une molécule d'eau. La position apicale est occupée par un azote de la pyrazine. Un contre anion de perchlorate par atome de Cu^{II} est présent dans la deuxième sphère de coordination. Cette géométrie de coordination génère un polymère 1D en forme d'escalier (Fig.44b), où les atomes métalliques sont placés en zigzag. L'hétérocycle de pyrazine joue le rôle de pont entre les atomes de cuivre. Les longueurs de liaison de l'environnement des atomes de cuivre, ainsi que des groupes amide sont représentés dans le tableau 48.

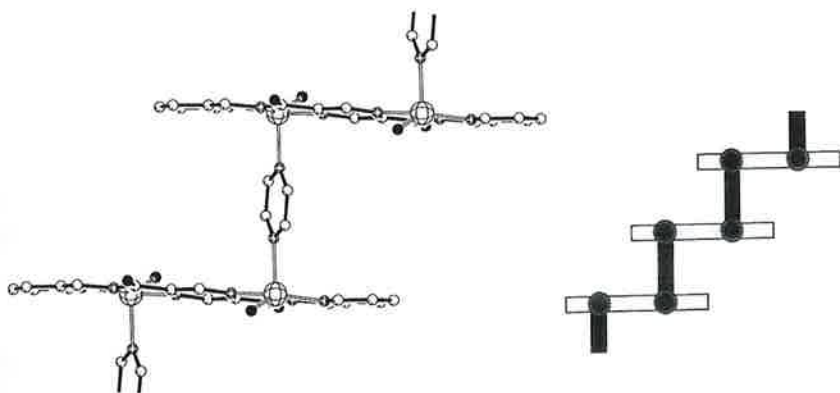


Fig. 44b Structure en forme d'escalier du 34

Tableau 48. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé 34

Cu1-N3	1.920(3)	N3-Cu1-N4	81.97(10)
Cu1-N4	1.997(2)	N3-Cu1-O1W	153.23(10)
Cu1-O1W	2.002(2)	N4-Cu1-O1W	103.33(9)
Cu1-N1	2.039(2)	N3-Cu1-N1	81.01(10)
Cu1-N21	2.206(2)	N4-Cu1-N1	162.37(11)
O1-C5	1.249(4)	O1W-Cu1-N1	89.98(9)
N3-C5	1.309(4)	N3-Cu1-N21	108.63(10)
C1-C5	1.511(4)	N4-Cu1-N21	96.28(9)
		O1W-Cu1-N21	96.98(10)
		N1-Cu1-N21	93.47(9)

Les ponts hydrogène relient la molécule d'eau coordonnée en position équatoriale à l'oxygène du groupe amide d'une part et d'autre part, à un des oxygènes de l'ion perchlorate (Fig. 44c). Un polymère à 3D se forme au moyen de ces ponts.

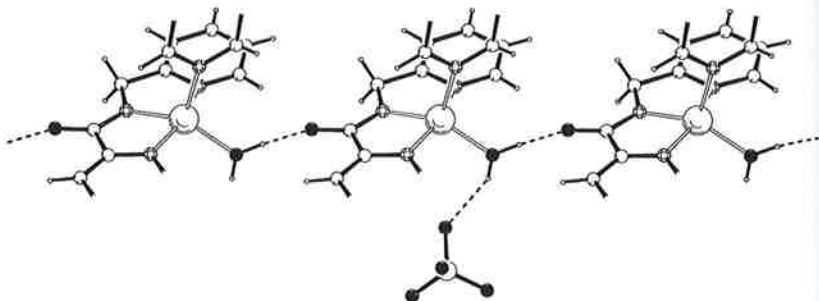


Fig. 44c Vue des ponts hydrogène dans le composé 34

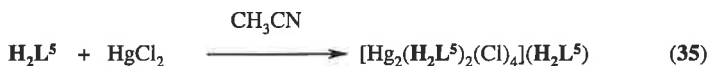
Le tableau 49 représente les longueurs et les angles des ponts hydrogène pour le composé 34.

Tableau 49. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé 34

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1WA...O11	0.79(4)	2.07(4)	2.777(3)	149(4)
O1W-H1WB...O1 ⁱⁱⁱ	0.92(5)	1.66(5)	2.580(3)	176(4)

ⁱⁱⁱ⁾ x+1,y,z

2.9.5. $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_4](\text{H}_2\text{L}^5)$ (35)



Le ligand H_2L^5 réagit avec le HgCl_2 et forme le composé 35. Le spectre IR de ce dernier présente trois pics très intenses dans la région de vibration de valence de l'amide I. Ces pics sont à 1687, 1675 et à 1656 cm^{-1} . Les deux premiers sont attribués au ligand libre et le dernier au ligand coordonné. En outre, le pic de vibration de valence de N-H est présent, mais déplacé de 10 cm^{-1} vers les hf. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 45a.

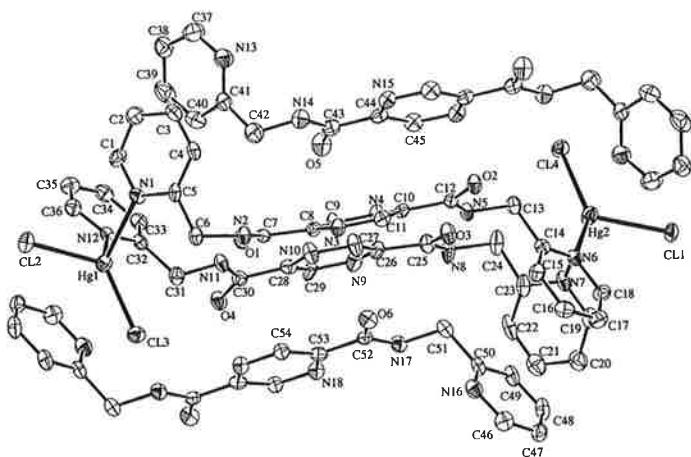


Fig. 45a Structure du composé 35

Le composé 35 est formé d'un ligand libre et d'un complexe de mercure. Le mercure est coordonné aux azotes de deux pyridines venant de deux ligands différents. La géométrie de chaque atome métallique est tétraédrique. Les deux contre-anions sont des atomes de chlore et occupent la première sphère de coordination. L'hétérocycle de pyrazine ne joue pas le rôle de pont dans ce complexe. Les longueurs de liaison de l'environnement des atomes de mercure ainsi que des groupes amide sont représentées dans le tableau 50.

Tableau 50. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé 35

Hg1-N12	2.363(4)	C7-C8	1.502(7)
Hg1-Cl3	2.369(1)	C10-C12	1.480(7)
Hg1-N1	2.374(4)	C25-C26	1.502(8)
Hg1-Cl2	2.449(1)	C28-C30	1.497(7)
Hg2-N6	2.288(4)	N12-Hg1-Cl3	119.38(10)
Hg2-Cl4	2.371(1)	N12-Hg1-N1	92.08(15)
Hg2-Cl1	2.471(1)	Cl3-Hg1-N1	119.70(11)
Hg2-N7	2.519(4)	N12-Hg1-Cl2	100.03(10)
O1-C7	1.239(6)	Cl3-Hg1-Cl2	124.46(5)
O2-C12	1.222(6)	N1-Hg1-Cl2	94.07(11)
O3-C25	1.222(6)	N6-Hg2-Cl4	136.00(11)
O4-C30	1.232(6)	N6-Hg2-Cl1	99.40(11)
N2-C7	1.331(6)	Cl4-Hg2-Cl1	118.41(5)
N5-C12	1.361(6)	N6-Hg2-N7	90.85(14)
N8-C25	1.338(7)	Cl4-Hg2-N7	106.66(11)
N11-C30	1.355(7)	Cl1-Hg2-N7	94.51(10)

Deux ponts hydrogène différents se forment pendant la cristallisation du composé **35**. Le premier relie l'azote de l'amide (ligand non-coordiné) à un des chlorures du complexe. L'autre relie le carbonyle de ce dernier, à un amide du complexe. (Fig. 45b). Un polymère en 1D se forme au moyen de ces ponts hydrogène. Le tableau 51 représente les longueurs et les angles des ponts hydrogène pour le composé **35**.

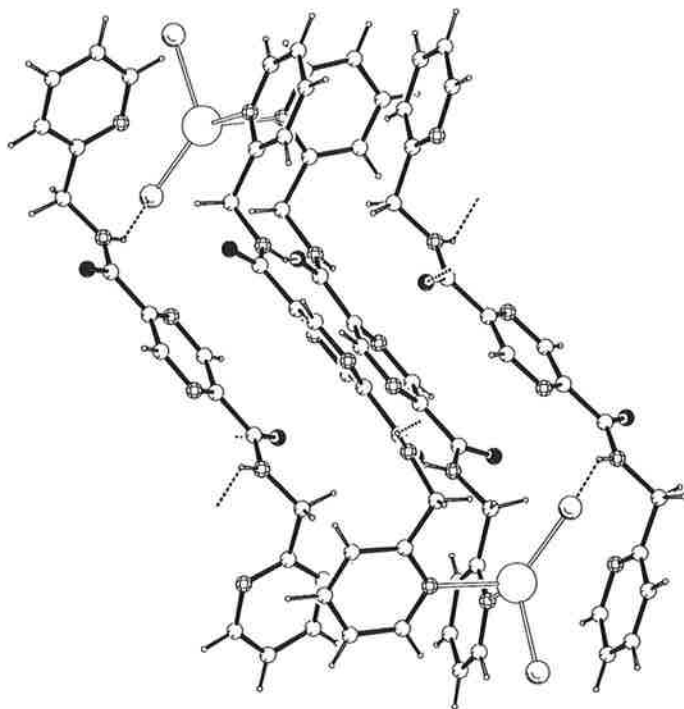
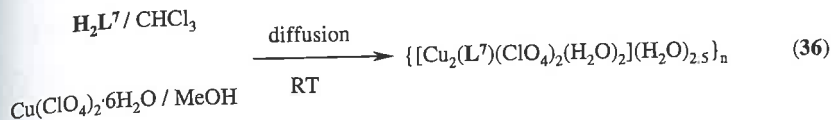


Fig. 45b Vue des ponts hydrogène

Tableau 51. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] des ponts hydrogène pour le composé **35**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N2-H2...O6 ⁱⁱⁱ	0.88	2.12	2.822(5)	136.4
N5-H5...O3	0.88	2.35	3.040(5)	135.8
N8-H8...O5 ^{iv}	0.88	2.49	3.006(6)	117.7
N11-H11...O1	0.88	2.50	3.131(5)	129.5
N14-H14...Cl4 ⁱ	0.88	2.54	3.307(5)	146.3
N17-H17...Cl3 ⁱⁱ	0.88	2.56	3.359(4)	150.9

ⁱ) -x+1,-y,-z+1 ⁱⁱ) -x,-y+1,-z+1 ⁱⁱⁱ) -x+1,-y+1,-z+1 ^{iv}) -x,-y,-z+1

2.10. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^7 2.10.1. $\{[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2(H_2O)_2](H_2O)_{2.5}]_n\}$ (36)

Le composé **36** est obtenu par la méthode de *diffusion* décrite à la page 188. Etant donné que le complexe cocrystalise avec le ligand, les analyses élémentaires et l'IR n'ont pas été effectués. L'unité asymétrique de ce complexe est représentée à la Fig. 46a.

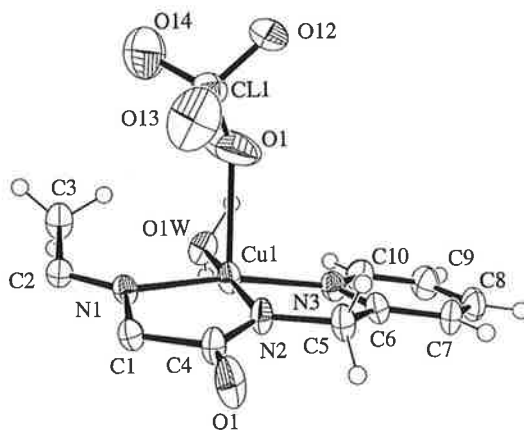


Fig. 46a Unité asymétrique du composé **36**

On observe une grande similitude structurale entre ce composé et le composé **33** (Fig.46b). Ici aussi, la géométrie autour de chaque atome métallique est tétragonale bipyramidale. La position équatoriale de chaque atome de Cu^{2+} est occupée par un azote de la pyridine, de l'amide, de la pyrazine et par un oxygène d'une molécule d'eau. D'autre part, deux oxygènes de deux ions de perchlorate occupent les deux positions apicales. Les longueurs de liaisons de l'environnement des atomes de cuivre ainsi que des groupes amide sont représentées dans le tableau 52.

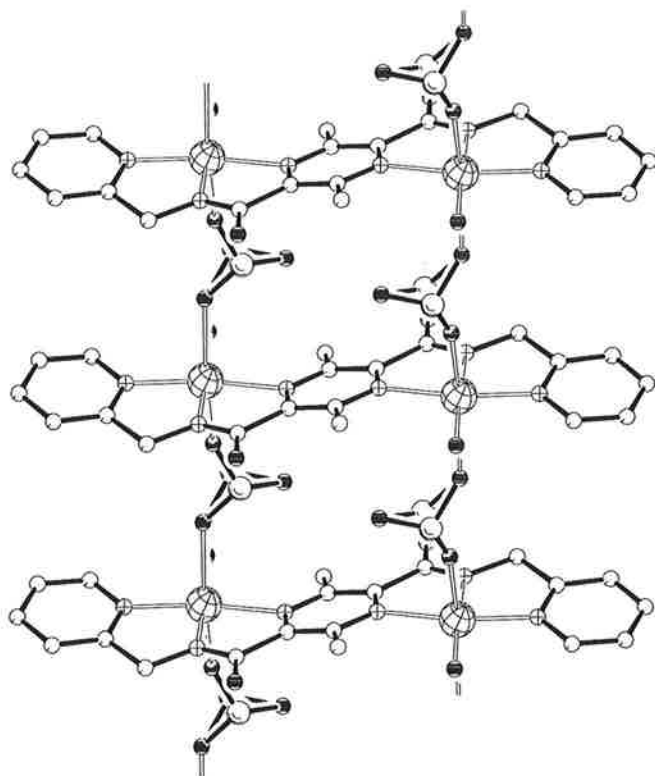


Fig. 46b Structure en forme d'échelle du 36

Tableau 52. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour le composé 36

Cu1-Cu1 ^v	6.954(1)	N2-Cu1-O1W	174.8(2)
Cu1-Cu1 ^{vi}	6.999(1)	N2-Cu1-N3	82.1(2)
Cu1-N2	1.878(5)	O1W-Cu1-N3	94.6(2)
Cu1-O1W	1.947(4)	N2-Cu1-N1	79.8(2)
Cu1-N3	2.043(5)	O1W-Cu1-N1	103.2(2)
Cu1-N1	2.146(4)	N3-Cu1-N1	161.3(2)
Cu1-O11	2.409(6)	N2-Cu1-O11	103.3(3)
N2-C4	1.307(8)	O1W-Cu1-O11	80.9(3)
O1-C4	1.243(7)	N3-Cu1-O11	95.3(2)
C1-C4	1.529(8)	N1-Cu1-O11	93.1(2)

^v) -x, 2-y, -z (longueur entre les atomes de cuivres à travers de la pyrazine)

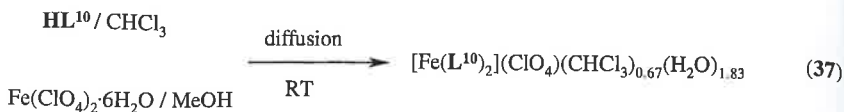
^{vi}) x-1, y, z (longueur entre les cuivres à travers de l'anion perchlorate)

Un polymère en 3D se forme au moyen de ces ponts hydrogène. Le tableau 53 représente les longueurs et les angles des ponts hydrogène pour le composé **36**.

Tableau 53. Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **36**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1AW...O2W ⁱⁱ	0.77(7)	1.94(8)	2.70(1)	167(8)
O1W-H1BW...O1 ⁱⁱ	1.07(8)	1.63(8)	2.66(1)	159(6)
O2W-H2AW...O3W	0.85	1.72	2.43(3)	138.2
O2W-H2AW...O13A	0.85	2.21	3.02(1)	158.2
O2W-H2BW...O13B ⁱⁱⁱ	0.77	1.96	2.60(4)	139.9
O2W-H2BW...O1 ^{iv}	0.77	2.55	3.09(1)	128.1

ⁱⁱ) -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 ⁱⁱⁱ) -x+3/2,y+1/2,-z+1/2 ^{iv}) x+1,y,z

2.11. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand HL¹⁰2.11.1. $[\text{Fe}(\text{L}^{10})_2](\text{ClO}_4)(\text{CHCl}_3)_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{1.83}$ (37)

Le ligand HL¹⁰ réagit avec le $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ et forme le composé **37**. Le spectre IR de ce composé présente un pic très intense de vibration de valence de l'amide I à 1655 cm^{-1} . Ce qui prouve le déplacement de la vibration de valence de l'amide I de 31 cm^{-1} vers les bf. De plus, deux pics dont un très intense à 1095 cm^{-1} et l'autre intense à 623 cm^{-1} montrent la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 47a.

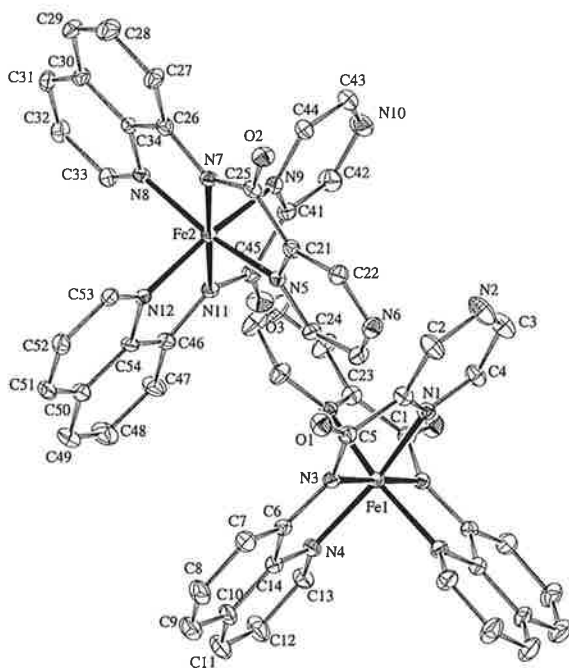


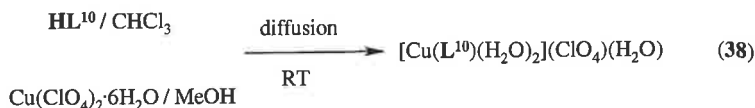
Fig. 47a Structure du complexe (deux molécules indépendantes) **37**

Lors de cette réaction l'azote de l'amide est déprotoné et l'ion de Fe^{2+} est oxydé en Fe^{3+} . Ce dernier se coordonne à un azote de la pyrazine de l'amide déprotoné et de 8-aminoquinoléine. La géométrie autour de l'atome métallique est tétragonale bipyramidale. L'unité asymétrique contient deux atomes de fer dont un sur une position spéciale.

Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement des atomes de fer ainsi que du groupe amide sont représentés dans le tableau 54.

Tableau 54 Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour les composés **37**, i) $-x+1/2$, y , $-z$

Fe1-N3	1.916(4)	N3'-Fe1-N1'	81.24(18)
Fe1-N3'	1.916(4)	N1-Fe1-N1'	87.6(2)
Fe1-N1	1.963(4)	N3-Fe1-N4	82.77(18)
Fe1-N1'	1.963(4)	N3'-Fe1-N4	96.97(18)
Fe1-N4	1.969(5)	N1-Fe1-N4	163.96(17)
Fe1-N4'	1.969(5)	N1'-Fe1-N4	93.71(19)
O1-C5	1.228(6)	N3-Fe1-N4'	96.97(18)
N3-C5	1.358(7)	N3'-Fe1-N4'	82.77(18)
C1-C5	1.481(7)	N1-Fe1-N4'	93.71(19)
		N1'-Fe1-N4'	163.96(17)
		N4-Fe1-N4'	89.4(3)
Fe2-N11	1.899(4)		
Fe2-N7	1.910(4)		
Fe2-N12	1.956(4)	N11-Fe2-N7	179.05(19)
Fe2-N8	1.960(4)	N11-Fe2-N12	83.36(18)
Fe2-N5	1.961(4)	N7-Fe2-N12	97.59(18)
Fe2-N9	1.962(4)	N11-Fe2-N8	97.07(18)
O2-C25	1.222(6)	N7-Fe2-N8	82.96(17)
N7-C25	1.352(6)	N12-Fe2-N8	90.14(17)
C21-C25	1.501(8)	N11-Fe2-N5	97.86(18)
N11-C45	1.369(7)	N7-Fe2-N5	82.10(17)
O3-C45	1.232(6)	N12-Fe2-N5	92.44(17)
C41-C45	1.483(8)	N8-Fe2-N5	165.04(18)
		N11-Fe2-N9	82.62(18)
N3-Fe1-N3'	179.6(3)	N7-Fe2-N9	96.43(18)
N3-Fe1-N1	81.24(18)	N12-Fe2-N9	165.94(18)
N3'-Fe1-N1	99.03(18)	N8-Fe2-N9	90.55(17)
N3-Fe1-N1'	99.03(18)	N5-Fe2-N9	90.50(17)

2.11.2. $[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (38)

Le ligand HL^{10} réagit avec le $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et forme le composé 38. Le spectre IR de ce composé présente un pic très intense à 1609 cm^{-1} . Ceci est une preuve de la coordination de l'amide du ligand. Car pour le ligand libre ce pic apparaît à 1686 cm^{-1} . Deux autres pics, un très intense à 1108 cm^{-1} et l'autre moyennement intense à 624 cm^{-1} caractérisent la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 48a.

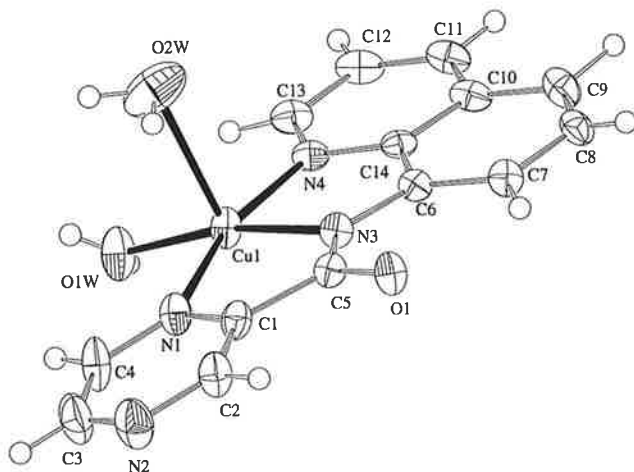


Fig. 48a Structure du composé 38

Ce complexe est un mononucléaire. L'atome de cuivre est pentacoordiné. La géométrie autour de Cu^{II} est une pyramide à base carrée. Lors de la réaction, le ligand HL^{10} est déprotoné en $(\text{L}^{10})^-$ au niveau de l'amide. Les quatre sites équatoriaux de l'atome métallique sont occupés par l'azote de 8-aminoquinoléine, de l'amide de N1 de la pyrazine et d'une molécule d'eau. La position apicale est occupée par une autre molécule d'eau. Une molécule d'eau est présente dans la deuxième sphère de coordination avec un contre-anion de perchlorate. Cette molécule d'eau et l'ion de perchlorate sont désordonnés. La Fig 48b représente les ponts

hydrogène formés entre la molécule d'eau équatoriale et l'oxygène du carbonyle d'une autre molécule. La molécule d'eau et le contre-anion perchlorate désordonnés sont négligés pour des raisons de clarté.

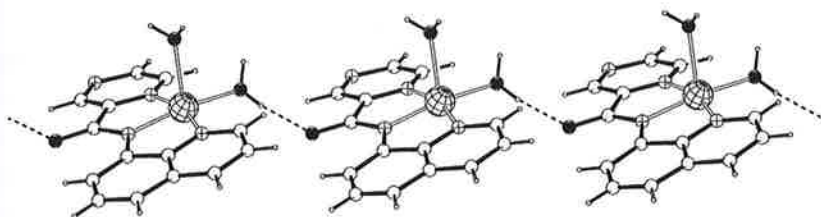
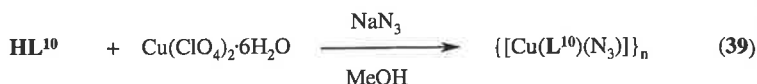


Fig. 48b Vue des ponts hydrogène dans le composé **38**

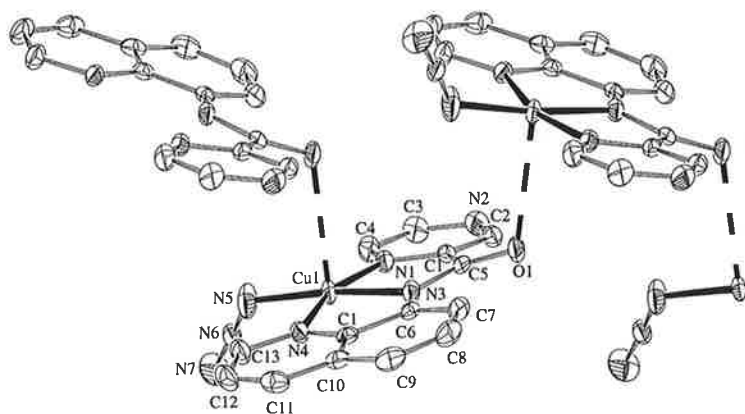
Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement du cuivre ainsi que du groupe amide sont représentés dans le tableau 55.

Tableau 55 Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour les composés **38**

Cu1-N3	1.929(3)	N3-Cu1-O1W	168.13(16)
Cu1-O1W	1.964(3)	N3-Cu1-N4	83.07(13)
Cu1-N4	1.990(3)	O1W-Cu1-N4	101.17(13)
Cu1-N1	2.035(4)	N3-Cu1-N1	81.39(13)
Cu1-O2W	2.283(4)	O1W-Cu1-N1	92.98(14)
O1-C5	1.244(4)	N4-Cu1-N1	163.36(13)
N3-C5	1.332(5)	N3-Cu1-O2W	100.60(14)
C1-C5	1.505(5)	O1W-Cu1-O2W	90.26(15)
		N4-Cu1-O2W	93.59(15)
		N1-Cu1-O2W	95.08(15)

2.11.3. $[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{N}_3)]_n$ (39)

Le composé **39** se forme avec un bon rendement, lors de la réaction décrite ci-dessus. Le spectre IR de ce composé présente un pic très intense, dédoublé en deux pics à 2073 et à 2048 cm^{-1} respectivement. Ces pics correspondent à l'ion azide coordonné. D'autre part, le pic correspondant à la vibration de valence de l'amide I apparaît à 1646 cm^{-1} et correspond à un déplacement de l'amide du ligand libre, de 40 cm^{-1} vers les bf. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 49a.

Fig. 49a Structure du composé **39**

L'atome de cuivre est pentacoordiné. La géométrie autour de Cu^{II} est une pyramide à base carrée. Lors de la réaction, le ligand HL^{10} est déprotoné en $(\text{L}^{10})^-$ au niveau de l'amide. Les quatre sites équatoriaux de l'atome métallique sont occupés par l'azote de 8-aminoquinoléine, de l'amide de N1 de la pyrazine et de l'azide. Finalement, le dernier site (apical) est occupé par l'oxygène (venant de l'amide) d'une autre molécule. Cette géométrie de coordination génère un polymère unidimensionnel (Fig. 49b). Les atomes métalliques sont placés dans l'espace en zigzag.

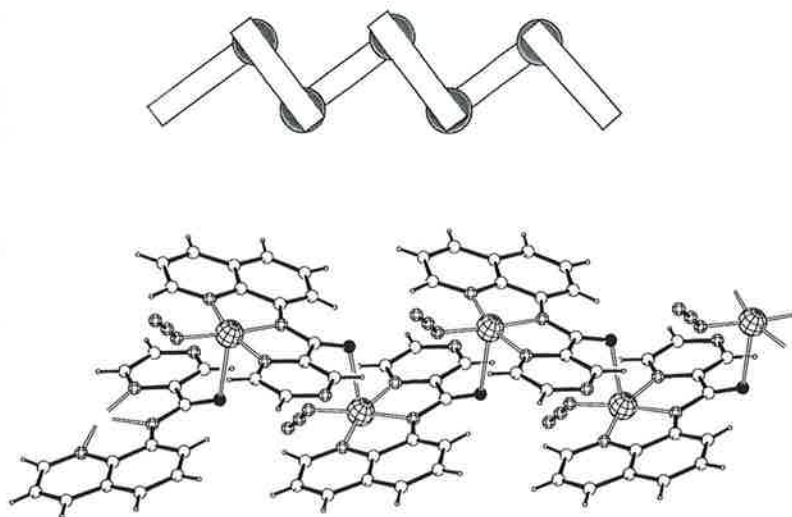
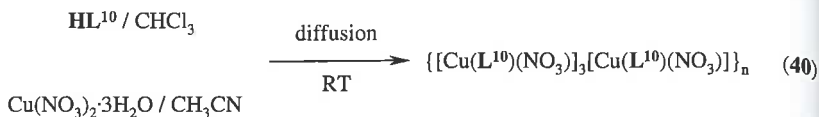


Fig. 49b Structure polymérique du complexe 39

Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement du cuivre ainsi que du groupe amide sont représentés dans le tableau 56.

Tableau 56. Longueurs [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour les composés 39, ⁱ⁾ $x+1/2, -y+3/2, -z$

Cu1-Cu1 ⁱ	5.381(0)	N5-Cu1-N3	175.44(8)
Cu1-N5	1.939(2)	N5-Cu1-N4	96.20(8)
Cu1-N3	1.940(2)	N3-Cu1-N4	81.81(7)
Cu1-N4	2.011(2)	N5-Cu1-N1	99.92(8)
Cu1-N1	2.016(2)	N3-Cu1-N1	81.66(7)
Cu1-O1 ⁱ	2.431(2)	N4-Cu1-N1	162.73(7)
N3-C5	1.336(3)	N5-Cu1-O1 ⁱ	91.76(7)
O1-C5	1.241(2)	N3-Cu1-O1 ⁱ	92.54(6)
C1-C5	1.501(3)	N4-Cu1-O1 ⁱ	96.27(6)
		N1-Cu1-O1 ⁱ	89.42(6)

2.11.4. $\{[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{NO}_3)]_3[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{NO}_3)]\}_n$ (40)

Le ligand HL^{10} réagit avec le nitrate de cuivre trihydraté et forme le composé 40. Le spectre IR de ce composé présente un pic très intense à 1627 cm^{-1} , ce qui correspond à la vibration de valence de l'amide I déplacée de 49 cm^{-1} vers les bf. Cependant, le pic qui caractérise l'anion nitrate est dédoublé en deux pics (1396 et 1385 cm^{-1}). En outre, le pic de vibration de valence de N-H est absent. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 50a.

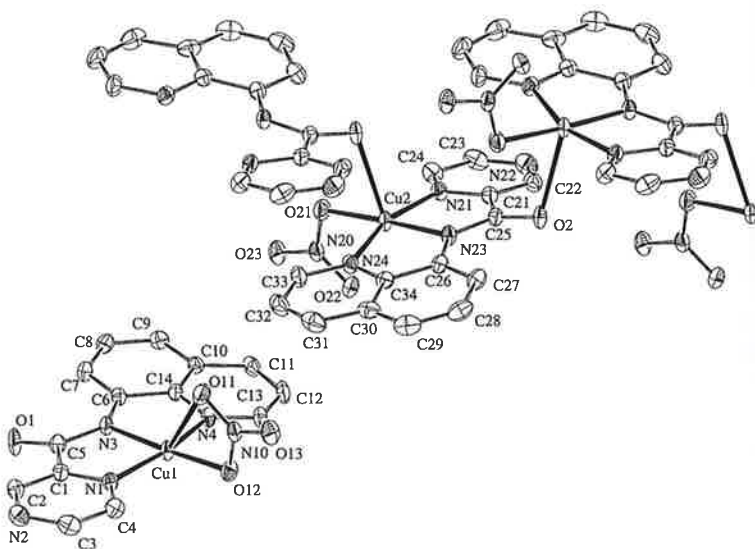


Fig. 50a Structure du composé 40

Ce composé est un mélange d'unité mononucléaire et de polymère. En effet, pour chaque mononucléaire trois atomes de cuivre se répètent dans la chaîne. L'unité mononucléaire de cuivre est tétracoordinée et est dans un environnement plan-carré. Quant aux atomes de cuivre dans la chaîne, ils sont pentacoordinés et leur géométrie est tétragonale pyramidale. Lors de la réaction, le ligand HL^{10} est déprotonné en $(\text{L}^{10})^-$ au niveau de l'amide. L'atome métallique est coordonné à l'azote de 8-aminoquinoléine, de l'amide et à N1 de la pyrazine. Dans le cas de

l'unité mononucléaire la quatrième position est occupée par un oxygène de nitrate. Dans le cas du polymère la quatrième position équatoriale est occupée par un oxygène d'un anion nitrate et la position apicale par un atome d'oxygène venant d'un autre ligand, ainsi un polymère unidimensionnel est généré (Fig. 50b).

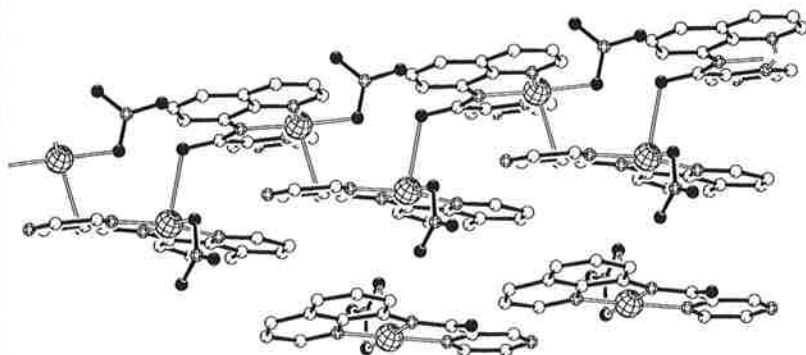


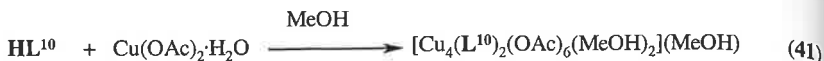
Fig. 50b Structure polymérique du complexe 40

Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement du cuivre ainsi que du groupe amide sont représentés dans le tableau 57.

Tableau 57. Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour les composés 40

Cu1-N3	1.930(2)	N3-Cu1-N4	83.06(8)
Cu1-N4	1.978(2)	N3-Cu1-O12	175.50(8)
Cu1-O12	1.986(2)	N4-Cu1-O12	97.55(8)
Cu1-N1	1.998(2)	N3-Cu1-N1	82.50(9)
O1-C5	1.231(3)	N4-Cu1-N1	165.13(8)
N3-C5	1.342(3)	O12-Cu1-N1	97.12(8)
C1-C5	1.506(4)		
Cu2-N23 ⁱ	1.937(2)	N23 ⁱ -Cu2-O21	176.73(8)
Cu2-O21	1.983(2)	N23 ⁱ -Cu2-N24 ⁱ	82.71(9)
Cu2-N24 ⁱ	1.985(2)	O21-Cu2-N24 ⁱ	97.68(8)
Cu2-N21 ⁱ	2.002(2)	N23 ⁱ -Cu2-N21 ⁱ	82.31(8)
O2-C25	1.245(3)	O21-Cu2-N21 ⁱ	96.82(8)
N23-C25	1.340(3)	N24 ⁱ -Cu2-N21 ⁱ	162.97(8)
C21-C25	1.506(4)		

ⁱ) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2

2.11.5. $[\text{Cu}_4(\text{L}^{10})_2(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})$ (41)

Le ligand HL^{10} réagit avec l'acétate de cuivre hydraté et forme le composé 41. Le spectre infrarouge de ce composé présente un pic très intense à 1624 cm^{-1} . Il s'agit d'une preuve de la coordination de la fonction amide I. Car, pour le ligand libre ce pic apparaît à 1686 cm^{-1} . Donc l'amide I est déplacé de 62 cm^{-1} vers les bf. En outre, les pics intenses présents à 1581 , 1429 et 1396 cm^{-1} sont attribués à l'anion acétate qui forme le complexe. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 51a.

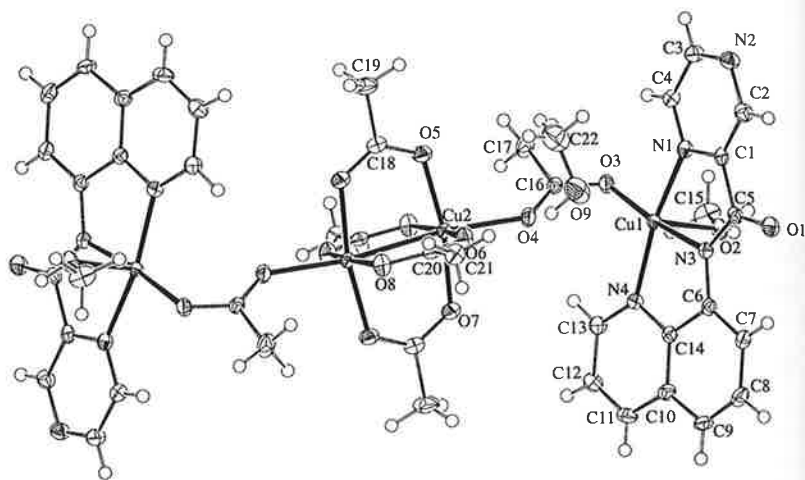


Fig. 51a Structure du composé 41

Il s'agit d'un composé tétranucléaire centrosymétrique. Au milieu de ce complexe se trouvent deux atomes de cuivre reliés par quatre anions d'acétate. Aux deux extrémités on trouve deux atomes de cuivre pentacoordinés. La géométrie de ces derniers est une pyramide à base carrée. La position latérale de ces atomes extrêmes est occupée par une molécule de méthanol. Puis, le ligand HL^{10} déprotoné au niveau de l'amide et un anion acétate complètent les sites équatoriaux de chaque atome. Cet dernier anion joue le rôle de pont d'une manière syn-anti et relie les dinucléaires et les mononucléaires extrêmes.

Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement du cuivre ainsi que du groupe amide sont représentés dans le tableau 58.

Tableau 58 Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour les composés **41** ¹⁾ -x+1,-y,-z+1

Cu1..Cu2	5.147(1)	Cu2-O8	1.969(2)
Cu1-O3	1.939(1)	Cu2-O5	1.972(2)
Cu1-N3	1.945(2)	Cu2-O7	1.971(2)
Cu1-N4	2.000(2)	Cu2-O6	1.978(1)
Cu1-N1	2.037(2)	Cu2-O4	2.125(1)
Cu1-O2	2.354(1)	Cu2-Cu2 ⁱ	2.620(1)
O1-C5	1.249(2)	O8-Cu2-O5	89.29(6)
N3-C5	1.330(3)	O8-Cu2-O7	88.98(7)
C1-C5	1.502(3)	O5-Cu2-O7	168.97(6)
O3-Cu1-N3	172.58(7)	O8-Cu2-O6	168.68(6)
O3-Cu1-N4	105.08(6)	O5-Cu2-O6	88.46(6)
N3-Cu1-N4	82.33(7)	O7-Cu2-O6	91.12(7)
O3-Cu1-N1	91.67(6)	O8-Cu2-O4	103.00(6)
N3-Cu1-N1	80.92(7)	O5-Cu2-O4	98.93(6)
N4-Cu1-N1	162.70(7)	O7-Cu2-O4	92.08(6)
O3-Cu1-O2	88.88(5)	O6-Cu2-O4	88.31(6)
N3-Cu1-O2	91.40(6)	O8-Cu2-Cu2 ⁱ	86.79(4)
N4-Cu1-O2	90.51(6)	O5-Cu2-Cu2 ⁱ	86.79(4)
N1-Cu1-O2	94.18(6)	O7-Cu2-Cu2 ⁱ	82.24(5)
		O6-Cu2-Cu2 ⁱ	82.01(4)
		O4-Cu2-Cu2 ⁱ	168.64(4)

D'autre part, les ponts hydrogène génèrent un polymère unidimensionnel (Fig. 51b). Les longueurs et les angles des ponts hydrogène sont représentés dans le tableau 59

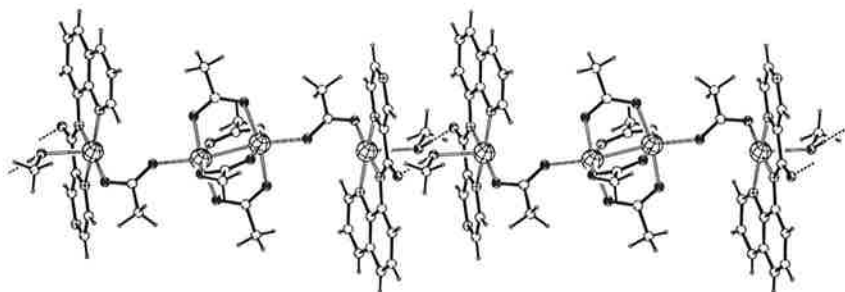


Fig. 51b Structure polymérique du complexe **41**

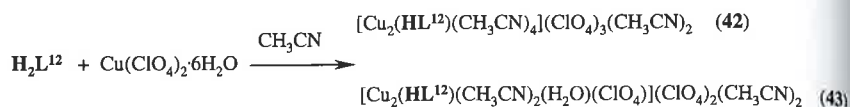
Tableau 59 Longueurs [Å] et angles [°] des ponts hydrogène pour le composé **41**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O2-H2O...O1 ⁱⁱ	0.87(3)	1.83(3)	2.690(2)	176(3)
O9-H9O...O4	0.93(4)	2.28(4)	2.952(2)	129(3)
O9-H9O...O6	0.93(4)	2.22(4)	2.999(2)	141(3)

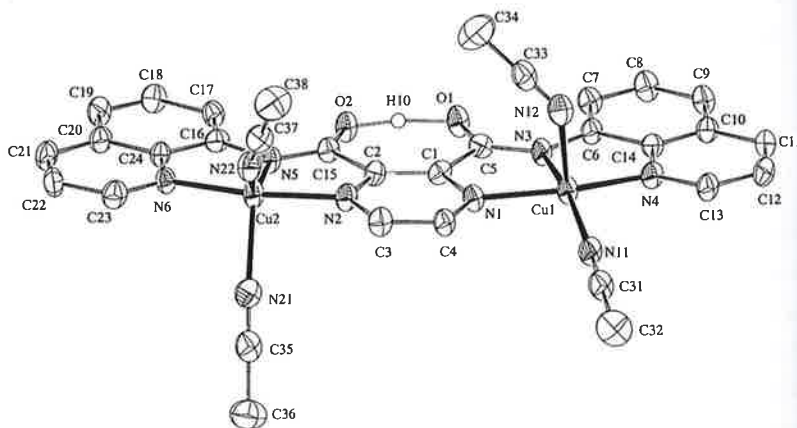
ⁱ⁾ -x+1,-y,-z+1 ⁱⁱ⁾ -x+1,-y+1,-z

2.12. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^{12}

2.12.1. $[Cu_2(HL^{12})(CH_3CN)_4](ClO_4)_3(CH_3CN)_2$ (**42**)



Le ligand HL^{12} réagit avec le $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et produit le composé **42** sous la forme de cristaux cubiques ainsi que le composé **43** sous la forme de cristaux en aiguille. Le spectre IR du composé **42** présente un pic très intense (dédoublé) à 1660 et 1645 cm^{-1} . Ceci implique un déplacement de la vibration de l'amide I du ligand libre de 18 et 33 cm^{-1} respectivement. De plus le spectre IR signe noir sur blanc la présence de l'anion perchlorate avec les pics à 1085 cm^{-1} (très intense) et 625 cm^{-1} (moyennement intense). La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 52a.


Fig. 52a Structure du composé **42**

Il s'agit d'un composé dinucléaire de cuivre. L'hétérocycle de pyrazine joue le rôle de pont entre les centres paramagnétiques. Les atomes de cuivres sont pentacoordinés. La géométrie autour de l'atome de Cu1 est tétragonale pyramidale ($\tau = 0.00$), Cependant, la géométrie autour de l'atome de Cu2 est plutôt trigonale bipyramidale déformé ($\tau = 0.71$). Lors de la réaction, les deux protons des groupes fonctionels d'amide du ligand H_2L^{12} se déprotonent et un des protons migre entre les deux fonctions de carbonyles. Chaque atome métallique est coordonné à l'azote de la pyrazine, de 8-aminoquinoléine, de l'amide. Trois contre-anions de perchlorates et deux molécules d'acétonitriles occupent la deuxième sphère de coordination (Fig 52b).

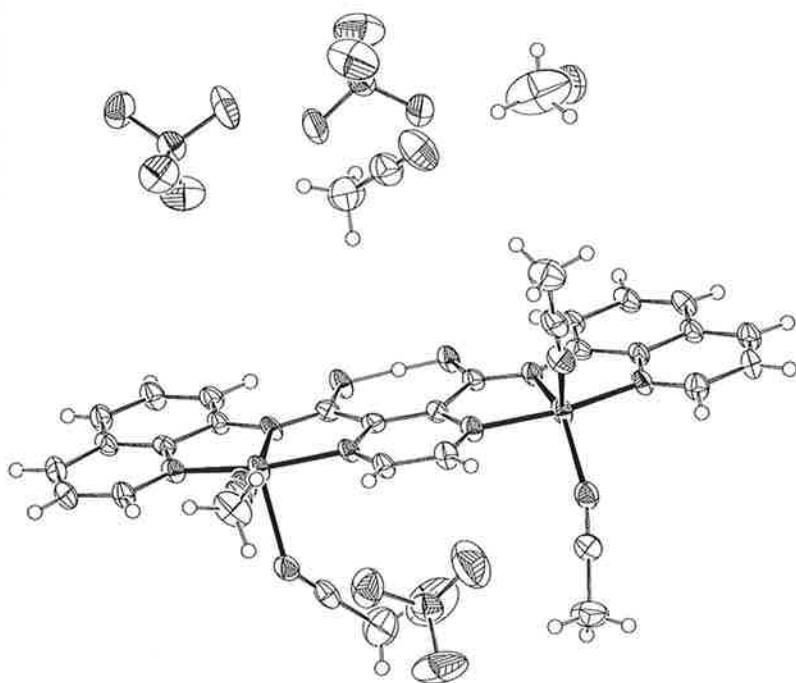


Fig. 52b Structure du composé **42** avec des molécules de solvant et des contre-anions

Les longueurs de liaison et les angles de l'environnement des atomes de cuivre ainsi que du groupe amide sont représentés dans le tableau 60.

Quant au composé **43**, le spectre IR de ce dernier présente un pic très intense à 1629 cm^{-1} . Ceci est une preuve de la coordination de la fonction amide du ligand. Car pour le ligand libre ce pic apparaît à 1678 cm^{-1} . Deux autres pics, un très intense à 1097 cm^{-1} et l'autre moyennement intense à 623 cm^{-1} caractérisent la présence de l'anion perchlorate. La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 53a.

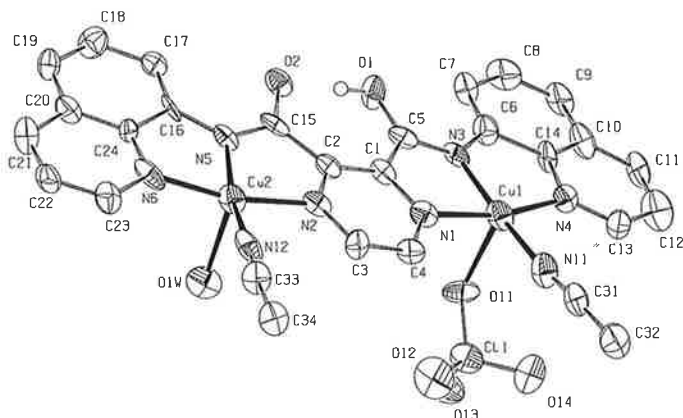


Fig. 53a Structure du composé **43**

Il s'agit d'un composé très similaire au composé **42** à deux exceptions près. En effet, dans le cas du composé **43** on remarque que deux molécules d'acétonitrile sont remplacées par une molécule d'eau et un anion de perchlorate. En outre, deux contre-anions de perchlorate et deux molécules d'acétonitrile occupent la deuxième sphère de coordination (Fig 53b).

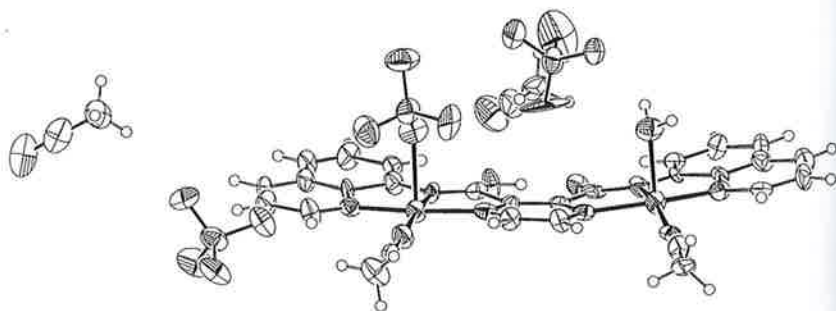
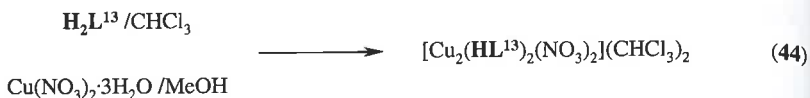


Fig. 53b Structure du composé **43** avec des molécules de solvant et des contre-anions

D'autre part, des ponts hydrogène sont formés entre la molécule d'eau coordonnée et un contre-anion de perchlorate qui se trouve dans la deuxième sphère de coordination. Ainsi chaque molécule du composé **42** reste une molécule discrète.

Tableau 60 Longueurs [Å] et angles [°] sélectionnés pour les composés **42** et **43**

42		43	
Cu1-Cu2	6.714(1)	Cu1-Cu2	6.739(1)
Cu1-N1	2.013(4)	Cu1-N1	1.979(10)
Cu1-N3	1.936(3)	Cu1-N3	1.906(10)
Cu1-N4	1.951(4)	Cu1-N4	1.979(10)
Cu1-N11	1.980(4)	Cu1-N11	1.930(11)
Cu1-N12	2.268(4)	Cu1-O11	2.356(9)
N3-C5	1.320(6)	N3-C5	1.324(14)
O1-C5	1.288(5)	O1-C5	1.284(13)
C1-C5	1.475(7)	C1-C5	1.530(15)
Cu2-N2	1.996(4)	Cu2-N2	2.033(10)
Cu2-N5	1.944(4)	Cu2-N5	1.935(10)
Cu2-N6	1.961(3)	Cu2-N6	1.938(10)
Cu2-N22	2.054(4)	Cu2-N22	1.987(12)
Cu2-N21	2.137(4)	Cu2-O1W	2.260(9)
N5-C15	1.310(6)	N5-C15	1.325(14)
O2-C15	1.266(5)	O2-C15	1.289(13)
C2-C15	1.518(5)	C2-C15	1.521(16)
N3-Cu1-N11	163.61(16)	N3-Cu1-N11	173.8(5)
N3-Cu1-N1	80.62(15)	N3-Cu1-N1	80.3(4)
N3-Cu1-N4	83.39(15)	N3-Cu1-N4	84.2(4)
N11-Cu1-N1	96.96(16)	N11-Cu1-N1	97.4(4)
N4-Cu1-N11	97.62(16)	N11-Cu1-N4	97.9(4)
N4-Cu1-N1	163.78(14)	N1-Cu1-N4	164.5(4)
N3-Cu1-N12	103.62(15)	N3-Cu1-O11	91.0(4)
N4-Cu1-N12	100.42(16)	N4-Cu1-O11	90.3(4)
N11-Cu1-N12	92.32(16)	N11-Cu1-O11	94.8(4)
N1-Cu1-N12	86.04(15)	N1-Cu1-O11	91.1(4)
N5-Cu2-N6	83.48(15)	N5-Cu2-N6	82.5(4)
N5-Cu2-N2	80.03(15)	N5-Cu2-N2	81.1(4)
N5-Cu2-N22	140.71(16)	N5-Cu2-N12	166.9(5)
N6-Cu2-N2	163.51(16)	N6-Cu2-N2	163.5(4)
N6-Cu2-N22	99.74(16)	N6-Cu2-N12	99.7(4)
N2-Cu2-N22	93.01(16)	N12-Cu2-N2	95.7(4)
N5-Cu2-N21	120.78(16)	N5-Cu2-O1W	100.7(4)
N6-Cu2-N21	97.89(15)	N6-Cu2-O1W	93.8(4)
N22-Cu2-N21	97.74(17)	N12-Cu2-O1W	92.1(4)
N2-Cu2-N21	90.65(15)	N2-Cu2-O1W	91.3(4)

2.13. Analyses Cristallographiques et Spectroscopiques des complexes du ligand H_2L^{13} 2.13.1. $[Cu_2(HL^{13})_2(NO_3)_2](CHCl_3)_2$ (44)

Le ligand H_2L^{13} réagit avec le $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et forme le composé 44. Le spectre IR de ce composé présente un pic très intense à 1658 cm^{-1} . Ceci implique un déplacement de la vibration de l'amide I du ligand libre de 14 cm^{-1} vers les hf. De plus, la présence de l'anion nitrate est rectifiée avec un pic très intense à 1378 cm^{-1} . La structure de ce complexe est représentée à la Fig. 54a.

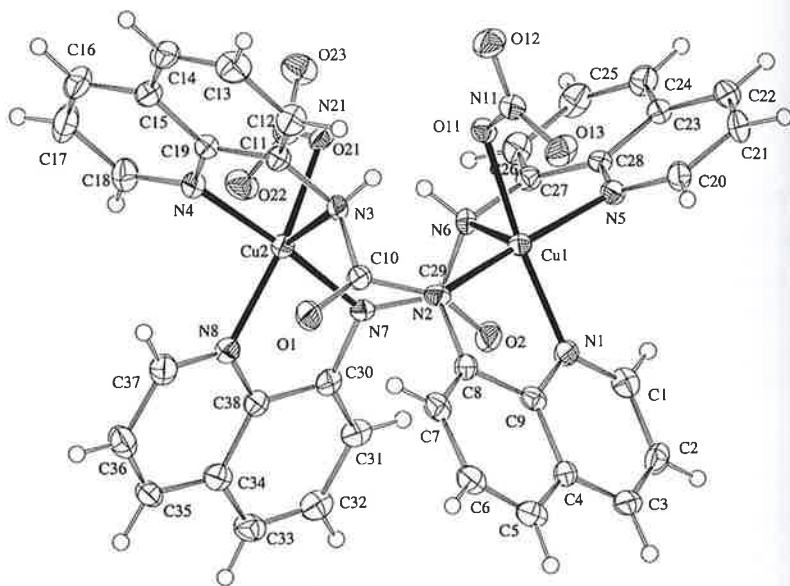


Fig. 54a Structure du composé 44

Il s'agit d'un composé dinucléaire de cuivre. L'hétérocycle de pyrazine n'est pas présent dans ce ligand. Dans ce cas, le pont entre les deux centres paramagnétiques est construit à partir de l'urée.

Les atomes de cuivres sont pentacoordinés. La géométrie autour de Cu^{II} est une pyramide à base carrée. En général lorsque l'azote du groupe amide se coordine à un atome métallique le proton se dissocie. Cependant dans le cas de ce complexe on remarque que lors de la réaction, un des deux protons de H_2L^{13} se dissocie mais pas le deuxième. Il s'agit d'un phénomène plutôt rare. Deux azotes de 8-aminoquinoléine, deux des urées et un du contre-anion de nitrate forment la première sphère de coordination de chaque atome de cuivre. La molécule est globalement neutre.

Les distances de liaison et les angles de l'environnement des atomes de cuivre sont représentés dans le tableau 61.

Tableau 61 Distances [$\text{\AA}$] et angles [$^\circ$] sélectionnés pour les composés 44

Cu1-N2	1.968(4)	Cu2-N7	1.982(4)
Cu1-N1	1.988(4)	Cu2-N8	1.991(4)
Cu1-N5	1.994(4)	Cu2-N4	1.997(4)
Cu1-O11	2.053(3)	Cu2-O21	2.068(3)
Cu1-N6	2.338(5)	Cu2-N3	2.340(5)
N2-Cu1-N1	83.14(17)	N7-Cu2-N8	83.21(17)
N2-Cu1-N5	171.89(19)	N7-Cu2-N4	173.4(2)
N1-Cu1-N5	95.22(17)	N8-Cu2-N4	93.49(18)
N2-Cu1-O11	94.08(15)	N7-Cu2-O21	94.55(15)
N1-Cu1-O11	166.06(17)	N8-Cu2-O21	161.10(17)
N5-Cu1-O11	85.61(15)	N4-Cu2-O21	86.72(15)
N2-Cu1-N6	107.98(17)	N7-Cu2-N3	107.58(17)
N1-Cu1-N6	107.80(17)	N8-Cu2-N3	110.65(18)
N5-Cu1-N6	80.09(16)	N4-Cu2-N3	78.94(18)
O11-Cu1-N6	86.06(15)	O21-Cu2-N3	87.96(15)

Références

- [1] C. Alvarez-Ibarra, R. Cuervo-Rodriguez, M. C. Fernandez-Monreal, M. P. Ruiz, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 24.
- [2] a) E. B. Fleischer, M. B. Lawson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2772. b) E. B. Fleischer, D. Jeter, R. Florian, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1042.
- [3] W. J. Schut, H. I. X. Mager and W. Berends, *Recueil de Travaux Chimique des Pays-Bas*, **1961**, 80, 391.
- [4] a) Yi Wang, Université de Nuechâtel, thèse de doctorat, **1996**. b) Ryo Takeuchi, Katsunobu Suzuki, Nobuhiro Sato, *Synthesis*, **1990**, 923.
- [5] a) P-A. Marioni, Université de Nuechâtel, thèse de doctorat, **1986**. b) R. B. Herbert, F. G. Holliman, P. N. Ibberson and J. B. Sheridan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1979**, 2411-2414.
- [6] A. J. C. Wilson, *International Table for Crystallography*, vol. C, Kluwer academic publishers, London, **1995**.
- [7] A. W. Addison and T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [8] Olivier Kahn, *Molecular Magnetisme*, VCH publishers, Inc. p-253, **1993**.
- [9] Olivier Kahn, *Molecular Magnetisme*, VCH publishers, Inc. p-252, **1993**.
- [10] C. Näther et I. Jess, *Acta Cris.* **2001**, C57, 260-261.
- [11] X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve and M. Verdager, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 775-784.
- [12] I. Castro, J. Sletten, M. L. Calatayud, M. Julve, J. Cano, F. Lloret, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4903-4909.
- [13] I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, A. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, 287, 173-180.
- [14] H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret and J. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 259-265.
- [15] M. Beneto, L. Soto, J. Garcia-Lorenzo, E. Esciva, J.-P. Legros and F. Dahan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1057-1061.
- [16] I. Castro, J. Faus, Y. Jourmaux, M. Julve, J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2533-2538.
- [17] C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tshipis and A. Terzis, *Polyhedron*, **1992**, 2819-2822.
- [18] Olivier Kahn, *Molecular Magnetisme*, VCH publishers, Inc. p-104, **1993**.
- [19] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa and X. Solanas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 695-699.

CONCLUSION

Le but de ce travail était de synthétiser divers ligands dérivés d'amide de l'hétérocycle de pyrazine. Puis, étudier leur chimie de coordination avec les métaux de transition, en particulier les métaux de la période 3d afin de construire des supramolécules avec une géométrie bien définie sous l'ombre de *crystal engineering approach*. Ensuite, en se référant aux approches des *corrélations magnéto-structurales*, déterminer les propriétés magnétiques des complexes potentiellement intéressants.

Dans ce but, nous avons synthétisé un certain nombre de ligands. Nous en présentons 13 dans ce présent mémoire (Schéma 8, Page 17). Ces ligands peuvent être séparés en deux groupes.

- 1) ligands *semi-flexibles* (H_nL^1 à H_nL^9 ; $n = 1, 2$ ou 4)
- 2) ligands "*rigides*" (H_nL^{10} à H_nL^{13} ; $n = 1$ ou 2)

D'autre part, les ligands *semi-flexibles* peuvent être assemblés en deux sous-groupes qui contiennent;

- a) la 2-(aminométhyl)pyridine (HL^1 , H_2L^3 , H_2L^5 , H_2L^7 et H_4L^8)
- b) la 4-(aminométhyl)pyridine (HL^2 , H_2L^4 , H_2L^6 et H_4L^9)

La synthèse de neuf ligands *semi-flexibles* a été achevée avec de bons rendements. Les ligands HL^1 , HL^2 , H_2L^3 , H_2L^4 , H_2L^7 , H_4L^8 et H_4L^9 ont été synthétisés en deux étapes. Tout d'abord les acides de la pyrazine ont été transformés en ester correspondant. On a fait réagir ces esters avec soit la 2-(aminométhyl)pyridine ou la 4-(aminométhyl)pyridine pour obtenir le ligand approprié.

Les deux autres ligands *semi-flexibles* H_2L^5 et H_2L^6 ont été synthétisés en trois étapes. Tout d'abord l'acide de 2,5-pyrazinecarboxylique a été synthétisé par l'oxydation du 2,5-diméthyl pyrazine. Ensuite, cet acide est transformé en ester méthylique puis on fait réagir ce dernier avec soit la 2-aminopyridine ou la 4-aminopyridine pour obtenir le ligand H_2L^5 ou H_2L^6 respectivement.

Finalement, la synthèse des ligands "*rigides*" a été achevée en une étape au moyen du réactif de couplage peptidique 1,1'-carbonyldiimidazole. Le composé HL^{10} a été obtenu avec un bon rendement. Quant aux composés HL^{11} , H_2L^{12} et HL^{13} , ils peuvent être soit obtenus ensemble

et purifiée avec des rendements 6, 22 et 29 % respectivement ou HL^{11} peut être obtenu seul avec un rendement de 21 %.

Analyses spectroscopiques des ligands

Les neuf ligands *semi-flexibles* (H_xL^1 à H_xL^9) ont tous été caractérisés par des analyses spectroscopiques (RMN, IR) et cristallographiques. Les comparaisons du déplacement chimique de ces composés sont représentées dans le tableau 1 (page 24). Une des caractéristiques intéressantes du spectre RMN de ces ligands dans DMSO est que le signal du proton du groupe peptidique, H_h apparaît entre 9.3 et 9.8 ppm sous la forme d'un triplet. D'autre part, le signal des protons de CH_2 (H_g) apparaît entre 4.5 et 4.7 ppm sous la forme d'un doublet. La constante de couplage, entre H_h et H_g est de 6 Hz. Comme exemple, nous représentons le spectre RMN du ligand H_4L^8 dans la Fig. 55 où le signal de H_h (triplet) et H_g (doublet) sont agrandis pour mieux les visualiser.

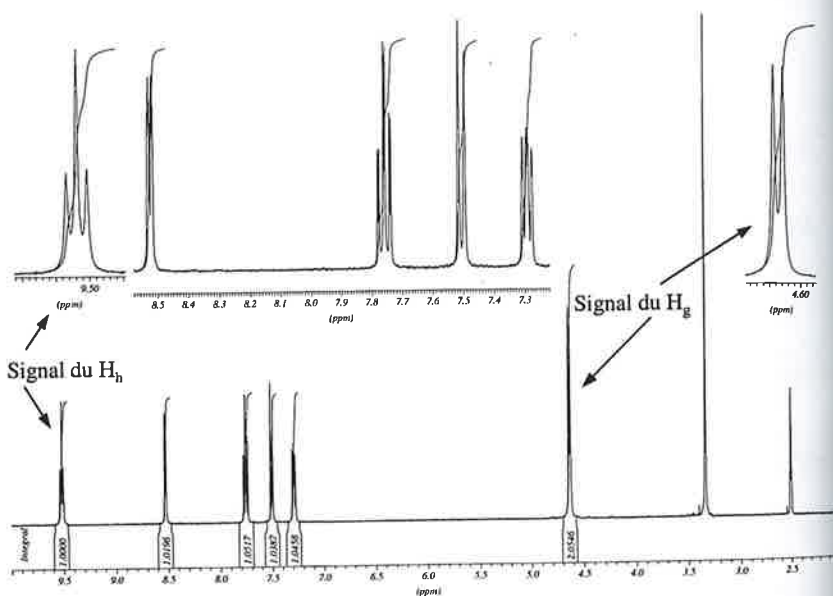


Fig. 55 Spectre RMN de ligand H_4L^8

Les quatre ligands "rigides" (HL^{10} , HL^{11} , H_2L^{12} et H_2L^{13}) ont été tous aussi caractérisés par des analyses spectroscopiques (IR, RMN) et cristallographiques (diffraction aux rayons-X). Le signal du proton du groupe peptidique (H_k) des ligands "rigides" (voir tableau 2, page 25), dans DMSO, apparaît entre 11.5 et 12 ppm sous la forme d'un singulet. Sauf pour le composé H_2L^{13} pour lequel ce signal apparaît à 10.7 ppm (Fig. 56).

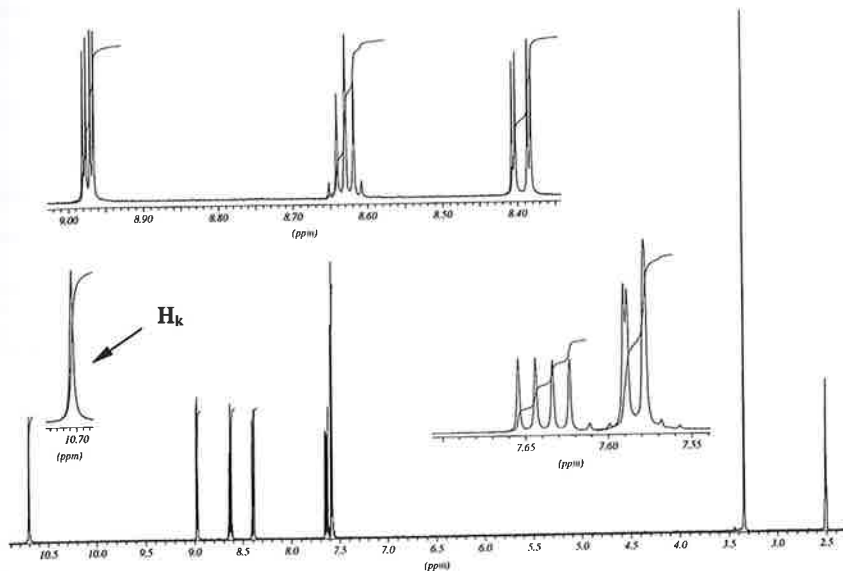


Fig. 56 Spectre RMN de ligand H_2L^{13}

En conclusion, on remarque que les protons du groupe peptidique des ligands *semi-flexibles* (H_b) sont plus blindés que les protons des ligands "rigides" (H_k). Cette observation est raisonnable car le $N-H_k$ est adjacent à l'hétérocycle de 8-aminoquinoléine qui stabilise le doublet libre de l'azote de $N-H_k$ et donc appauvrit l'environnement du H_k en électron. Par contre, $N-H_b$ est adjacent à CH_2 et donc l'environnement de H_b est plus riche en électron comparé à celui de H_k .

D'autre part, les analyses IR nous ont permis d'avoir un préavis sur les composés obtenus. Nous constatons qu'à chaque fois où la complexation a eu lieu, le déplacement de la vibration de l'amide I ($\nu_{C=O}$) de ligand libre est alors affecté. Ce dernier se déplace vers les basses fréquences, à deux exceptions près, pour tous les complexes obtenus. En effet, pour les

composés **26** et **27** nous observons un déplacement de la vibration de l'amide I vers les basses et les hautes fréquences simultanément.

Analyses cristallographiques des ligands

Les distances **a**, **b**, **c** et **d** du groupe peptidique de tous les ligands (H_xL^1 à H_xL^{13}) sont représentées dans le tableau 7 (page 51). On remarque que ces distances de liaison sont cohérentes avec les valeurs indiquées dans le *International Table for Crystallography*.

Analyses cristallographiques des complexes

Les analyses de diffraction aux rayons-X des complexes ont montré qu'en plus des azotes de pyridines et de l'hétérocycle de pyrazine, les groupes peptidiques peuvent se coordonner aux métaux (Schéma 20);

- au niveau de l'azote de N-H déprotoné
- au niveau de l'oxygène du carbonyle
- ces deux sites pouvant être les sites de coordination en même temps
- l'azote de la fonction amide peut rester non-déprotoné

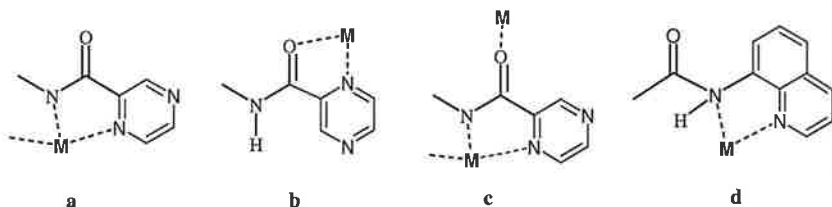


Schéma 20

Ces divers modes de coordination nous a permis de synthétiser un large spectre des structures allant des composés discrets (mononucléaire, binucléaire ou dimère et tétra-nucléaire = $[2X2]$ grids) aux composés polymériques (1D et 3D).

Notamment, nous avons obtenu des structures bien ordonnées, comme des cavités (box-like) (composés **21**, **22**, **23** et **24**) des grids (**26** et **27**) des échelles (**11**, **33** et **36**), des polymères à 1D en forme d'escalier (**7**, **8**, **9** et **10**), des polymères à 1D en forme de zigzag (**34**, **39** et **40**), et des polymères poreux en 3D (**15**, **17** et **32**).

Le tableau 62 représente la nature des complexes cristallins obtenus en fonction du métal et du ligand utilisé.

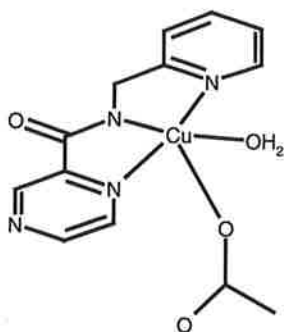
Tableau 62 mono-, bi-, tétra- et polymères obtenues en fonction du ligand et du métal utilisé

Ligands	Métaux						
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Hg
HL ¹		di (12) m (13)		m(1-5) 1D (6-11)	1D (14)	3D (15)	
HL ²				d (16) 3D (17)	1D (18)		
H ₂ L ³		m (28)	t (27)	bi (19 et 20) d (21-24) bi (25), t (26)			
H ₂ L ⁴					1D (30)	d (29)	
H ₂ L ⁵				bi (31) 3D (32) 1D (33, 34)			d (35)
* H ₂ L ⁶							
H ₂ L ⁷				1D (36)			
* H ₄ L ⁸							
* H ₄ L ⁹							
HL ¹⁰	m (37)			m (38) 1D (39, 40) t (41)			
* *HL ¹¹							
H ₂ L ¹²				bi (42, 43)			
H ₂ L ¹³				d (44)			

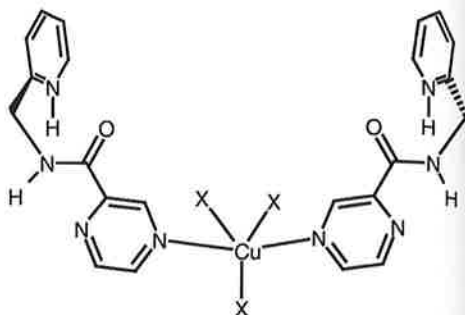
m = mononucléaire; bi = binucléaire; d = dimère; t = tétranucléaire, 1D = polymère unidimensionnel et 3D = polymère tridimensionnel. * Aucun complexe cristallin n'a été obtenu avec ces ligands ** Les cristaux twin sont obtenus (par exemple avec l'atome métallique de Co^{III}).

En outre, on remarque que les contre anions comme les acétate, halogénure, NO₃⁻, SO₄²⁻, NCS⁻ ou N₃⁻ génèrent des complexes neutres car ils ont de fortes tendances à se lier aux atomes métalliques. Par contre, le contre-anion de perchlorate a une faible tendance à se lier aux atomes métalliques et dans la plupart des cas forme donc des complexes cationiques.

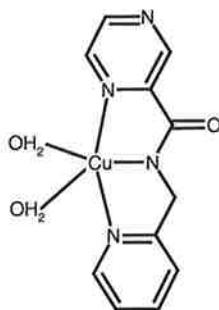
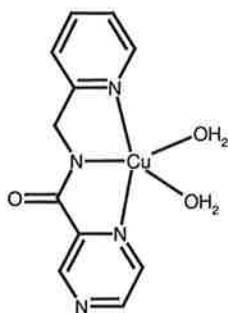
Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de HL¹



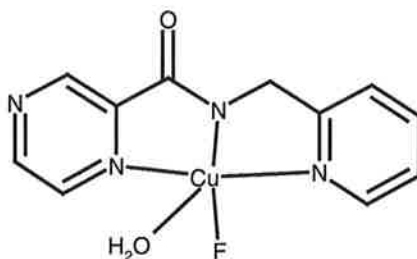
(1)



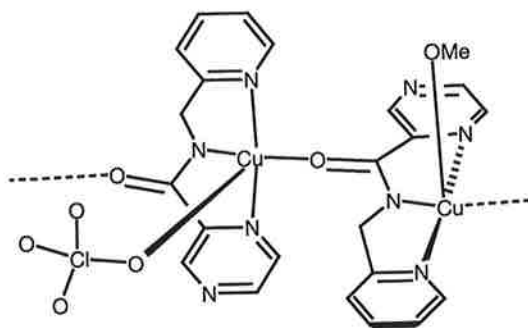
(2) ou (3) avec X = Br ou Cl



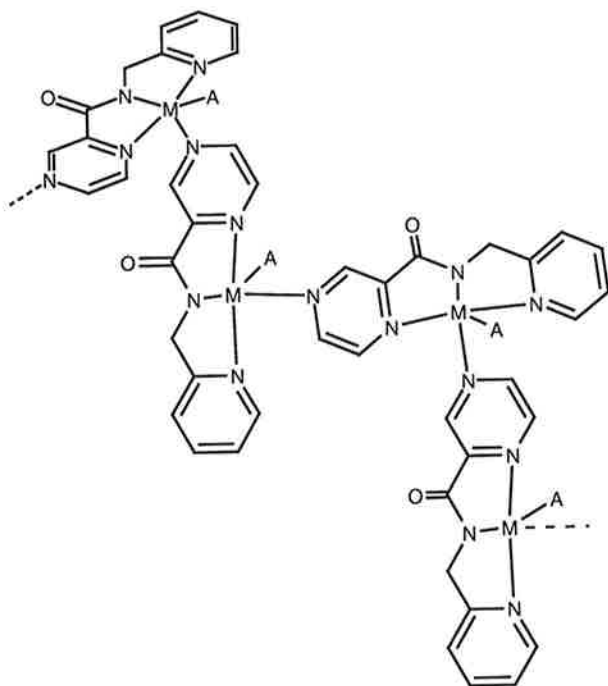
(4)



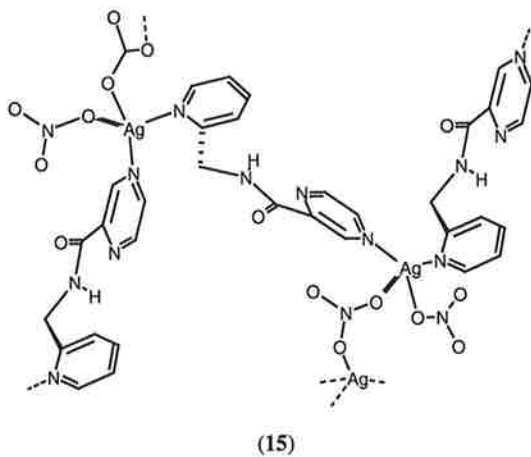
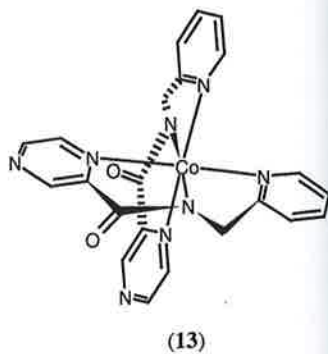
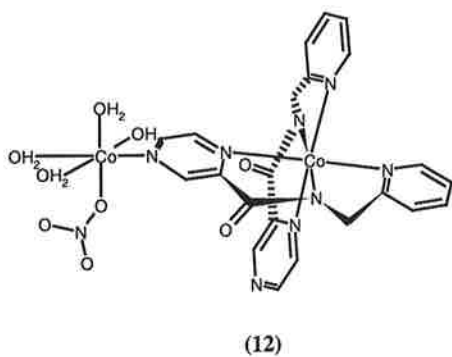
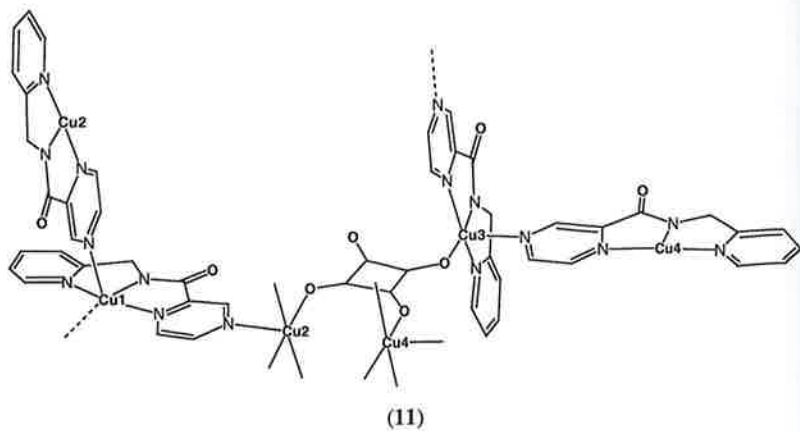
(5)



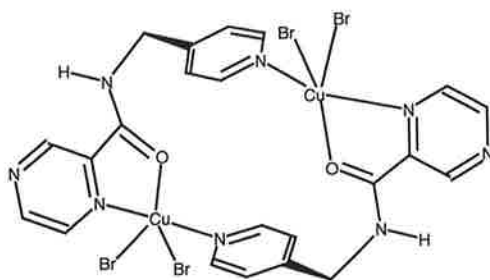
(6)



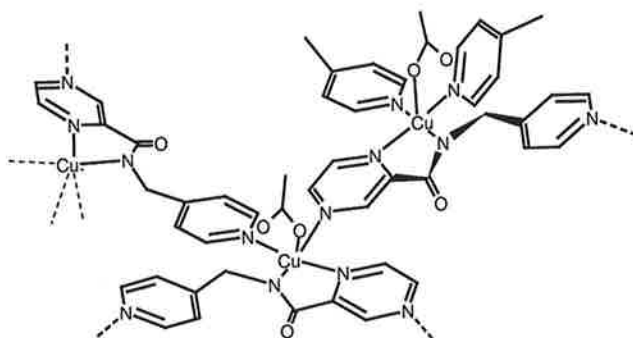
(7-10, M=Cu, A=NO₃, N₃, H₂O et NCS) & (14, M=Zn, A=H₂O)



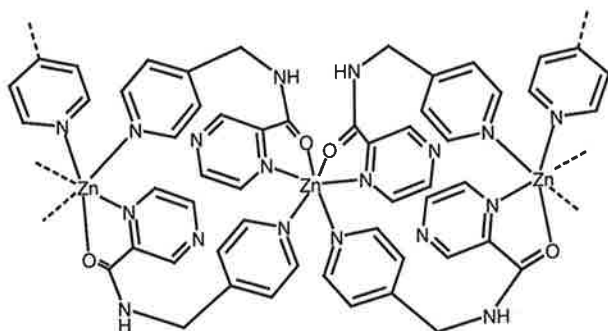
Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de **HL**²



(16)

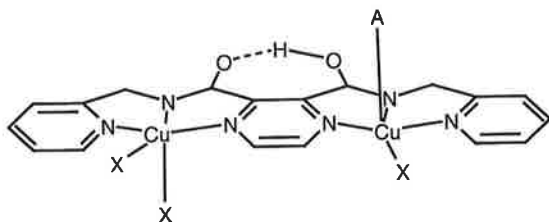


(17)

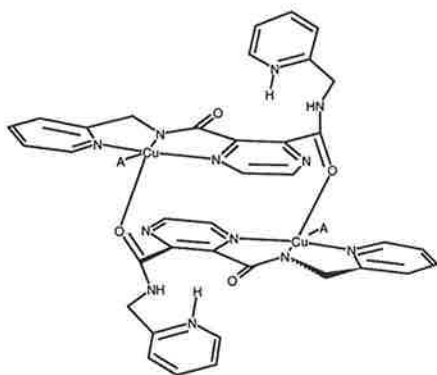


(18)

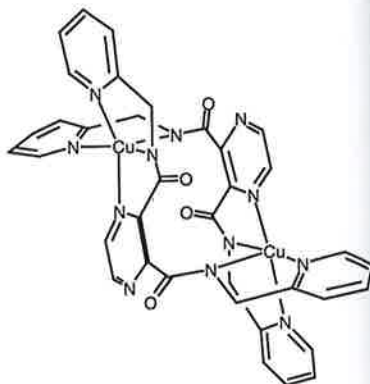
Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de H_2L^3



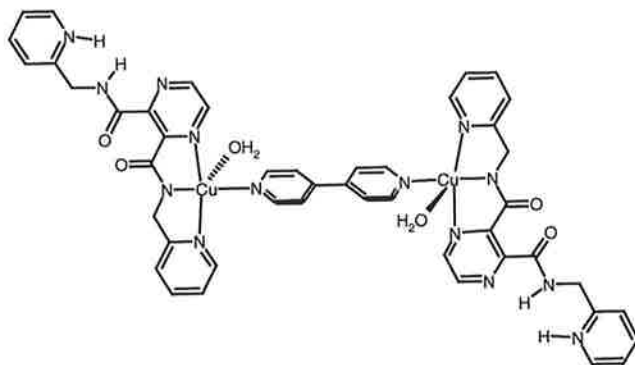
(19) $X=Cl$ et $A=H_2O$; (20) $X=Br$ et $A=MeOH$



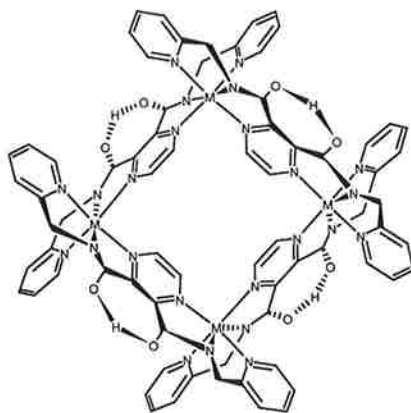
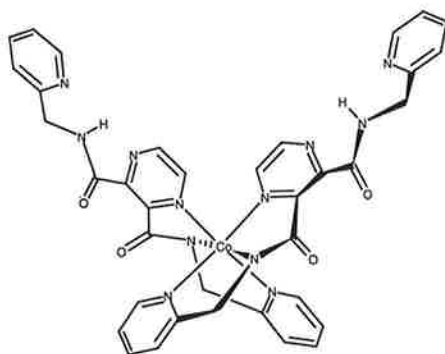
(21) $A=SO_4$; (22) $A=NO_3$



(23) et (24)

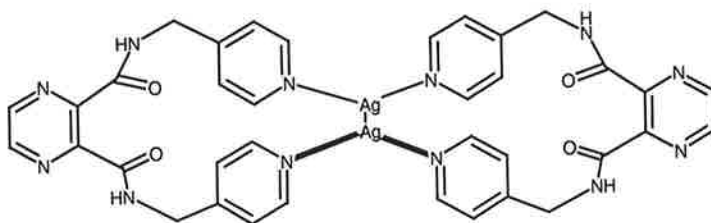


(25)

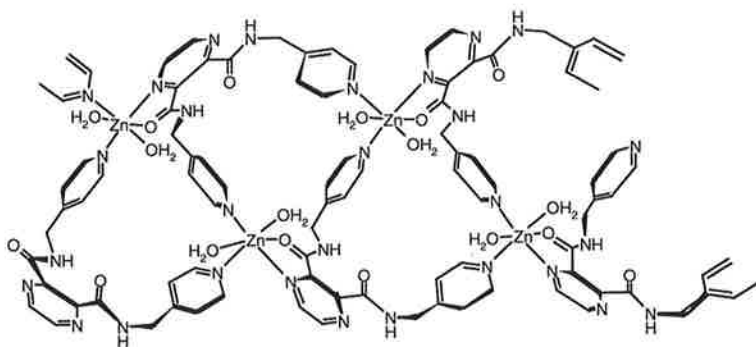
(26) $M = \text{Cu}$; (27) $M = \text{Ni}$ 

(28)

Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de H_2L^4

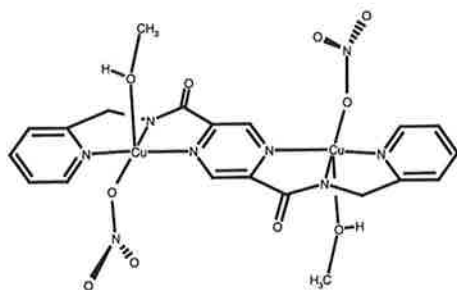


(29)

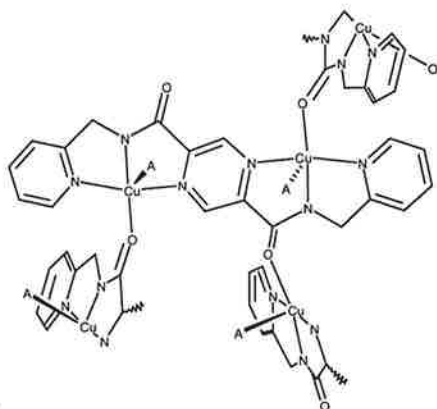


(30)

Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de $\underline{H_2L^5}$

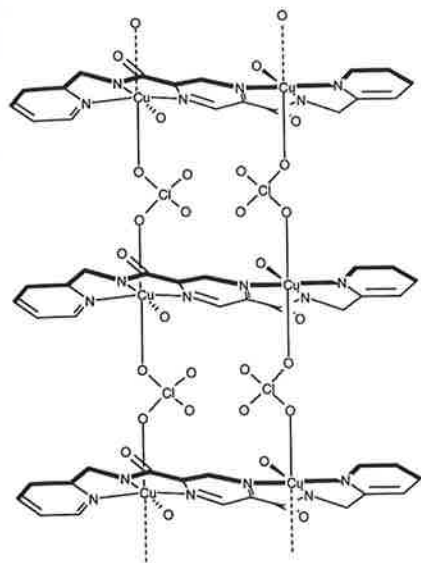


(31)

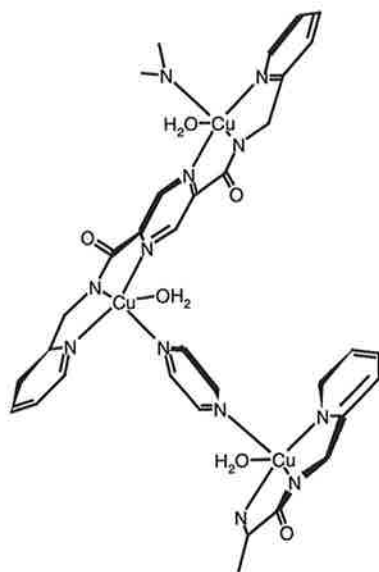


A = ClO_4

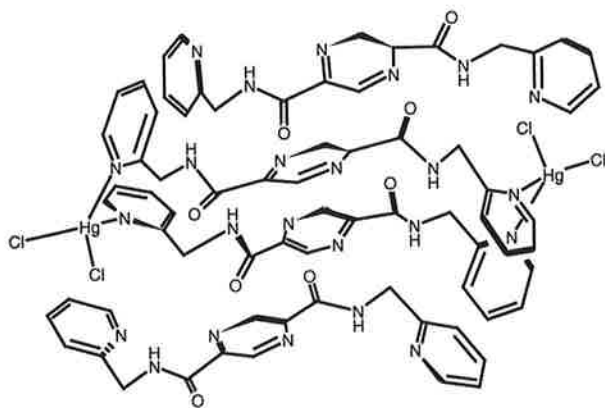
(32)



(33)

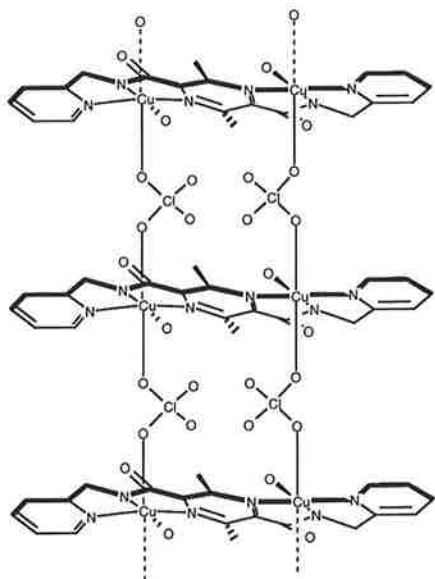


(34)



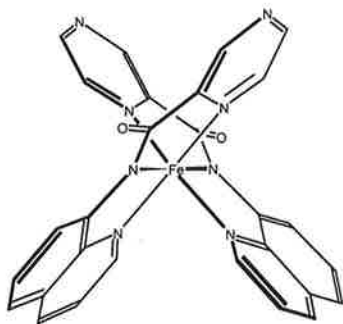
(35)

Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de $\underline{H_2L}^7$

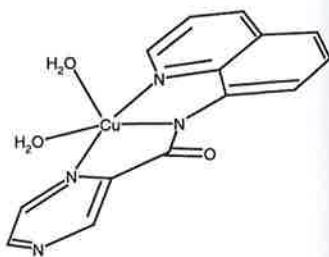


(36)

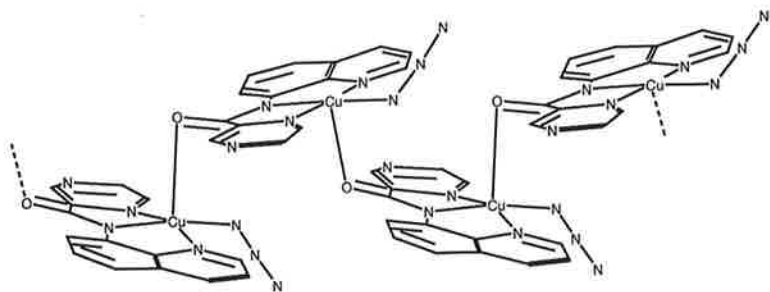
Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de $\underline{HL}^{10}$



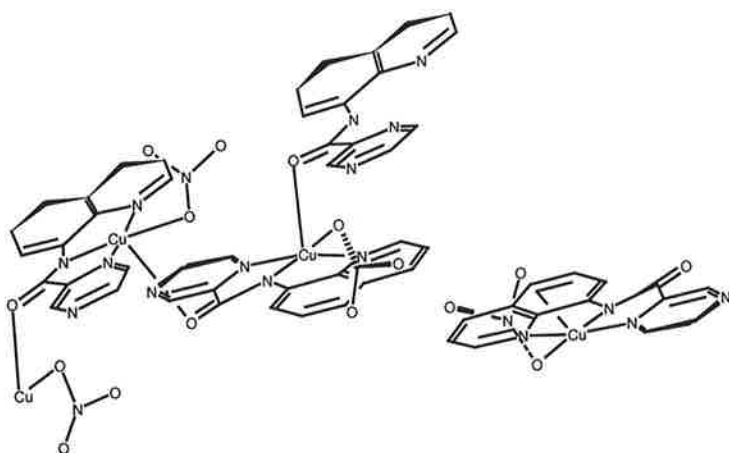
(37)



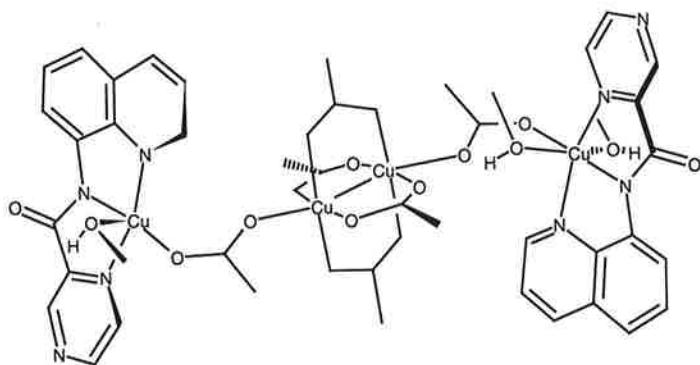
(38)



(39)

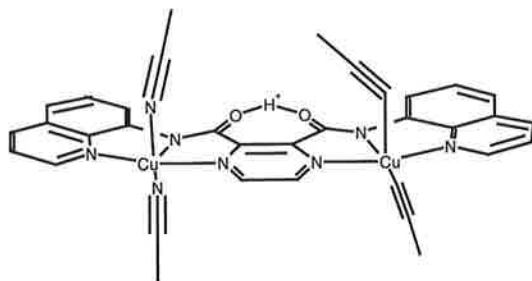


(40)

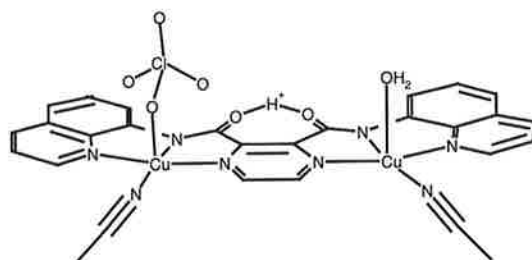


(41)

Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de H_2L^{12}

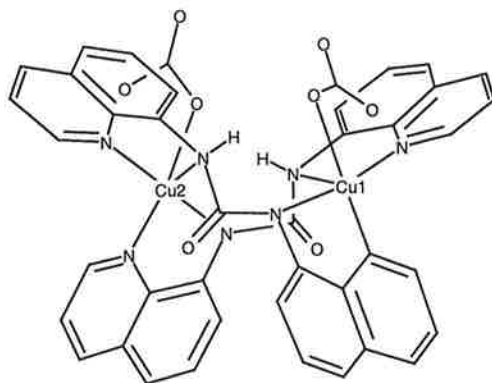


(42)



(43)

Structures schématiques des complexes obtenus avec le ligand de H_2L^{13}



(44)

Comparaisons des structures obtenues avec le ligand HL¹ et HL²

Lorsque l'on met le ligand HL¹ en présence d'un sel de cuivre, de perchlorate de cobalt ou de perchlorate de zinc, l'azote de la fonction amide se déprotonne et se coordine à l'atome métallique. De plus, dans le cas du composé **6**, l'azote de l'amide et l'oxygène du carbonyle du groupe peptidique participent simultanément à la coordination.

Quant au ligand HL², il s'agit soit de l'azote de l'amide déprotonée, soit de l'oxygène du groupe carbonyle qui participe à la coordination. Aucun complexe ayant une coordination simultanée de l'azote de l'amide et de l'oxygène de carbonyle, n'a été obtenu.

En résumé, le ligand HL¹ réagit avec Cu(OAc)₂·H₂O et CuBr₂ et forme des composés mononucléaires (**1**) et (**2**) respectivement, alors qu'ils réagissent avec le ligand HL² et forment le composé 3D (**17**) et le dimère (**16**) respectivement. D'autre part, les ligands HL¹ et HL² réagissent avec le perchlorate de zinc et génèrent les polymères 1D de **14** et **18** qui sont différents du point de vue structural.

Comparaisons des structures obtenues avec le ligand HL¹ et HL¹⁰

L'atome métallique de Cu²⁺ réagit avec ces deux ligands et les déprotonne au niveau de l'azote du groupe peptidique. Les deux ligands ont des comportements similaires du point de vue de la coordination (voir les composés **37** et **13**) à une exception près. En effet, dans le cas du ligand HL¹, les deux hétéroatomes de pyrazine participent à la coordination (voir les composés **7**, **8**, **9**, **10**, **11** et **14**), ce qui n'est pas le cas pour le ligand HL¹⁰. Pourtant, pour les composés **39** et **40**, une coordination similaire aux composés **8** et **7** pourrait avoir lieu.

Comparaisons des structures obtenues avec le ligand HL² et H₂L⁴

Ces deux ligands se coordinent de la même manière à l'atome métallique, lors de la réaction avec le perchlorate de zinc (voir composés **18** et **30**).

Comparaisons des structures obtenues avec le ligand H₂L³, H₂L⁵ et H₂L⁷

Lors de la complexation de ces trois ligands avec des atomes de cuivres, provenant de perchlorate de cuivre, les deux fonctions amide du groupe peptidique se déprotonent et l'azote se coordine à deux atomes métalliques.

La complexation par diffusion de ces trois ligands avec le perchlorate de cuivre donne lieu à trois structures différentes. On obtient un grid [2X2] (**26**), un polymère à 3D (**32**) et un

polymère à 1D en forme d'échelle (**36**) pour les ligands H_2L^3 , H_2L^5 et H_2L^7 respectivement. Cependant, un polymère à 1D en forme d'échelle (**33**) semblable au composé **36** s'obtient avec le ligand H_2L^5 , si l'on chauffe le mélange de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2L^5 et la pyrazine dans un mélange de solvant (MeOH et eau).

Comparaisons des structures obtenues avec le ligand H_2L^3 et H_2L^{12}

Ces deux ligands réagissent avec des atomes de cuivres, provenant de perchlorate de cuivre. Durant cette réaction, les deux fonctions amide du groupe peptidique se déprotonent et un des protons migre entre les deux oxygènes de carbonyle. Les azotes de pyridine, amide et pyrazine se coordinent à deux atomes métalliques (voir les composés **19** et **42**).

Mesures magnétiques des complexes

Environ 25 composés ont été sélectionnés pour des mesures magnétiques en se référant à l'approche de *corrélation magnéto-structurale*.

Malheureusement, ces composés sélectionnés n'ont pas pu être tous étudiés du point de vue magnétique à cause de la difficulté à accéder à un magnétomètre.

Cependant, l'étude d'une dizaine de ces composés a révélé que l'échange à travers l'hétérocycle de pyrazine n'est pas très efficace. Des couplages antiferromagnétiques faibles ont été observés dans tous les cas. La constante de couplage J la plus importante est celle du composé dinucléaire de cuivre (composé **19**) qui est de -15.28 cm^{-1} . Par contre, un couplage ferromagnétique faible est observé pour le composé **6** où l'échange s'effectue à travers le N-C-O du groupe amide. Dans ce cas la constante de couplage est de 1.25 cm^{-1} .

D'autre part, on sait que l'échange est fort s'il y a un bon recouvrement entre les orbitales magnétiques des centres métalliques et celles du groupe qui pontre ces centres métalliques. La distance métal-métal (M-pz-M) peut être un indice de l'importance du couplage à travers l'hétérocycle de la pyrazine: En effet, plus courte est la distance plus important doit être le recouvrement. Le composé **19** est un exemple de cette observation où la distance métal-métal est la plus courte ($6.648 \text{ \AA}$) et donc le couplage est le plus fort ($J = -15.28 \text{ cm}^{-1}$).

Par conséquent, on suppose qu'il n'y a pas de bon recouvrement entre les orbitales magnétiques des centres paramagnétiques et l'azote de l'hétérocycle de la pyrazine pour les composés étudiés. La nature qualitative des couplages (ferro- ou antiferromagnétique) suit parfaitement les prédictions de l'approches *corrélations magnéto-structurales*.

Les propriétés magnétiques des composés étudiés sont représentés dans le tableau 63.

Tableau 63 Les propriétés magnétiques de certains complexes obtenus

Composé	Valeurs de corrélation		Valeurs Mesurées		
	J [cm ⁻¹]	g	g_{RPE}	M-Pz-M [Å]	M-NCO-M [Å]
6	1.25	2.15	----	----	5.5
7	-0.57	2.11	2.11	7.059	----
8	-1.10	2.18	2.09	7.151	----
9	-0.12	2.15	2.13	7.042	----
10	-0.33	2.10	2.10	7.043	----
11	----	----	2.05	----	----
19	-15.28	2.17	2.12	6.648	----
26	-5.95	2.19	2.13	7.010	----
				7.080	
				7.387	
				7.165	
27	-2.54	2.17	----	6.988	----
				6.948	

En conclusion, nous avons synthétisé et caractérisé 13 molécules organiques et 44 composés inorganiques (tous cristallins) que nous avons exposés dans ce présent travail. Plusieurs nouveaux polymères de coordination (1D et 3D) ont été synthétisés. Les complexes obtenus sont majoritairement des complexes de cuivre.

D'autre part, quel que soit le mécanisme du couplage entre les deux centres paramagnétiques, l'échange à travers l'hétérocycle de la pyrazine n'est pas très bon. Il serait donc judicieux de remplacer l'hétérocycle de la pyrazine par l'hétérocycle de la pyrimidine, par exemple et d'effectuer les études similaires.

EXPERIMENTAL

Materials

All chemicals were purum or puriss quality (FLUKA, MERCK, ALDRICH AND ACROS) and used as received without further purification. TLC was carried out on silica gel (Alugram Sil G/UV₂₅₄). Activated charcoal GR (MERCK) pro analysis (< 0.005 % Fe) quality was used for the purification of 2,5-pyrazine dicarboxylic acid.

Caution! Perchlorate and azide salts are potentially explosive and should be handled with the necessary precautions.

Instruments

¹H and ¹³C NMR measurements of all ligands were carried out on a BRUKER AMX 400 FTP spectrometer in DMSO-d₆ and the melting points were obtained with a BUCHI 510 Melting Point apparatus. C, H and N microanalysis were carried out by the ISF Hochschule für Technik, Fribourg. Infrared spectra were obtained using a Perkin-Elmer FT-IR 1720X spectrometer using KBr pellet. The MS-Service at the Institute of Org. Chemistry, University of Fribourg, performed ESI-MS spectra using a BRUKER FTMS 4.7T BioAPEX II.

X-ray crystallography

Intensity data were collected either using STOE AED2 four-circle diffractometer or a STOE Imaging Plate Diffraction System, both using graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda=71073$ Å). The structures were solved by Direct methods or Patterson heavy-atom technique using the programme SHELXS-97^[11]. The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-97^[12]. 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 the water molecule H-atoms could be located from difference Fourier maps they were included in the refinement and either refined isotropically or refined with the O-H distance restrained to be 0.9 Å. Weighted full-matrix least squares refinement on F² was used. Neutral atomic scattering factors included in SHELXL^[12] are taken from International Tables for X-ray Crystallography.^[13] The values R1 and wR2 given in the tables (in annexe) have been calculated as follows:

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$$

$$wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}, \text{ where } w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (np)^2 + 0.00p], p = (\max(F_o^2) + 2F_c^2)/3.$$

Magnetic measurements

Variable-temperature magnetic measurements were carried out on powder samples using a pendulum type magnetometer-susceptometer (MANICS DSM-8) equipped with an Oxford Helium continuous flow cryostat, working in the 4.2-300 K range and a Drusch EAF 16UE electromagnet. The magnetic field was approximately 1 T. The diamagnetic corrections were evaluated from Pascal's tables. The measurements were performed by the "Departement de Quimica Inorgànica, Universitat de Barcelona" Barcelona (Spain).

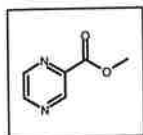
EPR measurements

EPR spectra were recorded on powder samples at X-band frequency with a BRUKER 300E automatic spectrometer, varying the temperature between 4 – 300 K. The measurements were performed by the "Departement de Quimica Inorgànica, Universitat de Barcelona" (Spain).

4.1. SYNTHESIS OF LIGANDS

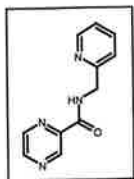
4.1.1. Pyrazine-2-carboxylic acid (pyridin-2-ylmethyl) amide (HL^1)

a) Pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester (2-pze)



2-pze was prepared following the procedure described by C. Alvarez-Ibarra et al.^[4] for the synthesis of Pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester. 6.21 g (50 mmol) of Pyrazine-2-carboxylic acid were added to 50 ml of absolute methanol in a two-necked flask (100 ml). The mixture was heated to 30 °C and then 0.4 ml of concentrated sulphuric acid was added slowly. The mixture was heated for 23 h, at least. It was then poured over ice and made alkaline using NaOH (2N), then extracted with CH_2Cl_2 . The organic extract was dried over Na_2SO_4 . The resulting yellow product was purified by recrystallisation from hexane, or by column chromatography on silica gel using CH_2Cl_2 as eluant, giving finally white/colourless crystals; yield 80 %.

b) Pyrazine-2-carboxylic acid (pyridin-2-ylmethyl) amide (HL^1)

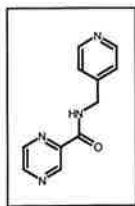


The ligand HL^1 was prepared by refluxing the Pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester (**2-pze**) (1.80 g, 13 mmol) and an excess of 2-(aminomethyl)pyridine (1.84 g, 17 mmol) in 12 ml of methanol, for 6 h in a two-necked flask (50 ml). A yellowish oil remained when the methanol was evaporated off. The excess of 2-(aminomethyl)pyridine was eliminated by

column chromatography on silica gel using CH_2Cl_2 as eluent ($R=2$ cm, $l=8$ cm). A yellow band of 2-(aminomethyl)pyridine remained on the column. After evaporation the ligand could be recrystallised from diethyl ether, acetonitril or ethyl acetate. **HL**¹ is very soluble in MeOH and in CH_2Cl_2 . Recrystallisation from diethyl ether gave a product with *mp* 115 °C; yield 91 %.

¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 9.50 (t, 1H, $J_{hg} = 6.0$, H_h); 9.23 (d, 1H, $J_{lm} = 1.5$, H_l); 8.91 (d, 1H, $J_{nm} = 2.5$, H_n); 8.78 (dd, 1H, $J_{mn} = 2.5$, $J_{ml} = 1.5$, H_m); 8.53 (ddd, 1H, $J_{bc} = 4.8$, $J_{bd} \approx 1.8$, $J_{be} = 0.8$, H_b); 7.76 (td, 1H, $J_{dc} = 7.7$, $J_{db} = 1.8$, H_d); 7.35 (d, 1H, $J_{ed} = 7.9$, H_e); 7.28 (dd, 1H, $J_{cd} = 7.7$, $J_{cb} = 4.8$, H_c); 4.64 (d, 2H, $J_{gh} = 6.0$, H_g). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 163.9, 158.6, 149.7, 148.6, 145.5, 144.4, 144.3, 137.6, 123.1, 121.9, 45.0. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3248 (m), 3066 (w), 3018 (w), 2949 (w), 1669 (vs), 1593 (m), 1570 (m), 1517 (vs), 1478 (m), 1462 (s), 1440 (s), 1423 (s), 1389 (s), 1350 (m), 1320 (m), 1287 (s), 1250 (m), 1221 (m), 1168 (s), 1148 (m), 1103 (m), 1055 (m), 1021 (s), 1000 (m), 975 (m), 870 (m), 840 (w), 776 (m), 753 (s), 707 (m), 634 (m), 611 (m), 528 (m), 444 (m). Anal. for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ ($M_r = 214.46$ g/mol) Calc. (%) C: 61.67 H: 4.71 N: 26.15 Found (%) C: 61.80 H: 4.76 N: 26.45

4.1.2. Pyrazine-2-carboxylic acid (pyridin-4-ylmethyl) amide (**HL**²)



HL² was prepared using the same procedure as for **HL**¹. Pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester (**2-pze**) (1.38 g, 10 mmol) and an excess of 4-(aminomethyl)pyridine (1.73 g, 16 mmol) were refluxed in 20 ml of methanol, for 20 h in a two-necked flask (50 ml). 4-(aminomethyl)pyridine (1g; 10 mmol) was then added to the red solution. After 4 h the solution was evaporated to about 8 ml. **HL**² crystallized out at room temperature. About 20

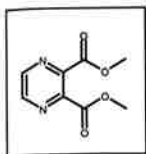
ml of diethyl ether was added to filtrate the product. It was then recrystallized from a mixture of 3 ml of methanol and 40 ml of diethyl ether to give whites/colourless crystals *mp* 149 °C; yield 84 %.

¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 9.63 (t, 1H, $J_{hg} = 6.3$, H_h); 9.21 (d, 1H, $J_{lm} = 1.5$, H_l); 8.90 (d, 1H, $J_{nm} = 2.5$, H_n); 8.77 (dd, 1H, $J_{mn} = 2.5$, $J_{ml} = 1.5$, H_m); 8.49 (dd, 2H, $J_{ba} = 4.4$, $J_{be} = 1.6$, $H_b = H_d$); 7.31 (dd, 2H, $J_{ab} = 4.4$, $J_{ad} = 1.6$, $H_a = H_c$); 4.54 (d, 2H, $J_{gh} = 6.3$, H_g). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 164.2, 150.4, 149.0, 148.5, 145.4, 144.5, 144.3, 123.0, 42.4. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3366 (vs), 3089 (s), 3050 (m), 3031 (s), 2967 (m), 2935 (s), 1966 (w), 1924 (w), 1834 (w), 1674 (vs), 1634 (s), 1602 (vs), 1585 (s), 1564 (s), 1526 (vs), 1467 (vs), 1429 (vs), 1415 (vs), 1399 (vs), 1359 (s), 1329 (s), 1288 (vs), 1240 (m), 1216 (vs), 1167 (s), 1155 (s).

1059 (vs), 1025 (vs), 1020 (vs), 993 (s), 981 (s), 968 (s), 887 (m), 870 (s), 842 (s), 832 (s), 804 (vs), 775 (s), 731 (m), 652 (vs), 608 (s), 517 (s), 479 (m), 445 (vs), 411 (m). Anal. for $C_{11}H_{10}N_4O$ ($M_r = 214.46$ g/mol) Calc. (%) C: 61.67 H: 4.71 N: 26.15 Found (%) C: 61.57 H: 4.75 N: 26.20

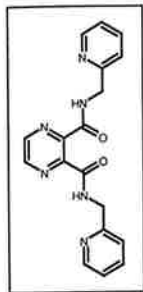
4.1.3 Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^3)

a) Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester (2,3-pze).



2,3-pze was prepared following the procedure described by E. B. Fleischer et al.^[51] A mixture of Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (10.1 g, 60 mmol) and 60 ml of absolute methanol were introduced into a two-necked flask (100 ml). After the di-acid had dissolved (25–30 °C) 0.5 ml of concentrated sulphuric acid was added slowly. The mixture was heated for 24 h at least. It was then poured over ice and made alkaline with NaOH (2N) and extracted with 1 litre of diethyl ether. The organic extract was dried over Na_2SO_4 . Recrystallisation from ether gave white/colourless crystals; yield 82 %.

b) Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^3)

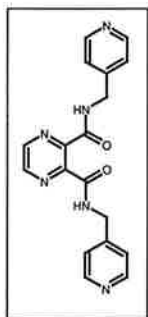


The ligand H_2L^3 was prepared by refluxing **2,3-pze** (3.92 g, 20 mmol) and an excess of 2-(aminomethyl)pyridine (5.41 g, 50 mmol) in 15 ml of methanol for 8 h in a two-necked flask (100 ml). After evaporation of the methanol a yellowish oil remained. The excess of 2-(aminomethyl)pyridine was eliminated by column chromatography on silica gel using CH_2Cl_2 as eluent. The crude product was then recrystallised using a mixture of 50 ml ethyl acetate and 3 ml of dichloromethane to give white/colourless crystals; mp 141 °C; yield 81 %.

1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): 9.28 (t, 1H, $J_{hg} = 6.0$, H_h); 8.86 (s, 1H, $H_n = H_m$); 8.52 (ddd, 1H, $J_{bc} = 4.8$, $J_{bd} = 1.7$, $J_{be} = 0.9$, H_b); 7.76 (td, 1H, $J_{dc} = 7.6$, $J_{db} = 1.8$, H_d); 7.50 (d, 1H, $J_{ed} = 7.9$, H_e); 7.28 (ddd, 1H, $J_{cd} = 7.8$, $J_{cb} = 4.8$, $J_{ce} = 7.5$, H_c); 4.60 (d, 2H, $J_{gh} = 6.0$, H_g). ^{13}C NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): 165.6, 158.9, 149.6, 147.5, 145.6, 137.6, 123.0, 121.9, 45.2. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3405 (s), 3205 (s), 3049 (s), 2933 (m), 1861 (w), 1665 (vs), 1592 (s), 1570 (vs), 1534 (vs), 1474 (s), 1438 (s), 1428 (s), 1401 (s), 1359 (m), 1319 (s), 1296 (m), 1281 (m), 1258 (m), 1211 (m), 1188 (m), 1164 (m), 1124 (s), 1100 (m), 1066 (m), 1056 (m), 1006 (m), 996 (s), 881 (m), 859 (w), 844 (w), 832 (w), 814 (w), 773 (s), 744 (m), 730 (m), 640 (m), 633

(m), 618 (m), 587 (m), 529 (w), 500 (m), 445 (w), 432 (w). Anal. for $C_{18}H_{16}N_4O_2$ ($M_r = 348.36$ g/mol) Calc. (%) C: 62.06 H: 4.63 N: 24.12 Found (%) C: 62.11 H: 4.63 N: 24.17

4.1.4. Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^4)

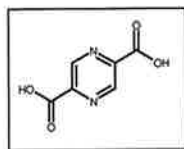


H_2L^4 was prepared using the same procedure as for H_2L^3 . 1.96 g (10 mmol) of the **2,3-pze** and an excess of 4-(aminomethyl)pyridine (3.24g, 30 mmol) in 35 ml of methanol were heated for 72 h in two-necked flask (100 ml). After evaporation of the brown solution, 15 ml of water were added which precipitated quantitatively H_2L^4 . The solid was collected by filtration, washed with 10 ml of water and dried in air. Recrystallisation in ethanol gave white/colourless crystals suitable for X-ray diffraction analysis, mp 201 °C; yield is quantitative.

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 9.33 (t, 1H, $J_{hg} = 6.1$, H_h); 8.86 (s, 1H, $H_n=H_m$); 8.49 (dd, 2H, $J_{ba} = 4.5$, $J_{be} = 1.5$, $H_b = H_d$); 7.39 (dd, 2H, $J_{ab} = 4.5$, $J_{eb} = 1.5$, $H_a = H_e$); 4.52 (d, 2H, $J_{gh} = 6.1$, H_g). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 165.8, 150.3, 148.9, 147.6, 145.6, 123.0, 42.2. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3273 (s), 3031 (s), 1675 (vs), 1602 (vs), 1564 (vs), 1520 (vs), 1416 (vs), 1364 (s), 1311 (s), 1292 (s), 1220 (s), 1185 (m), 1164 (m), 1124 (s), 1069 (m), 995 (s), 871 (w), 830 (m), 787 (m), 745 (m), 715 (m), 611 (m), 575 (w), 504 (m), 495 (m), 475 (m). Anal. for $[C_{18}H_{16}N_6O_2] \cdot H_2O$ ($M_r = 366.39$ g/mol) Calc. (%) C: 59.01 H: 4.95 N: 22.94 Found (%) C: 59.10 H: 5.05 N: 23.10

4.1.5. Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^5)

a) Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid (3a)



This dicarboxylic acid was prepared following the procedure described by W. J. Schut et al.^[6] 2,5-Dimethylpyrazine (10 g; 92.5 mmol), pyridine (200 ml), selenium dioxide (50g) and water (20 ml) were introduced into a two-necked flask (1 litre) equipped with a mechanical stirrer and a reflux condenser. The mixture was refluxed for 16 h. then allowed to cool to rt. A precipitate (A) than was formed (a mixture of pyrazine 2,5-dicarboxylic acid and selenium). It was filtered off. The flask and the stirrer were rinsed with 10 ml-portions of hot pyridine-water (10:1). The combined filtrates were evaporated to dryness in vacuum, this was repeated twice after the addition of 2N ammonium hydroxide (20 ml). The brown coloured residue

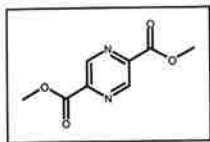
obtained was dissolved in warm 2*N* ammonium hydroxide (80 ml), after which concentrated hydrochloric acid (60 ml) was added to give precipitate (B).

The combined precipitates (A + B) were washed three times with 30 ml portions of 2*N* hydrochloric acid, then with ice-cold water until practically free from chloride ions, and finally introduced into a narrow glass tube (10 cm long, 30 mm diameter) with a coarse centered glass bottom.

Iron-free Norit was mixed with water and introduced into a chromatography tube (15 cm long and 30 mm diameter). A smaller tube (frité), filled with the precipitates (A+B), was placed on the top of the Norit column. Pyrazine 2,5-dicarboxylic acid was eluted with NH_3 2*N* at a rate of 30 ml /h. This was continued as long as a neutralized sample of the eluent gave a strong colour-test with ferrous sulphate.

Concentrated hydrochloric acid (40 ml) was added to the resultant colourless eluent (cooled in ice) to give a white precipitate of pyrazine 2,5-dicarboxylic acid, which was filtered off, washed twice with 10 ml portions of 2*N* hydrochloric acid and then *ca.* four times with 10 ml portions of ice-cold water until free from chloride ions. The product was dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide and finally in a drying pistol at 100 °C. *mp* 259 °C, yield 81 %.

b) Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester (2,5-pze)

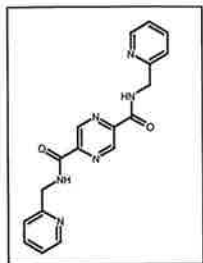


This compound was obtained using the procedure described by W. J. Schut et al.^[6] A mixture of anhydrous Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid (5 g, 30 mmol), absolute methanol (190 ml) and 1.5 ml (~3 g) of concentrated sulphuric acid were refluxed until a clear solution was

obtained (9 h). After standing overnight at -5 °C, the crystalline product obtained was filtered off, washed twice with ice-cold methanol (20 ml portions) and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide, *mp*: 168-168.5 °C; *Yield* 90 %.

c) Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^5)

This ligand was prepared by refluxing Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester (2,5-pze) (1.00 g; 5 mmol) and an excess of 2-(aminomethyl)pyridine (1.55g; 14.3 mmol) in 30 ml of methanol in a two-necked flask (100 ml). 150 minutes after the beginning of the reaction a precipitate appeared. After refluxing for 5 h the suspension was cooled to room temperature. The white solid, which formed, was filtered off and washed with 10 ml of cold methanol. It

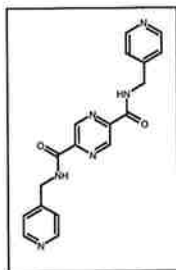


was then recrystallized from dichloromethane to give white/colourless crystals suitable for X-ray diffraction; *mp* 206 °C; yield 81 %.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): 9.51 (t, 1H, $J_{\text{hg}} = 5.9$, H_h); 9.28 (s, 1H, $\text{H}_\text{i} = \text{H}_\text{n}$); 8.54 (ddd, 1H, $J_{\text{bc}} = 4.8$, $J_{\text{bd}} = 1.8$, $J_{\text{be}} = 0.8$, H_b); 7.76 (td, 1H, $J_{\text{dc}} = 7.7$, $J_{\text{db}} = 1.8$, H_d); 7.38 (d, 1H, $J_{\text{ed}} = 7.8$, H_e); 7.28 (m, 1H, H_c); 4.68 (d, 2H, $J_{\text{gh}} = 5.9$, H_g). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6): 163.4, 158.5, 149.7, 147.4, 143.0, 137.6, 123.1, 122.0, 45.2. IR (KBr

pellet, cm^{-1}): 3335 (s), 3055 (m), 2916 (w), 1683 (vs), 1603 (s), 1593 (s), 1572 (s), 1522 (vs), 1483 (s), 1464 (vs), 1436 (vs), 1364 (m), 1328 (s), 1296 (m), 1255 (m), 1242 (m), 1210 (m), 1182 (m), 1148 (m), 1048 (m), 1028 (m), 1024 (m), 999 (m), 943 (w), 903 (s), 759 (vs), 728 (m), 668 (m), 506 (s), 461 (s). Anal. for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ($M_\text{r} = 348.36$ g/mol) Calc. (%) C: 62.06 H: 4.63 N: 24.12 Found (%) C: 62.00 H: 4.67 N: 24.30

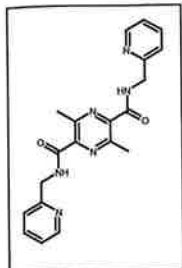
4.1.6. Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-4-ylmethyl)-amide] (H_2L^6)



This ligand was prepared by refluxing Pyrazine-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester (**2,5-pze**) (1.00 g; 5 mmol) and an excess of 4-(aminomethyl)pyridine (1.55g ; 14.3 mmol) in 35 ml of methanol in a two-necked flask (100 ml). After 6 h the white solid which had formed, was filtered off and washed with 10 ml of cold methanol. It was then recrystallised from dichloromethane to give white/colourless crystals suitable for X-ray diffraction; *mp* 257 °C (degradation); yield 85 %.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): 9.80 (t, 1H, $J_{\text{hg}} = 6.3$, H_h); 9.25 (s, 1H, $\text{H}_\text{n} = \text{H}_\text{i}$); 8.50 (dd, 2H, $J_{\text{ba}} = 4.5$, $J_{\text{bc}} = 1.5$, $\text{H}_\text{b} = \text{H}_\text{d}$); 7.33 (dd, 2H, $J_{\text{ab}} = 4.5$, $J_{\text{eb}} = 1.5$, $\text{H}_\text{a} = \text{H}_\text{e}$); 4.55 (d, 2H, $J_{\text{gh}} = 6.3$, H_g). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6): 163.7, 150.4, 148.8, 147.4, 143.0, 123.1, 42.5. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3348 (s), 3089 (w), 3073 (w), 3032 (w), 2997 (w), 2934 (w), 2359 (w), 1949 (w), 1712 (m), 1662 (vs), 1604 (s), 1561 (s), 1533 (vs), 1496 (w), 1472 (m), 1427 (s), 1418 (vs), 1373 (m), 1317 (w), 1282 (s), 1233 (w), 1220 (w), 1204 (w), 1171 (s), 1135 (w), 1067 (w), 1028 (m), 991 (s), 970 (w), 824 (m), 777 (m), 726 (w), 671 (m), 662 (m), 607 (w), 511 (m), 457 (m). Anal. for $[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2]0.5\text{CH}_3\text{OH}$ ($M_\text{r} = 364.39$ g/mol) Calc. (%) C: 60.98 H: 4.98 N: 23.06 Found (%) C: 61.12 H: 4.83 N: 22.85

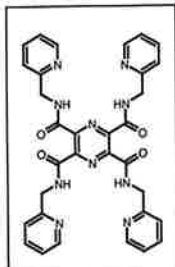
4.1.7. 3,6-Dimethyl-pyrazine-2,5-dicarboxylic acid bis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_2L^7)



This ligand was prepared by refluxing 3,6-Dimethyl-pyrazine-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester (**dm-2,5-pze**)¹⁷ (1.5 g, 5.92 mmol) and an excess of 2-(aminomethyl)pyridine (1.63 g, 15 mmol) in 25 ml of methanol, in a two-necked flask (100 ml) for 55 h. A colourless precipitate formed and this suspension was then cooled to room temperature and then filtered off and washed with 10 ml of cold methanol. It was then recrystallised from ethyl acetate to give white/colourless crystals suitable for X-ray diffraction; *mp* 197 °C; yield 90 %.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): 9.39 (t, 1H, *J*_{hg} = 6.1, H_h); 8.54 (ddd, 1H, *J*_{bc} = 4.8, *J*_{bd} = 1.8, *J*_{be} = 0.9, H_b); 7.79 (td, 1H, *J*_{dc} = 7.7, *J*_{db} = 1.8, H_d); 7.37 (d, 1H, *J*_{ed} = 7.9, H_e); 7.29 (m, 1H, H_c); 4.61 (d, 2H, *J*_{gh} = 6.1, H_g); 2.79 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): 165.5, 158.9, 149.8, 149.7, 145.3, 137.7, 123.1, 121.9, 45.2, 22.8. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3310 (s), 3090 (m), 3055 (m), 3011 (m), 2904 (m), 1673 (vs), 1609 (m), 1592 (vs), 1569 (s), 1506 (vs), 1474 (vs), 1435 (vs), 1411 (vs), 1372 (m), 1352 (s), 1275 (s), 1243 (s), 1185 (s), 1158 (s), 1092 (m), 1050 (m), 1033 (w), 1015 (s), 995 (s), 971 (m), 959 (w), 888 (w), 833 (m), 770 (m), 759 (s), 715 (s), 640 (m), 556 (m), 526 (s), 463 (m), 447 (m). Anal. for C₂₀H₂₀N₆O₂ (M_r 376.42 = g/mol) Calc. (%) C: 63.82 H: 5.36 N: 22.33 Found (%) C: 63.74 H: 5.46 N: 22.42

4.1.8. Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetrakis-[(pyridin-2-ylmethyl)-amide] (H_4L^8)

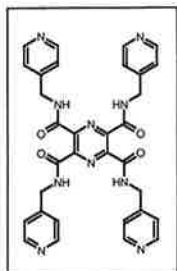


A mixture of Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetramethyl ester¹⁸ (0.16 g, 0.5 mmol) and an excess of 2-(aminomethyl)pyridine (0.27 g, 2.5 mmol) in 20 ml of methanol were refluxed for 6 h in a two-necked flask (50 ml). The ligand **H₄L⁸** precipitated as a white solid during the reaction. The suspension was cooled to room temperature and then filtered and washed with 10 ml of cold methanol; *mp* 224 °C (decomposition); yield 90 %.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): 9.52 (t, 1H, *J*_{hg} = 6.1, H_h); 8.53 (ddd, 1H, *J*_{bc} = 4.8, *J*_{bd} = 1.8, *J*_{be} = 0.9, H_b); 7.76 (td, 1H, *J*_{dc} = 7.7, *J*_{db} = 1.8, H_d); 7.51 (d, 1H, *J*_{ed} = 7.8, H_e); 7.29 (ddd, 1H, *J*_{cd} = 7.7, *J*_{cb} = 4.8, *J*_{ce} = 1.0, H_c); 4.64 (d, 2H, *J*_{gh} = 6.1, H_g). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): 164.5, 158.9, 149.7, 146.3, 137.6, 123.2, 122.2, 45.3. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3279 (s), 3054

(m), 1672 (vs), 1592 (vs), 1571 (vs), 1548 (vs), 1477 (s), 1437 (vs), 1354 (m), 1290 (m), 1247 (s), 1179 (m), 1157 (s), 1099 (w), 1049 (w), 996 (m), 799 (w), 754 (s), 684 (m), 632 (m), 608 (m), 544 (w), 521 (w). Anal. for $[C_{32}H_{28}N_{10}O_4] \cdot H_2O$ ($M_r = 634.65$ g/mol) Calc. (%) C: 60.56 H: 4.76 N: 22.07 Found (%) C: 60.46 H: 4.58 N: 21.79

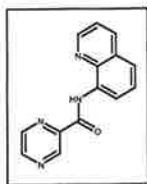
4.1.9. Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetrakis-[(pyridin-4-ylmethyl)-amide] (H_4L^9)



This ligand was synthesized following the same procedure as used to prepare H_4L^9 . A mixture of Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetramethyl ester^[8] (0.5 g, 1.36 mmol) and an excess of 4-(aminomethyl)pyridine (1.17 g, 10.8 mmol) were refluxed in 20 ml of methanol for 44 h in a two-necked flask (50 ml). The solution was red when hot and then turned to a brown-yellow colour on cooling to rt. At room temperature and a brown-yellow solid crystallized out. It was filtered off and washed with cold acetonitrile; *mp* 235 °C; yield 90 %.

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 9.50 (t, 1H, $J_{hg} = 6.2$, H_h); 8.50 (dd, 2H, $J_{ba} = 4.5$, $J_{be} = 1.6$, $H_b = H_d$); 7.41 (dd, $J_{ab} = 4.5$, $J_{ad} = J_{eb} = 1.6$, $H_a = H_e$); 4.59 (d, 2H, $J_{gh} = 6.2$, H_g). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 164.7, 150.4, 148.7, 146.4, 123.1, 42.3. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3238 (s), 3033 (m), 1677 (vs), 1604 (vs), 1521 (vs), 1418 (vs), 1364 (s), 1317 (s), 1239 (s), 1174 (s), 1151 (s), 1069 (s), 994 (s), 781 (s), 616 (s), 501 (w), 475 (s). Anal. for $[C_{32}H_{28}N_{10}O_4] \cdot 0.5CH_3OH$ ($M_r = 648.68$ g/mol) Calc. (%) C: 61.10 H: 4.97 N: 21.59 Found (%) C: 61.42 H: 4.62 N: 22.27

4.1.10. Pyrazine-2-carboxylic acid quinolin-8-ylamide (HL^{10})



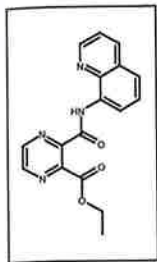
A suspension of Pyrazine-2-carboxylic acid (1.49g, 12 mmol) and 8-aminoquinoline (1.15 g, 8 mmol) in 80 ml of 1,2-dichloroethane were distilled to azeotropically remove any solvated H_2O (vapour temperature 82 °C). The mixture was allowed to cool, and then 1,1'-Carbonyldiimidazole (1.95g, 12 mmol) was added. After gas evolution had diminished, the

solution was heated at reflux for 16 h. After the reaction mixture had cooled it was added directly to a column ($R = 1.2$ cm, 30 g of SiO_2) and eluted with $CHCl_3$. Recrystallisation from ethanol gives a product with *mp* 188 °C; yield 75 %.

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 11.95 (s, 1H, H_k); 9.41 (d, $J_{no} = 1.4$, 1H, H_n); 9.02 (m, 2H, H_o et H_p); 8.93 (m, 1H, H_a); 8.89 (dd, 1H, $J_{gf} = 7.6$, $J_{ge} = 1.2$, H_g); 8.48 (dd, 1H, $J_{cb} = 8.3$, J_{ca}

δ = 1.6, H_c); 7.78 (dd, 1H, J_{ef} = 8.3, J_{eg} = 1.2, H_c); 7.69 (m, 2H, H_b & H_f). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 161.7, 150.3, 149.2, 144.9, 144.6, 144.5, 139.0, 137.7, 134.2, 128.8, 128.0, 123.7, 123.4, 117.0. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3447 (wb), 3323 (m), 3300 (m), 3047 (w), 1942 (w), 1686 (vs), 1653 (m), 1595 (w), 1576 (m), 1559 (s), 1533 (vs), 1485 (vs), 1471 (s), 1460 (s), 1425 (s), 1403 (s), 1384 (s), 1325 (s), 1272 (m), 1235 (m), 1205 (m), 1171 (m), 1129 (s), 1058 (s), 1039 (w), 1020 (s), 908 (m), 861 (w), 830 (s), 805 (m), 796 (s), 763 (s), 741 (s), 710 (s), 700 (m), 636 (w), 599 (s), 577 (w), 536 (w), 523 (w), 446 (m), 418 (m). Anal. for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (M_r = 250.26 g/mol) Calc. (%) C: 67.19 H: 4.03 N: 22.39 Found (%) C: 67.00 H: 4.04 N: 22.37

4.1.11. 3-(Quinolin-8-ylcarbamoyl)-pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester (**HL**¹¹)



HL¹¹ was synthesized in a manner similar to that used for the preparation of **HL**¹⁰. Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (5.06 g, 30.10 mmol) and 8-aminochinolin (2.62 g, 18.2 mmol) were suspended in 90 ml of 1,2-dichloroethane, in a two-necked flask. Then about 25 ml of 1,2-dichloroethane was distilled to azeotropically remove any solvated H_2O . The mixture was allowed to cool, and 1,1'-Carbonyldiimidazole (8.92 g, 55 mmol) was added. After gas evolution has diminished, the solution was

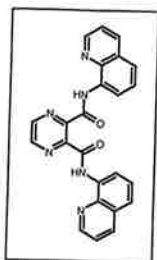
heated at reflux for 8 h. At reflux the suspension was dissolved. After cooling the black reaction mixture was added directly to a column (R = 1.2 cm, 30 g of SiO_2) and elution was carried out with CHCl_3 .

The yellow-brown solution was dried on Na_2SO_4 , evaporated and 40 ml of ethanol was added and heated with the hair-dryer at reflux for 30 min. The solution was cooled at room temperature. A yellow precipitate was appeared. It was filtered off and washed with 10 ml of ethanol. The solid was recrystallised from ethanol to obtain **HL**¹¹; mp 137 °C; yield 21 %.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 11.88 (s, 1H, H_k); 9.07 (d, 1H, J_{op} = 2.5, H_o); 9.03 (d, 1H, J_{po} = 2.5, H_p); 9.02 (dd, 1H, J_{ab} = 4.2, J_{ac} = 1.7, H_a); 8.80 (dd, 1H, J_{gf} = 7.7, J_{ge} = 1.2, H_g); 8.48 (dd, 1H, J_{cb} = 8.3, J_{ca} = 1.7, H_c); 7.80 (dd, 1H, J_{ef} = 8.3, J_{eg} = 1.2, H_e); 7.69 (m, 2H, H_b & H_f); 4.46 (q, 2H, J_{rs} = 7.1, H_r); 1.36 (t, 3H, J_{sr} = 7.1, H_s). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 166.2, 160.8, 150.4, 148.1, 147.8, 145.7, 142.1, 139.0, 137.7, 133.9, 128.8, 128.0, 124.0, 123.42, 117.2, 62.8, 14.7. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3461 (wb), 3306 (s), 3059 (w), 2977 (m), 2933 (w), 2359 (w), 1943 (w), 1743 (vs), 1678 (vs), 1653 (m), 1635 (m), 1596 (m), 1576 (m), 1560 (s), 1539 (vs), 1491 (s), 1471 (s), 1444 (m), 1426 (m), 1407 (m), 1385 (s), 1364 (m), 1326 (m), 1305 (vs), 1273 (s), 1203 (m), 1181 (m), 1143 (vs), 1100 (vs), 1075 (m), 1064 (s), 1045 (m),

1007 (m), 976 (w), 913 (s), 889 (w), 860 (w), 823 (s), 788 (s), 771 (m), 745 (s), 713 (s), 668 (w), 636 (w), 600 (m), 573 (w), 526 (w), 492 (w), 447 (w), 418 (m). Anal. for $C_{17}H_{14}N_4O_3$ ($M_r = 322.32$ g/mol) Calc. (%) C: 63.35 H: 4.38 N: 17.38 Found (%) C: 62.82 H: 4.36 N: 17.07

4.1.12. Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid bis-quinolin-8-ylamide (H_2L^{12})

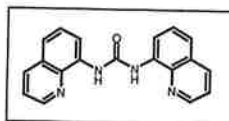


8-aminoquinoline (3.18g, 22 mmol) was added to a solution of Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (1.68g, 10 mmol) and 1,1'-Carbonyldiimidazole (4.20g, 26 mmol) and in 180 ml DMF (anhydride) in a two-necked flask (500 ml). The solution was mixed 15 minutes at room temperature and then heated gradually during 1 hour and then refluxed for 7 h. The reaction mixture was then cooled and added directly to a column (10 g of SiO_2 , diameter of the column 1 cm), and elution was carried out with DMF.

After evaporation the solid obtained was refluxed in 80 ml of ethanol during 10 minutes and then filtrated. The brown-yellow solid recrystallized from DMF to obtain H_2L^{12} ; *mp* 296 °C; yield 22 %.

1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): 11.47 (s, 1H, H_k); 9.04 (s, 1H, $H_o = H_p$); 8.95 (dd, 1H, $J_{ab} = 4.2$, $J_{ac} = 1.7$, H_a); 8.82 (dd, 1H, $J_{gf} = 7.7$, $J_{ge} = 1.2$, H_g); 8.47 (dd, 1H, $J_{cb} = 8.3$, $J_{ca} = 1.7$, H_c); 7.77 (dd, 1H, $J_{ef} = 8.3$, $J_{eg} = 1.2$, H_e); 7.66 (m, 2H, H_b & H_f).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3350 (s), 3300 (s), 3048 (w), 1678 (vs), 1653 (m), 1594 (m), 1576 (m), 1560 (vs), 1530 (vs), 1520 (vs), 1488 (vs), 1465 (s), 1427 (vs), 1405 (m), 1385 (s), 1326 (s), 1266 (m), 1240 (m), 1210 (w), 1180 (w), 1151 (s), 1109 (s), 1068 (m), 1043 (m), 1026 (w), 991 (w), 919 (s), 900 (w), 886 (m), 870 (m), 829 (vs), 807 (m), 792 (vs), 778 (m), 752 (s), 709 (m), 652 (s), 632 (m), 607 (s), 599 (m), 571 (w), 530 (w), 477 (w), 445 (w), 419 (m). Anal. for $C_{24}H_{16}N_6O_2$ ($M_r = 420.43$ g/mol) Calc. (%) C: 68.56 H: 3.84 N: 19.99 Found (%) C: 68.70 H: 3.92 N: 20.40



The ethanolic filtrate was found to not only contain HL^{11} but also 1,3-Di-quinolin-8-ylurea (H_2L^{13}). After evaporation of ethanol the product was chromatographed on column ($R = 1.2$ cm, 10 g of SiO_2) and elution was carried out with chloroform. The crude

product was boiled in acetone with active charbon and passed through a column containing celite then recrystallised from ethanol. HL^{11} crystallises first as a yellow product, yield: 6 %

(0.2 g; 0.62 mmol) and finally H_2L^{13} crystallise as white product; *mp* 174.5 °C; yield 29 % (0.9 g; 3 mmol).

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 10.71 (s, 1H, H_k); 8.97 (dd, 1H, $J_{ab} = 4.2$, $J_{ac} = 1.7$, H_a); 8.64 (t, 1H, $J_{gf} = 4.6$, H_g); 8.39 (dd, 1H, $J_{cb} = 8.3$, $J_{ca} = 1.7$, H_c); 7.64 (dd, 1H, $J_{ef} = 8.3$, $J_{eg} = 4.2$, H_e); 7.58 (m, 2H, H_b & H_f). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 153.9, 149.1, 139.4, 137.3, 128.9, 128.0, 122.7, 121.0 and 116.6. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3303 (vs), 3036 (m), 3003 (m), 2919 (s), 2849 (m), 1937 (w), 1890 (w), 1644 (vs), 1617 (s), 1594 (s), 1576 (s), 1534 (vs), 1496 (vs), 1463 (s), 1426 (vs), 1368 (s), 1323 (vs), 1264 (s), 1254 (s), 1224 (s), 1168 (s), 1084 (s), 1057 (s), 1031 (m), 986 (m), 947 (m), 904 (m), 880 (m), 840 (w), 825 (vs), 816 (vs), 806 (m), 794 (vs), 784 (s), 776 (s), 770 (s), 760 (s), 738 (s), 694 (m), 634 (m), 628 (s), 595 (s), 576 (s), 566 (s), 540 (s), 533 (s), 487 (m), 464 (m), 456 (m), 446 (m). Anal. for $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 323.35$ g/mol) Calc. (%) C: 70.58 H: 4.68 N: 17.33 Found (%): C: 70.45 H: 4.53 N: 16.81

4.2. SYNTHESIS OF COMPLEXES

Généralité

Two different methods have been applied to synthesize most of these complexes.

a) Diffusion method; consists of dissolving about 0.150 mmol of the ligand in CH_2Cl_2 or CHCl_3 (~ 6 ml) and introducing it into a 13 mm diameter glass tube which is layered with methanol, ethanol or acetonitrile (~2 ml) used as a buffer zone. A solution of the metal salt (~ 6 ml) in the same solvent used for the buffer zone is then added gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed with a perforated parafilm and left at room temperature. The formation of crystals was observed after a few days.

b) Mixing method; consists of mixing the ligand and the metal salt in water, methanol, ethanol, acetonitrile, dimethylformamid or in a mixture of two different solvents. The mixture is refluxed for 4 hours then left to cool and the solvent to evaporate slowly. The formation of crystals was observed after a few days.

Caution! Perchlorate and azid salts are potentially explosive and should be handled with the necessary precautions.

4.2.1. Complexes with Ligand HL^1

$[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ (1)

HL^1 (34 mg; 0.159 mmol) and $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (32 mg; 0.159 mmol) were added to 15 ml of MeOH according to the *mixing method*. It was stirred at room temperature for 4 hours. The resulting blue solution was allowed to stand for 4 days to obtain rectangular green rod crystals. (yield: 60 mg, 53 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3310 (vs), 1635 (vs), 1582 (vs), 1562 (vs), 1484 (s), 1407 (vs), 1386 (vs), 1345 (vs), 1288 (s), 1211 (s), 1170 (s), 1110 (w), 1082 (w), 1042 (vs), 1026 (s), 986 (w), 924 (s), 875 (m), 790 (s), 773 (vs), 743 (m), 721 (s), 681 (s), 654 (s), 626 (s), 544 (w), 513 (w), 475 (s), 463 (s), 417 (m).

Anal. for $\text{C}_{13}\text{CuH}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ ($M_r = 353.82$ g/mol) Calc. (%): C, 44.13; H, 3.99; N, 15.83. Found: C, 44.19; H, 3.98; N, 15.66.

[Cu(H₂L¹)₂Br₃]Br·H₂O (2)

A solution of **HL**¹ (34 mg; 0.159 mmol) in 6 ml CH₂Cl₂ was treated with a solution of CuBr₂ (36 mg; 0.159 mmol) in CH₃OH (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of large block-like pale green crystals was observed after a few days. (yield: 7 mg, 11 %). Anal. for Br₄C₂₂CuH₂₄N₈O₃ (M_r = 831.67 g/mol) Calc. (%): C, 31.77; H, 2.91; N, 13.47. Found: C, 32.21; H, 2.85; N, 13.29.

[Cu(H₂L¹)₂Cl₃]Cl·H₂O (3)

A solution of **HL**¹ (34 mg; 0.159 mmol) in 6 ml CH₂Cl₂ was treated with a solution of CuCl₂·2H₂O (27 mg; 0.159 mmol) in CH₃CN (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of large plate-like pale blue (same colour as CuCl₂·2H₂O) crystals was observed after a few days. (yield: 7 mg, 13 %). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3446 (m), 3314 (s), 2482 (m), 1677 v(s), 1625 (s), 1608 (s), 1519 v(s), 1456 (s), 1405 (s), 1367 (m), 1302 (m), 1216 (m), 1179 (m), 1155 (s), 1025 (s), 998 (m), 882 (w), 842 (w), 769 (s), 666 (m), 622 (m), 516 (m), 488 (s), 463 (m).

Anal. for C₂₂Cl₄CuH₂₄N₈O₃ (M_r = 653.83 g/mol) Calc. (%): C, 40.41; H, 3.70; N, 17.14. Found: C, 40.91; H, 3.63; N, 17.11.

[Cu(L¹)(H₂O)₂]₂(SiF₆) (4); [Cu(L¹)F(H₂O)](H₂O)₃ (5)

CuF₂·2H₂O (44 mg; 0.318 mmol) was added to a solution of **HL**¹ (68 mg; 0.318 mmol) in 35 ml of acetonitrile according to the *mixing method* of the general procedure. The suspension was refluxed for 3 hours. A blue suspension was filtered off. The solution gave pale-blue plate-like crystals (4) in 3 days. (yield: 7 mg, 9 %). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3413 (bs), 1637 (vs), 1584 (s), 1565 (m), 1480 (m), 1431 (m), 1381 (s), 1282 (m), 1216 (w), 1165 (m), 1043 (m), 922 (w), 747 (vs), 673 (m), 546 (w), 484 (s), 470 (m).

Anal. for C₂₂Cu₂H₂₆F₆N₈O₆Si (M_r = 767.68 g/mol) Calc. (%): C, 34.42; H, 3.41; N, 14.60. Found: C, 34.60; H, 3.32; N, 14.40.

The blue precipitate was then dissolved in a mixture of MeOH and EtOH (v/v : 1/1). During the slow evaporation blue plate-like crystals (5) were formed. (yield: 42 mg, 36 %). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3401 (bs), 1637 (vs), 1584 (s), 1565 (m), 1477 (m), 1430 (m), 1378 (s), 1282

(m), 1215 (w), 1168 (m), 1043 (m), 921 (w), 762 (s), 718 (m), 674 (m), 546 (m), 484 (m), 466 (m).

Anal. for $C_{11}CuH_{17}FN_4O_5$ ($M_r = 367.83$ g/mol) Calc. (%): C, 35.92; H, 4.66; N, 15.23. Found: C, 36.10; H, 4.61; N, 15.10.



A solution of **HL**¹ (27 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (47 mg; 0.126 mmol) in dry CH_3OH (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of very large rod shape blue crystals was observed after a few days. The crystals were filtered off and washed with hexane. (yield: 40 mg, 78 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3363 (s), 3088 (m), 1636 (vs), 1595 (vs), 1566 (vs), 1485 (s), 1437 (s), 1397 (vs), 1354 (m), 1288 (m), 1218 (m), 1109 (vs), 935 (m), 867 (w), 779 (s), 769 (s), 720 (m), 626 (s), 561 (m), 480 (m), 468 (m), 413 (w).

Anal. for $(C_{11}ClCuH_9N_4O_5)_2CH_3OH(H_2O)_{1.5}$ ($M_r = 811.50$ g/mol) Calc. (%): C, 34.04; H, 3.11; N, 13.81. Found: C, 33.73; H, 2.84; N, 13.95.



A solution of **HL**¹ (27 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (30 mg; 0.126 mmol) in CH_3CN (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of flat rod-like blue crystals was observed after a few days. (yield: 36 mg, 68 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1724 (m), 1646 (vs), 1598 (s), 1569 (m), 1472 (vs), 1384 (vs), 1304 (vs), 1275 (vs), 1211 (m), 1177 (m), 1159 (s), 1047 (s), 1009 (s), 924 (m), 867 (m), 813 (w), 765 (s), 721 (m), 653 (w), 543 (w), 470 (m), 427 (w).

Anal. for $C_{11}CuH_9N_5O_4$ ($M_r = 338.77$ g/mol) Calc. (%): C, 39.00; H, 2.68; N, 20.67. Found: C, 39.00; H, 2.57; N, 19.83.



HL¹ (68 mg; 0.318 mmol) and $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1180 mg; 0.318 mmol) were dissolved in 10 ml of DMF. NaN_3 (21 mg; 0.323 mmol) was added to the solution and it was then heated to 70 °C for 2 hours and 45 minutes. Finally 10 more ml of DMF was added to dissolve the precipitate that had formed and heated with the hair drier. The resulting dark green solution was allowed to stand at room temperature and gave dark-green crystals in a few days. The

parallelepiped shaped crystals were filtered off, washed with water than with diethyl ether to obtain the pure product. (yield: 70 mg, 69 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2206 (w), 2060 (vs), 1642 (vs), 1592 (s), 1567 (m), 1473 (m), 1421 (m), 1377 (s), 1342 (m), 1276 (m), 1214 (m), 1154 (s), 1044 (s), 924 (m), 858 (w), 775 (m), 720 (w), 651 (w), 545 (w), 475 (m).
Anal. for $\text{C}_{11}\text{CuH}_9\text{N}_7\text{O}$ ($M_r = 318.78$ g/mol) Calc. (%): C, 41.45; H, 2.85; N, 30.76. Found: C, 41.79; H, 2.85; N, 30.78.

$\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (9)

HL¹ (68 mg; 0.318 mmol) and $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1180 mg; 0.318 mmol) were dissolved in 15 ml of MeOH. NaN_3 (21 mg; 0.323 mmol) was added to the blue solution, and then 5 ml of water was added. The solution was refluxed for 4 hours and than filtered off to eliminate any eventual impurity. The resulting blue solution was allowed to stand at room temperature giving blue crystals in a few days. The last two ml of solvent were eliminated to avoid the crystallisation of any other product. The crystals were collected, washed with a few MeOH. (yield: 55 mg, 44 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3434 (vs), 1636 (vs), 1596 (vs), 1566 (s), 1488 (w), 1437 (m), 1397 s 1354 (w), 1288 (w), 1218 (w), 1164 (m), 1121 (vs), 1068 (s), 779 (w), 623 (m), 562 (w).

Anal. for $\text{C}_{11}\text{ClCuH}_{11}\text{N}_4\text{O}_6$ ($M_r = 394.23$ g/mol) Calc. (%): C, 33.51; H, 2.81; N, 14.21. Found: C, 33.50; H, 2.71; N, 13.84.

$\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NSC})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (10)

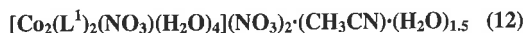
HL¹ (68 mg; 0.318 mmol) and $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1180 mg; 0.318 mmol) were dissolved in 40 ml of MeOH. KSCN (31 mg; 0.319 mmol) was added to the blue solution. The solution was heated at reflux for 3 hours and 15 minutes and than filtered off to eliminate any eventual impurity. The resulting dark green solution was allowed to stand at room temperature and gave dark green crystals in a few days. The parallelepiped shaped crystals were filtered off, washed with water and then with diethyl ether to obtain the pure product. (yield: 75 mg, 68 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3522 (m), 2059 (vs), 1636 (vs), 1609 (m), 1595 (m), 1565 (m), 1483 (w), 1383 (s), 1285 (w), 1211 (w), 1158 (w), 1049 (m), 923 (w), 761 (w), 493 (s).

Anal. for $\text{C}_{12}\text{CuH}_9\text{N}_3\text{OS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 347.86$ g/mol) Calc. (%): C, 41.43; H, 2.90; N, 20.13. Found: C, 41.63; H, 2.85; N, 19.55.



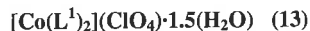
Squaric acid salt ($\text{C}_4\text{Na}_2\text{O}_4$) (15.8 mg; 0.100 mmol) and $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (185.3 mg; 0.50 mmol) were introduced in 20 ml of MeOH. The brick colour suspension turned to orange in a few minutes (about 3 minutes). The suspension turned to blue tourquoise when HL^1 (107.1 mg; 0.50 mmol) was added. After addition of two ml of water the suspension was refluxed for 4 hours. The blue solution was filtered off and allowed to stand at room temperature. A few days latter a brown precipitate appeared and it was filtered again. The formation of blue needle-like crystals was observed after a few days. It turns to blue parallelepiped-like crystals in one week after the formation of the needle-like crystals. During this time brown square-like crystals were also observed. (yield: 222 mg, 51 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3546 (m), 1669 (vs), 1635 (vs), 1539 (s), 1432 (m), 1392(s), 1290 (m), 1215 (m), 1165 (s), 1096 (vs), 954 (m), 925 (m), 889 (m), 782 (m), 766 (s), 722 (m), 624 (vs), 518 (m), 484 (m).

Anal. for $\text{C}_{48}\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{H}_{52.5}\text{N}_{16}\text{O}_{24.25}$ ($M_r = 1566.63$ g/mol) Calc. (%): C, 36.80; H, 3.38; N, 14.31. Found: C, 36.46; H, 3.28; N, 15.03.



A solution of HL^1 (34 mg; 0.159 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (46 mg; 0.159 mmol) in acetonitrile (6 ml) according to the *diffusion method*. The formations of brown crystals were observed in the acetonitrile phase after a few days. (yield: 16 mg, 24 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3398 (bs), 1646 (vs), 1564 (m), 1479 (m), 1385 (vs), 1215 (w), 1168 (m), 1059 (m), 925 (w), 834 (w), 781 (m), 718 (w), 555 (w), 520 (m).

Anal. for $\text{C}_{22}\text{Co}_2\text{H}_{32}\text{N}_{11}\text{O}_{18}$ ($M_r = 856.43$ g/mol) Calc. (%): C, 30.85; H, 3.77; N, 17.99. Found: C, 30.54; H, 3.25; N, 17.44.



A solution of HL^1 (27 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (46 mg; 0.126 mmol) in CH_3OH (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of large plate-like orange crystals was observed after a few days. (yield: 22 mg, 57 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3420 (bs), 3070 (m), 1646 (vs), 1588 (s), 1477 (s), 1425(s), 1382 (vs), 1282 (s), 1213 (m), 1165 (s), 1088 (vs), 920 (s), 852 (m), 783(s), 719 (m), 624 (s), 551 (m), 510 (s), 471 (m).



A solution of **HL**¹ (27 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47 mg; 0.126 mmol) in CH_3OH (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of colourless block-like crystals was observed after a few days, (yield: 35 mg, 70 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3299 (m), 1645 (vs), 1622(s), 1587 (m), 1562 (m), 1531 (m), 1478 (m), 1429 (s), 1348 (m), 1317 (w), 1261 (w), 1229 (w), 1114 (vs), 1062 (vs), 1043 (vs), 993 (m), 931 (w), 875 (w), 792 (w), 776 (w), 681 (w), 624 (s), 528 (w), 479 (w), 461 (w), 444 (w).

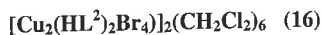


HL¹ (27 mg; 0.126 mmol) and AgNO_3 (43 mg; 0.252 mmol) were introduced into 15 ml of acetonitrile in a two necked flask (100 ml) isolated from the light by aluminium paper. The solution was refluxed for 5 hours. The resulting limpid solution was allowed to stand at room temperature and gave colourless plate-like crystals in a few days. The last two ml of solution were eliminated to avoid impurities. (yield: 42mg, 87 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3330 (s), 3063 (m), 1670 (vs), 1656 (vs), 1598 (s), 1571 (s), 1538 (vs), 1520 (vs), 1473 (s), 1463 (s), 1386 (b and vs), 1327 (vs), 1289 (vs), 1158 (s), 1101 (m), 1064 (m), 1023 (s), 877 (w), 825 (m), 776 (m), 706 (m), 667 (s), 611 (m), 533 (m), 456 (m).

Anal. for $\text{AgC}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_4$ ($M_r = 384.10$ g/mol) Calc. (%): C, 34.40; H, 2.62; N, 18.23. Found: C, 34.58; H, 2.55; N, 18.05.

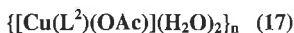
4.2.2. Complexes with Ligand **HL**²



A solution of **HL**² (27 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of CuBr_2 (28 mg; 0.126 mmol) in CH_3OH (6 ml) according to the *diffusion method*. Green needle-like crystals were obtained after a few days. The crystals were filtered off. (yield: 36 mg, 51 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3436 (m), 3298 (m), 3075 (m), 1637 (vs), 1591 (m), 1543 (m), 1473 (m), 1430 (m), 1407 (m), 1378 (w), 1303 (m), 1263 (m), 1226 (m), 1181 (m), 1046 (m), 871 (w), 804 (w), 776 (w), 623 (w), 471 (w).

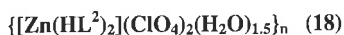
Anal. for $\text{C}_{22}\text{Cu}_2\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($M_r = 1127.94$ g/mol) Calc. (%): C, 26.62; H, 2.14; N, 9.93. Found: C, 27.06; H, 2.05; N, 10.01.



$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64 mg; 0.318 mmol) was added to a hot solution (50 °C) of **HL**² (68 mg; 0.318 mmol) in dry CH_3OH (25 ml). In two minutes a precipitate appeared then heating was stopped and the solution was stirred. The temperature decreased to room temperature. After 30 minutes the precipitate was filtered off and washed with dry MeOH. It was then dissolved in a mixture of water and MeOH (12 and 18 ml respectively) for 15 minutes at 40-50 °C. The resulting blue solution was allowed to stand at room temperature and gave blue crystals in a few days. (yield: 72 mg, 61%).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3446 (s), 1644 (s), 1622 (vs), 1579 (vs), 1429 (s), 1400 (s), 1374 (s), 1275 (m), 1199 (m), 1162 (m), 1053 (s), 863 (m), 809 (w), 782 (m), 629 (m), 538 (m), 477 (m).

Anal. for $\text{C}_{13}\text{CuH}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 371.84$ g/mol) Calc. (%): C, 41.99; H, 4.34; N, 15.07. Found: C, 42.17; H, 4.33; N, 14.75.

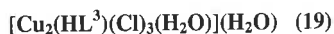


A solution of **HL**² (27 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47 mg; 0.126 mmol) in CH_3OH (6 ml) according to the *diffusion method*. Colourless rod-like crystals were obtained after a few days. The crystals were filtered off. (yield: 36 mg, 81 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3299 (m), 1645 (vs), 1622 (s), 1587 (s), 1531 (m), 1478 (m), 1429 (s), 1348 (m), 1261 (w), 1229 (w), 1114 (vs), 1062 (vs), 1043 (vs), 993 (m), 931 (w), 875 (w), 855 (w), 792 (w), 776 (w), 681 (w), 624 (s), 528 (w), 479 (w).

Anal. for $\text{C}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 710.76$ g/mol) Calc. (%): C, 37.18; H, 3.12; N, 15.77. Found: C, 37.07; H, 2.99; N, 15.42.

4.2.3. Complexes with Ligand **H**₂**L**³



H₂**L**³ (0.054 mg; 0.156 mmol) was added to a solution of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.053 g; 0.312 mmol) in 15 ml of ethanol. The solution was refluxed for 1.5 hours. The resulting precipitate (same colour as $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was filtered off and washed with 10 ml of ethanol. This crude product was dissolved in 13 ml of water and 6 ml of ethanol was added and this mixture refluxed for

2.5 h. The resulting blue-tourquoise solution was filtered and the solution allowed to evaporate slowly giving finally very small green block-like crystals. (yield: 68 mg, 73 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3445 (b and s), 1608 (vs), 1564 (s), 1475 (vs), 1395 (s), 1285 (m), 1241 (m), 1157 (s), 1026 (vs), 875 (s), 778 (m), 706 (s), 650 (m), 624 (m), 504 (m).

Anal. for $\text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 616.84$ g/mol) Calc. (%): C, 35.05; H, 3.10; N, 13.62. Found: C, 35.35; H, 2.94; N, 13.62.

$[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{Br})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$ (20)

A solution of H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of CuBr_2 (35 mg; 0.156 mmol) in CH_3OH (6 ml) according to the *diffusion method*. Deep green needle-like and green block-like crystals were obtained after a few days, the green block-like crystals were separated off, (yield: 15 %).

$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_6$ (21)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (39 mg ; 0.156 mmol) was added to a solution of H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) in 12 ml of EtOH and 2 ml of water according to the *mixing method*. The green solution was refluxed for 210 minutes then left to cool and the solvent to evaporate slowly. After several days blue-green block-like crystals appeared. (yield: 41 mg, 47 %);

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3402(vs, broad), 1655 (vs), 1642 (vs), 1390 (s), 1323 (m), 1168 (s), 1145 (vs), 1114 (vs), 1039 (vs), 996 (s), 962 (m), 782 (m), 620 (m).

Anal. for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CuN}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 562.02$ g/mol) Calc. (%): C, 38.47; H, 3.95; N, 14.95. Found: C, 38.35; H, 3.89; N, 14.37.

$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (22)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (37 mg ; 0.156 mmol) was added to a solution of H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) in 15 ml of EtOH according to the *mixing method*. A green precipitate appeared at 45 °C. The solution was stirred for 150 minutes at this temperature. Then a few drops of water was added to dissolve the precipitate. The solution was heated 90 more minutes. The green solution obtained was left to cool and the solvent to evaporate slowly. After several days green crystals appeared. (yield: 45 mg, 48 %); IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3430 (b and m), 3250 (b and s), 3059 (b and s), 1680 (vs), 1644 (vs), 1618 (vs), 1578 (s), 1534 (s), 1468 (s), 1385 b and (vs), 1319 b

and (vs), 1161 (m), 1146 (s), 1055 (m), 1004 (m), 930 (m), 877 (w), 825 (m), 776 (s), 724 (m), 627 (m), 549 (m), 501 (w), 462 (m).

Anal. for $C_{36}H_{32}Cu_2N_{16}O_{16} \cdot 7H_2O$ ($M_r = 1197.95$ g/mol) Calc. (%): C, 36.09; H, 3.87; N, 18.71. Found: C, 36.09; H, 3.56; N, 18.68.

$[Cu_2(L^3)_2](H_2O)_8$ (23)

$CuF_2 \cdot 2H_2O$ (0.021 g; 0.156 mmol) was added to a solution of H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) in 25 ml of acetonitrile and 2 ml of water according to the *mixing method*. The green suspension was refluxed for 5 hours and then filtered directly on celite through a chromatography tube. The green solution obtained was left to cool and the solvent to evaporate slowly. After several days green block-like crystals appeared. (yield: 8 mg, 11%);

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3405 (b), and (s), 1609 (vs), 1585 (vs), 1563 (vs), 1486 (m), 1428 (m), 1394 (m), 1371 (m), 1292 (w), 1216 (w), 1139 (m), 778 (m), 724 (w).

Anal. for $C_{36}H_{28}Cu_2N_{12}O_4 \cdot 8H_2O$ ($M_r = 963.91$ g/mol) Calc. (%): C, 44.86; H, 4.60; N, 17.44. Found: C, 45.38; H, 4.29; N, 17.40.

$[Cu_2(L^3)_2](H_2O)_8$ (24)

An excess (10 times) of $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (344.9 mg; 1.56 mmol) was added to a solution of H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) in 15 ml of water. It was stirred during 1 hour at room temperature according to the *mixing method*. Then 20 ml of MeOH was added and the green suspension was heated at reflux. The green solution was filtered and after slow evaporation green-blue rod-like crystals appeared. They were filtered off and washed with diethyl ether to obtain the pure product, (yield: 60 mg, 85%);

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3409 (b and s), 1627 (vs), 1588 (vs), 1563 (vs), 1483 (m), 1429 (m), 1393 (s), 1367 (s), 1284 (w), 1211 (w), 1138 (m), 1050 (m), 934 (w), 860 (w), 771 (m), 725 (w), 625 (w), 551 (w), 451 (w).

Anal. for $C_{36}H_{28}Cu_2N_{12}O_4 \cdot 5H_2O$ ($M_r = 909.86$ g/mol) Calc. (%): C, 47.52; H, 4.21; N, 18.47. Found: C, 47.38; H, 4.33; N, 18.44.

$[Cu_2(H_2L^3)_2(bpy)(H_2O)_2](ClO_4)_4$ (25)

$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (54 mg; 0.156 mmol) was added to a solution of H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) in 20 ml of MeOH. It was stirred for 1 hour and 20 minutes at room temperature according to

the *mixing method*. Then 4,4'-bipyridyl (97 g; 0.624 mmol) was added to the solution. One ml of water was added to dissolve the precipitate that had formed. 40 minutes later heating was stopped and the solution was stirred over night (from 17:15 pm to 8:30 am). The resulting blue solution was filtered and allowed to evaporate slowly giving finally blue plate-like crystals, and a yellow impurity (yield: 45 mg, 41 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3392 (b), and (s), 3064 (m), 1646 (vs), 1615 (vs), 1567 (s), 1486 (m), 1427 (m), 1388 (s), 1320 (w), 1215 (m), 1093 (vs), 931 (w), 870 (w), 810 (m), 766 (m), 625 (s), 551 (w), 463 (m).

$[(\text{CuHL}^3)_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (26)

A solution of H_2L^3 (0.054 g; 0.156 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was introduced into a 13 mm diameter glass tube and layered with CH_3OH (2 ml and 3 drops of water) used as a buffer zone. A solution of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.054 g; 0.156 mmol) in CH_3OH (5 ml) was then added gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed with a perforated parafilm and left at room temperature. The formation of green needle-like crystals was observed after a few days, (yield: 56 mg, 77 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3429 (b), and (s), 3063 (m), 2832 (m), 1688 (s), 1644 (vs), 1615 (vs), 1579 (s), 1535 (s), 1470 (s), 1430 (m), 1389 (s), 1312 (m), 1210 (m), 1088 (vs), 928 (m), 859 (w), 765 (m), 718 (m), 625 (s), 525 (m).

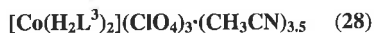
Anal. for $\text{C}_{72}\text{Cu}_4\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_{24}\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 2113.47$ g/mol) Calc. (%): C, 40.92; H, 3.24; N, 15.91. Found: C, 40.84; H, 3.13; N, 15.48.

$[(\text{NiHL}^3)_4]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (27)

H_2L^3 (54 mg; 0.156 mmol) and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 mg; 0.156 mmol) were added to 10 ml of CH_3CN . 5 ml of CH_3CN containing 0.312 mmol of triethylamine were then added followed by 5 ml of methanol. The mixture was refluxed for 5 hours then left to cool and the solvent to evaporate slowly. After several days brown rod-like crystals appeared. (yield: 56 mg, 77%);

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3400 (b) and (s), 1696 (s), 1607 (vs), 1564 (vs), 1482 (vs), 1409 (vs), 1374 (vs), 1286 (s), 1241 (s), 1151 (vs), 1050 (vs), 1021 (vs), 884 (s), 763 (s), 704 (s), 645 (m), 503 (m).

Anal. for $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_{24}\text{Ni}_4\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 1874.09$ g/mol) Calc. (%): C, 46.14; H, 3.87; N, 17.94. Found: C, 46.01; H, 3.97; N, 17.87.

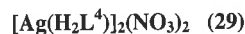


A solution of H_2L^3 (0.054 g ; 0.156 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was introduced into a 13 mm diameter glass tube and layered with CH_3OH (2 ml) as a buffer zone. A solution of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.029 g ; 0.078 mmol) in CH_3OH (5 ml) was then added gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed with a perforated parafilm and left at room temperature. After a few days brown squares and large parallelepiped crystals were obtained. X-ray structure analyses indicated that an oxidation from Co^{II} to the Co^{III} had taken place. (yield: 59 mg, 78 %).

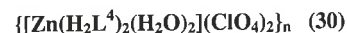
IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3408 (b) and (s), 3075 (s), 1652 (vs), 1566 (s), 1480 (s), 1439 (s), 1386 (s), 1314 (m), 1210 (m), 1151 (s), 1090 (s), 1000 (m), 927 (m), 873 (w), 772 (m), 720 (m), 624 (m), 556 (m).

Anal. Calcd. for $\text{CoC}_{36}\text{H}_{32}\text{ClN}_{12}\text{O}_8 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 965.05$ g/mol) Calc. (%): C, 46.05; H, 3.66; N, 17.42. Found: C, 46.29; H, 3.71; N, 17.47.

4.2.4. Complexes with Ligand H_2L^4



A solution of H_2L^4 (46 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CHCl_3 was treated with a solution of AgNO_3 (21 mg; 0.126 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. Colourless block-like crystals were obtained after a few days, (yield: 60 mg, 92 %). Anal. Calcd for $\text{AgC}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_{14}\text{O}_{10}$: ($M_r = 518.25$ g/mol) Calc. (%): C, 41.72; H, 3.11; N, 18.92. Found: C, 41.65; H, 3.09; N, 18.85.



A solution of H_2L^4 (46 mg; 0.126 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 was treated with a solution of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47 mg; 0.126 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. Pale yellow block-like crystals were obtained after a few days. This compound cocrystallised

with the ligand H_2L^4 . IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3375 (bs), 3071 (m), 1668 (vs), 1622 (vs), 1563 (s), 1525 (s), 1432 (s), 1367 (w), 1294 (w), 1228 (w), 1100 (vs), 999 (m), 930 (w), 797 (w), 712 (w), 623 (s), 482 (w).

4.2.5. Complexes with Ligand H_2L^5

$[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (31)

A solution of H_2L^5 (54 mg; 0.156 mmol) in 6 ml CHCl_3 was treated with a solution of $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (37.6 mg; 0.156 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. Blue plate-like crystals were obtained after a few days, the crystals were filtered off, (yield: 30 mg, 29 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3429 (s), 1620 (vs), 1564 (m), 1475 (m), 1408 (vs), 1384 (vs), 1348 (vs), 1212 (w), 1184 (w), 1049 (m), 1027 (w), 782 (w), 751 (w), 518 (m).

Anal. for $\text{C}_{18}\text{Cu}_2\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($M_r = 661.54$ g/mol) Calc. (%): C, 36.31; H, 3.35; N, 16.94. Found: C, 36.23; H, 2.97; N, 17.21.

$\{[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_n$ (32)

A solution of H_2L^5 (54 mg; 0.156 mmol) in 6 ml CHCl_3 was treated with a solution of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.059 g ; 0.156 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. Dark colourless (blue) block-like crystals were obtained after a few days, (yield: 36 mg; 68 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3435 (b), and (m), 1630 (vs), 1567 (m), 1486 (m), 1449 (m), 1416 (s), 1361 (m), 1287 (w), 1214 (m), 1193 (m), 1097 (vs), 1061 (vs), 926 (m), 772 (m), 716 (w), 624 (s), 589 (w), 557 (w), 518 (w).

Anal. for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 618.35$ g/mol) Calc. (%): C, 31.73; H, 2.22; N, 12.33. Found: C, 31.66; H, 2.11; N, 11.80.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (33)

H_2L^5 (0.054 g ; 0.156 mmol) was dissolved in 25 ml of hot MeOH. A blue tourquoise solution was obtained when $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (116.0 mg ; 0.312 mmol) was added. The solution was stirred at room temperature and in two or three minutes a green precipitate began to appear. Pyrazine (37 mg; 0.468 mmol) was then added to the suspension. The suspension

was heated from time to time with a hair drier and stirred continually for 30 minutes. The precipitate was filtered off, washed with a lot of MeOH, then dissolved in a mixture of 30 ml of MeOH and 5.4 ml of H₂O. The blue turquoise solution was refluxed for 30 minutes and allowed to cool to room temperature. Blue turquoise type crystals were obtained. The last 3 ml of solvent were eliminated and the crystals washed with MeOH to obtain the pure product. (yield: 65 mg, 56 %).

IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3434 (bm), 3038 (bm), 1636 (vs), 1566 (m), 1486 (w), 1450 (w), 1428 (m), 1412 (m), 1348 (m), 1300 (w), 1212 (m), 1188 (m), 1090 (vs), 1029 (m), 927 (m), 778 (m), 748 (w), 720 (w), 626 (m), 512 (w), 492 (w).

Anal. for C₁₈H₁₄Cl₂Cu₂N₆O₁₀·4H₂O (M_r = 744.40 g/mol) Calc. (%): C, 29.04; H, 2.98; N, 11.29. Found: C, 29.35; H, 2.77; N, 10.90.

$\{[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (34)

H₂L⁵ (54 mg ; 0.156 mmol) and pyrazine (37 mg ; 0.468 mmol) were dissolved into 30 ml of hot MeOH. A blue turquoise solution was obtained when Cu(ClO₄)₂·6H₂O (116.0 g ; 0.312 mmol) was added. The solution was stirred at room temperature and in two or three minutes a green precipitate began to appear. The precipitate was filtered off 15 minutes later, washed with a lot of MeOH, then dissolved in a mixture of 30 ml of MeOH and 3 ml of H₂O. The blue turquoise solution was refluxed for 2 hours and then allowed to cool to room temperature. Large blocks of blue turquoise crystals were obtained. The last 2 ml solvent were eliminated and the crystals washed with MeOH to obtain the pure product. (yield: 55 mg, 45 %).

IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3434 (b) and (s), 1641 (vs), 1566 (m), 1483 (m), 1444 (w), 1398 (m), 1348 (m), 1333 (s), 1286 (w), 1145 (vs), 1122 (vs), 1088 (vs), 1042 (m), 919 (m), 768 (m), 626 (s), 512 (m).

Anal. for C₂₂Cl₂Cu₂H₁₈N₈O₁₀·2H₂O (M_r = 788.46 g/mol) Calc. (%): C, 33.51; H, 2.81; N, 14.21. Found: C, 33.54; H, 2.7; N, 13.81.

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_4](\text{H}_2\text{L}^5)$ (35)

H₂L⁵ (52 mg ; 0.15 mmol) and HgCl₂·H₂O (46 mg ; 0.15 mmol) was dissolved into 20 ml of acetonitrile. The solution was refluxed for 2 hours. Large colourless block-like crystals were obtained. (yield: 113 mg, 67 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3345 (s), 1687 (vs), 1675 (s), 1657 (vs), 1601 (m), 1533 (vs), 1471 (m), 1437 (m), 1361 (m), 1275 (m), 1173 (m), 1101 (w), 995 (m), 936 (w), 764 (m), 624 (m), 524 (w), 496 (w), 468 (w).

4.2.6. Complexes with Ligand H_2L^7



A solution of H_2L^7 (88 mg ; 0.088 mmol) in 6 ml CHCl_3 was treated with a solution of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65 mg ; 0.176 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. After slow evaporation, turquoise crystals were obtained in 10 days. The yield couldn't be determined, because the complex cocrystallise with ligand.

4.2.7. Complexes with Ligand HL^{10}



A solution of HL^{10} (38 mg ; 0.150 mmol) in 6 ml CHCl_3 was treated with a solution of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (54 mg ; 0.150 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of black crystals was observed after a few days. (yield: 57 mg, 99 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3436 (s), 3067 (m), 1655 (vs), 1577 (m), 1502 (s), 1466 (s), 1415 (m), 1383 (vs), 1342 (s), 1211 (w), 1095 (vs), 828 (m), 776 (m), 623 (s), 504 (m).



$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (56 mg ; 0.150 mmol) was added to a solution of HL^{10} (37.5 mg; 0.150 mmol) dissolved in 11 ml of hot MeOH. The solution was refluxed for 2 hours and 10 minutes. The resulting green solution was filtered and the solution allowed to evaporate slowly giving finally green crystals. (yield: 73 mg, 98 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3435 (b) and (m), 1609 (s), 1575 (s), 1500 (m), 1469 (m), 1399 (m), 1369 (m), 1108 (vs), 860 (w), 834 (m), 785 (m), 624 (s).



$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (56 mg ; 0.150 mmol) was added to a solution of HL^{10} (37.5 mg; 0.150 mmol) dissolved in 10 ml of hot MeOH (40 °C). 15 minutes later, NaN_3 (20.0 mg; 0.300

mmol) was added to the green solution. The green precipitate that appeared 30 minutes later, was filtered off, washed with MeOH and redissolved in 3 ml DMSO. The resulting green solution was filtered and the solution allowed to cool to room temperature to give finally dark green block-like crystals. They were washed with MeOH to obtain the pure product. (yield: 38 mg, 71 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3436 (b) and (m), 3062 (m), 2073 (vs), 2048 (vs), 1646 (vs), 1581 (s), 1504 (vs), 1468 (s), 1412 (s), 1394 (vs), 1358 (vs), 1287 (m), 1155 (s), 1047 (s), 947 (m), 909 (w), 856 (w), 828 (s), 779 (m), 760 (s), 710 (w), 621 (m), 504 (m), 464 (m).

Anal. for $\text{CuC}_{14}\text{H}_9\text{N}_7\text{O}$ ($M_r = 354.82$ g/mol) Calc. (%): C, 47.39; H, 2.56; N, 27.63. Found: C, 47.42; H, 2.50; N, 27.40.

$\{[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{NO}_3)]_3[\text{Cu}(\text{L}^{10})(\text{NO}_3)]\}_n$ (40)

A solution of HL^{10} (38 mg ; 0.150 mmol) in 6 ml CHCl_3 was treated with a solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (36 mg ; 0.150 mmol) in acetonitrile (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of green plate-like crystals was observed in a few days. (yield: 31 mg; 55 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3438 (b) and (w), 1627 (s), 1609 (s), 1578 (s), 1494 (s), 1479 (s), 1396 (vs), 1385 (vs), 1361 (m), 1297 (s), 1164 (m), 1049 (m), 997 (w), 943 (w), 868 (w), 837 (m), 782 (m), 623 (w), 507 (w), 478 (w).

Anal. for $\text{C}_{14}\text{CuH}_9\text{N}_5\text{O}_4$ ($M_r = 374.80$ g/mol) Calc. (%): C, 44.86; H, 2.42; N, 18.69. Found: C, 44.60; H, 2.40; N, 18.40.

$[\text{Cu}_4(\text{L}^{10})_2(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})$ (41)

$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (74.9 mg ; 0.375 mmol) was added to a solution of HL^{10} (37.5 mg; 0.150 mmol) dissolved in 15 ml of MeOH according to the *mixing method*. The green solution was stirred at room temperature for 30 minutes. It was then allowed to evaporate slowly giving finally green block-like crystals. The last 2 ml of solution were eliminated and the crystals were washed with diethyl ether to obtain the pure product. (yield: 61 mg, 67 %).

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3422 (s), 1624 (vs), 1581 (vs), 1503 (m), 1430 (s), 1396 (vs), 1158 (w), 1049 (m), 949 (w), 836 (w), 778 (w), 684 (m), 623 (w).

Anal. for $\text{Cu}_2\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 605.51$ g/mol) Calc. (%): C, 39.67; H, 3.66; N, 9.25. Found: C, 40.10; H, 3.67; N, 9.03.

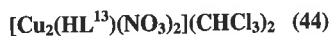
4.2.8. Complexes with Ligand H_2L^{12}



$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (28 mg ; 0.075 mmol) and H_2L^{12} (15 mg; 0.036 mmol) were added to 10 ml of acetonitrile. The green solution was stirred at room temperature for 10 minutes. It was then allowed to evaporate slowly giving finally green plate-like crystals (42). (yield: 15 mg, 40 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3390 (b) and (m), 1660 (vs), 1645 (vs), 1615 (vs), 1581 (s), 1566 (s), 1426 (m), 1389 (s), 1323 (w), 1288 (w), 1215 (m), 1147 (s), 1089 (vs), 1008 (m), 931 (w), 871 (w), 809 (m), 764 (m), 625 (s), 551 (w), 463 (w).

Also colourless plate-like crystals were obtained separately (43). (yield: 5 mg, 14 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3434 b and (s), 1685 (m), 1629 (vs), 1577 (m), 1561 (m), 1503 (m), 1470 (m), 1401 (m), 1365 (w), 1305 (w), 1097 (vs), 955 (w), 831 (w), 761 (w), 623 (m).

4.2.9. Complexes with Ligand H_2L^{13}



A solution of H_2L^{13} (29 mg; 0.12 mmol) in 6 ml $CHCl_3$ was treated with a solution of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (29 mg ; 0.12 mmol) in MeOH (6 ml) according to the *diffusion method*. The formation of green rod-like crystals was observed in a few days. (yield: 10 mg; 15 %). IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3435 (m), 3227 (m), 1658 (vs), 1574 (m), 1506 (s), 1468 (vs), 1378 (vs), 1323 (s), 1294 (vs), 1241 (s), 1168 (s), 1006 (m), 829 (m), 777 (s), 584 (w).

References

- [1] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 Program for Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [3] A. J. C. Wiilson, *International Tables for Crystallography*, vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherland, **1995**.
- [4] C. Alvarez-Ibarra, R. Cuervo-Rodriguez, M.C. Fernandez-Monreal, M.P. Ruiz, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 24.
- [5] a) E. B. Fleischer, M. B. Lawson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2772. b) E. B. Fleischer, D. Jeter, R. Florian, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1042.
- [6] W. J. Schut, H. I. X. Mager and W. Berends, *Recueil de Travaux Chimique des Pays-Bas*, **1961**, 80, 391.
- [7] a) Yi Wang, Université de Nuechâtel, thèse de doctorat, **1996**. b) Ryo Takeuchi, Katsunobu Suzuki, Nobuhiro Sato, *Synthesis*, **1990**, 923.
- [8] a) P-A. Marioni, Université de Nuechâtel, thèse de doctorat, **1986**. b) Richard B. Herbert, F. G. Holliman, P. N. Ibberson and J. B. Sheridan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1979**, 2411-2414.