

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL  
FACULTE DES SCIENCES

"COLUMNANES"  
TETRAKIS (AMINOMÉTHYL)-PYRAZINE  
UN LIGAND POTENTIEL POUR LA FORMATION  
DE POLYMERES DE COORDINATION  
SYNTHESE DU LIGAND ET ETUDE DE SON  
COMPORTEMENT AVEC DIFFERENTS IONS METALLIQUES

*Thèse présentée à la Faculté des Sciences par*

*Michel FERIGO*

Ingénieur chimiste diplômé de  
l'Université de Neuchâtel  
pour l'obtention du grade de  
docteur ès sciences

Institut de Chimie  
de l'Université de  
Neuchâtel

Août 1988

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

"Columnanes". Tetrakis(aminométhyl)-pyrazine, un  
ligand potentiel pour la formation de polymères  
de coordination. Synthèse du ligand et étude de  
son comportement avec différents ions métalliques  
de Monsieur Michel Ferigo

---

## UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

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

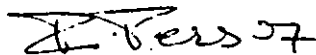
M. H. Gampp (Bâle) et M. W. Schneider

(EPF-Zurich)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 24 octobre 1988

Le doyen:



F. Persoz

A mes parents

A la mémoire de  
mon Professeur  
et directeur de thèse

Monsieur

Werner MARTY †

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Neuchâtel de mai 1983 à juillet 1988.

Je tiens à exprimer ici ma très grande reconnaissance à mon directeur de thèse avec qui j'ai commencé ce travail, Monsieur le Professeur

Werner MARTY

décédé subitement le 19 septembre 1986.

Je n'oublierai jamais son dynamisme et la foi avec laquelle il s'intéressait à ce nouveau projet. Il n'a cessé de me transmettre ses idées nouvelles et ses conseils précieux. Ses encouragements et la confiance qu'il m'a témoigné m'ont beaucoup aidé à terminer ce travail en son absence.

Je remercie Monsieur le Professeur Klaus Bernauer d'avoir accepté de remplacer mon directeur de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour avoir pris en charge ce travail et surtout pour la correction qui a soulevé des discussions très intéressantes.

Je tiens ensuite à remercier Monsieur le Dr P.D. Harald Gampp de son soutien pour la fin de ce travail, de ses conseils pertinents et enrichissants, ainsi que pour m'avoir initié aux mathématiques appliquées à la chimie.

Je remercie Mme Helen Stoeckli-Evans pour sa grande disponibilité dans la résolution des analyses structurales par diffraction des rayons X et d'avoir porté un intérêt sans cesse croissant pour la poursuite de ce projet.

Je remercie également Monsieur le Professeur W. Schneider d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que membre du jury.

Mes remerciements s'adressent également à

- Monsieur le Professeur A.D. Zuberbühler ainsi que ses collaborateurs de l'Institut de Chimie de l'Université de Bâle pour

avoir mis à notre disposition un système complet d'ordinateur HP et pour m'avoir accepté dans ses laboratoires.

- Monsieur le Professeur A.F. Williams pour la réalisation des spectres Mössbauer.

- Madame K. Weiss pour le temps consacré à l'enregistrement des spectres RPE.

- Monsieur le Professeur R. Giovanoli pour les mesures de diffraction des rayons X sur poudres.

- Les collaborateurs du département de Chimie Organique Analytique pour les mesures spectroscopiques MS et RMN.

- MM. Pierre Bonhôte, Dominique Stämpfli et Markus Lymann qui ont contribué à ce travail dans le cadre de leur travaux de diplôme.

- Mlles Nicole Donzé, Valérie Ungricht, Gilberte Marguet et Marie-Thérèse Camarda qui ont contribué à ce travail dans la partie pratique, pour leur bonne humeur et leur patience à mon égard.

- Mes collègues assistants Luc Zipper, Pierre-Alain Marioni et François Gretillat, ainsi que tous mes collègues du département de Chimie Inorganique pour les discussions enrichissantes et pour l'enrichissement humain qu'ils n'ont apporté pendant la période d'assistantat.

Les autres personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouveront ici mes remerciements. Elles se reconnaîtront.

Finalement, je remercie le Département de l'Instruction Publique du Canton de Neuchâtel pour m'avoir confié un poste d'assistant.

## TABLE DES MATIERES

	page
1. INTRODUCTION	
1.1. Complexes polynucléaires connus	1
1.1.1. Polymères de coordination non pontés	1
1.1.2. Polymères de coordination pontés	3
1.1.3. Propriétés physiques particulières	5
1.2. Columnanes	7
1.2.1. L'acide pyrazine tétracarboxylique (H <sub>4</sub> pztc)	8
1.2.2. La tétrapyrindyl-pyrazine	8
1.2.3. Tétrakis(pyridyl-2 imino)-1,3,5,7 isoindolines	9
1.2.4. Approche des columnanes	10
1.3. Ligands	13
1.3.1. Dérivés tridentés de la pyridine	13
1.3.2. Dérivés bis-tridentés de la pyrazine. Ligands types.	14
1.3.3. Schémas classiques de synthèse de dérivés bis-tridentés de la pyrazine.	16
1.3.4. Choix du ligand.	19
2. ETUDE DES LIGANDS. RESULTATS	
2.1. Le ligand BAMP	23
2.1.1. Synthèse	23
2.1.2. Caractérisation	23
2.1.3. Titrations potentiométriques	26
2.2. Le ligand TAMP	30
2.2.1. Synthèse	30
2.2.2. Caractérisation	34
2.2.3. Titrations potentiométriques	40
2.2.4. Electrochimie	45
2.2.5. Remarques	48
3. COMPLEXES AVEC BAMP	
3.1. Complexes de Co(III)	49
3.1.1. Synthèse	49
3.1.2. Mesures spectroscopiques	50
3.1.3. Détermination de structure	51
3.2. Complexes de Ni(II)	54
3.2.1. Synthèse	54
3.2.2. Mesures spectroscopiques	54
3.2.3. Détermination de structure	55
3.2.4. Potentiométrie	59

3.3. Complexes de Cu(II) .....	60
3.3.1. Synthèse .....	60
3.3.2. Mesures spectroscopiques .....	61
3.3.3. Détermination de structure .....	63
3.3.4. Potentiométrie .....	66
3.4. Complexes de Fe(II) .....	67
3.4.1. Synthèse .....	67
3.4.2. Détermination de structure .....	68
4. COMPLEXES AVEC TAMP .....	
4.1. Complexes de Mn(II) .....	69
4.1.1. Synthèses .....	69
4.1.2. Caractérisation .....	69
4.1.3. Détermination de structure .....	74
4.2. Complexes de Fe(II) .....	78
4.2.1. Synthèses .....	78
4.2.2. Caractérisation .....	79
4.2.3. Spectroscopie Mössbauer .....	85
4.2.4. Discussion .....	89
4.3. Complexes de Ni(II) .....	91
4.3.1. Synthèses .....	91
4.3.2. Caractérisation .....	91
4.3.3. Potentiométrie .....	95
4.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre .....	96
4.3.5. Discussion .....	96
4.4. Complexes de Cu(II) .....	98
4.4.1. Synthèses .....	98
4.4.2. Caractérisation .....	100
4.4.3. Détermination de structure .....	105
4.4.4. Etude des complexes en solution .....	107
4.4.5. Spectroscopie RPE .....	127
4.4.6. Discussion .....	129
4.5. Complexes de Zn(II) .....	134
4.5.1. Synthèses .....	134
4.5.2. Caractérisation .....	135
4.5.3. Détermination de structure .....	139
4.5.4. Etude des complexes en solution .....	140
4.5.5. Discussion .....	146
4.6. Complexe de Cd(II) .....	148
4.6.1. Synthèse .....	148
4.6.2. Spectroscopie IR et thermogravimétrie .....	148
4.6.3. Diffraction des rayons X sur poudre .....	149
4.7. Complexes de Co(III). Synthèse modulaire des columnanes .....	150
4.7.1. Rappel de la stratégie .....	150
4.7.2. Synthèse de [Co(BAMP)trif <sub>3</sub> ] .....	152
4.7.3. Caractérisation .....	152
4.7.4. Synthèse du complexe binucléaire .....	154
4.7.5. Synthèse de {Co(TAMP) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> .....	156

## 5. DISCUSSION GENERALE ET CONSIDERATIONS FINALES

5.1. Le ligand TAMP .....	157
5.1.1. Réactivité .....	157
5.1.2. Basicité .....	159
5.2. Complexes obtenus .....	160
5.2.1. Composition des complexes .....	160
5.2.2. Propriétés coordinatives .....	163
5.2.3. Différences structurales .....	165
5.2.4. Stabilité comparée des complexes .....	167
5.2.5. Pouvoir oxydant des métaux .....	169
5.2.6. Considérations finales .....	169

## 6. PARTIE EXPERIMENTALE

6.1. Synthèses .....	171
6.2. Méthodes d'analyse .....	171
6.2.1. Analyses qualitatives .....	171
6.2.2. Analyses quantitatives .....	172
6.2.3. Diffraction des rayons X .....	173
6.2.4. Spectroscopie Mössbauer .....	173
6.3. Synthèse des ligands .....	174
6.3.1. Synthèse de BAMP .....	174
6.3.2. Synthèse de TAMP .....	175
6.4. Synthèse des complexes avec BAMP .....	179
6.4.1. Complexes de Co(III) .....	179
6.4.2. Complexes de Ni(II) .....	182
6.4.3. Complexe de Cu(II). Synthèse de $[\text{Cu}(\text{BAMP})(\text{Cl})]\text{ClO}_4$ .....	183
6.5. Synthèse des complexes avec TAMP .....	183
6.5.1. Complexes de Mn(II) .....	183
6.5.2. Complexes de Fe(II) .....	185
6.5.3. Complexes de Ni(II) .....	187
6.5.4. Complexes de Cu(II) .....	189
6.5.5. Complexes de Zn(II) .....	191
6.5.6. Complexe de Cd(II). Synthèse de $[\text{Cd}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$ ....	192

## 7. ANNEXES

A. Régressions linéaires et non linéaires .....	193
B. Evaluation de courbes de titration .....	197
C. Influence mutuelle de groupements fonctionnels ....	201

8. RESUME - ABSTRACT .....	204
----------------------------	-----

9. BIBLIOGRAPHIE .....	205
------------------------	-----

## Abréviations

AAS	spectroscopie d'absorption atomique
BAMP	bis(aminométhyl)-2,6 pyridine
bipy	bipyridine-2,2'
CCM	chromatographie sur couche mince
C <sub>L</sub> , C <sub>M</sub>	concentration totale en ligand/ en métal
dien	diéthylènetriamine
DTG	thermogravimétrie différentielle
$\epsilon$	coefficient d'extinction molaire
en	éthylènediamine
EtOH	éthanol
H <sub>4</sub> pztc	acide pyrazine tétracarboxylique
H.S.	high spin
I	force ionique
IC	ionisation chimique
IR	infrarouge
L	ligand
$\lambda$	longueur d'onde
L.S.	low spin
M	ion métallique, métal
MeOH	méthanol
MM	masse moléculaire
MS	spectrométrie de masse
v	mode de vibration, fréquence
phen	phénanthroline-1,10
py, pz	pyridine, pyrazine
QS	somme des moindres carrés (Quadratsumme)
Q.S.	dédoublément quadripolaire (quadrupole splitting)
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
s, $\sigma$	déviatoin standard
TAMP	tétrakis(aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine
TG	thermogravimétrie
trif <sup>-</sup>	ion trifluorométhanesulfonate (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
TsOH	acide p-toluène sulfonique
UV	ultra-violet
V <sub>0</sub>	volume initial
VIS	visible
X	halogène ou pseudo-halogène

# 1 INTRODUCTION

La chimie des polymères est intéressante pour l'étude de l'état solide, tant du point de vue expérimental que théorique. Elle fait appel à diverses branches de la physique. Les progrès réalisés dans de nombreux domaines de la technologie sont le reflet d'un développement sans précédent de la recherche et des applications industrielles de telles substances.

Parmi les différentes classes de polymères, les composés à arrangements linéaires étendus sont d'un intérêt particulier. Ce sont des substances dont les molécules sont disposées en chaînes unidimensionnelles ou bidimensionnelles. Elles sont caractérisées par une forte anisotropie de leurs propriétés physiques.

Une grande activité de recherche est dirigée vers les polymères de coordination. Les études sont surtout portées sur des systèmes comportant des interactions métal-métal et sur les composés ayant des ligands ponts entre les centres métalliques [1].

## 1.1. Complexes polynucléaires connus

### 1.1.1. Polymères de coordination non pontés.

Il existe de nombreux complexes qui forment des arrangements linéaires à l'état solide et dont les métaux ne sont pas pontés entre eux. Nous pouvons en distinguer deux types principaux :

i) Complexes dont les orbitales  $d_{z^2}$  des ions métalliques ne se recouvrent pas: la distance entre les centres de coordination est trop importante pour qu'il y ait interaction électronique entre les unités. L'état d'oxydation des métaux est entier.

ii) Complexes dont les orbitales  $d_{z^2}$  des centres métalliques se recouvrent: la distance métal-métal est proche de celle du métal pur. Les complexes sont partiellement oxydés et on observe une interaction électronique entre les ions métalliques.

Les métaux utilisés forment des complexes plan carrés aux états d'oxydation bas ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^I$ ,  $\text{Rh}^I$ ) et octaédriques aux états d'oxydation élevés ( $\text{Pd}^{IV}$ ,  $\text{Pt}^{IV}$ ,  $\text{Ir}^{III}$ ,  $\text{Rh}^{III}$ ). Les centres métalliques sont alignés perpendiculairement aux plans de coordination

Les ligands les plus courants sont :

- i) monodentés:  $\text{C}\equiv\text{N}^-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  et monoamines, halogénures
- ii) bidentés: oxalate, diamino-1,2 éthane (en)
- iii) macrocycles planaires: phtalocyanines, porphyrines.

a) Aspects structuraux.

Tous les centres métalliques ont une géométrie planaire. La structure typique des complexes linéaires avec interaction métal-métal est schématisée ci-dessous. Cette structure est celle des complexes à l'état cristallin.

L'angle de torsion entre les unités adjacentes peut varier entre  $45^\circ$  (forme décalée) et  $0^\circ$  (forme éclipsée). Des considérations stériques permettent de prévoir que plus les distances  $d_{\text{M-M}}$  sont faibles, plus les unités adjacentes seront décalées.

L'angle M-M-M entre trois unités adjacentes se situe autour de  $180^\circ$ . On observe des déviations de la linéarité lorsque cet angle est inférieur à  $180^\circ$  (hélice) [2].

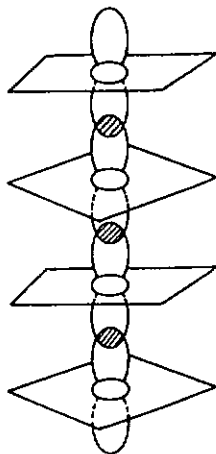


Fig. 1.  
Arrangement linéaire de sites plan carrés avec recouvrement des orbitales  $d_{z^2}$ .

b) Propriétés chimiques.

Les composés ont des métaux à un état d'oxydation entier ou sont partiellement oxydés.

Les complexes dont les métaux ont un état d'oxydation entier sont soit des sels

Exemple :  $[\text{Pt(II)(NH}_3)_4] \cdot [\text{Pt(II)Cl}_4]$  : sel de Magnus

soit des complexes neutres

Exemple : cis- $[\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Les complexes partiellement oxydés chargés ont une stoechiométrie qui est déficiente en cations ou en anions.

Exemples:  $\text{K}_2[\text{Pt(CN)}_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_{1.75}[\text{Pt(CN)}_4] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

Les complexes partiellement oxydés neutres ont une stoechiométrie désordonnée.

Exemple : " $\text{Ir(CO)}_2\text{Cl}$ " [3]

1.1.2. Polymères de coordination pontés.

Les polymères de coordination linéaires pontés intéressants sont les complexes à valence mixte. Les centres métalliques ayant différents états d'oxydation peuvent être identiques pour tout le polymère (complexes homonucléaires) ou différents (complexes hétéronucléaires). La géométrie des sites de coordination dépend de la nature du ligand pont.

a) Bleu de Prusse:  $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$

Le Bleu de Prusse, connu depuis 1710, est le prototype des complexes à valence mixte. Sa couleur est due à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le réseau cristallin. Comme Robin l'a suggéré [4], les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  gardent leur valence respective et la couleur prononcée de ce composé est due à une transition de transfert de charge entre  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

La structure de ce composé n'a été confirmée qu'en 1977 [5].

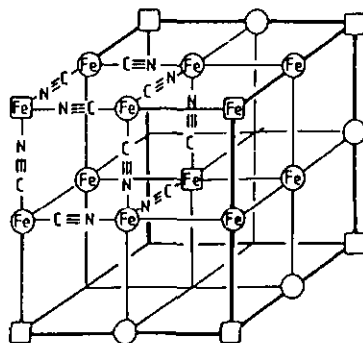
Fig. 2.

Structure du Bleu de Prusse.

○ : Fe(II) ; □ : Fe(III)

Les atomes de carbone des ligands  $CN^-$  sont coordonnés aux centres Fe(II).

Les atomes d'azote des ligands  $CH^-$  sont coordonnés aux centres Fe(III).



b) Composés de Pt et de Pd.

Les complexes à arrangements linéaires pontés les mieux étudiés sont ceux du platine et du palladium. Selon les ligands portés par ces métaux, nous distinguons trois classes principales de chaînes linéaires :

- chaînes cationiques :  $[Pt(NH_2Et)_4][Pt(NH_2Et)_4Cl_2]Cl_4 \cdot 4H_2O$
- chaînes neutres :  $[Pt(NH_3)_2Br_4][Pt(NH_3)_2Br_2]$
- chaînes anioniques :  $K_2[Pt(NH_3)Br_3][Pt(NH_3)Br_3]$

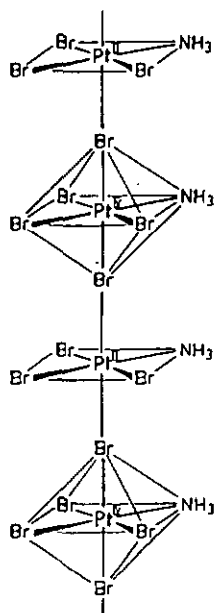
Les contre-ions se trouvent en dehors des chaînes chargées. Les ligands les plus courants sont les amines et les halogénures, c'est-à-dire des donneurs  $\sigma$ .

Au point de vue structural, le complexe  $K_2[Pt(NH_3)Br_3][Pt(NH_3)Br_3]$  est représentatif de la structure générale des composés linéaires pontés de Pt et Pd. On observe une alternance entre sites plan carrés et sites octaédriques. La stoechiométrie de ces composés est dans un rapport :

1 site  $d^8$  : 1 site  $d^6$   
plan carré : octaédrique

Fig. 3.

Structure de  $K_2[Pt(NH_3)Br_3][Pt(NH_3)Br_3]$ .



c) Ion de Creutz-Taube :  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}(\text{II})(\text{pz})\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_5]^{5+}$

Le ion de Creutz-Taube fait partie d'une classe de complexes où les métaux sont pontés par des ligands possédant au moins deux atomes coordinateurs. Ces atomes coordinateurs sont disposés de manière à empêcher la formation de cycles de chélation. Les ligands sont des molécules organiques insaturées relativement rigides.

Le ion de Creutz-Taube et ses analogues contiennent du  $\text{Ru}^{2+}$  et du  $\text{Ru}^{3+}$ , avec la pyrazine comme ligand pont [6].

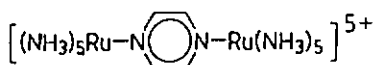


Fig. 4. Structure de l'ion de Creutz-Taube.

D'autres complexes basés sur cette structure et dont les ligands ponts sont des dérivés de la pyridine, de la pyrazine, de la pyrimidine ou de la bipyridine ont été étudiés [7].

A part le Ru, d'autres ions métalliques ont été utilisés :  $\text{Os}^{2+}/\text{Os}^{3+}$  [8],  $\text{Cu}^{2+}$  [9,10].

L'étude de ces complexes se fait dans le but de voir si un transfert d'électrons peut avoir lieu à travers ces ligands lorsque les complexes contiennent des métaux à différents états d'oxydation.

### 1.1.3. Propriétés physiques particulières.

#### a) Propriétés optiques.

La couleur prononcée de ces composés se manifeste pour les complexes à valence mixte et les complexes partiellement oxydés, qu'ils soient pontés ou non.

Ils ont la capacité d'absorber fortement la lumière polarisée selon l'axe du polymère.

Les complexes dont les métaux ont un état d'oxydation entier ne sont colorés que si les distances métal-métal sont faibles.

Exemple : composés à arrangement linéaire non pontés

$K_2[PtCl_4]$	rose	$d_{Pt-Pt} = 4.13 \text{ \AA}$
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	incolor	$d_{Pt-Pt} = 4.21 \text{ \AA}$
sel de Magnus	vert	$d_{Pt-Pt} = 3.24 \text{ \AA}$
platine métallique		$d_{Pt-Pt} = 2.775 \text{ \AA}$

Le sel de Magnus partiellement oxydé possède des propriétés et une brillance métalliques.

b) Propriétés électriques.

La conductivité parallèle à l'axe des polymères  $\sigma_{\parallel}$  est supérieure à la conductivité perpendiculaire  $\sigma_{\perp}$ .

Thomas et Underhill ont montré [11] que pour les complexes pontés de Pt et de Pd, la conductivité électrique  $\sigma_{\parallel} \approx 300 \sigma_{\perp}$ . Cette anisotropie est encore plus marquée lorsqu'on augmente la pression sur les échantillons et peut atteindre  $\sigma_{\parallel} \approx 10^9 \sigma_{\perp}$ .

L'anisotropie électrique est remarquable pour les composés partiellement oxydés. Ceux-ci se comportent pratiquement comme des métaux à température ambiante.

Pour les composés dont les métaux ont un état d'oxydation entier, cette anisotropie est due à des unités de la chaîne dont le métal a un état d'oxydation supérieur et qui sont présentes comme impuretés.

Le mécanisme de transport électronique est suggéré par In-terrante et Browall [12].

## 1.2. Columnanes

Nous appelons "COLUMNANES" des polymères de coordination qui ont un arrangement linéaire et dont tous les centres métalliques sont coordonnés par des ligands chélatants.

Ces complexes devraient présenter une structure où alternent des ions métalliques et des ligands, par exemple

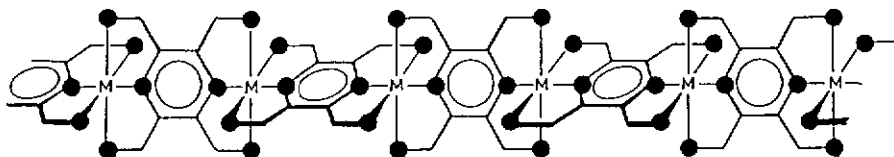
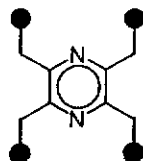


Fig. 5. Structure idéalisée d'un polymère de coordination rigide avec des ligands ponts chélatants.

La Fig.5 montre que la structure linéaire peut être "forcée" par des ligands bis-tridentés dont les atomes coordonneurs ont une grande probabilité de se trouver dans un même plan.

Les dérivés tétrasubstitués de la pyrazine peuvent jouer ce rôle pour autant que leur squelette moléculaire soit celui représenté ci-contre. Une disposition tridentée des atomes coordonneurs conduit à une coordination du ligand qui est nécessairement méridionale.



Cette idée ouvre une très grande voie dans la synthèse, l'étude des propriétés physico-chimiques et l'analyse structurale de tels composés.

D'une part, il est possible d'envisager plusieurs dérivés de la pyrazine bis-tridentés qui peuvent former des Columnanes. D'autre part, les polymères hétéronucléaires ou les polymères à valence mixte peuvent présenter des propriétés électriques surprenantes. Les aspects prometteurs pour cette classe de substances s'est révélé par les études qui ont été entreprises avec l'acide pyrazine tétracarboxylique et avec la tétrapyrindyl-pyrazine.

Le but du présent travail est d'étudier ce type de polymères de coordination linéaires rigides, sur le plan de leurs propriétés chimiques et physiques.

### 1.2.1. L'acide pyrazine tétracarboxylique (H<sub>4</sub>pztc)

L'acide pyrazine tétracarboxylique est connu depuis 1887 [13] ainsi que le complexe qu'il forme avec Ag(I). Les sels de pztc<sup>4-</sup> avec Na, K, Ca et Ba ont été caractérisés un peu plus tard [14]. Wolff constata que le FeSO<sub>4</sub> réagit avec l'ion pztc<sup>4-</sup> en donnant une coloration violette [14].

Marioni et al. [15] ont caractérisé de façon systématique un complexe polynucléaire avec Fe(II) :

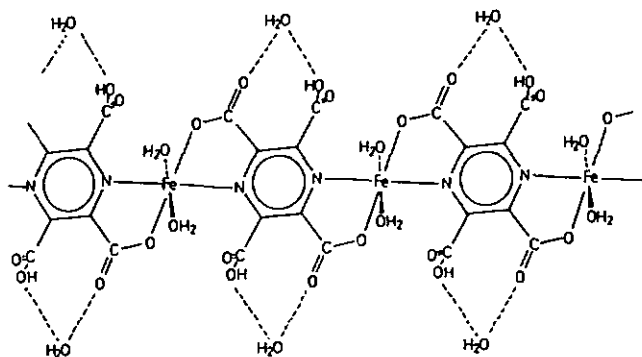


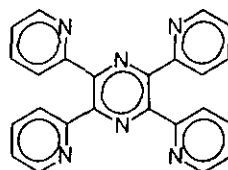
Fig. 6. Structure de  $\{[Fe(H_2pztc)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ , complexe polynucléaire quasi-linéaire.

Les ligands pztc<sup>4-</sup> ne sont pas orthogonaux entre eux pour des raisons stériques: les groupes carboxylates se gênent et ne se disposent pas dans le même plan que le noyau pyrazine.

Les complexes avec Mn(II), Cu(II) et Zn(II) ont également été étudiés par ces auteurs.

### 1.2.2. La tétrapyrindyl-pyrazine

Une structure colonnaire pour des complexes de coordination rigides a déjà été effleurée par Goodwin et Lions en 1959 [16] lorsqu'ils ont synthétisé la tétrapyrindyl-pyrazine (Fig. 7).



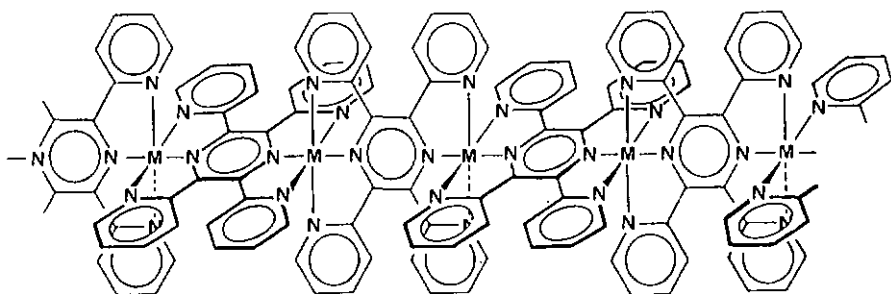
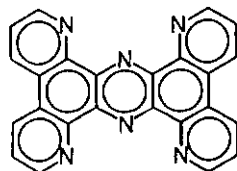


Fig. 7. Première approche des columnanes par Goodwin et Lions [16]. Complexes polynucléaires de la tétrapyrindyl pyrazine.

Cependant, pour des raisons stériques (proximité des hydrogènes en position 3 des noyaux pyridine), il est impossible d'obtenir la coplanarité des quatre noyaux pyridine. Seuls des complexes monomères et des bis-complexes ont été obtenus.

L'idée qui a suivi était de synthétiser le ligand tétrapyrindophénazine [17].

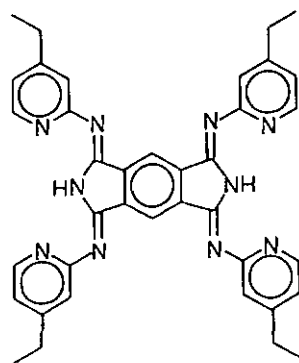
Les complexes de ce ligand rigide n'ont pas été synthétisés. Le centre métallique doit avoir une taille convenable pour se coordiner aux trois azotes aromatiques.



### 1.2.3. Tétrakis(pyridyl-2 imino)-1,3,5,7 isoindolines

A partir du tétracyano-1,3,5,7 benzène, Gagné et al. [18] ont synthétisé le ligand polycyclique représenté ci-contre. Des complexes mononucléaires et binucléaires avec Mn(II), Fe(II), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) ont été obtenus.

L'analogue de la pyrazine serait un ligand intéressant pour la préparation et l'étude de complexes à mailles tridimensionnelles orthogonales.



#### 1.2.4. Approche des columnanes

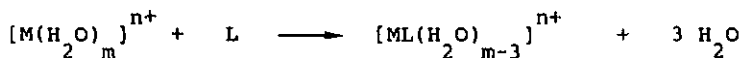
Deux approches sont possibles:

##### a) Synthèse directe

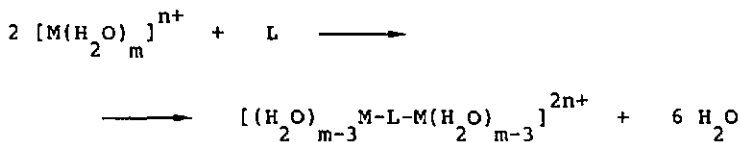
La formation de polymères de longueur infinie est potentiellement favorisée par i) l'arrangement spatial des atomes coordonnateurs des ligands bis-tridentés et par ii) la disponibilité des sites de coordination des centres métalliques solvatés.

L'alternance des ligands ponts et des centres métalliques montre que des quantités équivalentes de métal et de ligand doivent être engagées dans les synthèses. Cependant, une analyse détaillée du problème montre que 3 cas peuvent se présenter si l'on postule une coordination tridentée du ligand L :

- Formation de monomères



- Formation de complexes binucléaires



- Formation de polymères infinis



La composition des produits formés dépend essentiellement du nombre de coordination du centre métallique.

Pour une coordination octaédrique, cette approche conduit soit directement à la formation de polymères de longueur non définie, soit à la formation de monomères. Les produits ont le même rapport métal/ligand, mais se distinguent par la présence d'ions ou de molécules de solvant dans la sphère de coordination du métal.

Dans le cas d'une coordination plan carrée, les produits peuvent être soit des monomères, soit des complexes binucléaires. Ils se distinguent alors par leurs rapports métal/ligand.

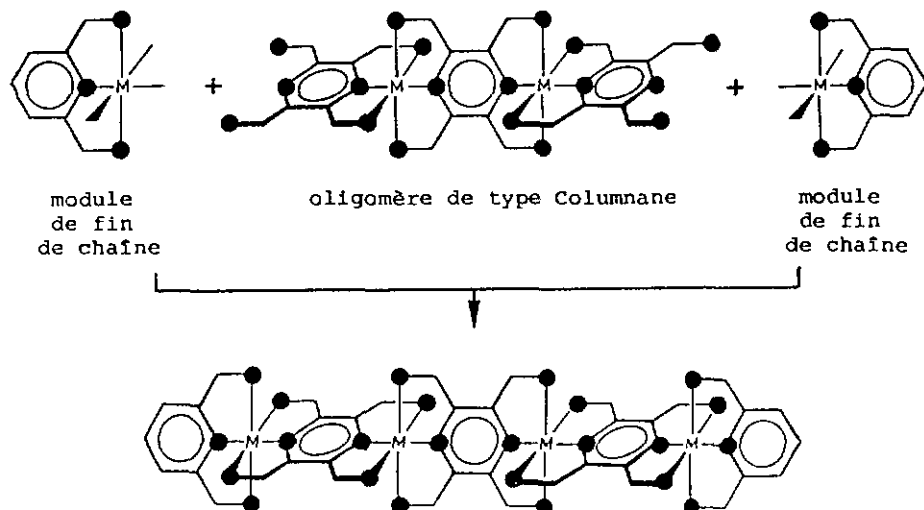
La configuration tétraédrique n'entre pas en compte car les atomes coordonnateurs et le métal ne sont pas dans un même plan.

## b) Synthèse modulaire

L'approche modulaire de la synthèse des columnanes consiste à produire des polymères de dimensions choisies par l'assemblage de deux types de modules:

- un module central qui est un oligomère de type Columnane de composition  $M_nL_{n+1}$
- deux modules extrêmes qui sont des complexes de type ML

Le schéma ci-dessous montre ces deux types de modules et leur assemblage.



Cette approche nécessite l'emploi de centres métalliques cinétiquement inertes, formant des complexes stables de structure préférentiellement octaédrique.

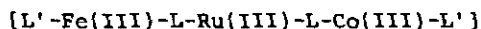
Le point critique de cette méthode de synthèse est la production de l'oligomère central  $M_nL_{n+1}$ .

pour  $n = 0$ , le ligand-pont seul assemblé à deux modules de fin de chaîne permet d'obtenir un complexe binucléaire

pour  $n = 1$ , le bis-complexe  $ML_2$  permettrait d'obtenir un complexe trinucéaire

pour  $n > 1$ , la situation est plus délicate, car la synthèse d'un oligomère  $M_nL_{n+1}$  de taille définie est difficile.

L'intérêt particulier de cette approche est la production de complexes polynucléaires présentant une succession de centres métalliques différents qui n'ont pas les mêmes potentiels redox. Dans la mesure où l'on peut admettre un transfert électronique à travers le ligand-pont, un complexe tel que



L = ligand-pont      et      L' = ligand de fin de chaîne

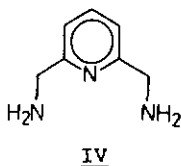
pourrait transférer un électron par réduction de Fe(III) en Fe(II). Les potentiels redox de ces métaux sont tels que Ru(III) puis Co(III) seraient réduits à leur tour. Le transfert inverse  $Co(II) \longrightarrow Fe(III)$  n'étant pas spontané, nous serions en présence d'une diode moléculaire.

### 1.3. Ligands

#### 1.3.1. Dérivés tridentés de la pyridine

Les ligands qui fonctionnent comme chélates tridentés à coordination méridionale sont surtout des dérivés de la pyridine. L'un des atomes coordinateurs est l'azote du cycle pyridine et les deux autres, portés par les substituants, sont entre autres l'azote, l'oxygène ou le soufre.

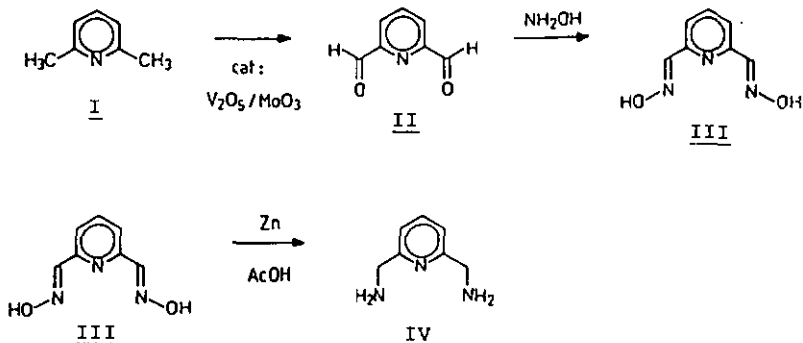
Avant d'aborder l'étude des dérivés de la pyrazine, nous nous sommes intéressés au dérivé de la pyridine suivant:



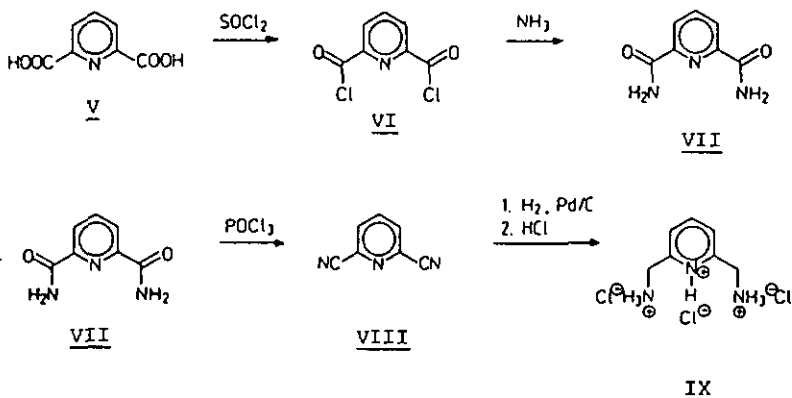
Nous reconnaissons une analogie de nature structurale entre ce composé et les dérivés de la pyrazine évoqués plus haut. Ce composé a été étudié par de nombreux auteurs et les résultats sont résumés dans le paragraphe suivant.

#### Le ligand BAMP

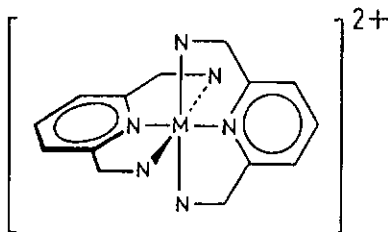
La bis(aminométhyl)-2,6 pyridine (IV), connue depuis 1957 [19,20], a été synthétisée selon le schéma ci-dessous:



Une autre voie de synthèse est la suivante [21],[22]:



Lions et Martin ont synthétisé les bis-complexes  $[\text{M}(\text{BAMP})_2]^{2+}$  avec  $\text{Fe}(\text{II})$  et  $\text{Ni}(\text{II})$  [20]. La structure de ces complexes n'avait pas été élucidée, mais il est légitime de postuler une coordination octaédrique :



Schwarzenbach et al. ont préparé les composés  $[\text{Co}(\text{BAMP})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{BAMP})\text{Cl}_3]$  et  $[\text{Co}(\text{BAMP})(\text{NO}_2)_3]$  [22]. BAMP a notamment été utilisé pour "forcer" une coordination méridionale dans des complexes de  $\text{Co}(\text{III})$  où d'autres ligands sont présents. Cependant,  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]^{2+}$  était un produit majeur des réactions [23].

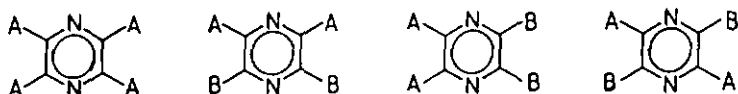
### 1.3.2. Dérivés bis-tridentés de la pyrazine. Ligands types.

Plusieurs dérivés de la pyrazine peuvent fonctionner comme ligands bis-tridentés pour former des polymères du type columnanes. En effet, une infinité de groupements fonctionnels peuvent coordonner les métaux de transition. Cependant, les ligands doivent satisfaire les conditions suivantes:

1) Molécules avec éléments de symétrie.

L'absence d'éléments de symétrie dans les ligands pourrait défavoriser la formation de polymères infinis, soit pour des raisons stériques (différence d'encombrement des substituants), soit pour des raisons d'affinité des centres métalliques pour tel ou tel groupe donneur.

Si A et B sont deux substituants différents de la pyrazine, les arrangements possibles doivent avoir les relations de symétrie représentés ci-dessous.



2) Formation de cycles chélatants à 5 membres.

Cette condition implique que les atomes coordinateurs des substituants du noyau pyrazine doivent se trouver en position  $\beta$  par rapport au cycle aromatique.

3) Coplanarité de tous les atomes coordinateurs de la molécule.

Les atomes directement liés au noyau pyrazine par une liaison  $\sigma$  se trouvent dans le plan du cycle aromatique. La présence de cette liaison  $\sigma$  fait que les ligands sont semi-rigides:

- les atomes en position  $\beta$  par rapport au cycle peuvent tourner et se placer dans le plan lors de la coordination méridionale.
- l'angle de liaison entre noyau aromatique et atome  $\alpha$  peut légèrement dévier de  $120^\circ$  pour faciliter la coordination.
- les molécules dont les groupements fonctionnels voisins se gênent par un encombrement stérique important ne sont pas des ligands de choix car l'ensemble des atomes coordinateurs ne peut pas se trouver dans le même plan.

4) Absence de réactivité entre les groupes fonctionnels.

Les ligands ne doivent pas donner de réactions intermoléculaires lors de leur synthèse ou de la synthèse de complexes.

Les substituants qui se trouvent en ortho peuvent donner des réactions intramoléculaires de par leur proximité dans l'espace.

Il existe peu de dérivés tétrasubstitués de la pyrazine qui satisfont les conditions ci-dessus. Dans la littérature nous ne

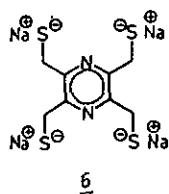
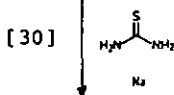
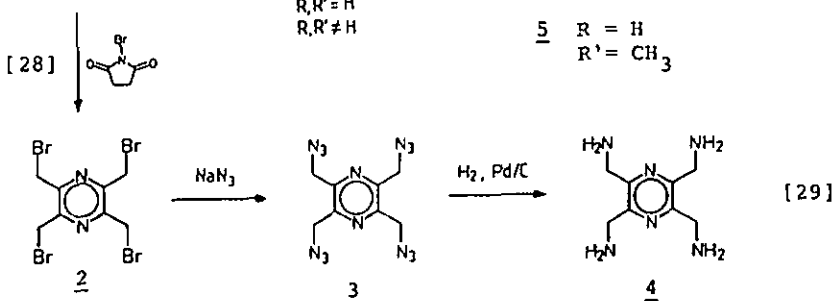
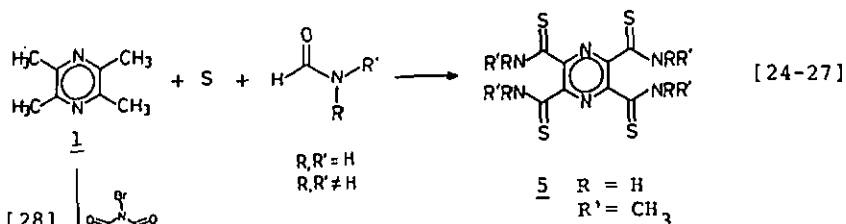
trouvons que l'acide pyrazine tétracarboxylique (XI) [13-15], la tétrapirydylpyrazine (XIII) [16] et les tétrakis(pyridyl-2 imino)-1,3,5,7 isoindolines selon Gagné et al. [18] (cf 1.2.3.).

Les schémas qui suivent donnent une liste non exhaustive de réactions permettant la synthèse de dérivés susceptibles de former des polymères de coordination infinis.

Les produits de base sont la tétraméthylpyrazine, la tétracyano-pyrazine et l'acide pyrazine tétracarboxylique. Leurs synthèses sont décrites dans la littérature. Les références sont mentionnées sur les schémas. Pour les dérivés de ces produits de base, nous donnons les références de réactions par analogie.

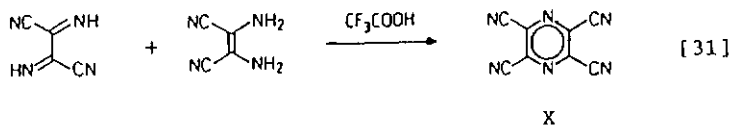
### 1.3.3. Schémas classiques de synthèse de dérivés bis-tridentés de la pyrazine.

a) A partir de la tétraméthylpyrazine (1)

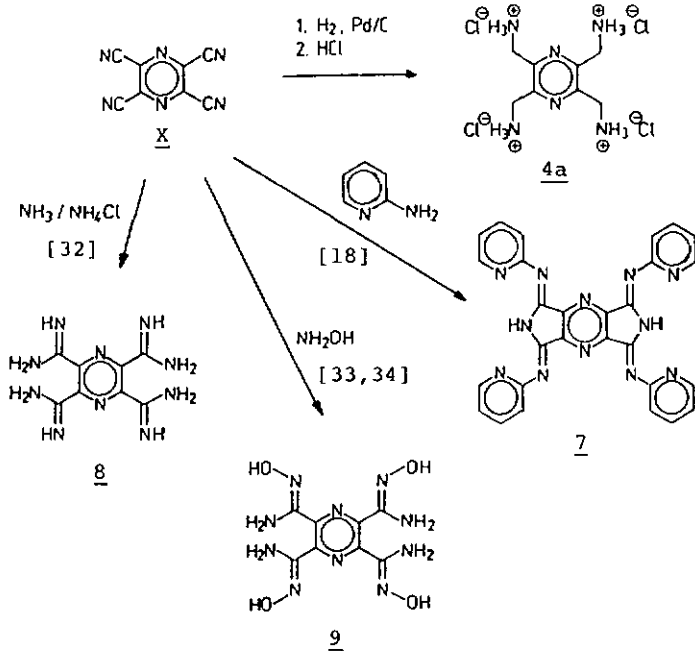


b) A partir de la tétracyanopyrazine (X)

- Synthèse de la tétracyanopyrazine

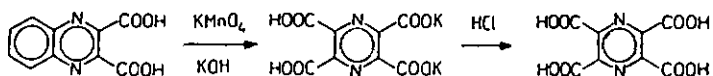
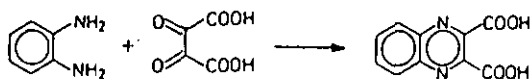


- Ligands neutres



c) A partir de l'acide pyrazine tétracarboxylique (XI)

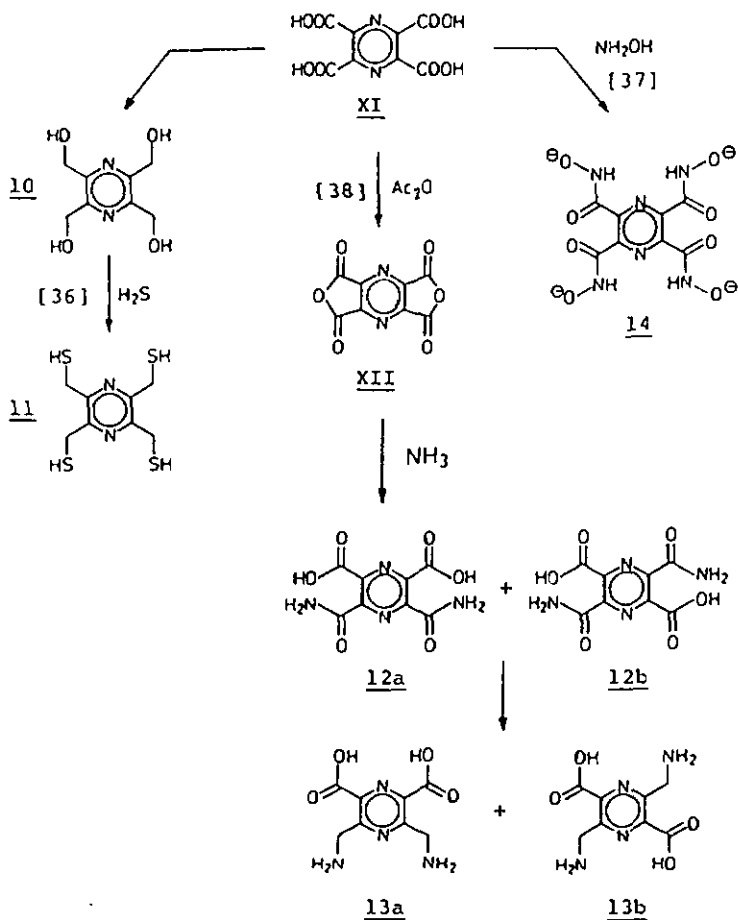
- Synthèse de l'acide pyrazine tétracarboxylique



[ 35 ]

XI

- Ligands anioniques



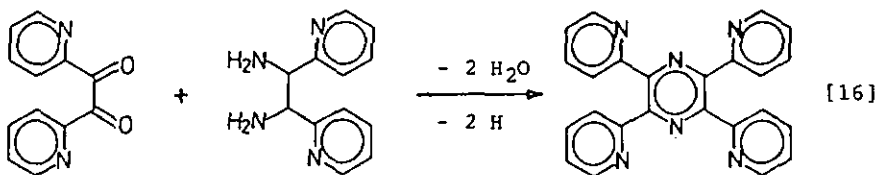
[ 39 ]

[ 40 ]

#### d) Condensations diverses

On distingue surtout l'autocondensation des composés  $\alpha$ -amino carbonylés et la condensation des  $\alpha,\beta$ -dicétones avec les  $\alpha,\beta$ -diamines. Les 4 substituants de la pyrazine sont souvent des restes hydrocarbonés aliphatiques, aromatiques ou hétéroaromatiques (voir réf.[41] pour les variantes des procédés de synthèse).

Exemple:



XIII

#### 1.3.4. Choix du ligand

Nous voyons sur les schémas qui précèdent que le choix d'un ligand adéquat est relativement limité. En effet, si l'on construit les modèles de ces molécules nous constatons que

- le dérivé thioamide (5), le dérivé amidine (8), le dérivé amidoxime (9) et le dérivé acide hydroxamique (14) sont toutes des molécules qui ont un encombrement stérique non négligeable entre les groupes fonctionnels en ortho.

- les dérivés mercaptans (6),(11) peuvent facilement donner lieu à la formation de ponts disulfure intra- ou intermoléculaires de par la rotation libre des groupements voisins.

Les molécules qui restent sont la tétrakis(aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (4, 4a), le composé polycyclique analogue de Gagné et al.(7) [18] et les isomères (13a, 13b) de l'acide bis-aminométhyl pyrazinedicarboxylique.

a) Le ligand TAMP

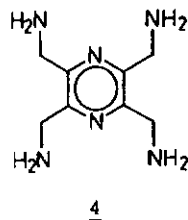
La tétrakis(aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (4, abrégé TAMP) est le ligand que nous avons choisi pour notre travail. Ce choix a été fait pour les raisons suivantes:

- ligand susceptible de former des complexes très analogues à l'ion de Creutz-Taube.

- absence d'encombrement stérique des groupements fonctionnels voisins.

- les amines primaires forment des complexes stables avec la plupart des métaux de transition.

- TAMP présente une analogie formelle avec la bis(aminométhyl)-2,6 pyridine (IV, BAMP).



Une des possibilités de synthèse de TAMP consiste à hydrogéner la tétracyanopyrazine par l'hydrogène moléculaire. La préparation de la tétracyanopyrazine est décrite par Begland et al. [31] selon le schéma 1.3.3.b).

La réduction de la tétracyanopyrazine par les hydrures est aussi une méthode envisageable. Kikugawa et al. [42] ont pu réduire la cyano-2 pyridine et la cyano-4 pyridine avec  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol. Par rapport aux dérivés benzéniques qui se retrouvent inchangés dans les mêmes conditions de réaction, on voit que le noyau pyridine a un effet sur la réduction des groupes nitriles: les carbones en 2- et en 4- par rapport à l'azote de la pyridine sont déficients en électrons et provoquent une augmentation de l'électrophilie des substituants.

Une troisième méthode de synthèse de TAMP peut être réalisée en partant de la tétraméthylpyrazine, selon le schéma 1.3.3.a) par analogie avec les réactions effectuées sur la méthylpyrazine par Abushanab et al. [29]. Parmi les trois étapes de la synthèse, l'halogénéation de Wohl-Ziegler par le N-bromosuccinimide [28] est déterminante: la bromation de la tétraméthylpyrazine peut donner des dérivés partiellement halogénés ou des dérivés portant plus d'un halogène sur le même carbone, alors que seul le dérivé tétrabromé nous intéresse. La substitution du brome par l'azide et l'hydrogénélyse de l'azide par  $\text{H}_2$  sont des réactions qui donnent de bons rendements [29].

b) Acides bis-aminométhyl pyrazinedicarboxyliques (13a, 13b)

Le Cu(II) pourrait former des complexes stables avec ces composés car cet ion métallique a une préférence pour une sphère de coordination formée de 4 N et 2 O.

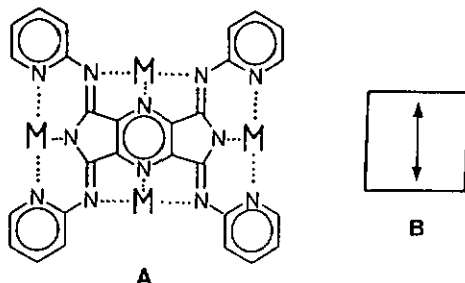
Comme on le voit sur le schéma de synthèse, l'ouverture de l'anhydride (XII) par l'ammoniac conduit à la formation de deux dérivés "diacide-diamide" (12a) et (12b). Le problème principal consiste à réduire sélectivement les deux fonctions amide en amines primaires sans toucher les fonctions acide carboxylique [40].

c) Tétrakis(pyridyl-2 imino)-1,3,4,6 pyrazino-dipyrrole (7)

Le ligand polycyclique (7) possède quatre positions de coordination tridentées (Fig. 8 A). Dans la mesure où l'on peut envisager un transfert électronique à travers ce ligand, il devrait être favorisé dans la direction indiquée (Fig. 8 B).

Fig 8.

- A. Sites de coordinations possibles du ligand.  
B. Direction favorable pour un transfert d'électrons dans le plan du ligand.



Ce ligand peut former des polymères dont la structure serait une succession rigide de séquences métal-ligand avec tous les ligands orthogonaux entre-eux. Un transfert électronique à travers ce type de polymère est possible si deux ligands se lient au même métal par les côtés tridentés homologues (Fig 9 A). Le cas d'une coordination aléatoire est schématisé sur la Fig. 9 B.

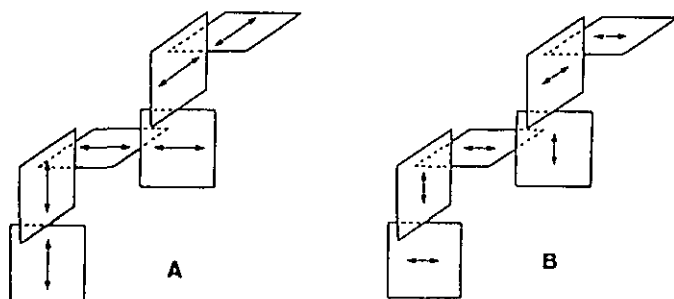


Fig. 9. Unité répétitive d'un polymère avec le ligand (7).

A : Séquence favorable au transfert électronique  
 B : Séquence aléatoire

## 2 ETUDE DES LIGANDS. RESULTATS.

### 2.1. Le ligand BAMP (IV, IX)

#### 2.1.1. Synthèse

La synthèse de BAMP est décrite dans la littérature [20,22]. Nous avons suivi le procédé de Lukes [21] et de Schwarzenbach [22] à partir de l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique V.

Il est facile d'obtenir la diamide de l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique VII avec un très bon rendement. La transformation de l'amide en nitrile VIII selon Lukes [21] aboutit avec un rendement d'environ 70% et l'hydrogénation catalytique du nitrile en présence de HCl est pratiquement quantitative. On peut vérifier en IR l'absence de bande C=N à  $2240\text{ cm}^{-1}$  dans le produit hydrogéné.

BAMP isolé sous forme de trichlorhydrate IX est recristallisé soit dans l'eau, soit dans HCl 1:1.

#### 2.1.2. Caractérisation

##### a) Spectroscopie IR

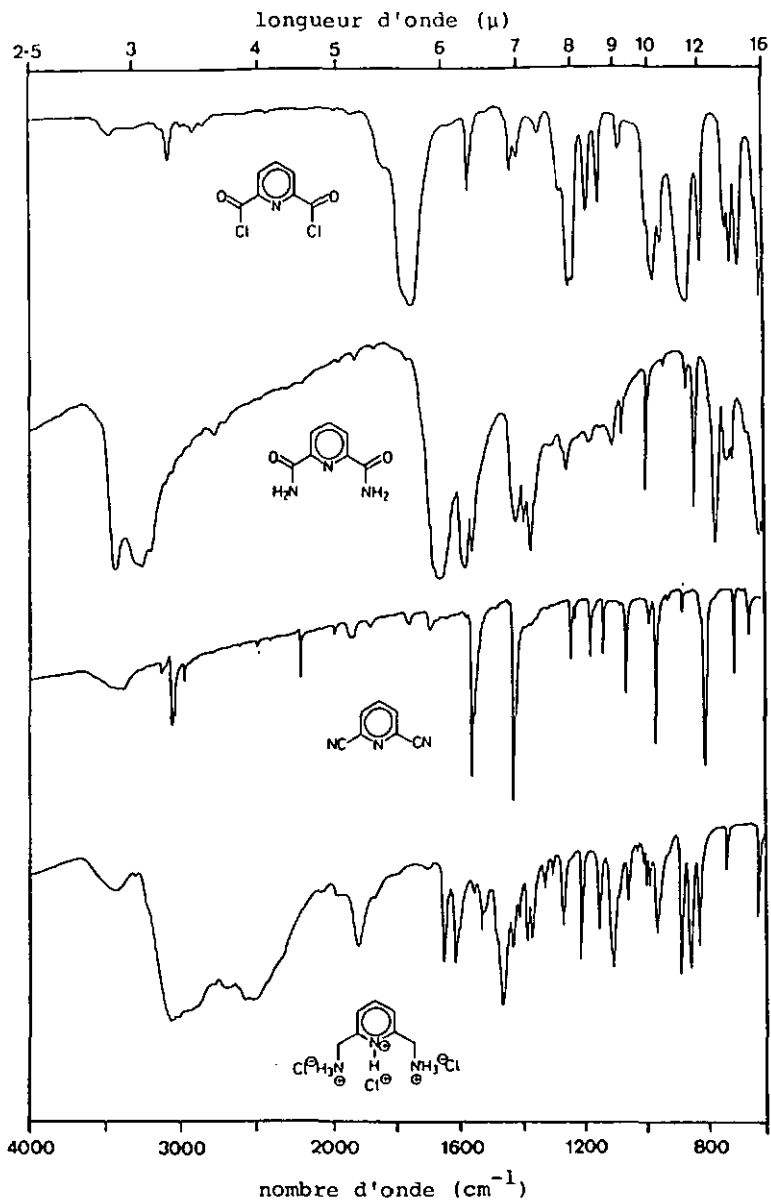
Une comparaison des spectres des produits intermédiaires de la synthèse de BAMP est donnée sur la Fig. 10.

- Une bande commune aux quatre spectres située entre  $1580$  et  $1560\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration du noyau pyridine.
- Les bandes de déformation  $\text{NH}_2$  situées vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  sont reconnaissables sur la diamide et sur  $\text{BAMP}\cdot 3\text{HCl}$ . Ces bandes sont dédoublées à  $1645$  et  $1615\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{BAMP}\cdot 3\text{HCl}$ .

Le spectre IR de  $\text{BAMP}\cdot 3\text{HCl}$  est caractérisé par une bande large entre  $3200$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations de valence symétriques et asymétriques de  $\text{NH}_3^+$ . La bande d'intensité moyenne située à  $2000\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de ponts-H importants [43].

La bande de déformation des groupements  $\text{CH}_2$  vers  $1460\text{ cm}^{-1}$  n'est visible que sur le spectre de  $\text{BAMP}\cdot 3\text{HCl}$ .

La connaissance du spectre de  $\text{BAMP}\cdot 3\text{HCl}$  permet de prévoir si les groupements amines sont coordonnés ou protonés dans les complexes.



**Fig. 10.** Spectres IR des composés intermédiaires de la synthèse de BAMP·3HCl.

b) Spectroscopie RMN  $^1\text{H}$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de BAMP $\cdot 3\text{HCl}$  est donné ci-dessous à titre de référence par rapport aux complexes de Co(III) avec BAMP.

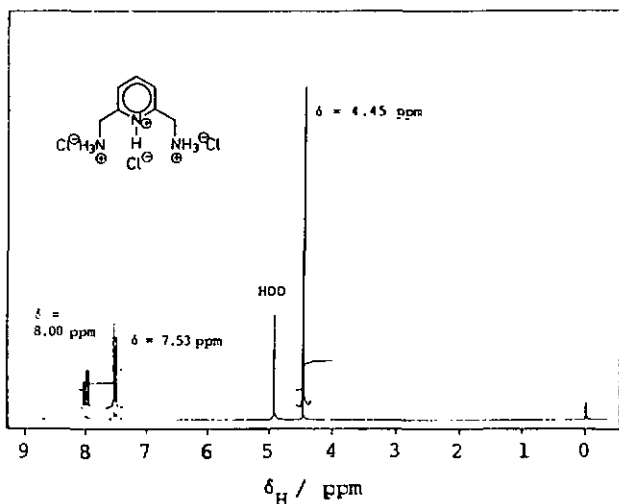


Fig. 11. Spectre RMN  $^1\text{H}$  200 MHz de BAMP $\cdot 3\text{HCl}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

c) Spectroscopie UV

Le ligand trois fois protoné a un maximum d'absorption à 260 nm ( $\epsilon = 3500$ ) avec un épaulement de part et d'autre du maximum à 256 et 266 nm.

La déprotonation des amines primaires se manifeste par la disparition des deux épaulements. Le spectre du ligand totalement déprotoné est symétrique avec le maximum déplacé à 264 nm ( $\epsilon = 4900$ ). Le groupe  $\text{NH}_2$  libre favorise les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  par effet auxochrome.

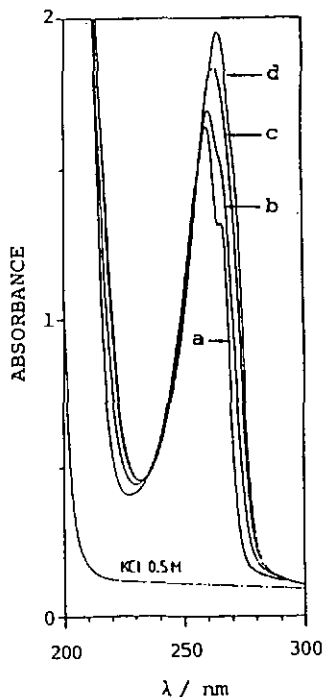


Fig.12. Spectres UV de BAMP en fonction du pH.

(a) pH = 2.38 à 7.83

(c) pH = 9.80

(b) pH = 9.15

(d) pH = 11.14

### 2.1.3. Titration potentiométriques

Les titrations du trichlorhydrate de BAMP ont montré que ce ligand cristallise avec un peu moins de 3 molécules de HCl. Les mesures ont donné entre 2.85 et 2.89 molécules de HCl par unité de formule. Le proton fixé sur le noyau pyridine à l'état solide est totalement dissocié en solution et se comporte comme un acide fort. Par conséquent, les courbes de titrations de BAMP présentent un saut de pH important correspondant à la neutralisation du proton acide et un deuxième saut moins net correspondant à la neutralisation des protons des groupes amines.

Les constantes d'acidité des fonctions amines substituantes de BAMP ont été déterminées par Couturier et Petitfaux [44]. Ces auteurs ont utilisé une méthode graphique faisant intervenir le nombre de formation  $\bar{n}_H$  comme étant le nombre moyen de protons fixés à la molécule pour chaque addition de réactif:

$$\bar{n}_H \cdot C_L = 2 C_L + [OH^-] - [Na^+] - [H^+]$$

$\bar{n}_H$  est relié aux constantes d'acidité par la relation

$$\frac{2 - \bar{n}_H}{\bar{n}_H} [H^+]^2 = \frac{\bar{n}_H - 1}{\bar{n}_H} [H^+] \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}$$

qui est l'équation d'une droite de pente  $K_{a1}$  et d'ordonnée à l'origine  $K_{a1} \cdot K_{a2}$ . Les valeurs des constantes trouvées par ces auteurs sont:

$$pK_{a1} = 9.15 \qquad pK_{a2} = 9.53$$

Nous avons voulu vérifier ces valeurs par cette même méthode graphique et par la méthode analytique du programme TITFIT [45]. La méthode graphique nous donne les résultats suivants:

$$pK_{a1} = 8.85 \qquad pK_{a2} = 9.24$$

L'inconvénient de la méthode graphique réside dans l'absence de domaine d'erreur pour les valeurs obtenues.

Par la méthode analytique, l'évaluation des courbes de titration avec 3 fonctions acides ne donne pas de bonnes adaptations. Une solution de  $\{H_2BAMP\}Cl_2 \cdot xHCl$  ( $0.85 < x < 0.89$ ) est

alors évaluée comme s'il s'agissait de  $[H_2BAMP]Cl_2$  et de  $x$  molécules de  $HCl$  provenant d'un ajout fictif d'acide fort. Les  $pK_a$  calculés sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Constantes d'acidité des amines primaires de BAMP

	Titration 1	Titration 2	3 titrations
$pK_1$	$8.808 \pm 0.002$	$8.811 \pm 0.005$	$8.816 \pm 0.003$
$pK_2$	$9.300 \pm 0.002$	$9.248 \pm 0.007$	$9.277 \pm 0.004$
QS	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$6.65 \cdot 10^{-4}$	$4.19 \cdot 10^{-3}$
$\sigma$ (ml)	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$2.65 \cdot 10^{-3}$	$4.10 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs des  $pK_a$  qui ont été retenues sont celles qui ont été calculées par combinaison simultanée de trois titrations:

$$pK_{a1} = 8.82$$

$$pK_{a2} = 9.28$$

Les courbes de titration de  $[H_2BAMP]Cl_2 \cdot xHCl$  et la distribution des espèces en fonction du pH sont données aux Fig. 13 et 14.

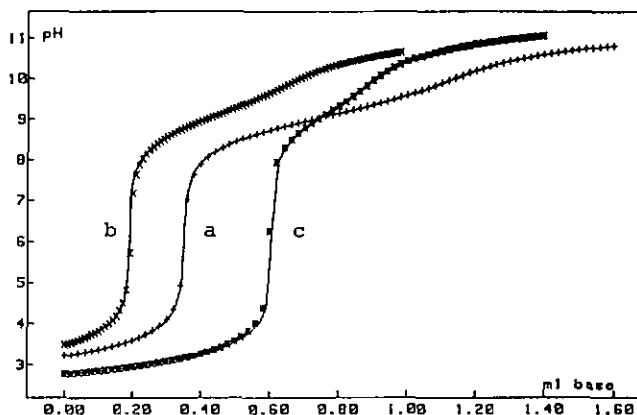


Fig. 13.

Adaptation simultanée de trois titrations de  $[H_2BAMP]Cl_2 \cdot xHCl$  ( $0.85 < x < 0.89$ ) par  $NaOH$   $0.1$  N.  
 $I = 0.5$  M  $KCl$ ,  $25.0 \pm 0.1^\circ C$ .

- a.  $C_L = 7.57 \cdot 10^{-4}$  M,  $V_o = 50$  ml  
 b.  $C_L = 4.42 \cdot 10^{-4}$  M,  $V_o = 50$  ml  
 c.  $C_L = 4.26 \cdot 10^{-4}$  M,  $V_o = 30.5$  ml ( $0.5$  ml  $HCl$   $0.1$  N)
- points exp.: (+), (x), (\*)  
 courbes calculées: (—)

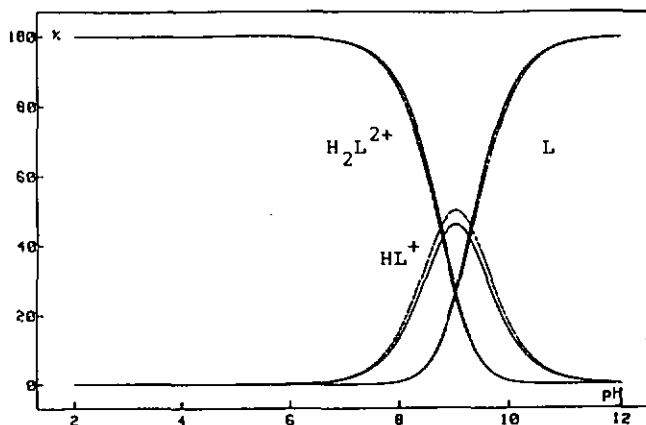


Fig. 14.

Distribution des espèces en fonction du pH pour  $[H_2BAMP]Cl_2$ .  
 (—) distribution effective et (---) distribution statistique.

Les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont en bon accord, mais sont relativement différentes des constantes trouvées par Couturier et Petitfaux.

Afin de voir si les deux fonctions amines sont indépendantes l'une de l'autre, nous avons considéré le cas statistique où les deux  $pK_a$  sont les mêmes. Le calcul du  $pK_a$  statistique et de la distribution statistique des espèces est décrite dans l'annexe C.

Tableau 2.  $pK_a$  statistique des amines primaires de BAMP

	Titration 1	Titration 2	3 titrations
$pK_{stat}$	$9.051 \pm 0.003$	$9.023 \pm 0.004$	$9.043 \pm 0.002$
QS	$2.58 \cdot 10^{-3}$	$2.82 \cdot 10^{-3}$	$9.39 \cdot 10^{-3}$
$\sigma$ (ml)	$5.68 \cdot 10^{-3}$	$5.36 \cdot 10^{-3}$	$6.13 \cdot 10^{-3}$

L'écart type  $\sigma$  est entre 2 et 4 fois supérieur pour le calcul statistique par rapport au cas effectif (Tableau 1). Par conséquent, la suppression d'un paramètre dans l'évaluation n'améliore pas le modèle chimique. Les deux  $pK_a$  de BAMP ne sont donc pas indépendants, ce qui est confirmé par la différence des  $pK_a$  observés :

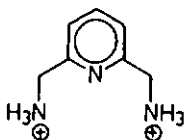
$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 \approx 9.28 - 8.82 = 0.46$$

valeur différente de  $pK_{a_{\text{cat}}} = \log 2 - \log \frac{1}{2} = 0.60$

La distribution de HL devrait être plus étroite dans le cas statistique que dans le cas réel. Nous observons le contraire. Cela signifie que la dissociation de  $H_2L$  est relativement difficile, mais une fois  $H_2L$  dissocié, NL perd son proton plus facilement.

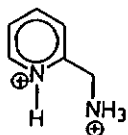
Les valeurs des  $pK_a$  de  $[H_2BAMP]Cl_2$  sont voisines de celles des dérivés aminométhyl-2 et -3 de la pyridine, mais sont systématiquement plus faibles que celles de la plupart des amines primaires aliphatiques.

La comparaison ci-dessous montre que la basicité de l'azote du cycle pyridine augmente avec la diminution du nombre de substituants et avec l'éloignement de ceux-ci par rapport à cet hétéroatome.



$$pK_1 = 8.82 \pm 0.01$$

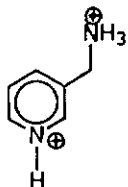
$$pK_2 = 9.28 \pm 0.01$$



$$pK_1 = 2.05 \pm 0.02$$

$$pK_2 = 8.70 \pm 0.01$$

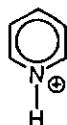
[46]



$$pK_1 = 4.06$$

$$pK_2 = 9.12$$

[47]



$$pK = 5.23$$

## 2.2. Le ligand TAMP (4, 4a)

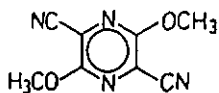
### 2.2.1. Synthèse

#### a) Hydrogénation catalytique de la tétracyanopyrazine

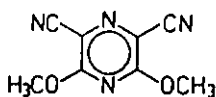
La synthèse de TAMP par hydrogénation catalytique dans le méthanol en présence de palladium sur charbon (10% Pd) a été tentée dans différentes conditions, en variant le temps de réaction, la pression de H<sub>2</sub>, la concentration du nitrile et la température.

Dans tous les cas, nous avons isolé un solide qui a été analysé par spectroscopie IR. Les spectres de tous les échantillons sont pratiquement superposables, avec la présence d'une bande C≡N à 2220 cm<sup>-1</sup>. Le spectre RMN <sup>1</sup>H de ce produit est un singulet à δ = 4.2 ppm. En MS, le pic moléculaire se trouve à m/z = 190. L'analyse élémentaire est en accord avec la formule brute C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

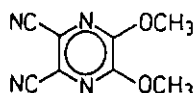
Les résultats de ces analyses montrent que le produit isolé est l'un des isomères suivants:



a



b



c

Nous n'avons pas cherché à déterminer lequel nous avons isolé, mais il s'agit probablement de l'isomère a ou b.

La formation de ce dérivé diméthoxy-dinitrile montre que les groupes C≡N fixés sur la pyrazine sont facilement substitués. En effet, les atomes de carbone du cycle pyrazine sont déficients en électrons par effet inductif des hétéroatomes du cycle et par la tendance du groupe C≡N à attirer les électrons. La substitution des nitriles par le méthanol ne se poursuit pas davantage à cause d'une densité électronique suffisante sur les carbones portant les groupes nitriles.

La préparation de TAMP par hydrogénation catalytique de la tétracyanopyrazine a été abandonnée.

## b) Réduction de la tétracyanopyrazine par les hydrures

Nous avons tenté la réduction de la tétracyanopyrazine en utilisant 20 équivalents de  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol. Le mélange réactionnel a été hydrolysé par l'acide.

La difficulté principale a consisté à extraire le produit du mélange hydrolysé contenant de grandes quantités de borates et de  $\text{NaCl}$ . Par extraction à l'éther en continu, nous avons isolé du produit non réagi ou contenant encore la fonction nitrile (IR).

La réduction des nitriles pyraziniques présente donc des difficultés car la fonction nitrile réagit avec le solvant ou avec l'amine formée pour former des polymères. Ceci est en accord avec les constatations de Kikugawa et al.[42] concernant les nitriles pyridiniques.

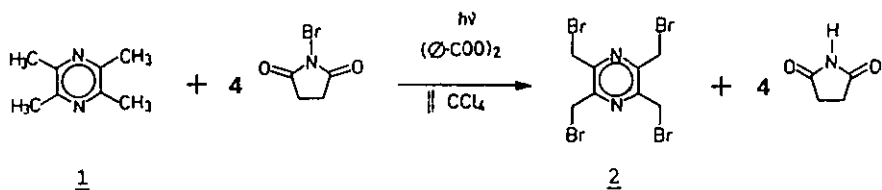
Ces deux méthodes n'ont pas tenu leurs promesses. De plus, la synthèse de la tétracyanopyrazine nécessite l'emploi de réactifs chers pour un rendement de l'ordre de 50%.

## c) Synthèse de TAMP à partir de la tétraméthylpyrazine

La tétraméthylpyrazine (1) est un produit commercial bon marché de faible toxicité, permettant de travailler dans des conditions ne nécessitant pas de précautions particulières.

### - bromation de la tétraméthylpyrazine

La synthèse de la tétrakis(bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (2) se fait par la réaction de Wohl-Ziegler [28]:



L'action du N-bromosuccinimide (NBS) sur la tétraméthylpyrazine aboutit à un mélange de produits bromés. Les conditions optimales pour la formation de la tétrakis(bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine nécessitent un temps de réaction de 5 heures au moins avec du NBS

fraîchement recristallisé. Le peroxyde de dibenzoyle est nécessaire pour faire démarrer la réaction. L'irradiation est suffisante avec des lampes au tungstène: l'emploi de lampes UV n'améliore pas le rendement.

La réaction est terminée lorsque le mélange réactionnel n'est plus coloré par le brome et que le succinimide formé reste à la surface du  $\text{CCl}_4$ . Une chromatographie sur couche mince (CCM) du mélange réactionnel sans succinimide est donnée à la Fig. 15.

Fig. 15. CCM de la synthèse de (2)

Phase stationnaire:

gel de silice 60  $F_{254}$  de 0.2 mm d'épaisseur (support d'aluminium)

Phase mobile:

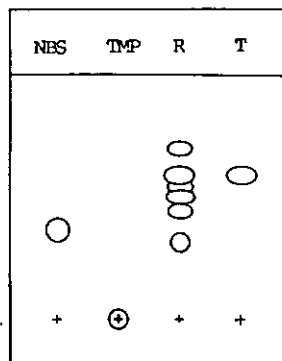
toluène-ligroïne 10:1

Révéléteur: UV 254 nm

TMP: tétraméthylpyrazine pur

R : mélange réactionnel  
(sans succinimide)

T : dérivé bromé (2) pur



La CCM montre que le mélange réactionnel contient au moins 6 produits très mal séparés et que les produits de départ sont tous convertis.

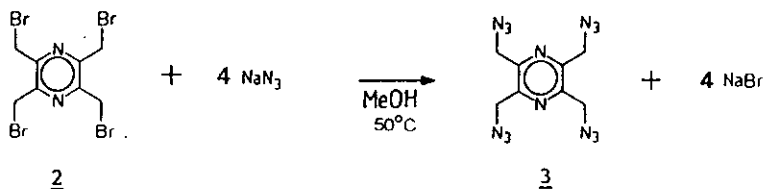
Cette mauvaise séparation des produits par CCM rend difficile l'isolement du dérivé tétrabromé par chromatographie sur colonne.

Etant donné que la tétrakis(bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine est une molécule symétrique qui est certainement moins polaire que les dérivés partiellement bromés, nous l'avons isolée par cristallisation dans un solvant peu polaire, en l'occurrence le mélange éther-ligroïne.

L'obtention de la tétrakis(bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine est donc relativement délicate car il faut trouver les proportions exactes du mélange de solvants pour que le produit cristallise.

- Synthèse de la tétrakis(azidométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (3)

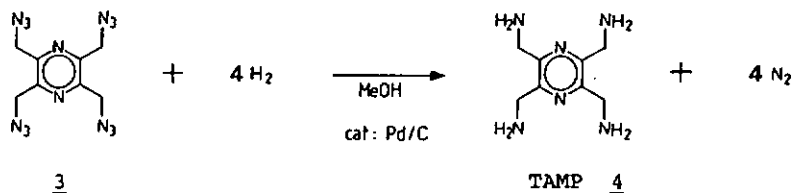
La réaction de substitution du brome par l'azide s'effectue à l'aide de  $\text{NaN}_3$ , dans le méthanol:



Après 4 heures de réaction, tous les bromures sont substitués. Le produit présente un risque d'explosion et doit être manipulé avec précaution, surtout à l'état cristallin.

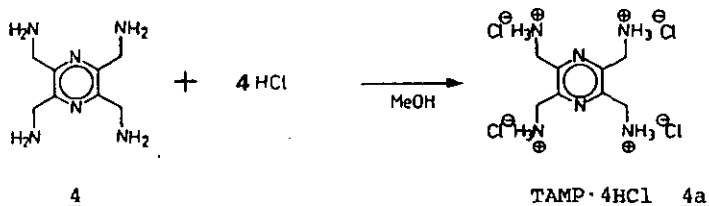
- Hydrogénolyse du dérivé azido

Le dérivé azidométhyl en présence d'hydrogène est converti en dérivé aminométhyl par hydrogénolyse. Cette réaction se fait dans le méthanol avec le palladium sur charbon comme catalyseur:



La pression de gaz dans le réacteur reste constante car la consommation d'hydrogène est compensée par une libération équivalente d'azote.

La solution de l'amine libre dans le méthanol est traitée par une solution méthanolique de  $\text{HCl}$  pour obtenir le chlorhydrate:



De manière analogue, en utilisant les acides correspondants, nous avons préparé le sulfate, le tosylate, le tétrachloroplatinate et le bis(pyrazine tétracarboxylate) :

TAMP·2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<u>4b</u>
TAMP·4TsOH	<u>4c</u>
TAMP·2H <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<u>4d</u>
TAMP·2H <sub>4</sub> pztc·2H <sub>2</sub> O	<u>4e</u>

## 2.2.2. Caractérisation

### a) Spectroscopie IR

La Fig. 16 donne les spectres IR des 3 nouveaux dérivés tétrasubstitués de la pyrazine que nous avons synthétisés. Il est difficile de comparer ces spectres dans la région du fingerprint car les groupements fonctionnels des substituants sont relativement différents. L'attribution des bandes de TAMP·4HCl est possible par comparaison avec le spectre de BAMP·3HCl.

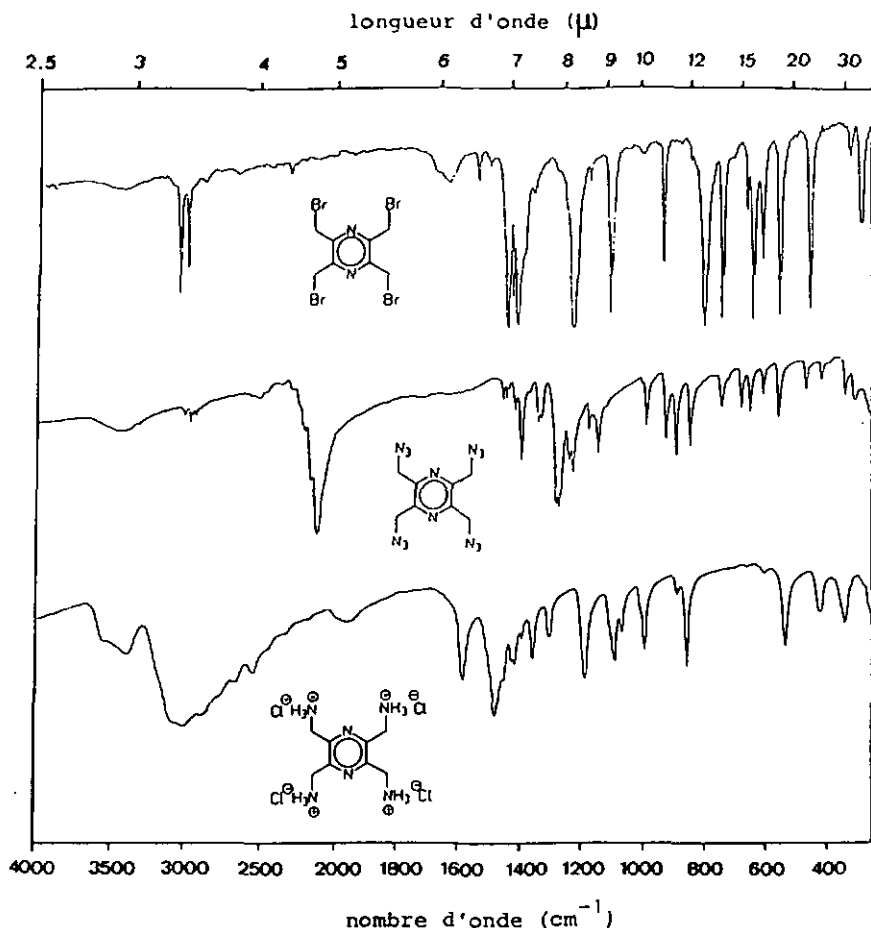
Comme pour BAMP·3HCl, le spectre de TAMP·4HCl est caractérisé par une bande large entre 3300 et 2800 cm<sup>-1</sup> due aux vibrations de valence de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. La bande de valence des groupements méthylène est masquée par la bande de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

- Les vibrations de déformation de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> apparaissent à 1590 et à 855 cm<sup>-1</sup>.

- Les vibrations du noyau pyrazine sont situées entre 1350 et 1400 cm<sup>-1</sup>. Elles sont facilement identifiables sur le bromure et sur l'azide, mais plus difficilement sur TAMP·4HCl.

- Les vibrations de déformation des CH<sub>2</sub> sur le bromure et sur l'azide correspondent aux bandes situées à 1220 et à 1218 cm<sup>-1</sup>. Cette bande de déformation est légèrement déplacée à 1185 cm<sup>-1</sup> pour TAMP·4HCl.

- La vibration C-N visible sur le spectre de TAMP·4HCl se trouve à 1095 cm<sup>-1</sup>.

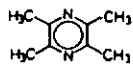


**Fig. 16.** Spectres IR des dérivés tétrasubstitués de la pyrazine.

b) Spectroscopie RMN  $^1\text{H}$

La tétraméthylpyrazine (1), le dérivé bromé (2), le dérivé azido (3) et le chlorhydrate de TAMP (4a) ne présentent qu'un seul signal en RMN du proton. Ce signal correspond aux protons des groupes méthylènes tous équivalents de par la symétrie  $\text{C}_{2v}$  de ces molécules.

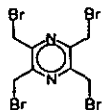
Les déplacements chimiques sont caractéristiques de chaque dérivé à cause de la nature différente des groupes fonctionnels portés par les méthylènes (Fig. 17).



$\delta = 2.47$  ppm

$\text{CHCl}_3$

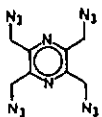
TMS



$\delta = 4.72$  ppm

$\text{CHCl}_3$

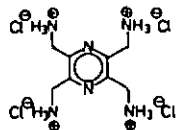
TMS



$\delta = 4.60$  ppm

TMS

$\text{H}_2\text{O}$



HOD

$\delta = 4.57$  ppm

DSS

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0  
 $\delta_{\text{H}} / \text{ppm}$

Fig. 17.

RMN  $^1\text{H}$  200 MHz des dérivés tétrasubstitués de la pyrazine.

### c) Spectrométrie de masse

Le spectre de masse de la tétrakis(bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (2) a été enregistré en introduction directe. Le motif isotopique à 5 pics se trouvant dans les rapports d'intensité 1:4:6:4:1 et espacés de 2 unités de masse est caractéristique de la présence de 4 bromes dans la molécule.

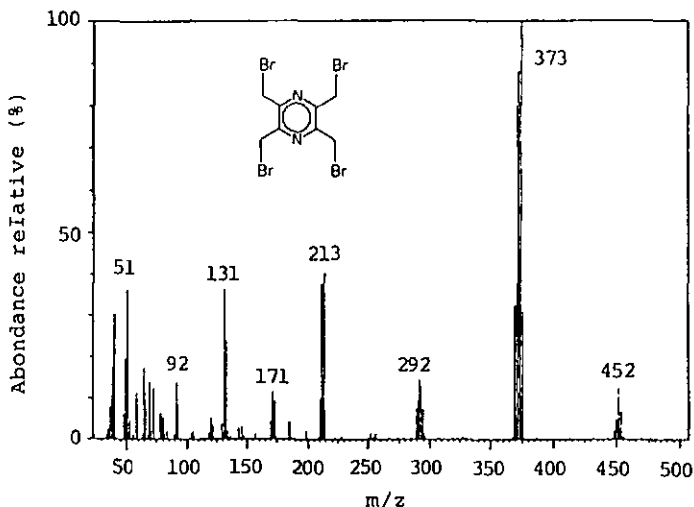


Fig. 18. Spectre de masse de la tétrakis(bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine.

Le spectre de masse de TAMP sous forme d'amine libre (4) a été enregistré en ionisation chimique par l'ammoniac:  $(M+1)^+ = 197$

### d) Spectroscopie UV

Le spectre d'absorption UV de  $[H_4TAMP]Cl_4$  présente un maximum à 270 nm ( $\epsilon = 6900$ ). Ce maximum subit un déplacement bathochrome à mesure que le chlorhydrate est déprotoné. La base libre a son maximum à 280 nm ( $\epsilon = 8200$ ).

Comme pour le ligand BAMP, ce déplacement du maximum est attribué à l'effet auxochrome des groupes amines primaires sur les transitions électroniques du noyau pyrazine.

Le tableau ci-dessous résume une titration spectrophotométrique de  $[H_4TAMP]Cl_4$  en présence de 1 équivalent de HCl.

L'invariabilité de la position du maximum et de la valeur de  $\epsilon$  pour le ligand en milieu acide montre que les azotes du noyau pyrazine ne sont pas protonés.

ég NaOH	pH	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon_{max}$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]
0	2.8	270	6890
1	4.5	270	6900
2	7.9	272	7140
3	8.8	275	7420
4	9.6	277	7730
5	10.7	280	8100
6	11.3	280	8170

Si l'on compare les spectres de l'aniline et de l'ion anilinium avec ceux de BAMP et de TAMP, nous voyons que cet effet est peu prononcé car les azotes des amines sont éloignés du cycle:

molécules	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$
aniline	280	1430
anilinium	254	160
BAMP	264	4900
$[H_2BAMP]Cl_2$	260	3500
TAMP	280	8170
$[H_4TAMP]Cl_4$	270	6900

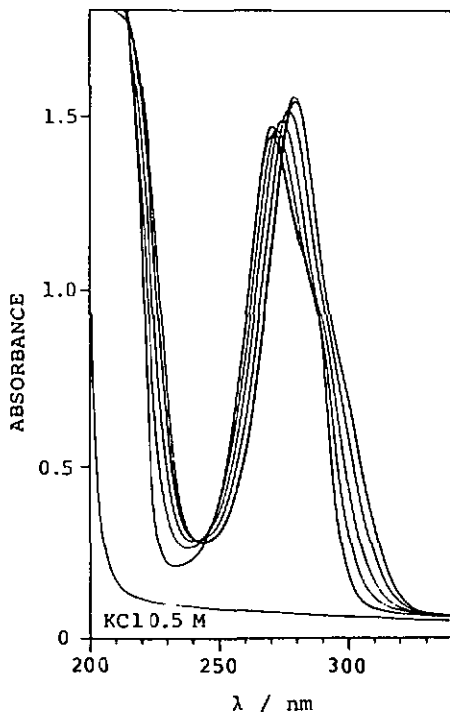


Fig. 19.

Spectres UV de TAMP en fonction du pH.

### e) Analyse thermogravimétrique

Les pertes de poids observées lors du chauffage de TAMP·4HCl sous atmosphère d'azote sont résumées dans le tableau 3. Le produit est hygroscopique et peut contenir entre 0.5 et 1.5 molécules d'eau. La perte d'eau se produit entre 40 et 250°C. Entre 250 et 450°C, le produit se décompose probablement par perte de chlorure d'ammonium.

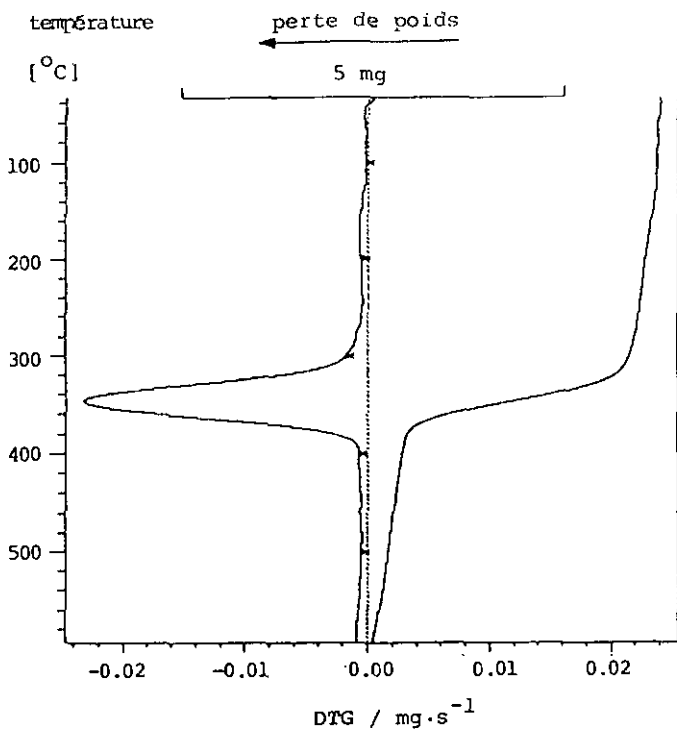


Fig. 20. Thermogramme de TAMP·4HCl·H<sub>2</sub>O

Tableau 3.

Données thermogravimétriques de TAMP·4HCl·H<sub>2</sub>O

TAMP·4HCl·H <sub>2</sub> O MM = 360.12	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
- H <sub>2</sub> O	5.00	5.14	+2.8	large
- 4 NH <sub>4</sub> Cl	59.42	58.16	-2.1	346

### 2.2.3. Titration potentiométriques

Nous avons effectué 4 titrations du ligand TAMP sous forme de chlorhydrate: deux titrations manuelles et deux titrations automatiques.

#### - Titrations manuelles:

Lorsque le pH fluctue de  $\pm 0.001$  unités, sa valeur est relevée une minute après l'addition du réactif. Pour des fluctuations plus importantes, la valeur est relevée deux minutes après l'addition de réactif.

Tableau 4. Titrations manuelles de  $[H_4TAMP]Cl_4$ .

	Titration 1	Titration 2
$pK_1$	$7.458 \pm 0.032$	$7.294 \pm 0.017$
$pK_2$	$8.222 \pm 0.028$	$8.293 \pm 0.012$
$pK_3$	$9.006 \pm 0.025$	$9.050 \pm 0.011$
$pK_4$	$9.729 \pm 0.013$	$9.774 \pm 0.006$
QS	$4.94 \cdot 10^{-3}$	$9.99 \cdot 10^{-4}$
$\sigma$ (ml)	$8.12 \cdot 10^{-3}$	$3.65 \cdot 10^{-3}$

#### - Titrations automatiques:

Le pH est relevé par un processeur couplé au pH-mètre digital et l'addition de réactif se fait automatiquement après stabilisation du pH. Les valeurs instables sont relevées 4 minutes après l'addition de réactif.

Tableau 5. Titrations automatiques de  $[H_4TAMP]Cl_4$ .

	Titration 3	Titration 4
$pK_1$	$7.409 \pm 0.008$	$7.414 \pm 0.008$
$pK_2$	$8.265 \pm 0.007$	$8.269 \pm 0.007$
$pK_3$	$9.025 \pm 0.006$	$9.028 \pm 0.006$
$pK_4$	$9.762 \pm 0.003$	$9.767 \pm 0.003$
QS	$1.30 \cdot 10^{-5}$	$9.86 \cdot 10^{-6}$
$\sigma$ (ml)	$3.93 \cdot 10^{-4}$	$3.78 \cdot 10^{-4}$

La comparaison des valeurs des deux tableaux montre que les titrations automatiques fournissent de meilleures adaptations que les titrations manuelles. Les valeurs des pK sont reproductibles au centième d'unité pH. Les titrations 3 et 4 ont été évaluées simultanément pour obtenir des valeurs moyennes des pK de  $[H_4TAMP]Cl_4$ .

Tableau 6. Valeurs moyennes des constantes de formation  $\beta$  et  $pK_a$  de  $[H_4TAMP]Cl_4$ .

$\beta$	$\log \beta$	$pK_a$
$\beta_{LH} = 5.811 \cdot 10^9$	$9.764 \pm 0.004$	$pK_4 = 9.764 \pm 0.004$
$\beta_{LH2} = 6.180 \cdot 10^{18}$	$18.791 \pm 0.003$	$pK_3 = 9.027 \pm 0.007$
$\beta_{LH3} = 1.143 \cdot 10^{27}$	$27.058 \pm 0.004$	$pK_2 = 8.267 \pm 0.007$
$\beta_{LH4} = 2.949 \cdot 10^{34}$	$34.470 \pm 0.004$	$pK_1 = 7.412 \pm 0.008$

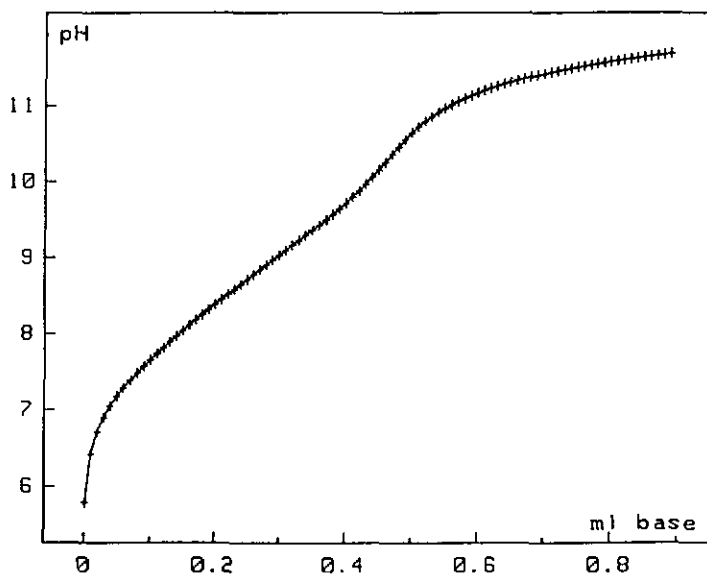


Fig. 21. Courbe de titration de  $[H_4TAMP]Cl_4$  par NaOH 0.4 M  
 $I = 0.5 \text{ M KNO}_3$ ,  $25.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .  $C_L = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Comme pour le cas du ligand BAMP, nous pouvons évaluer si les pK des 4 fonctions amines s'influencent l'un de l'autre par un modèle statistique. Dans ce modèle, les 4 pK sont considérés comme identiques et indépendants.

Pour l'évaluation du cas statistique, le ligand  $[H_4TAMP]Cl_4$  peut être considéré comme une molécule ne possédant qu'une seule fonction acide et de concentration 4 fois plus grande que la concentration réelle  $C_L$ . On évalue alors un seul pK :

$$1 \text{ pK et } C_{\text{stat}} = 4 C_L$$

Nous pouvons aussi envisager les possibilités suivantes:

$$2 \text{ pK et } C_{\text{stat}} = 2 C_L$$

$$\text{et } 3 \text{ pK et } C_{\text{stat}} = 4/3 C_L$$

Le tableau 7 donne les évaluations de ces pK statistiques pour la titration 1.

Tableau 7. pK statistiques de  $[H_4TAMP]Cl_4$ .

pK <sub>stat</sub>	4 pK	3 pK	2 pK	1 pK
pK <sub>1</sub>	7.46 ± 0.03	7.59 ± 0.01	7.85 ± 0.01	8.61 ± 0.03
pK <sub>2</sub>	8.22 ± 0.03	8.62 ± 0.01	9.37 ± 0.01	
pK <sub>3</sub>	9.01 ± 0.03	9.60 ± 0.01		
pK <sub>4</sub>	9.73 ± 0.01			
$\overline{pK}_{\text{stat}}$	8.60 ± 0.03	8.60 ± 0.01	8.61 ± 0.01	8.61 ± 0.03
QS $\sigma$ (ml)	$4.94 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_4 = 8.12 \cdot 10^{-3}$	$6.75 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_3 = 9.31 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$ $\sigma_2 = 1.30 \cdot 10^{-2}$	1.76 $\sigma_1 = 0.15$

Si  $\overline{pK}$  est la moyenne des pK effectifs de la titration 1 du tableau 4, nous avons :

$$\overline{pK} = 8.61 \pm 0.03$$

Cette valeur est la même que les  $\overline{pK}_{\text{stat}}$  du tableau 7.

Par la loi statistique du F (F-test), nous pouvons voir s'il est légitime de considérer TAMP comme une molécule avec 1, 2 ou 3 pK par comparaison des variances  $\sigma^2$  :

$$3 \text{ pK} : F_{3,4} = \frac{\sigma_3^2}{\sigma_4^2} = 1.32$$

$$2 \text{ pK} : F_{2,3} = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_3^2} = 1.95$$

$$1 \text{ pK} : F_{1,2} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} = 133$$

En admettant un seuil de signification de 5%, nous pouvons comparer les  $F_{1,2}$  avec les valeurs des tables [48]. Nous voyons que l'évaluation avec 3 pK est encore significative, alors que les calculs effectués avec deux ou un seul pK sont à rejeter. Par conséquent, les  $pK_a$  de  $[H_4TAMP]Cl_4$  s'influencent mutuellement.

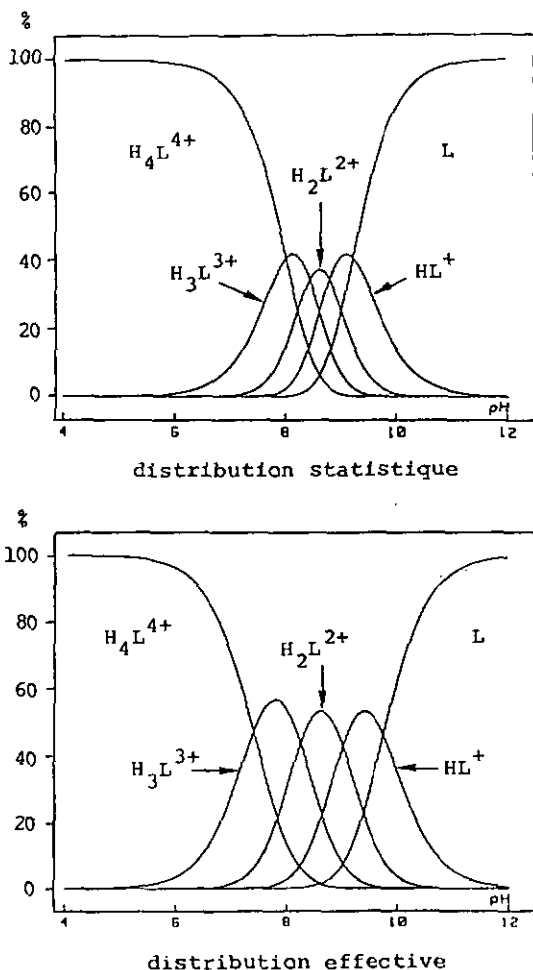
La distribution des espèces en fonction du pH montre que la représentation statistique est différente de la réalité (Fig.22).

La comparaison des deux distributions montre que les espèces déprotonées sont présentes dans un domaine de pH plus étendu dans la réalité que dans le cas statistique (on observe le comportement inverse pour BAMP).

Ces espèces déprotonées perdent donc leurs protons plus difficilement que pour le ligand  $[H_2BAMP]^{2+}$ , ce qui est attribué à la présence de ponts-H entre groupements fonctionnels en ortho.

Fig. 22.

Distribution des espèces en fonction du pH pour le ligand  $[H_4TAMP]^{4+}$ .



Statistiquement, les 4 pK apparents de [H<sub>4</sub>TAMP]Cl<sub>4</sub> devraient obéir à l'équation C.1.9 (Annexe C). Le tableau 8. donne une comparaison des pK mesurés et des pK statistiques.

**Tableau 8.** Comparaison des pK et ΔpK.  
(Titration 1)

	cas effectif		cas statistique	
	pK	ΔpK	pK	ΔpK
pK <sub>1</sub>	7.46		8.01	
pK <sub>2</sub>	8.22	0.76	8.44	0.43
pK <sub>3</sub>	9.01	0.79	8.79	0.35
pK <sub>4</sub>	9.73	0.72	9.22	0.43

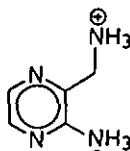
Les différences observées montrent un comportement non statistique du ligand [H<sub>4</sub>TAMP]Cl<sub>4</sub>.

Les valeurs de pK obtenues pour [H<sub>4</sub>TAMP]Cl<sub>4</sub> sont comparables à celles de [H<sub>2</sub>BAMP]Cl<sub>2</sub>. Les dérivés aminométhyl de la pyrazine sont très peu étudiés et par conséquent une comparaison directe des pK de [H<sub>4</sub>TAMP]Cl<sub>4</sub> est limitée. Le seul dérivé analogue de la littérature portant un groupe aminométhyl est donné ci-dessous :



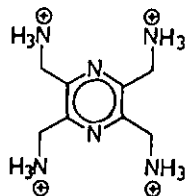
pK<sub>1</sub> = -5.78  
pK<sub>2</sub> = 0.65

[49]



pK<sub>1</sub> = 2.05  
pK<sub>2</sub> = 8.40

[50]



pK<sub>1</sub> = 7.41  
pK<sub>2</sub> = 8.27  
pK<sub>3</sub> = 9.03  
pK<sub>4</sub> = 9.76

2.2.4. Electrochimie

a) Polarographie

La polarographie à goutte de mercure de TAMP montre une vague importante de réduction dont le potentiel  $E_{\frac{1}{2}}$  dépend du pH :

Tableau 9.

pH	6.5	9.0	11.1
$E_{\frac{1}{2}} / V$	-0.97	-1.08	-1.16

La polarographie différentielle met en évidence un pic de réduction plus faible se trouvant à un potentiel plus positif que la vague principale.

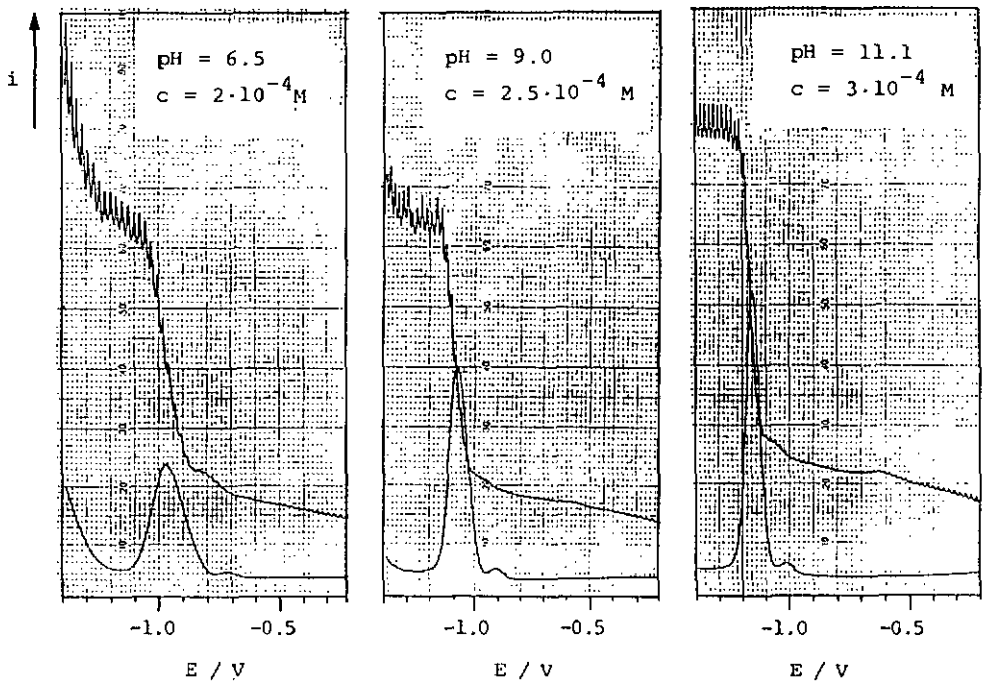
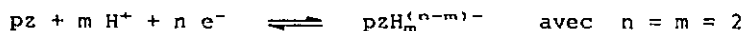


Fig. 23. Polarographie classique et différentielle de TAMP en fonction du pH

La réduction électrochimique de la plupart des dérivés de la pyrazine conduit à la formation d'espèces hydrogénées du type dihydro-1,4 pyrazines ou dihydro-1,6 pyrazines [51].

Ces processus sont décrits par l'équation:



$$\begin{aligned} \text{où } E_{\frac{1}{2}} &= K - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[pzH_m^{(n-m)-}]}{[pz] \cdot [H^+]^m} \\ &= K - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[pzH_m^{(n-m)-}]}{[pz]} - \frac{0.0591 \cdot m}{n} \text{pH} \\ &= K' - \frac{0.0591 \cdot m}{n} \text{pH} \end{aligned}$$

D'après le tableau 9, nous avons:

$$E_{\frac{1}{2}} = -0.700 - 0.042 \text{ pH} \quad \text{et} \quad m/n = 0.711$$

Le nombre d'électrons transférés se déduit de la représentation

$$E = f\left(0.0591 \log \frac{i}{i_a - i}\right), \text{ dont la droite a une pente de } -\frac{1}{n}.$$

Par suite, nous pouvons également calculer le nombre de protons qui interviennent dans le processus de réduction (Tableau 10).

Tableau 10.

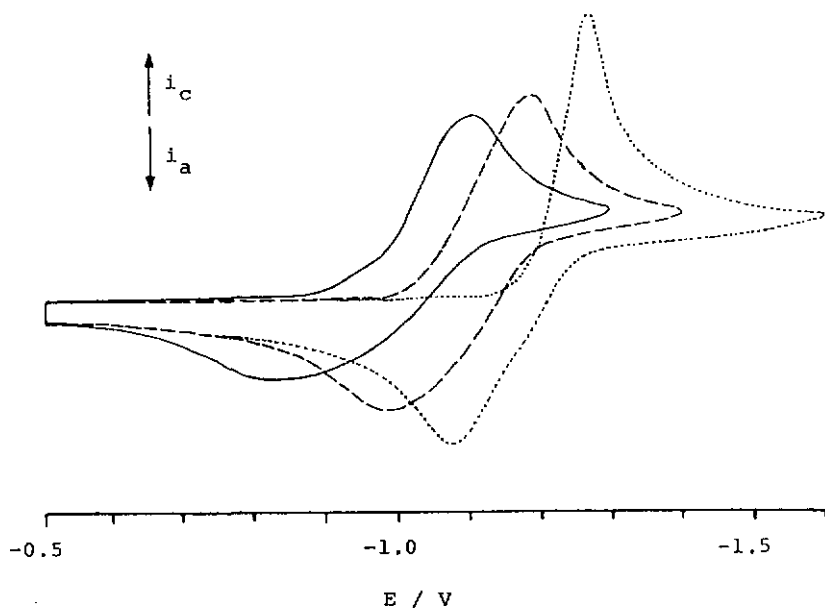
pH	n e <sup>-</sup>	m H <sup>+</sup>
6.5	0.76	0.054
9.0	1.29	0.917
11.1	1.53	1.087

Les rapports m/n du tableau 10 tendent à indiquer que les espèces formées au cours de la réduction sont de type radicalaire.

En milieu acide ou neutre, on n'observe pas d'espèces hydrogénées. A pH 11, le ligand TAMP est sous forme libre et le rapport m/n peut être assimilé à une réduction qui fait intervenir 2 protons et 3 électrons pour deux molécules de TAMP.

## b) Voltamétrie cyclique

Les positions relatives des vagues anodiques et cathodiques en voltamétrie cyclique montrent un comportement peu réversible pour le domaine de pH étudié (Fig. 24).



**Fig. 24.** Voltamogrammes cycliques de TAMP en fonction du pH enregistrés à la vitesse de balayage de  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

—	pH = 7.04	$\Delta E_{p1c} = 270 \text{ mV}$
- - - -	pH = 9.03	$\Delta E_{p1c} = 200 \text{ mV}$
· · · · ·	pH = 11.07	$\Delta E_{p1c} = 193 \text{ mV}$

La grande différence de potentiel entre pic cathodique et anodique indique un comportement électrochimique peu réversible du ligand TAMP. D'autre part, la présence simultanée d'espèces de différents degrés de protonation dans un grand domaine de pH rend peu fiable la détermination du nombre d'électrons et de protons qui interviennent dans le processus de réduction.

### 2.2.5. Remarques

Le ligand TAMP est le seul dérivé tétrasubstitué de la pyrazine avec des atomes donneurs en  $\beta$  du cycle qui a été obtenu. Cette molécule ne présente pas de propriétés physico-chimiques particulières par rapport à d'autres composés aminométhylés aromatiques tels que BAMP. Comme toute amine sous forme libre, TAMP se décompose facilement en présence de  $\text{CO}_2$  et le travail sous azote est recommandé pour la synthèse des complexes.

Les synthèses de

la tétrakis(N-méthyl thiocarbamoyl)-2,3,5,6 pyrazine (5)

la tétrakis(mercaptométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (6 et 11)

la tétrakis(pyridyl-2 imino)-1,3,4,6 pyrazino-dipyrrole (7)

la tétrakis(amidoxime)-2,3,5,6 pyrazine (9)

ont également été tentées pour élargir l'éventail des ligands mais elles n'ont pas abouti.

Ces échecs confirment que l'approche de réactifs volumineux sur la même molécule est difficile de par la proximité des sites de réaction. De plus, l'approche des réactifs provoque une modification constante de la distribution des charges au sein du substrat, ce qui rend peu prévisible la nature des produits finaux.

### 3 COMPLEXES AVEC BAMP

Les complexes obtenus avec le ligand BAMP sont les bis-complexes de Mn(II), Fe(II) [20], Co(III) [22,23] et Ni(II) [20], alors qu'avec Cu(II) [44] le composé isolé est un chloro-complexe ne portant qu'un seul ligand BAMP. A l'exception du bis-complexe de Mn(II), tous ces composés sont brièvement décrits dans la littérature.

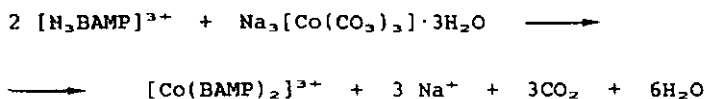
Les résultats mentionnés dans ce chapitre concernent les propriétés spectroscopiques et structurales de ces composés. L'étude de ces complexes fournit une base de comparaison pour la caractérisation des complexes avec le ligand bis-tridenté TAMP.

#### 3.1. Complexes de Co(III)

Les complexes de Co(III) sont généralement obtenus par barbotage d'oxygène ou d'air dans une solution contenant un sel de Co(II) et le ligand libre. Lorsque le ligand est sensible à l'oxydation, une méthode plus douce consiste à utiliser au départ un complexe de Co(III) portant des ligands que l'on peut facilement substituer. Dans ces conditions, le complexe de Co(III) de départ peut être soit le carbonato cobaltate(III) de sodium  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [54], soit le chlorure de dichloro-tétrapyridine cobalt(III)  $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  [55].

##### 3.1.1. Synthèse

En additionnant deux équivalents de trichlorhydrate de BAMP à une suspension de carbonato cobaltate de sodium, il se forme le bis-complexe orange  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]^{3+}$  selon l'équation :



Le complexe isolé est le chlorure  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.1.2. Mesures spectroscopiques

La couleur orange du bis-complexe est caractéristique d'une coordination octaédrique par les amines primaires autour du Co(III).

Tableau 12. Spectres UV-VIS des complexes de Co(III).

complexes	$\lambda_{max} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{max} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	340 (46)	474 (58)
$[\text{Co}(\text{BAMP})_2]^{3+}$	340 (171)	452 (261)

En ce qui concerne l'absorption de  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]^{3+}$  dans l'UV, on observe un déplacement bathochrome de la bande du ligand de 6 à 7 nm par rapport au ligand libre.

En IR, les vibrations de déformation des groupes méthylènes  $\delta\text{CH}_2$  sont attribuées aux deux pics distincts à 1430 et 1480  $\text{cm}^{-1}$ .

A 1600  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une superposition de pics dont l'attribution est délicate: dans cette région se trouvent les vibrations du noyau pyridine et les vibrations de déformation  $\delta\text{NH}_2$ .

La présence de deux ligands BAMP autour de Co(III) est confirmée par le dédoublement de la bande de vibration hors du plan des hydrogènes du noyau pyridine.

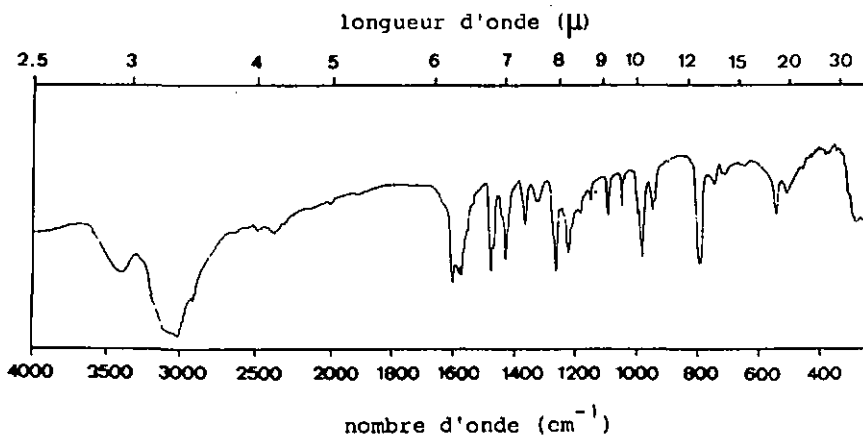


Fig. 27. Spectre IR de  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ .

Bien que les deux ligands BAMP sont orthogonaux dans le bis-complexe, les signaux RMN  $^1\text{H}$  des groupements méthylènes et des hydrogènes pyridiniques ne sont pas dédoublés. Le spectre présente donc un motif similaire à celui du BAMP seul.

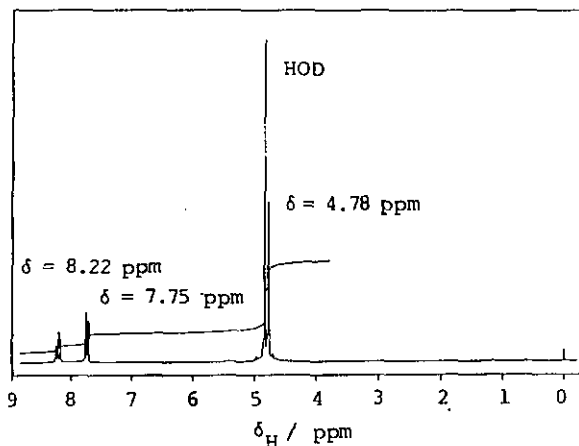


Fig. 28. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_3$  dans  $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{SO}_4$ .

### 3.1.3. Détermination de structure

Les cristaux isolés par recristallisation dans un mélange éthanol-eau ont la composition  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ . Ce sont des blocs oranges orthorhombiques du groupe spatial  $\text{Pbnb}$ .

$a = 8.758(2)$ ,  $b = 17.320(3)$ ,  $c = 26.749(5)$  Å,  $V = 4057.5$  Å $^3$ .

$Z = 8$ ,  $D = 1.482$  g·cm $^{-3}$ .  $R$  final = 5.98% pour 2246 réflexions indépendantes [ $F_o > 8\sigma(F_o)$ ]. Le coefficient d'absorption linéaire valant seulement 11.8 cm $^{-1}$ , la correction d'absorption n'a pas été appliquée.

Co(III) a une configuration octaédrique distordue (Tableaux 13 et 14). Les 4 cycles chélatants ont des conformations différentes:

- Cycle 1: Co, N(1), N(2), C(1), C(6)  
 conformation enveloppe  $C_2$ , [Co]  
 $N_2C_2$  se trouvent dans un plan à 0.017 Å près.  
 Co déplacé de -0.255 Å.
- Cycle 2: Co, N(1), N(3), C(5), C(7)  
 conformation demi-chaise  $C_2$ , [N(1)]  
 par rapport au plan Co-N(1)-C(5), l'atome N(3) est déplacé de -0.146 Å et C(7) déplacé de 0.182 Å.
- Cycle 3: Co, N(4), N(5), C(8), C(13)  
 conformation enveloppe  $C_2$ , [Co]  
 $N_2C_2$  se trouvent dans un plan à 0.01 Å près.  
 Co déplacé de -0.295 Å.
- Cycle 4: Co, N(4), N(6), C(12), C(14)  
 conformation enveloppe  $C_2$ , [C(14)]  
 $N_2C_2Co$  sont dans un plan à 0.02 Å près.  
 C(14) déplacé de 0.335 Å.

Les anions  $Cl^-$  se trouvent à 2.02-2.46 Å des protons amines.  
 Une molécule d'eau d'un taux d'occupation partiel a été localisée à 3.15 Å de Cl(2) et à 3.01 Å de Cl(4) (différences de cartes).

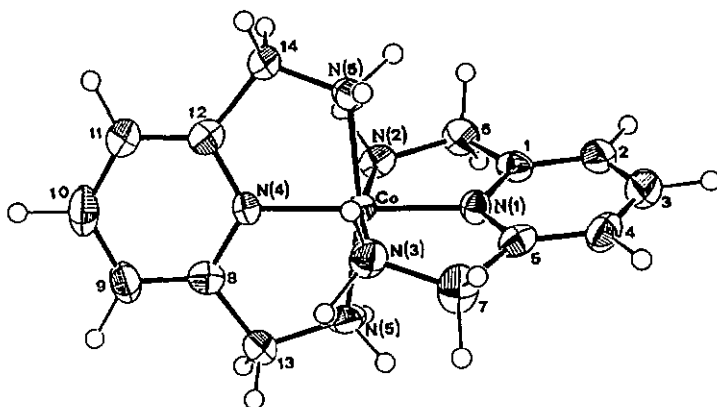


Fig. 29. Structure du complexe  $[Co(BAMP)_2]^{3+}$ .

Tableau 13. Distances de liaison dans  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ .

atomes	distances / Å	atomes	distances / Å
Co - N(1)	1.882(6)	Co - N(4)	1.873(5)
Co - N(2)	1.971(5)	Co - N(5)	1.976(5)
Co - N(3)	1.970(6)	Co - N(6)	1.960(5)
N(1) - C(1)	1.343(8)	N(4) - C(8)	1.336(9)
N(1) - C(5)	1.352(8)	N(4) - C(12)	1.358(9)
N(2) - C(6)	1.493(9)	N(5) - C(13)	1.524(9)
N(3) - C(7)	1.488(9)	N(6) - C(14)	1.487(9)
C(1) - C(2)	1.385(10)	C(8) - C(9)	1.367(10)
C(1) - C(6)	1.491(10)	C(8) - C(13)	1.502(10)
C(2) - C(3)	1.377(11)	C(9) - C(10)	1.390(11)
C(3) - C(4)	1.394(11)	C(10) - C(11)	1.363(11)
C(4) - C(5)	1.362(10)	C(11) - C(12)	1.374(10)
C(5) - C(7)	1.519(10)	C(12) - C(14)	1.508(10)

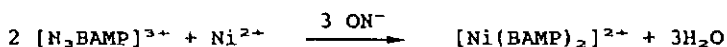
Tableau 14. Angles de liaison dans  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ .

atomes	angles/(°)	atomes	angles/(°)
N(1)-Co-N(2)	83.6(2)	Co-N(1)-C(1)	119.1(5)
N(1)-Co-N(3)	84.1(2)	Co-N(1)-C(5)	119.1(5)
N(1)-Co-N(4)	177.9(2)	Co-N(2)-C(6)	111.3(4)
N(1)-Co-N(5)	97.8(2)	Co-N(3)-C(7)	110.5(4)
N(1)-Co-N(6)	94.4(2)	Co-N(4)-C(8)	119.8(5)
N(2)-Co-N(3)	167.7(2)	Co-N(4)-C(12)	118.7(4)
N(2)-Co-N(4)	97.6(2)	Co-N(5)-C(13)	110.6(4)
N(2)-Co-N(5)	91.8(2)	Co-N(6)-C(14)	110.9(4)
N(2)-Co-N(6)	89.1(2)	N(1)-C(1)-C(6)	113.6(6)
N(3)-Co-N(4)	94.6(2)	N(1)-C(5)-C(7)	112.0(6)
N(3)-Co-N(5)	90.2(3)	N(2)-C(6)-C(1)	111.0(5)
N(3)-Co-N(6)	91.5(2)	N(3)-C(7)-C(5)	110.1(6)
N(4)-Co-N(5)	83.9(2)	N(4)-C(8)-C(13)	113.6(6)
N(4)-Co-N(6)	83.9(2)	N(4)-C(12)-C(14)	112.3(6)
N(5)-Co-N(6)	167.8(2)	N(5)-C(13)-C(8)	110.3(6)
		N(6)-C(14)-C(12)	109.0(6)

### 3.2. Complexes de Ni(II)

#### 3.2.1. Synthèse

Les complexes de Ni(II) ont été obtenus par neutralisation d'une solution de deux équivalents de BAMP·3NCl en présence d'un équivalent de Ni(II).



Le complexe sous forme de perchlorate cristallise immédiatement. Le chlorure est cristallisé par évaporation lente du solvant sous forme de  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5/3\text{N}_2\text{O}$ .

#### 3.2.2. Mesures spectroscopiques

##### a) Spectroscopie UV-VIS

Les complexes sont violets, couleur typique des complexes octaédriques du Ni(II) avec les amines.

Tableau 15. Spectres UV-VIS des complexes de Ni(II).

complexes	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	—	357 (7.2)	571 (5.3)
$[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2$	264 (7,580)	—	549 (9.0)
$[\text{Ni}(\text{BAMP})_2](\text{ClO}_4)_2$	263 (7,390)	—	544 (12)

## b) Spectroscopie IR

Les deux composés de Ni(II) isolés ont des spectres IR qui ne se différencient que par les bandes dues à l'ion  $\text{ClO}_4^-$  à 1100 et à 620-630  $\text{cm}^{-1}$ . On notera que  $\text{ClO}_4^-$  présente une bande  $\nu_4$  dédoublée et une bande  $\nu_1$  (normalement inactive en IR) sous forme d'un petit pic à 940  $\text{cm}^{-1}$  de par l'existence de ponts hydrogène dans la molécule.

Comme pour le bis-complexe de Co(III), on observe deux pics correspondant à  $\delta\text{CH}_2$  entre 1430 et 1470  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de deux ligands BAMP autour de Ni(II) est mise en évidence par le dédoublement de la bande de vibration hors du plan des hydrogènes aromatiques du noyau pyridine à 800  $\text{cm}^{-1}$ .

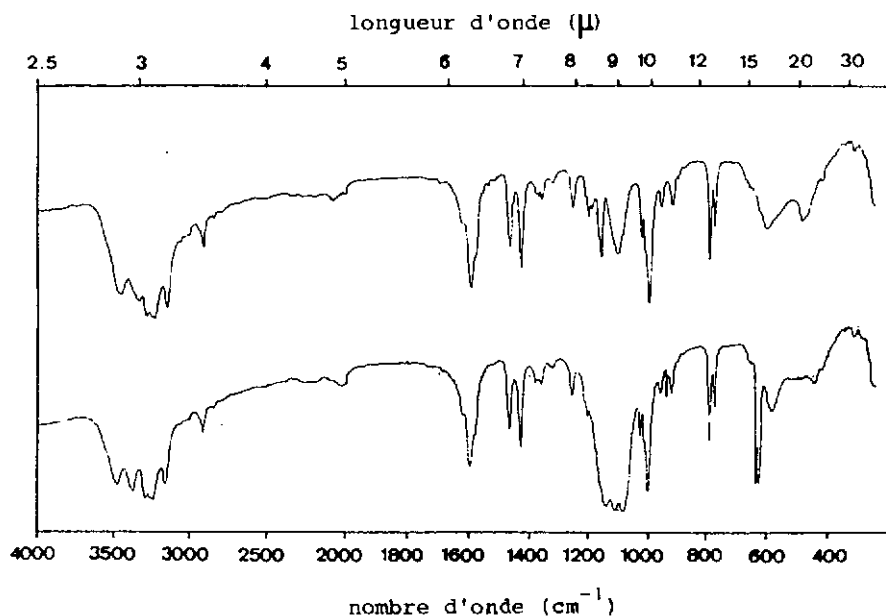


Fig. 30. Spectres IR de  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2$  et de  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2](\text{ClO}_4)_2$

### 3.2.3. Détermination de structure

Des cristaux de  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5/3 \text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus par concentration lente d'une solution aqueuse de complexe dans un

récipient fermé contenant  $P_2O_5$ . Les cristaux violets sous forme de paillettes sont monocliniques. Ils appartiennent au groupe spatial  $A2/n$ , avec  $a = 16.499(1)$ ,  $b = 9.677(1)$ ,  $c = 39.577(5)$  Å,  $\beta = 112.70(1)^\circ$ ,  $V = 5829.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $D_x = 1.48(1)$  g·cm<sup>-3</sup> (déterminée par flottaison dans  $CCl_4/C_2H_4Cl_2$ ),  $D_o = 1.463$  g·cm<sup>-3</sup>.  $R$  final = 3.8% pour 3747 réflexions indépendantes [ $F_o > 6\sigma(F_o)$ ], corrigées pour absorption ( $\mu_\lambda = 12.04$  cm<sup>-1</sup>).

Il y a 12 molécules dans la maille élémentaire:

- 8 molécules ont approximativement une symétrie  $C_2$  (voir Fig. 31 A et les tableaux des distances et angles avec l'atome Ni(1)).
- 4 molécules, avec l'atome Ni(2), ont une symétrie cristallographique  $C_2$ . L'axe de rotation d'ordre 2 coupe les angles N(21)-Ni(2)-N(21') et N(23)-Ni(2)-N(23') (Fig. 31 B).

La conformation des cycles chélatants dans ces deux molécules sont considérablement différents:

#### Molécule A.

Cycle 1: Ni(1), N(1), N(2), C(1), C(2)  
conformation  $C_m$  enveloppe, [C(1)]  
 $N_2C_2Ni$  forment un plan à 0.007 Å près.  
C(1) déplacé de -0.310 Å.

Cycle 2: Ni(1), N(1), N(3), C(6), C(7)  
conformation  $C_m$  enveloppe, [Ni(1)]  
 $N_2C_2$  forment un plan à 0.004 Å près.  
Ni(1) déplacé de 0.298 Å.

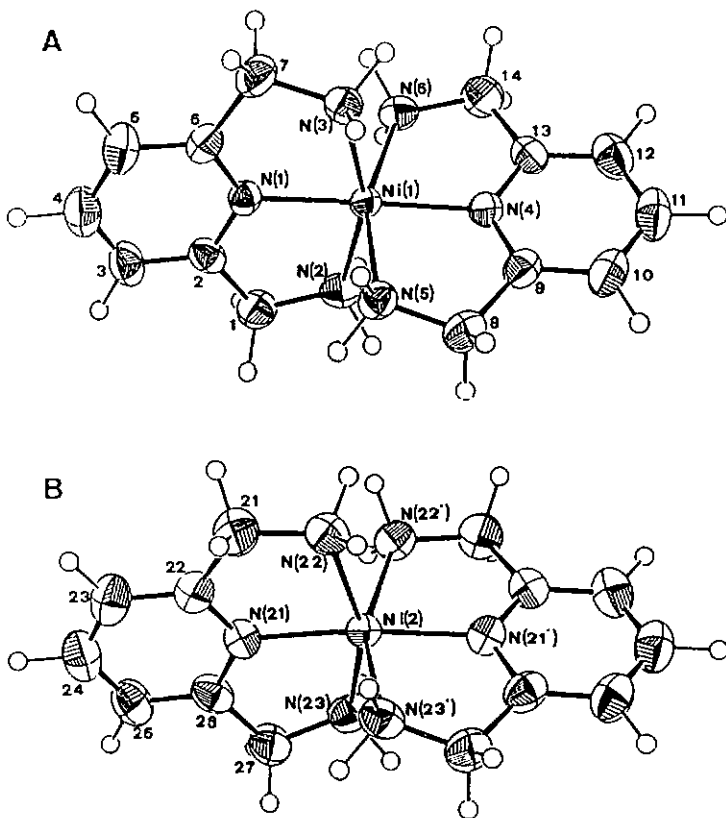
Cycle 3: Ni(1), N(4), N(5), C(8), C(9)  
conformation demi-chaise  $C_2$ , [N(4)]  
N(5) est déplacé de 0.129 Å et  
C(8) est déplacé de -0.137 Å  
du plan formé par les 3 autres atomes.

Cycle 4: Ni(1), N(4), N(6), C(13), C(14)  
conformation  $C_m$  enveloppe, [N(6)]  
 $C_2N_2Ni$  forment un plan à 0.023 Å près.  
Ni(6) déplacé de -0.205 Å.

#### Molécule B.

Cycle 1: Ni(2), N(21), N(22), C(21), C(22)  
conformation  $C_m$  enveloppe, [N(22)]  
 $N_2C_2Ni$  forment un plan à 0.001 Å près.  
N(22) déplacé de -0.090 Å.

Cycle 2: Ni(2), N(21), N(23), C(26), C(27)  
conformation  $C_m$  enveloppe, [N(23)]  
 $N_2C_2Ni$  forment un plan à 0.012 Å près.  
N(23) déplacé de -0.331 Å.



**Fig. 31.** Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]^{2+}$

A : molécule à symétrie  $C_2$  approximative  
 B : molécule à symétrie  $C_2$  cristallographique

Les anions Cl(1) et Cl(2) se trouvent à des distances comprises entre 2.3 et 2.6 Å des hydrogènes des fonctions amines N(2,3,5,& 6). Le chlorure Cl(3) est distant de 2.2 à 2.5 Å des hydrogènes des atomes N(22) et N(23).

La molécule d'eau OW(1) se trouve à 3.1 Å de Cl(3), OW(2) à 3.2 Å de Cl(2), alors que OW(3) est à 3.1 Å de Cl(1) et n'est que partiellement occupée. Les molécules d'eau participent aussi à des liaisons hydrogène avec les protons amines.

Tableau 16. Distances de liaison dans le composé  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$ .

MOLECULE A		Symétrie $\text{C}_2$ approximative		MOLECULE B		Symétrie $\text{C}_2$ cristallographique	
atomes	distance/Å	atomes	distance/Å	atomes	distance/Å	atomes	distance/Å
Ni(1)-N(1)	2.006(3)	Ni(1)-N(4)	2.005(3)	Ni(2)-N(21)	2.028(3)		
Ni(1)-N(2)	2.164(3)	Ni(1)-N(5)	2.138(3)	Ni(2)-N(22)	2.172(3)		
Ni(1)-N(3)	2.162(3)	Ni(1)-N(6)	2.157(3)	Ni(2)-N(23)	2.152(3)		
N(1)-C(2)	1.339(5)	N(4)-C(9)	1.350(5)	N(21)-C(22)	1.338(5)		
N(1)-C(6)	1.343(4)	N(4)-C(13)	1.334(4)	N(21)-C(26)	1.346(5)		
N(2)-C(1)	1.472(5)	N(5)-C(8)	1.475(5)	N(22)-C(21)	1.480(6)		
N(3)-C(7)	1.471(5)	N(6)-C(14)	1.473(5)	N(23)-C(27)	1.472(6)		
C(1)-C(2)	1.499(5)	C(8)-C(9)	1.500(5)	C(21)-C(22)	1.503(6)		
C(2)-C(3)	1.398(5)	C(9)-C(10)	1.382(5)	C(22)-C(23)	1.393(6)		
C(3)-C(4)	1.391(6)	C(10)-C(11)	1.373(6)	C(23)-C(24)	1.372(6)		
C(4)-C(5)	1.365(6)	C(11)-C(12)	1.372(6)	C(24)-C(25)	1.371(7)		
C(5)-C(6)	1.381(5)	C(12)-C(13)	1.388(5)	C(25)-C(26)	1.385(6)		
C(6)-C(7)	1.504(5)	C(13)-C(14)	1.508(5)	C(26)-C(27)	1.488(6)		

Tableau 17. Angles de liaison dans le composé  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$ .

MOLECULE A		MOLECULE B	
Symétrie $\text{C}_2$ approximative		Symétrie $\text{C}_2$ cristallographique	
atomes	angles/(°)	atomes	angles/(°)
N(1)-Ni(1)-N(2)	79.6(1)	N(21)-Ni(2)-N(22)	79.2(1)
N(1)-Ni(1)-N(3)	79.3(1)	N(21)-Ni(2)-N(23)	79.1(1)
N(1)-Ni(1)-N(4)	177.4(1)	N(21)-Ni(2)-N(21 <sup>a</sup> )	173.3(1)
N(1)-Ni(1)-N(5)	97.1(1)	N(21)-Ni(2)-N(22 <sup>a</sup> )	105.8(1)
N(1)-Ni(1)-N(6)	103.6(1)	N(21)-Ni(2)-N(23 <sup>a</sup> )	96.5(1)
N(2)-Ni(1)-N(3)	159.3(1)	N(22)-Ni(2)-N(23)	157.2(1)
N(2)-Ni(1)-N(4)	100.3(1)	N(22)-Ni(2)-N(22 <sup>a</sup> )	88.7(1)
N(2)-Ni(1)-N(5)	92.3(1)	N(22)-Ni(2)-N(23 <sup>a</sup> )	90.6(1)
N(2)-Ni(1)-N(6)	91.5(1)	N(23)-Ni(2)-N(23 <sup>a</sup> )	98.7(1)
N(3)-Ni(1)-N(4)	100.7(1)		
N(3)-Ni(1)-N(5)	90.6(1)		
N(3)-Ni(1)-N(6)	93.3(1)		
N(4)-Ni(1)-N(5)	80.3(1)		
N(4)-Ni(1)-N(6)	79.0(1)		
N(5)-Ni(1)-N(6)	159.3(1)		

Opération de symétrie:  
i) 1.5-x, y, 1.5-z

### 3.2.4. Potentiométrie.

La titration d'un mélange  $\text{Ni}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl} = 1:2$ , avec  $0.85 < x < 0.89$  (voir 2.1.3.) montre deux sauts de pH. Le premier correspond à la neutralisation de  $x\text{HCl}$ . La coordination du ligand libère les protons de  $[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+}$ ; le domaine tampon compris entre 1 et 3 équivalents qui en résulte correspond à la neutralisation de complexes protonés du type  $\text{ML}_{n, \text{H}_m}$  (Fig. 32).

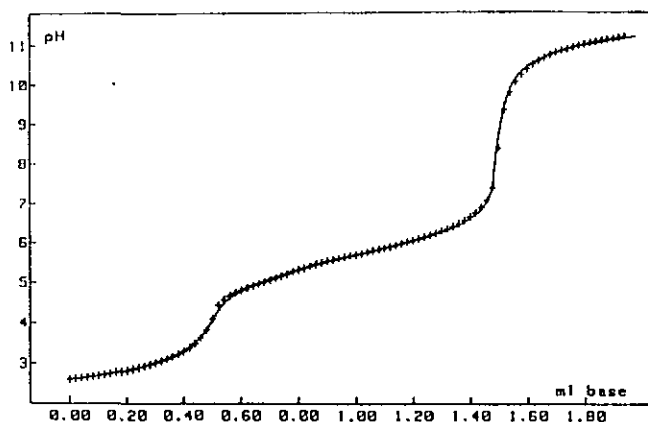


Fig. 32. Titration d'un mélange  $\text{Ni}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl} = 1:2$  ( $0.85 < x < 0.89$ ) par  $\text{NaOH}$  0.1 M.

$C_x = 2.60 \cdot 10^{-3}$  M                    (+) : points expérimentaux  
 $C_M = 1.26 \cdot 10^{-3}$  M                    — : courbe calculée  
 $V_0 = 20$  ml

Pour l'évaluation des constantes de stabilité des complexes de  $\text{Ni}^{2+}$ , les  $x\text{HCl}$  de  $[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl}$  ont été considérés comme un ajout d'excès d'acide fort. Le meilleur modèle des complexes présents en solution est  $\text{ML}$ ,  $\text{MLH}$  et  $\text{ML}_2$  (Tableau 18).

Les réactions intervenant sont les suivantes:

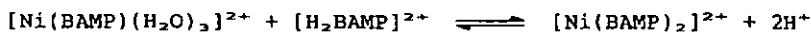
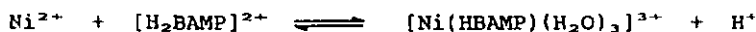


Tableau 18. Constantes de formation des complexes de Ni(II) avec BAMP.

espèces	log $\beta$
ML	10.34 $\pm$ 0.01
MLH	15.34 $\pm$ 0.04
ML <sub>2</sub>	19.46 $\pm$ 0.02

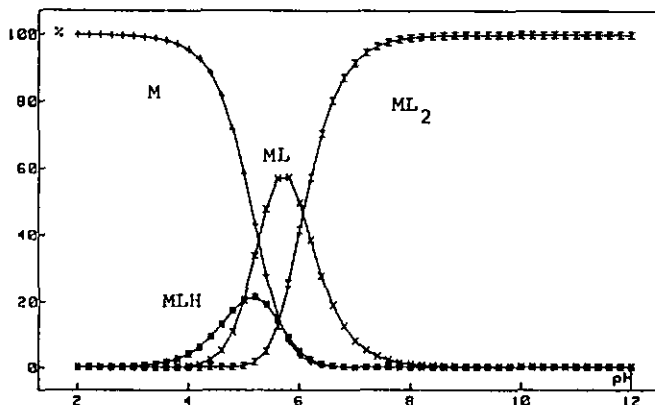
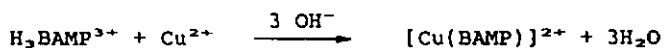


Fig. 33. Distribution des espèces en fonction du pH pour un mélange Ni<sup>2+</sup>/[H<sub>2</sub>BAMP]<sup>2+</sup> = 1:2.

### 3.3. Complexes de Cu(II)

#### 3.3.1. Synthèse

BAMP forme avec Cu<sup>2+</sup> le complexe bleu foncé [Cu(BAMP)]<sup>2+</sup>. Une solution de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> traitée avec BAMP·3HCl puis neutralisée par 3 équivalents de base fournit un complexe cristallin de composition [Cu(BAMP)Cl](ClO<sub>4</sub>) qui est facilement isolé.



### 3.3.2. Mesures spectroscopiques

#### a) Spectroscopie IR

Contrairement aux spectres IR des bis-complexes de Co(III) et de Ni(II), le spectre de  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  n'a qu'une bande de vibration  $\delta\text{CH}_2$  à  $1470\text{ cm}^{-1}$  et une seule bande de vibration hors du plan des hydrogènes du noyau pyridine à  $800\text{ cm}^{-1}$ . Ces différences montrent que le complexe est coordonné par un seul ligand BAMP.

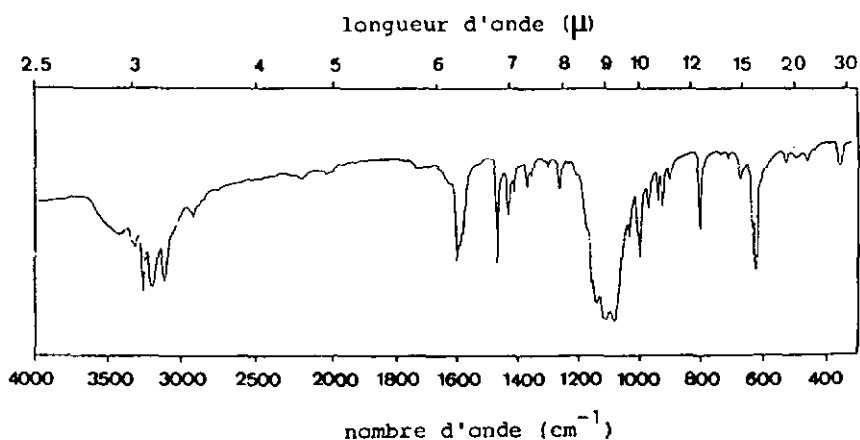


Fig. 34. Spectre IR de  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ .

#### b) Spectroscopie UV

Les spectres UV d'un mélange équimolaire  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+}$  en fonction du pH montrent que le complexe  $[\text{Cu}(\text{BAMP})]^{2+}$  est partiellement formé à pH bas: le maximum d'absorption à 260 nm (ligand protoné) est superposé à celui du complexe à 253 nm puisque  $\epsilon_{260} = 4500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Lorsque les protons de  $[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+}$  sont neutralisés, une bande apparaît à 234 nm due à l'hydroxy-complexe  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{OH}]^+$  (Fig. 35).

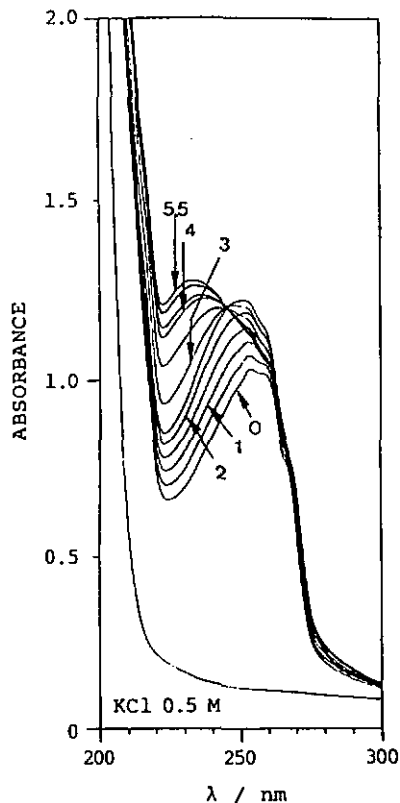
Fig. 35. Spectres UV de la neutralisation d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+} = 1:1$

éq. $\text{OH}^-/\text{Cu}$	pH	éq. $\text{OH}^-/\text{Cu}$	pH
0	3.4	3	8.4
1	3.7	4	9.4
2	4.2	5.5	9.9

c) Spectroscopie VIS

$[\text{Cu}(\text{BAMP})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  absorbe dans le VIS entre 500 et 800 nm ( $\lambda_{\text{max}} = 632$  nm). Après neutralisation des protons libérés par  $[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+}$ , le maximum d'absorption ne change pas de façon significative, car le chromophore autour de  $\text{Cu}(\text{II})$  est essentiellement le même (Fig 36).

espèces	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
$[\text{Cu}(\text{BAMP})]^{2+}$	632	78
$[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{OH}]^+$	634	84



ABS.

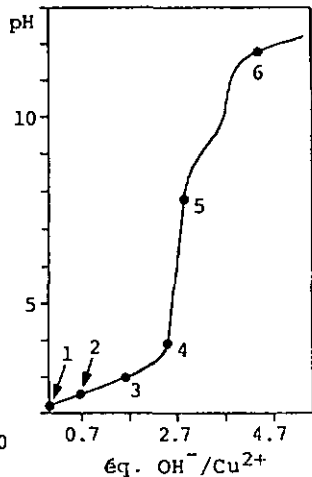
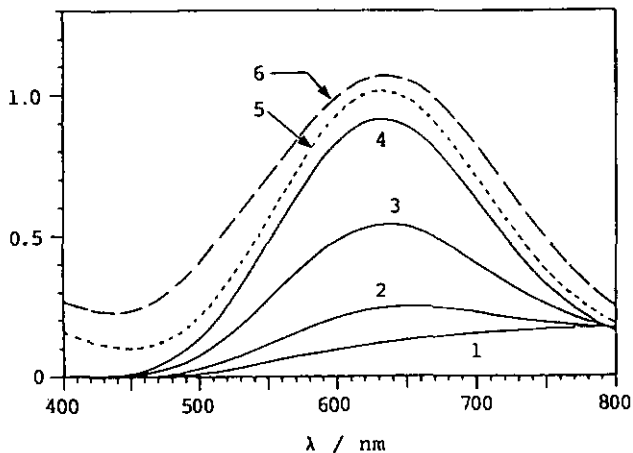


Fig. 36. Spectres VIS de la neutralisation d'un mélange équimolaire  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+}$ .

### 3.3.3. Détermination de structure

Des cristaux de  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  ont été obtenus par concentration lente d'une solution aqueuse de complexe dans un récipient fermé contenant  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Les cristaux (paillettes) sont orthorhombiques. Ils appartiennent au groupe spatial  $\text{P}2_1\text{cn}$ ,  $a = 6.496(1)$ ,  $b = 10.168(1)$ ,  $c = 17.628(4)$  Å,  $V = 1164.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.889$  g·cm<sup>-3</sup>,  $R$  final = 3.0% pour 2450 réflexions [ $F_o > 6\sigma F_o$ ] dont 944 équivalentes ( $-h,k,l$ ), corrigées pour absorption ( $\mu_\lambda = 22.4$  cm<sup>-1</sup>).

L'atome de Cu se trouve dans un environnement plan carré distordu. Il est déplacé de 0.14 Å du plan formé par les atomes Cl(1), N(1), N(2) et N(3).

Le cycle chélatant formé des atomes Cu, N(1), N(3), C(1) et C(7) a une conformation enveloppe, avec l'atome N(3) se trouvant à 0.48 Å du meilleur plan (à 0.033 Å près) formé par les quatre atomes restants.

Le second cycle chélatant a une conformation demi-chaîse avec l'atome Cu déplacé de 0.088 Å et N(2) de -0.070 Å du meilleur plan formé par les trois autres atomes.

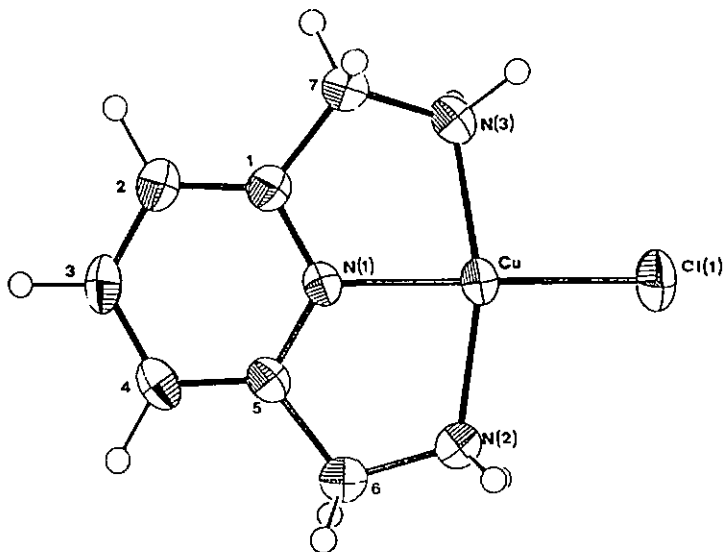


Fig. 37. Structure du complexe  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{Cl}]^+$ .

**Tableau 19.** Distances de liaison dans le composé  
[Cu(BAMP)Cl](ClO<sub>4</sub>).

atomes	distances / Å	atomes	distances / Å
Cu - Cl(1)	2.238(1)	N(3) - C(7)	1.488(4)
Cu...Cl(1')	2.936(0)	C(1) - C(2)	1.383(4)
Cu - N(1)	1.934(2)	C(1) - C(7)	1.498(4)
Cu - N(2)	2.019(3)	C(2) - C(3)	1.405(4)
Cu - N(3)	2.012(3)	C(3) - C(4)	1.371(5)
N(1) - C(1)	1.343(3)	C(4) - C(5)	1.390(4)
N(1) - C(5)	1.334(3)	C(5) - C(6)	1.509(4)
N(2) - C(6)	1.483(4)		

**Tableau 20.** Angles de liaison dans le composé  
[Cu(BAMP)Cl](ClO<sub>4</sub>).

atomes	angles/(°)	atomes	angles/(°)
N(1)-Cu-Cl(1)	173.8(1)	N(1)-C(1)-C(2)	120.2(3)
N(1)-Cu-N(2)	86.1(1)	N(1)-C(1)-C(7)	113.9(2)
N(1)-Cu-N(3)	81.8(1)	C(2)-C(1)-C(7)	125.8(3)
N(2)-Cu-Cl(1)	97.8(1)	C(1)-C(2)-C(3)	117.8(3)
N(2)-Cu-N(3)	162.1(1)	C(2)-C(3)-C(4)	121.0(3)
N(3)-Cu-Cl(1)	97.9(1)	C(3)-C(4)-C(5)	118.4(3)
Cu-N(1)-C(1)	117.8(2)	N(1)-C(5)-C(4)	120.3(3)
Cu-N(1)-C(5)	119.7(2)	N(1)-C(5)-C(6)	114.7(2)
C(1)-N(1)-C(5)	122.4(2)	C(4)-C(5)-C(6)	125.1(2)
Cu-N(2)-C(6)	113.3(2)	N(2)-C(6)-C(5)	110.1(2)
Cu-N(3)-C(7)	109.8(2)	N(3)-C(7)-C(1)	108.7(2)

Opération de symétrie: i) 0.5+x, -y, -z

Les molécules sont disposées l'une par rapport à l'autre selon un axe hélicoïdal (2<sub>1</sub>) dans la direction a. La distance Cu...Cl(1') étant de 2.936 Å (Fig. 38).

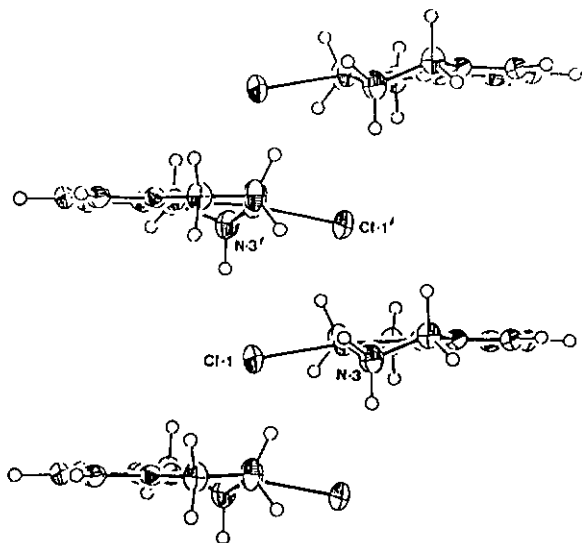


Fig. 38. Disposition relative des entités  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{Cl}]^+$ .

Les atomes d'oxygène des perchlorates sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les protons des amines (Fig. 39).

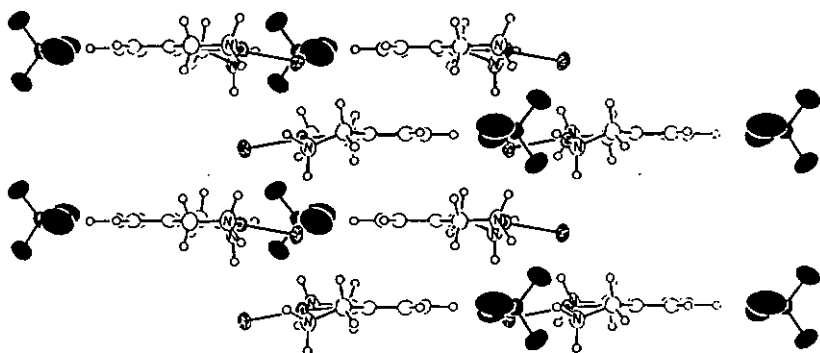


Fig. 39. Positions des ions  $\text{ClO}_4^-$  dans les cristaux de  $[\text{Cu}(\text{BAMP})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ .



### 3.3.4. Potentiométrie.

La titration d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl} = 1:1$ , avec  $0.85 < x < 0.89$  (voir 2.1.3.) montre un saut de pH à  $2+x$  équivalents de base ajoutée et un second saut plus faible à  $3+x$  équivalents correspondant à la formation d'hydroxy-complexe (Fig.40).

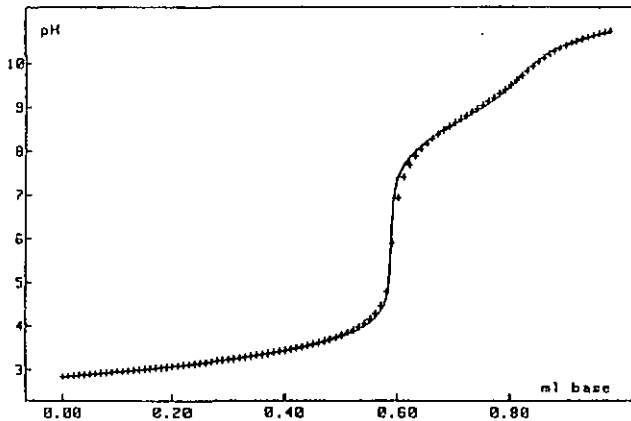


Fig. 40. Titration d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl} = 1:1$  ( $0.85 < x < 0.89$ ) par NaOH 0.1 M.

$C_L = 1.06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$                     (+) : points expérimentaux  
 $C_{\text{NaOH}} = 9.97 \cdot 10^{-4} \text{ M}$                 — : courbe calculée  
 $V_0 = 20 \text{ ml}$

Pour l'évaluation des constantes de stabilité des complexes de  $\text{Cu}^{2+}$ , les  $x\text{HCl}$  de  $[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl}$  ont été considérés comme un ajout d'excès d'acide fort. Le meilleur modèle des complexes présents en solution est ML et ML(OH) (Tableau 21).

Les réactions mises en jeu sont les suivantes:



Tableau 21. Constantes de formation des complexes de Cu(II) avec BAMP.

espèces	log $\theta$	log $\beta$ réf.[44]
ML	15.20 $\pm$ 0.02	15.7
MLOH	6.56 $\pm$ 0.03	6.7

La distribution des espèces en fonction du pH évaluée avec le modèle ML, MLH et ML(OH) montre que l'espèce  $[\text{Cu}(\text{HBAMP})]^{2+}$  est présente en quantité négligeable entre pH 2 et pH 4 (Fig. 41).

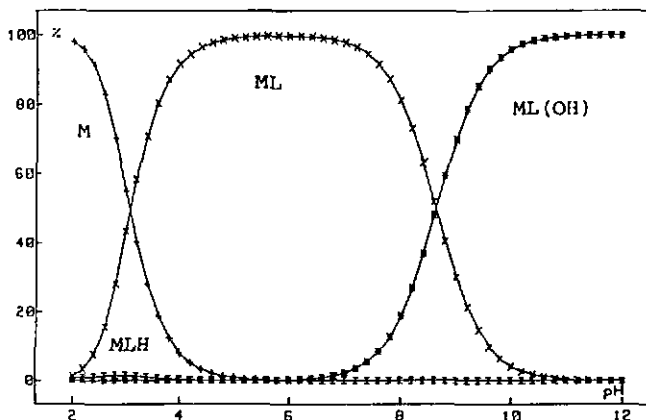
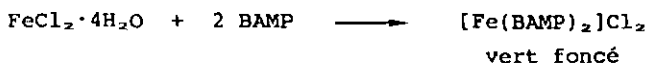


Fig. 41. Distribution des espèces en fonction du pH pour un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{BAMP}]^{2+} = 1:1$ .

### 3.4. Complexe de Fe(II) [56]

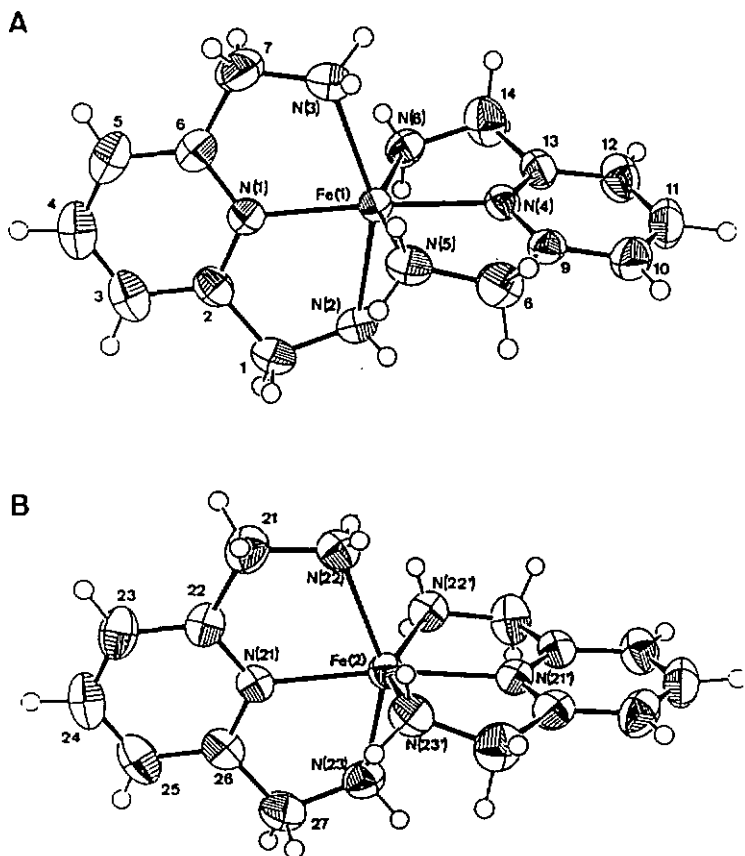
#### 3.4.1. Synthèse

Après passage du chlorhydrate  $[\text{H}_2\text{BAMP}]\text{Cl}_2 \cdot x\text{HCl}$  sur une résine échangeuse d'ions  $\text{OH}^-$ , le ligand BAMP libre (2 équivalents) est additionné à un équivalent d'une solution aqueuse de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sous atmosphère exempte d'oxygène.



### 3.4.2. Détermination de structure

Les cristaux de  $[\text{Fe}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2$  sont isomorphes avec le bis-complexe  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2$ . Deux types de molécules composent la maille élémentaire: le premier type a une symétrie  $C_2$  approximative et le second une symétrie cristallographique  $C_2$  (cf.3.2.3).



**Fig. 42.** Structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{BAMP})_2]^{2+}$

A : molécule à symétrie  $C_2$  approximative

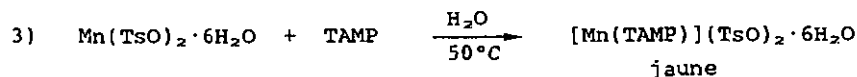
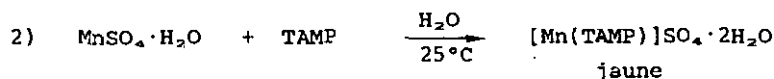
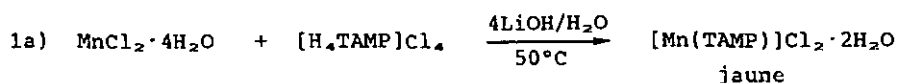
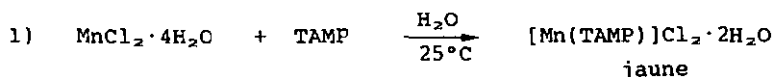
B : molécule à symétrie  $C_2$  cristallographique

## 4 COMPLEXES AVEC TAMP

### 4.1. Complexes de Mn(II)

Les complexes de Mn(II) ont été obtenus en milieu aqueux sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) en l'absence d'oxygène et de CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.1. Synthèses



Tous les composés de Mn(II) qui ont été isolés sont jaunes et ont une composition Mn/TAMP = 1:1. Ces composés s'altèrent en solution aqueuse et donnent des précipités bruns. Ils doivent être conservés au réfrigérateur en l'absence d'oxygène.

#### 4.1.2. Caractérisation

##### a) Spectroscopie IR

Les spectres IR des composés de Mn(II) montrent tous la présence de TAMP. Les anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et TsO<sup>-</sup> sont également reconnaissables par leurs bandes caractéristiques.

##### - IR de TAMP

Les bandes attribuées au TAMP se trouvent exactement aux mêmes fréquences pour tous les composés de Mn(II). Les bandes de vibration N-H des groupements amines sont mieux résolues dans les

complexes que pour le TAMP libre, indiquant que les amines ne sont pas associées par ponts hydrogène.

Les bandes intenses dues aux vibration Mn-N se trouvent dans l'IR lointain (vers  $220-225\text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]^{2+}$  [57]) et ne sont pas visibles sur les spectres IR de nos composés.

- IR des contre-ions:

Les anions présents dans nos composés de Mn(II) ne se trouvent pas dans la sphère de coordination du métal.

i)  $\text{Cl}^-$  : le cas de l'ion chlorure est difficile à interpréter. Pour les complexes octaédriques et tétraédriques, la bande de vibration Mn-Cl peut se trouver à diverses fréquences. Parmi les spectres IR de chloro-complexes de Mn(II) de la littérature, nous n'avons pas trouvé de bande dans  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pouvant justifier une coordination de  $\text{Cl}^-$  sur Mn(II) (op.cit. réf. [58]).

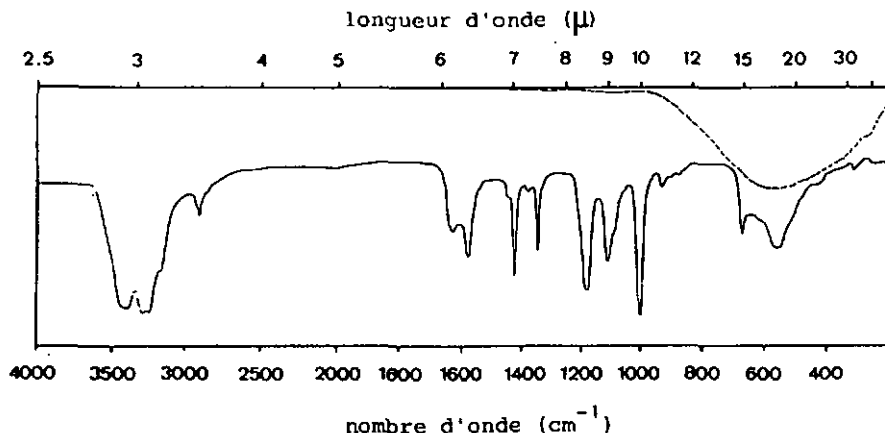


Fig. 42. Spectre IR de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (—) et de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (----).

ii)  $\text{SO}_4^{2-}$  : le complexe  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ne présente que les bandes de vibration  $\nu_3$  ( $1105\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  ( $611\text{ cm}^{-1}$ ) de  $\text{SO}_4^{2-}$  qui sont actives en IR. Dans  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par contre, on observe un éclatement de la bande correspondant à  $\nu_4$ , de par l'abaissement de la symétrie  $T_d$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ . L'ion sulfate de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est coordonné au Mn(II) de manière bidentée (symétrie  $C_{2v}$ ), alors que ce n'est pas le cas pour le complexe avec TAMP.

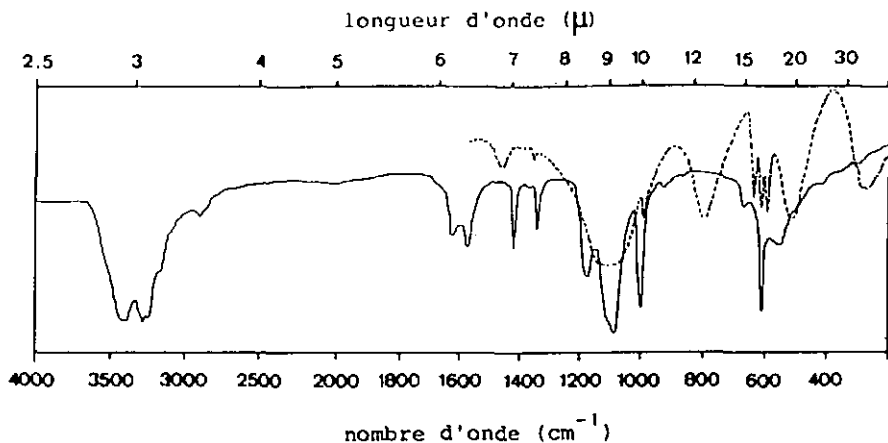


Fig. 43. Spectre IR de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (—) et de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (----).

iii)  $\text{TSO}^-$  : les bandes de vibration de  $\text{TSO}^-$  ont exactement les mêmes fréquences dans  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TSO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et dans le sel  $\text{Mn}(\text{TSO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  où 6 molécules d'eau entourent l'ion métallique. Comme dans le cas du sulfate, on pourrait s'attendre à voir des bandes supplémentaires si  $\text{TSO}^-$  était coordonné.

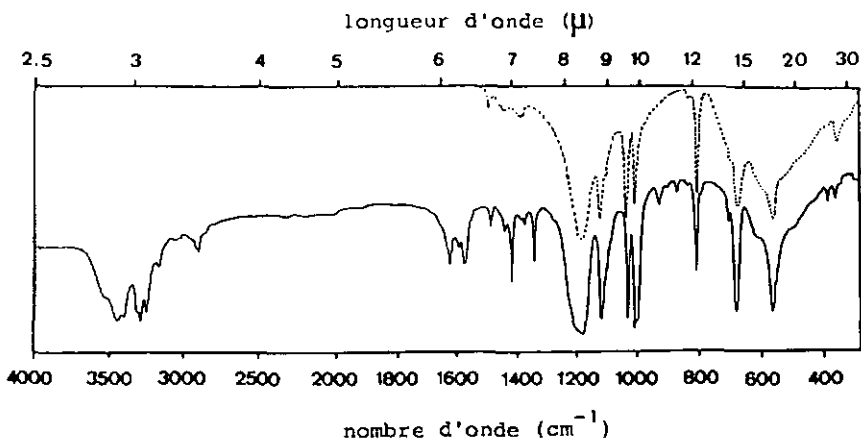


Fig. 44. Spectre IR de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TSO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (—) et de  $\text{Mn}(\text{TSO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (----).

- IR des molécules d'eau

Les spectres IR de nos trois composés de Mn(II) ne permettent pas de déterminer de manière sûre si ces molécules d'eau sont coordonnées ou non.

b) Analyse thermogravimétrique

Les sels de  $Mn^{2+}$  sont oxydés en  $Mn_2O_3$  lorsqu'ils sont chauffés sous atmosphère d'oxygène.

- Analyse de  $[Mn(TAMP)]Cl_2 \cdot 2H_2O$

Ce complexe perd ses deux molécules d'eau entre 35° et 188°C et la TG sous atmosphère d'oxygène permet de doser le Mn, sachant que le résidu à 850°C est  $Mn_2O_3$ .

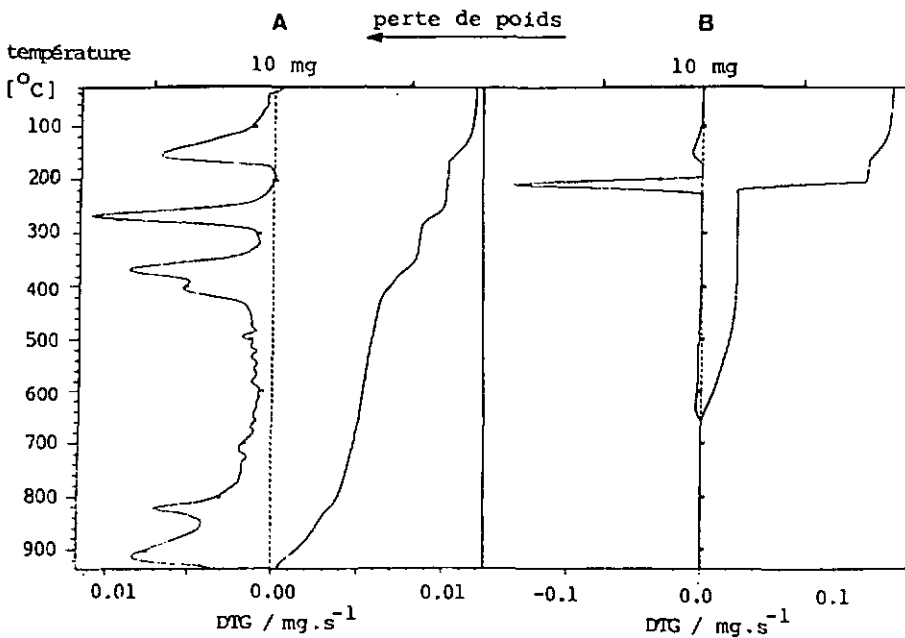


Fig. 45. Thermogrammes de  $[Mn(TAMP)]Cl_2 \cdot 2H_2O$

A : sous atmosphère d'azote

B : sous atmosphère d'oxygène

Tableau 22.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MM = 358.13	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<u>TG sous <math>\text{N}_2</math></u>				
- 2 $\text{H}_2\text{O}$	10.06	9.80	-2.6	153
<u>TG sous <math>\text{O}_2</math></u>				
- 2 $\text{H}_2\text{O}$	10.06	9.87	-2.0	151
décomposition + oxydation	67.90	52.94 + 14.39 67.33	-0.9	211 631
résidu ( $\frac{1}{2} \text{Mn}_2\text{O}_3$ )	22.04	22.80	+3.4	
% Mn	15.34	15.87	+3.4	

- Analyse de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les données fournies par TG sur ces deux composés sont le nombre de molécules d'eau par unité de formule.

$[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  perd facilement de l'eau entre 40° et 187°C, alors que  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  perd ses molécules d'eau surtout avant 100°C.

Tableau 23.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

et de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<u>TG à l'air</u>	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
$[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MM = 383.29 - 2 $\text{H}_2\text{O}$	9.40	8.34	-11.3	105
$[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MM = 701.78 - 6 $\text{H}_2\text{O}$	15.40	14.83	-3.7	65

### 4.1.3. Détermination de structure.

Le composé  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été cristallisé par évaporation lente du solvant accompagnée d'un refroidissement du mélange réactionnel sous atmosphère inerte (cristaux jaune pâle) [56].

Ce composé est un polymère linéaire infini de composition  $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , avec un arrangement où alternent le métal et le ligand bis-tridenté TAMP. L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  se trouve sur un axe de rotation  $\text{C}_2$  et le noyau pyrazine se situe sur un centre de symétrie (Fig. 46).

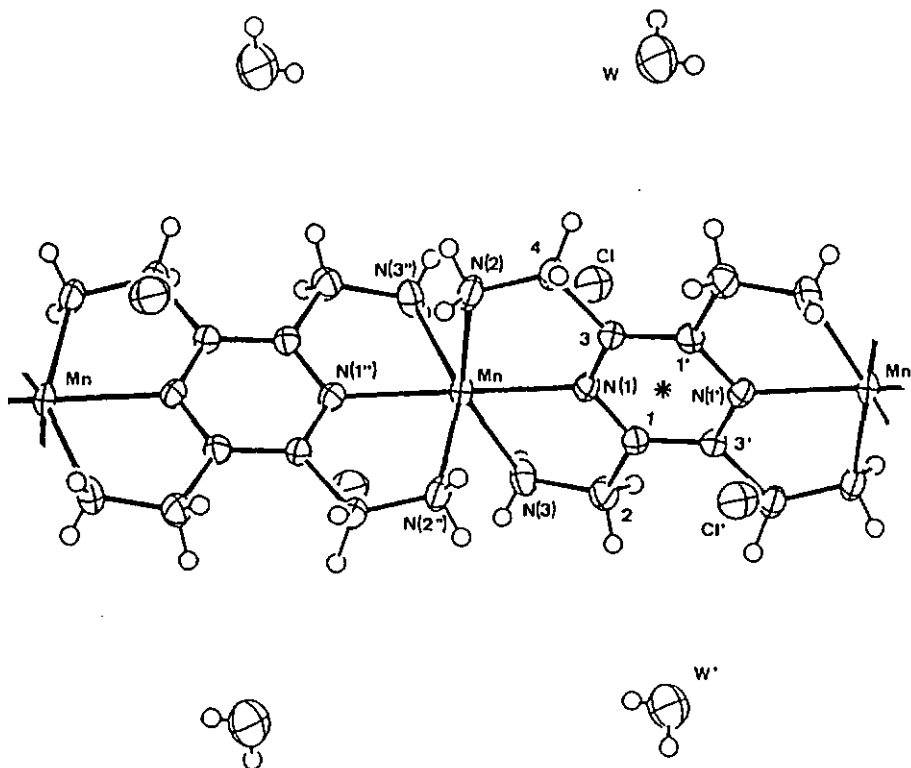


Fig. 46. Structure de  $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

\* = centre de symétrie

l'axe de rotation  $\text{C}_2$  est perpendiculaire au plan du dessin

Tableau 24. Distances de liaison dans le composé  
 $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ .

atomes	distances / Å	atomes	distances / Å
Mn - N(1)	2.215(3)	N(2) - C(4)	1.463(5)
Mn - N(2)	2.317(4)	N(3) - C(2)	1.463(5)
Mn - N(3)	2.250(3)	C(1) - C(2)	1.512(5)
N(1) - C(1)	1.337(4)	C(1) - C(3 <sup>±</sup> )	1.389(4)
N(1) - C(3)	1.336(4)	C(3) - C(4)	1.509(4)

Tableau 25. Angles de liaison dans le composé  
 $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ .

atomes	angles/(°)	atomes	angles/(°)
N(1)-Mn-N(2)	73.0(0)	Mn-N(2)-C(4)	115.2(1)
N(1)-Mn-N(3)	74.7(1)	Mn-N(3)-C(2)	115.1(2)
N(1)-Mn-N(1 <sup>±±</sup> )	153.8(1)	C(1)-N(1)-C(3)	120.2(1)
N(1)-Mn-N(2 <sup>±±</sup> )	88.7(0)	N(1)-C(1)-C(2)	117.5(1)
N(1)-Mn-N(3 <sup>±±</sup> )	122.4(0)	N(1)-C(1)-C(3 <sup>±</sup> )	120.0(2)
N(2)-Mn-N(3)	147.6(1)	N(1)-C(3)-C(4)	117.7(1)
N(2)-Mn-N(2 <sup>±±</sup> )	91.7(1)	N(1)-C(3)-C(1 <sup>±</sup> )	119.8(1)
N(2)-Mn-N(3 <sup>±±</sup> )	89.5(1)	N(2)-C(4)-C(3)	112.2(1)
N(3)-Mn-N(3 <sup>±±</sup> )	106.2(1)	N(3)-C(2)-C(1)	113.1(2)
Mn-N(1)-C(1)	118.8(1)	C(2)-C(1)-C(3 <sup>±</sup> )	122.6(2)
Mn-N(1)-C(3)	120.8(1)	C(1 <sup>±</sup> )-C(3)-C(4)	122.5(1)

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

Les cristaux de  $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  sont monocliniques et appartiennent au groupe spatial  $I2/a$ .

$a = 13.037(1)$ ,  $b = 8.441(1)$ ,  $c = 13.857(1)$  Å,  $\beta = 106.18(1)^\circ$

$V = 1464.5$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.60(1)$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_o = 1.577$  g·cm<sup>-3</sup>.

R final = 4.04% sur 1051 réflexions indépendantes [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ].

La correction sur l'absorption n'a pas été appliquée car le coefficient d'absorption linéaire ne vaut que 9.4 cm<sup>-1</sup>.

Les ions chlorures et les molécules d'eau sont liés par ponts hydrogène avec les protons des fonctions amines primaires de TAMP. La distance moyenne  $\text{Cl} \cdots \text{H}(\text{N})$  est de 2.64 Å et la distance moyenne  $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{H}(\text{N})$  est de 2.34 Å. Les chaînes parallèles sont liées par ponts hydrogène  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ .

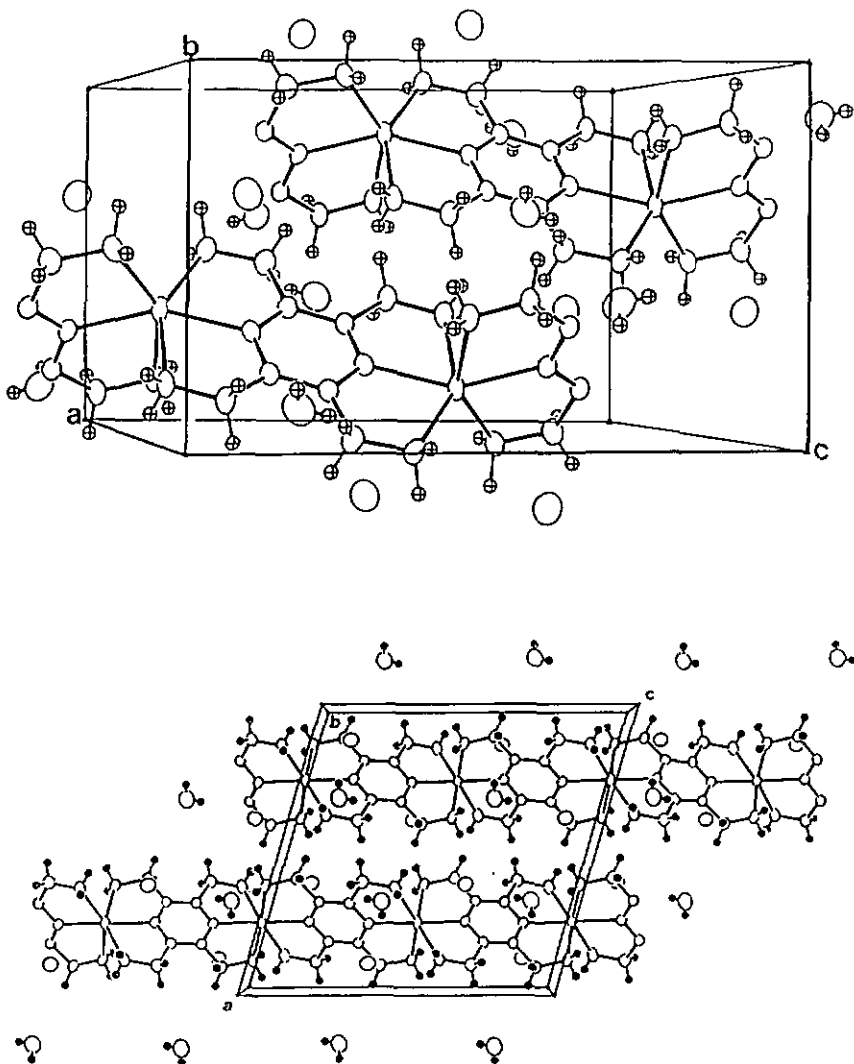


Fig. 47. Maille élémentaire de  $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Les deux cycles chélatants N(1)-Mn-N(2) et N(1)-Mn-N(3) sont très tendus. Le cycle ayant l'atome N(2) a une conformation enveloppe  $C_2$  [C(4)], alors que le cycle portant l'atome N(3) a une conformation enveloppe  $C_2$  [Mn]. Le noyau pyrazine est plan dans les limites de l'erreur expérimentale.

Ces tensions conformationnelles entraînent une déviation de la linéarité des chaînes et donnent une structure ondulée au polymère (Fig. 48).

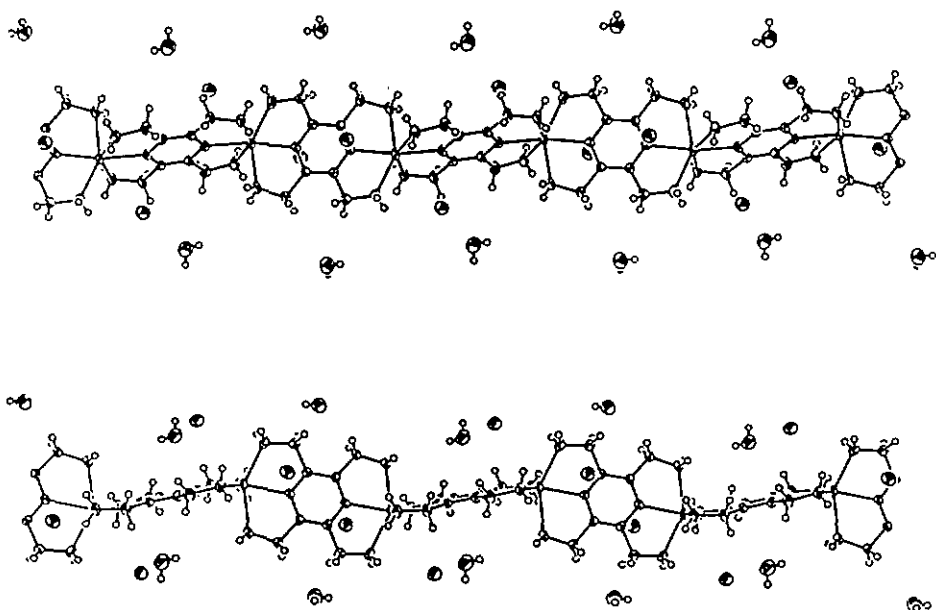


Fig. 48. Deux projections du polymère  $\{[Mn(TAMP)]Cl_2 \cdot 2H_2O\}_n$ .

## 4.2. Complexes de Fe(II)

Le Fe(II)  $d^6$  et le Fe(III)  $d^5$  forment le plus souvent des complexes octaédriques.

La configuration électronique est soit low spin soit high spin. Quelques complexes de Fe(II) low spin sont connus, tels que  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ , bien que Fe(II) doit avoir un fort champ de ligand pour appairer les électrons en cette configuration.

Fe(III) est high spin dans la plupart de ses complexes, mais low spin dans des complexes avec des ligands forts:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$  et  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ .

Plusieurs complexes de Fe(II) présentent des absorptions de transfert de charge dans le VIS. Ces transferts se font du métal au ligand [59].

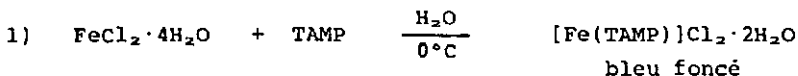
Les bandes de transfert de charge sont plus énergétiques pour la pyridine que pour la pyrazine. Par conséquent, la pyrazine est un meilleur accepteur- $\pi$  que la pyridine. Ce phénomène a été observé par Haynes et al. [60] par comparaison des spectres électroniques de  $[\text{Fe}(\text{pz})_2]^{2+}$  et de  $[\text{Fe}(\text{py})_4]^{2+}$ . Wolff l'a remarqué avec l'acide pyrazine tétracarboxylique [14] et exploité par Marioni et al. dans la synthèse de polymères infinis [15].

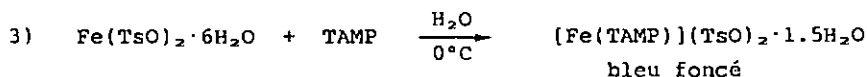
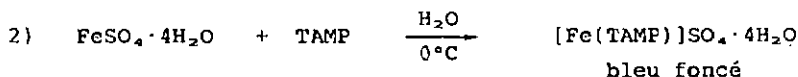
Nous nous sommes intéressés aux complexes de Fe(II) avec TAMP, car ceux-ci peuvent également donner lieu à des absorptions de transfert de charge dans le VIS, donc des transferts électroniques de faible énergie.

Les complexes de Fe(II) avec TAMP que nous avons isolés sont bleu intense (comparable au bleu de Prusse) ou violets. Ceci est en accord avec le caractère de bon accepteur- $\pi$  de la pyrazine.

### 4.2.1. Synthèses

Les complexes de Fe(II) ont été obtenus en milieu aqueux sous atmosphère inerte, en l'absence de  $\text{O}_2$  et de  $\text{CO}_2$ .





Tous les composés de Fe(II) qui ont été isolés ont une composition Fe/TAMP = 1:1. Ces composés sont insolubles dans l'eau et s'altèrent si l'on tente de les solubiliser à chaud. Ils sont cependant très stables lorsqu'ils sont conservés secs.

#### 4.2.2. Caractérisation

##### a) Spectroscopie IR

Comme pour les complexes de Mn(II), les spectres IR des composés de Fe(II) sont surtout caractérisés par les bandes dues au ligand TAMP et celles des anions ( $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{TsO}^-$  notamment).

##### - IR de TAMP

Si l'on compare les bandes de TAMP avec Mn(II) avec celles de Fe(II), trois points sont à considérer:

a) Vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , les vibrations de déformation de  $\text{NH}_2$  se présentent sous forme d'une seule bande large, alors que pour les composés de Mn(II) il y a deux bandes pointues. La bande supplémentaire observée avec Mn(II) se trouve à une fréquence plus élevée que pour les composés avec Fe(II).

Toutefois, l'attribution de cette région de l'IR est délicate car on y trouve les bandes correspondant à  $\text{H}_2\text{O}$ , les vibrations  $\delta\text{NH}_2$  et les vibrations du noyau pyrazine.

b) La bande située à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  dans les composés de Mn(II) a disparu ou est devenue insignifiante avec Fe(II). Cette bande n'apparaît pas ailleurs entre  $1600$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Cette différence importante permet de conclure que les composés de Fe(II) ne sont pas isomorphes avec ceux de Mn(II).

c) Vers  $430 \text{ cm}^{-1}$ , on observe une bande de vibration d'intensité moyenne qui est absente dans les composés du Mn(II). Cette bande est attribuée à la vibration Fe-N(pz), par analogie aux complexes obtenus par Haynes et al. avec Fe(II) et la pyrazine [60].

- IR des contre-ions

Les remarques formulées pour les composés de Mn(II) sont valables dans le cas de Fe(II): les bandes caractéristiques de  $\text{SO}_4^{2-}$  et de  $\text{TsO}^-$  montrent que ces anions ne sont pas coordonnés.

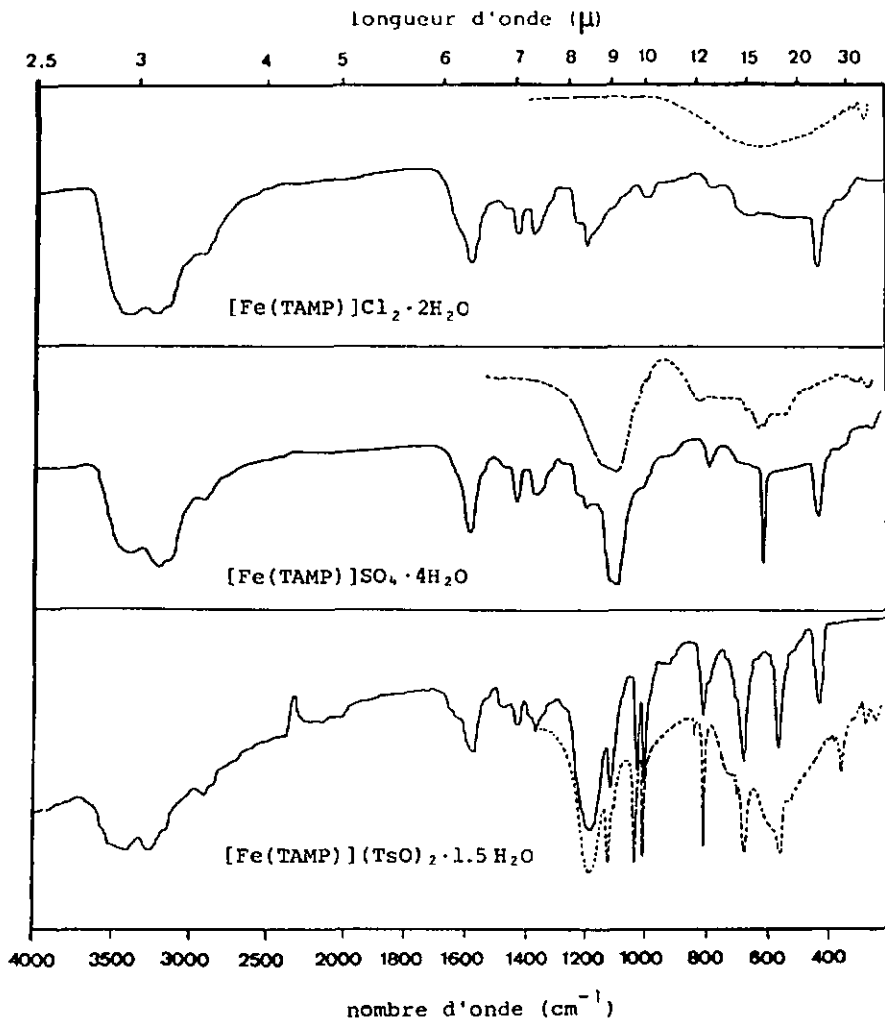


Fig. 49. Spectres IR de  
 $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (—),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (----)  
 $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (—),  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (----)  
 $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (—),  $\text{Fe}(\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (----)

- IR des molécules d'eau

Les molécules d'eau ne sont pas coordonnées sur Fe(II). Les bandes des vibrations de balancement vers  $550-560\text{ cm}^{-1}$  sont absentes dans tous les spectres. En effet, les bandes observées dans l'IR lointain entre les analogues de Mn(II) et de Fe(II) sont sensiblement différentes. De plus, les bandes de vibration Fe-O vers  $380-400\text{ cm}^{-1}$  sont également absentes.

b) Analyse thermogravimétrique

Le degré d'hydratation et la décomposition des composés de Fe(II) est révélée par les thermogrammes présentés aux fig. 50 à 52. Ces molécules d'eau sont éliminées à des températures relativement basses (en dessous de  $170^\circ\text{C}$ ), confirmant dans une certaine mesure qu'elles ne sont pas coordonnées au métal.

L'écart relativement important observé pour la perte de  $2\text{ H}_2\text{O}$  dans le complexe sous forme de chlorure est attribuable à la mauvaise séparation de pics DTG successifs.

La décomposition des complexes sous atmosphère d'oxygène donne dans tous les cas un résidu rouge-brique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La masse de résidu permet de déterminer avec une bonne précision le pourcentage de Fe contenu dans les échantillons.

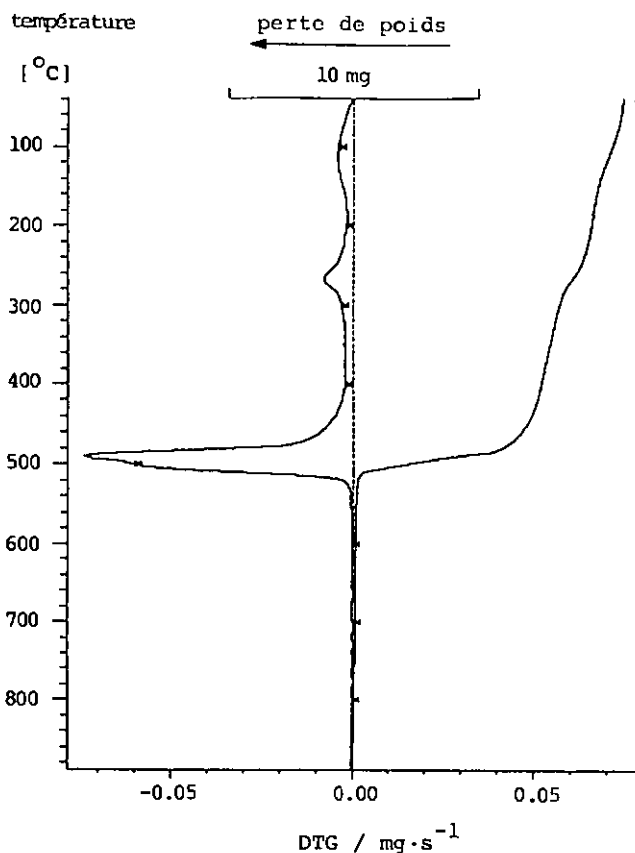


Fig. 50. Thermogramme de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau 26.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MM = 359.04	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<u>TG sous <math>\text{O}_2</math></u>				
- 2 $\text{H}_2\text{O}$	10.04	8.61	-14.2	112
décomposition + oxydation	67.72	69.32	+2.4	490
résidu ( $\frac{1}{2}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	22.24	22.07	-0.7	
% Fe	15.55	15.44	-0.7	

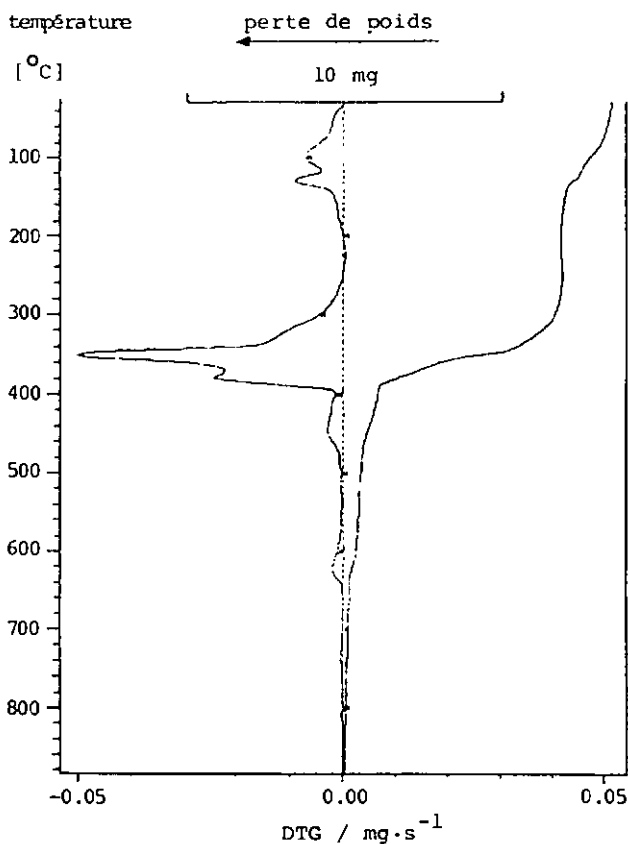


Fig. 51. Thermogramme de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Tableau 27.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ MM = 411.22	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<u>TG à l'air</u>				
- 3.5 H <sub>2</sub> O	15.33	14.93	-2.6	99 131
décomposition + oxydation	65.25	64.30	-1.5	351
résidu ( $\frac{1}{2}$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19.42	20.77	+7.0	
% Fe	13.58	14.53	+7.0	

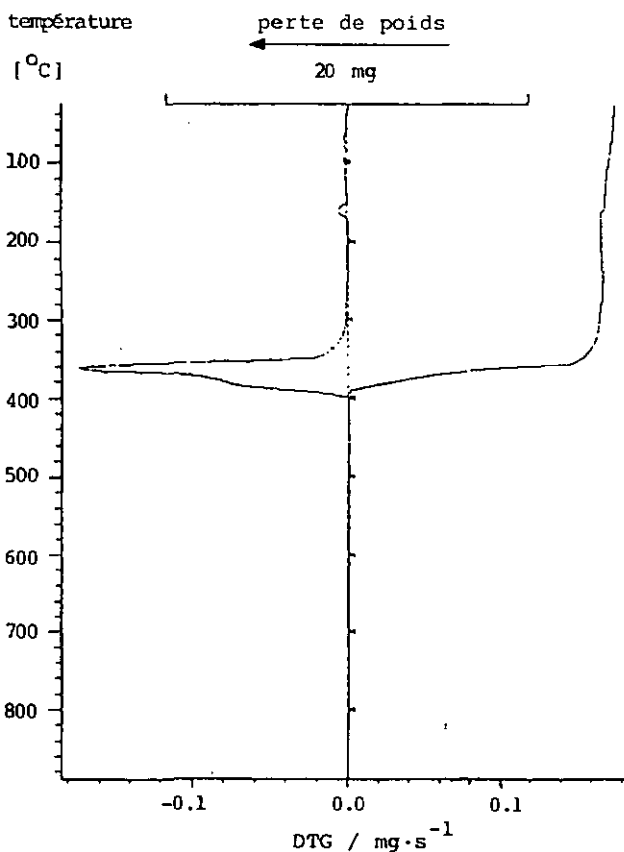


Fig. 52. Thermogramme de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Tableau 28.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ MM = 621.52	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<u>TG sous O<sub>2</sub></u>				
- 1.5 H <sub>2</sub> O	4.35	4.29	-1.4	101,163
décomposition + oxydation	82.80	83.85	+1.3	363
résidu ( $\frac{1}{2}$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12.85	11.86	-7.7	
% Fe	8.99	8.30	-7.7	

#### 4.2.3. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer donnent une information sur l'état d'oxydation, l'état de spin et l'environnement géométrique des atomes de fer dans les composés obtenus [61].

Les paramètres mesurés sont le déplacement isomérique  $\delta$ , le dédoublement quadripolaire Q.S. et la largeur de bande  $\Gamma$ .

##### a) $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D'après le spectre Mössbauer, ce composé semble être pur à quelque 90%, mais les pics sont relativement larges, indiquant qu'il pourrait y avoir une diversité de sites légèrement différents. Le déplacement isomérique  $\delta = 0.32 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  peut provenir de Fe(II) low spin ou de Fe(III) high spin. L'oxydation facile des composés de Fe(II) lors de leur préparation n'exclut pas la présence de Fe(III), mais les autres analyses effectuées montrent que la stoechiométrie de ce composé implique surtout la présence de centres Fe(II).

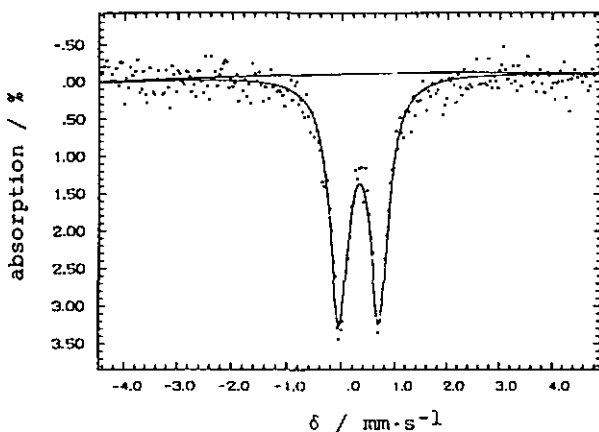


Fig. 53. Spectre Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau 29:

Paramètres du spectre Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

site	$\delta$ [ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Q.S [ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$\Gamma$ [ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	intensité [%]	attribution
1	0.32	0.74	0.41	100	Fe(II) L.S.

b)  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Ces deux composés semblent contenir les mêmes sites mais en quantités différentes. Leurs déplacements isomériques permettent cependant d'exclure la présence de Fe(II) high spin.

Le site à  $\delta \approx 0.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  observé pour le chlorure se retrouve dans les deux composés et est attribué à Fe(II) low spin. Pour ces deux échantillons, le second site pour le fer pourrait être attribué soit à Fe(II) low spin, soit à Fe(III) high spin.

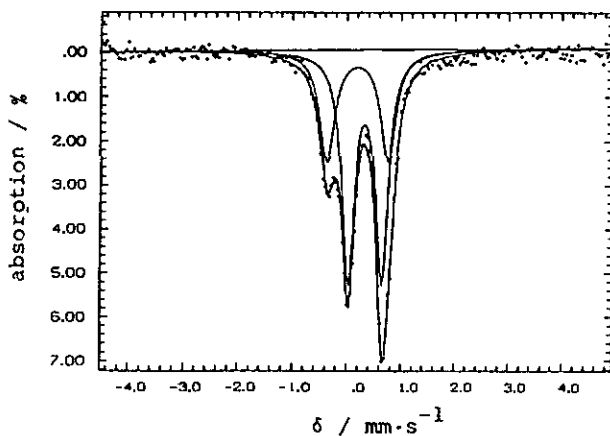


Fig. 54. Spectre Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tableau 30.

Paramètres du spectre Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

site	$\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ]	Q.S [mm·s <sup>-1</sup> ]	$\Gamma$ [mm·s <sup>-1</sup> ]	intensité [%]	attribution
1	0.34	0.62	0.27	63	Fe(II) L.S.
2	0.21	1.13	0.34	37	Fe(II) L.S.

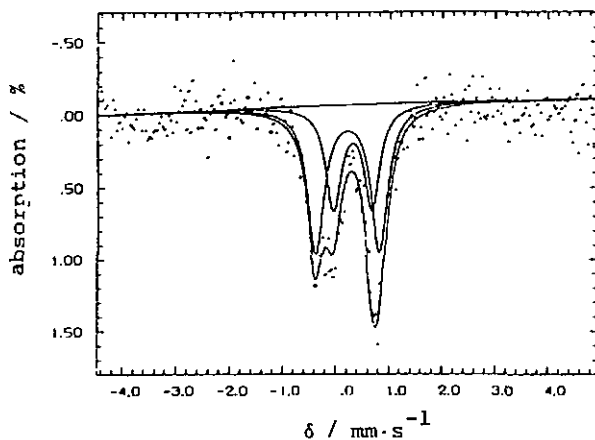


Fig. 55. Spectre Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Tableau 31.

Paramètres du spectre Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

site	$\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ]	Q.S [mm·s <sup>-1</sup> ]	$\Gamma$ [mm·s <sup>-1</sup> ]	intensité [%]	attribution
1	0.31	0.72	0.35	39	Fe(II) L.S.
2	0.21	1.19	0.37	61	Fe(II) L.S.

L'attribution des deux sites de Fe se fait sur la base des considérations suivantes: l'intensité des signaux Mössbauer étant proportionnelle au nombre de sites, nous avons:

	site 1	site 2
$[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63%	37%
$[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	39%	61%

Pour site 1 = Fe(II) low spin et site 2 = Fe(III) high spin, la composition pondérale théorique est alors



et pour site 1 = Fe(III) high spin et site 2 = Fe(II) low spin, la composition pondérale théorique est



Note: Le nombre de molécules d'eau par unité de formule a été recalculé sur la base des mesures TG.

Ces quatre compositions pondérales sont en désaccord avec les pourcentages calculés d'après les analyses CHN, et des dosages du métal et du ligand par spectrophotométrie. On en déduit qu'il n'y a pas de site Fe(III) high spin.

L'existence de sites différents pour le Fe doit essentiellement provenir d'un environnement géométrique du métal qui n'est pas le même dans tout le solide. La formation rapide de ces composés en est probablement la cause.

c)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{TAMP} \cdot 3\text{HCl}$ .

L'échantillon analysé ici a été préparé en traitant 1 équivalent de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec 1 équivalent de  $[\text{H}_4\text{TAMP}]\text{Cl}_4$  en solution aqueuse. Par adjonction de 1 seul équivalent de NaOH, on obtient une solution rose violet qui a été évaporée à sec. Le résidu contaminé par NaCl est jaune.

Ce composé n'étant pas pur, il n'a pas été analysé par d'autres méthodes que la spectroscopie Mössbauer. C'est cependant le seul composé présentant des traces de Fe(II) high spin. Les sites à  $\delta = 0.37 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  sont certainement deux sites Fe(II) low spin dans des environnements géométriques différents.

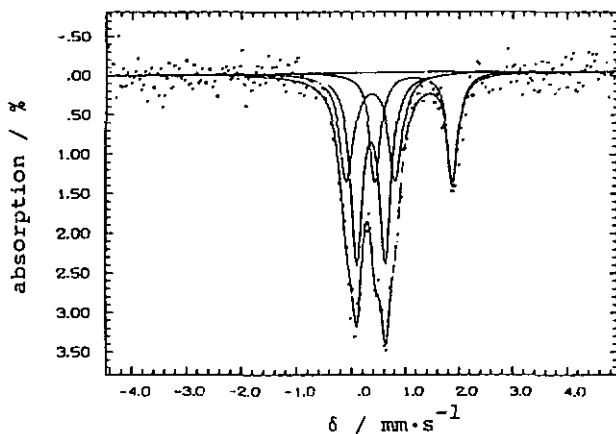


Fig. 56. Spectre Mössbauer de  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{TAMP}\cdot 4\text{HCl} + 1 \text{ NaOH}$

Tableau 32.

Paramètres du spectre Mössbauer de  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{TAMP}\cdot 3\text{HCl}$

site	$\delta$ [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Q.S [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-2}$ ]	$\Gamma$ [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	intensité [%]	attribution
1	0.37	0.90	0.30	31	Fe(II) L.S.
2	0.37	0.53	0.25	44	Fe(II) L.S.
3	1.17	1.45	0.24	25	Fe(II) H.S.

L'erreur sur les paramètres est estimée à  $\pm 0.01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.2.4. Discussion.

D'une manière générale, les composés  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]^{2+}$  présentent une stabilité thermique plus grande que les complexes de Mn(II). Sous atmosphère d'oxygène, ils se décomposent à des températures

supérieures à 300°C, ce qui laisse prévoir une structure polymère pour ces composés.

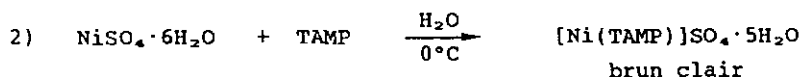
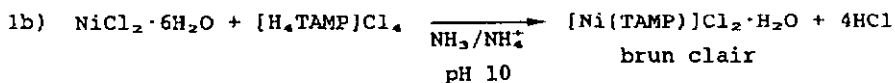
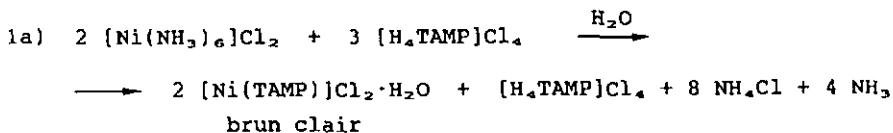
Lions et Martin ont montré que le composé  $[\text{Fe}(\text{BAMP})_2]\text{I}_2$  est paramagnétique [20]. La configuration électronique de Fe(II) est donc high spin, impliquant que le champ de ligand provoqué par BAMP est relativement faible. La couleur verte de ce composé correspond au transfert électronique d-d du champ de ligand, alors que les transitions de transfert de charge sont probablement de plus haute énergie et apparaissent dans l'UV.

Les paramètres Mössbauer montrent que la configuration électronique de Fe(II) dans les complexes avec TAMP est essentiellement low spin. Les transitions d-d de champ de ligand sont énergétiquement plus difficiles avec TAMP qu'avec BAMP. Par conséquent, la couleur bleu foncé de ces composés est due à des transitions de transfert de charge dans le visible. Le fait que le champ de ligands provoqué par TAMP est plus fort que pour BAMP est un comportement qui est également observée entre complexes de Fe(II) avec la pyridine et la pyrazine [60].

Le composé de Fe(II) obtenu par neutralisation partielle de  $[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}$  montre un site Fe(II) high spin. Ce comportement indique une coordination incomplète de TAMP ce qui se traduit par un champ de ligand pas assez fort pour appairer tous les électrons dans les orbitales  $t_{2g}$  de Fe(II).

### 4.3. Complexes de Ni(II)

#### 4.3.1. Synthèses.



Les composés obtenus sont des poudres brun clair. Parmi les synthèses effectuées, les rapports Ni/TAMP engagés ont été 1:1, 2:1, 1:2 et 1:10. Les composés obtenus ont toujours une composition Ni/TAMP = 1:1.

Les produits sont insolubles dans l'eau et dans  $\text{NH}_3$ , 25%.

#### 4.3.2. Caractérisation

##### a) Spectroscopie IR

Quelles que soient les voies de synthèse, les spectres IR des composés de Ni(II) obtenus sont identiques. Les sulfates se distinguent par leurs bandes intenses  $\nu_3$  et  $\nu_4$  à 1100 et 610  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Le  $\text{SO}_4^{2-}$  coordonné devrait donner une bande d'intensité moyenne vers 980  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  (active seulement en Raman si  $\text{SO}_4^{2-}$  est libre). Cette bande n'est pas cachée par la bande située à 1000  $\text{cm}^{-1}$  (pas d'épaulement); en effet, les composés chlorure et sulfate ont la bande à 1000  $\text{cm}^{-1}$  absolument superposable. Ainsi, la présence de ces deux seules bandes indique que l'ion sulfate n'est pas coordonné.

Dans l'IR lointain, les molécules d'eau donnent une bande à 580-600  $\text{cm}^{-1}$  dans tous les composés de Ni(II) obtenus. Cette

bande se trouve à une fréquence un peu plus élevée que pour les composés de Mn(II). L'eau n'est certainement pas coordonnée, d'après les résultats obtenus en TG.

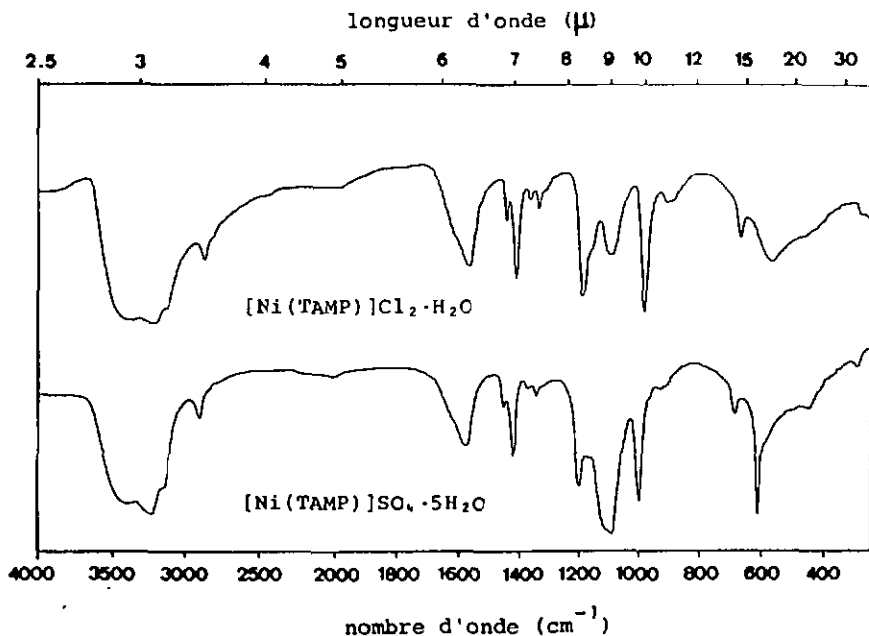


Fig. 57.  
Spectres IR de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

b) Analyses thermogravimétriques

En plus de la détermination de la quantité d'eau contenue, la TG permet de doser le nickel par chauffage des échantillons sous atmosphère d'oxygène. Le chauffage doit être effectué jusqu'à 900° C pour avoir NiO comme résidu.

Comme tests préliminaires, nous avons vérifié la conversion totale de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en NiO. Les résultats obtenus pour nos échantillons se trouvent dans les limites d'erreur acceptables pour l'analyse TG.

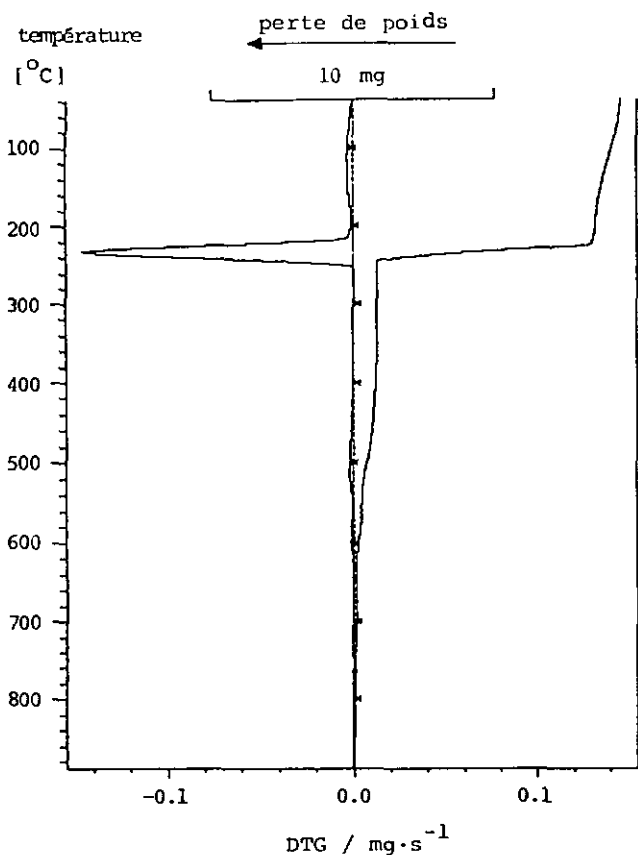


Fig. 58. Thermogramme de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Tableau 33.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ MM = 352.90	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<u>TG sous O<sub>2</sub></u>				
- 1.5 H <sub>2</sub> O	7.66	7.42	-3.1	116
décomposition	71.17	74.30	+4.4	232
résidu (NiO)	21.17	18.28	-13.7	
% Ni	16.64	14.36	-13.7	

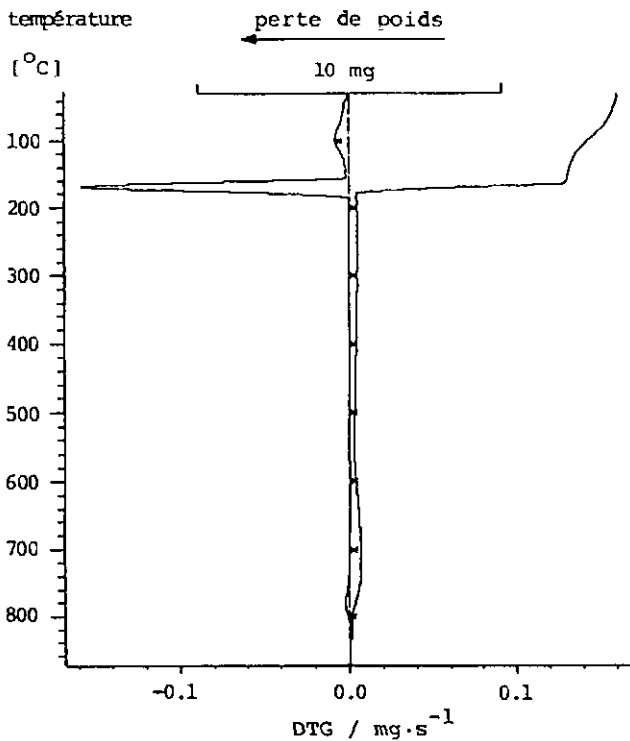


Fig. 59. Thermogramme de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Tableau 34.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ MM = 414.08	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<u>TG sous O<sub>2</sub></u>				
- 3.5 H <sub>2</sub> O	15.23	15.11	-0.8	99
décomposition	66.73	65.40	-2.0	171
résidu (NiO)	18.04	19.49	+8.0	
% Ni	14.18	15.31	+8.0	

### 4.3.3. Potentiométrie

La titration d'un mélange équimolaire de  $\text{Ni}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}$  ne montre qu'un seul saut de pH correspondant à la neutralisation de 4 protons par rapport à  $\text{Ni}^{2+}$  (Fig. 60).

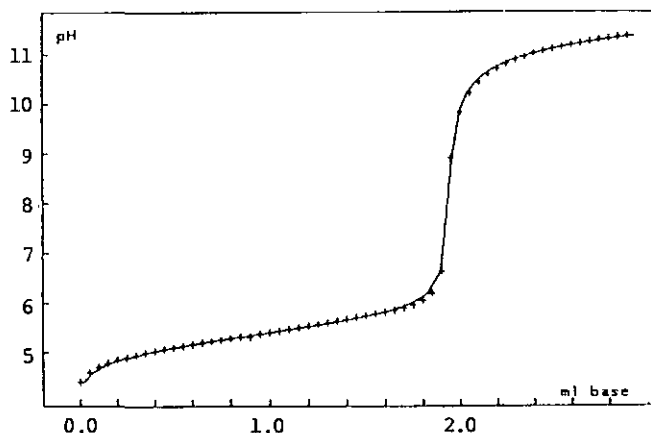


Fig. 60.

Titration d'un mélange  $\text{Ni}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+} = 1:1$  par  $\text{NaOH}$   $0.1 \text{ M}$ .

$C_L = 1.72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$       (+) : points expérimentaux  
 $C_M = 1.68 \cdot 10^{-3} \text{ M}$       (—) : courbe calculée  
 $V_0 = 30 \text{ ml}$

La pente du début de la courbe est faible de par l'existence de complexes protonés. Le modèle du tableau 35 donne une bonne estimation des constantes de formation du système  $\text{M/L} = 1:1$ .

Tableau 35. Constantes de formation des complexes de  $\text{Ni(II)}$  avec  $\text{TAMP}$  pour le système  $\text{M/L} = 1:1$ .

espèces	log $\beta$
ML	$15.99 \pm 0.02$
MLH	$21.44 \pm 0.04$
MLH <sub>2</sub>	$26.91 \pm 0.04$
QS	$3.07 \cdot 10^{-2}$
o (ml)	$2.36 \cdot 10^{-2}$

Les équilibres impliqués sont



L'importance du saut de pH observé montre que le complexe  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$  est très stable. Les complexes protonés ont des  $\text{p}K_a$  identiques dont les valeurs sont plus faibles que tous les  $\text{p}K_a$  du ligand  $[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}$ . Ces résultats indiquent que  $\text{Ni}^{2+}$  coordine également sur les complexes protonés  $\text{MLH}$  et  $\text{MLH}_2$  en libérant des protons pour former un polymère. La formation du polymère est observée par la précipitation du complexe (accompagnée d'un abaissement du pH) après neutralisation de 2 équivalents de  $\text{H}^+$ . Il n'est cependant pas possible de conclure à l'existence de polymère en solution.

#### 4.3.4. Diffraction des rayons-X sur poudre

Par la mesure de diffraction des rayons-X sur la poudre de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , on voit que ce composé n'est pas cristallin; il est amorphe. La photographie de diffraction ne présente pas une succession de raies nettes, mais une seule bande diffuse.



Fig. 61. Photographie de diffraction sur poudre du composé  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.3.5. Discussion.

Les synthèses effectuées avec  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  et avec  $\text{Ni}^{2+}$  en milieu tamponné par  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mettent en évidence que TAMP déplace complètement les ligands  $\text{NH}_3$ : les solutions initiales violettes ou bleu foncé se décolorent et les sels brun pâle de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$  précipitent. Ces précipités sont insolubles dans  $\text{NH}_3$ , 25%.

Alors que les complexes entre  $\text{Ni}^{2+}$  et BAMP sont violets, la couleur brune de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$  est analogue aux complexes obtenus par Goodwin et Lions: la tétrapyridylpyrazine (XIII) et  $\text{Ni}^{2+}$  forment un bis-complexe  $\text{NiL}_2$  brun foncé [16]. Avec le ligand XIII, le seul environnement géométrique possible de  $\text{Ni}(\text{II})$  est octaédrique car l'encombrement stérique est important entre les noyaux pyridine situés en *cis* l'un de l'autre par rapport au centre métallique (voir Fig. 7, chap. 1).

Les spectres IR des sels de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$  sont semblables à ceux des composés de  $\text{Mn}^{2+}$ . La seule différence marquante est l'absence d'une bande de vibration  $\delta\text{CH}_2$  pour les composés de  $\text{Ni}^{2+}$  (pour les complexes de  $\text{Mn}^{2+}$ , deux pics sont observés). Les composés de  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Ni}^{2+}$  ne sont pas isomorphes.

Les conclusions quant à la structure de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$  sont :

— Toutes les amines primaires de TAMP participent à la coordination du  $\text{Ni}^{2+}$ . Le ligand TAMP provoque un fort champ de ligands: les transitions d-d très énergétiques sont responsables de la couleur brun pâle de ces composés.  $\text{Ni}^{2+}$  n'est pas un monomère du type  $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$ .

— La stabilité de  $[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$  ainsi que les valeurs de  $\text{pK}_a$  relativement faibles des complexes protonés montrent que le  $\text{Ni}^{2+}$  est coordonné sur les deux sites bis-tridentés du ligand TAMP. La précipitation du complexe et l'abaissement du pH observés lors de la titration peuvent donc être interprétés comme la formation d'un polymère. Un autre argument en faveur de la formation d'un polymère est le fait que  $\text{Ni}^{2+}$  ne forme pas de complexes binucléaires avec TAMP comme pour le cuivre (cf section 4.4).

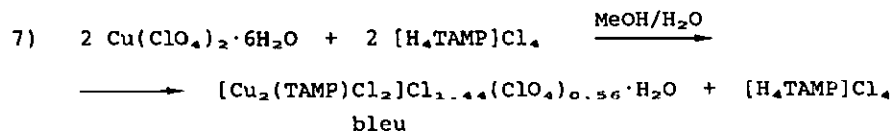
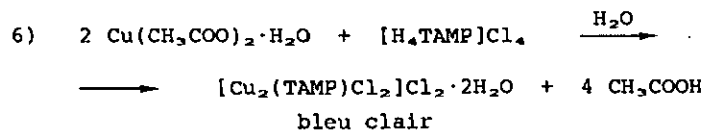
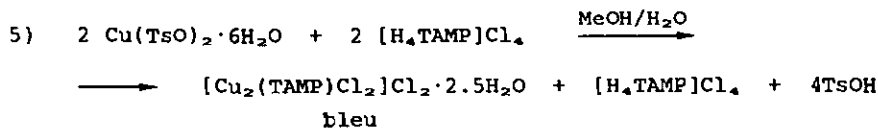
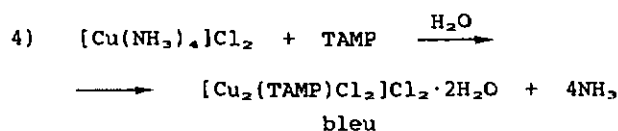
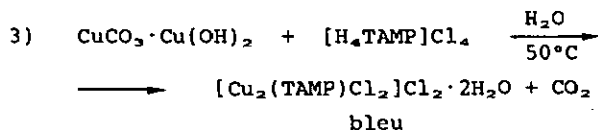
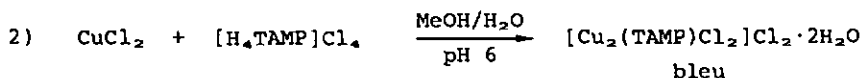
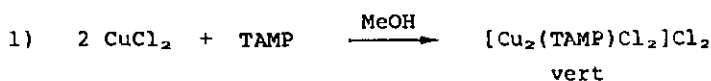
— La faible solubilité des composés de  $\text{Ni}(\text{II})$  obtenus est en faveur d'une structure polymère de ces composés. Ils ne sont pas isomorphes avec les composés polynucléaires de  $\text{Mn}(\text{II})$ , mais les différences de structures se trouvent probablement au niveau du réseau cristallin qui est certainement plus désordonné dans le cas des composés de  $\text{Ni}(\text{II})$  que pour ceux de  $\text{Mn}(\text{II})$ .

#### 4.4. Complexes de Cu(II)

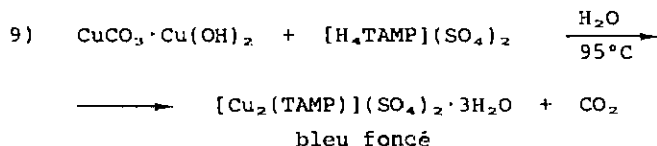
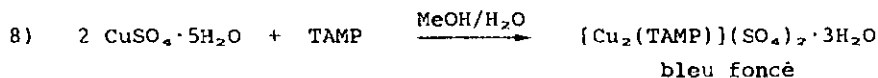
Cu(II) forme avec TAMP des complexes binucléaires, TAMP étant le ligand pont. Le rapport Cu/TAMP = 2:1 est vérifié quels que soient les rapport métal/ligand engagés. Les synthèses ont été effectuées en milieu neutre ou légèrement acide ( $4 < \text{pH} < 7$ ) et en solution concentrée ( $> 0.01 \text{ M}$ ).

##### 4.4.1. Synthèses.

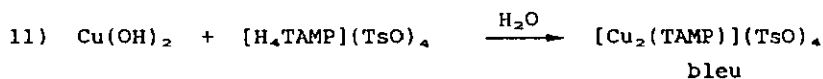
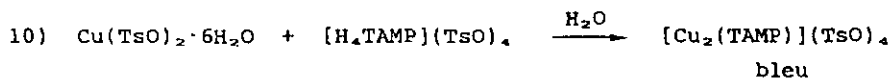
a) chlorure



b) sulfate



c) tosylate



Les composés sont relativement solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Ils ont pu être cristallisés sous forme de chlorure, de sulfate et de perchlorate.

Les réactions 1) à 6) montrent que le complexe sous forme de chlorure est obtenu en partant de différents sels de Cu(II). Cet anion est un meilleur ligand que le tosylate, le perchlorate et l'acétate. L'identité des complexes binucléaires 1) à 6) est confirmée par les spectres IR. Ils ne se différencient que par leur degré d'hydratation: les composés anhydres sont des poudres vertes ou bleu vert alors que les espèces hydratées sont des cristaux bleu foncé.

La réaction 7) a donné un composé qui contient l'anion  $\text{ClO}_4^-$  en quantité non stoechiométrique. La présence de cet anion est vérifiée par ses bandes caractéristiques en IR. Le composé se présente sous forme de cristaux bleu métallisé.

Les deux méthodes de préparation du complexe sous forme de sulfate ont donné des produits cristallins moins solubles dans l'eau que les chlorures. Les spectres IR des préparations 8) et 9) sont superposables.

TsO<sup>-</sup> utilisé comme contre-ion ne permet pas de cristalliser de produit, probablement à cause de la structure encombrée de cet anion. De plus, quatre anions sont nécessaires pour neutraliser la charge du complexe binucléaire.

#### 4.4.2. Caractérisation.

##### a) Spectroscopie IR

Les spectres IR des composés caractéristiques du Cu(II) avec TAMP montrent les bandes principales du ligand, celles des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et celles des molécules d'eau d'hydratation.

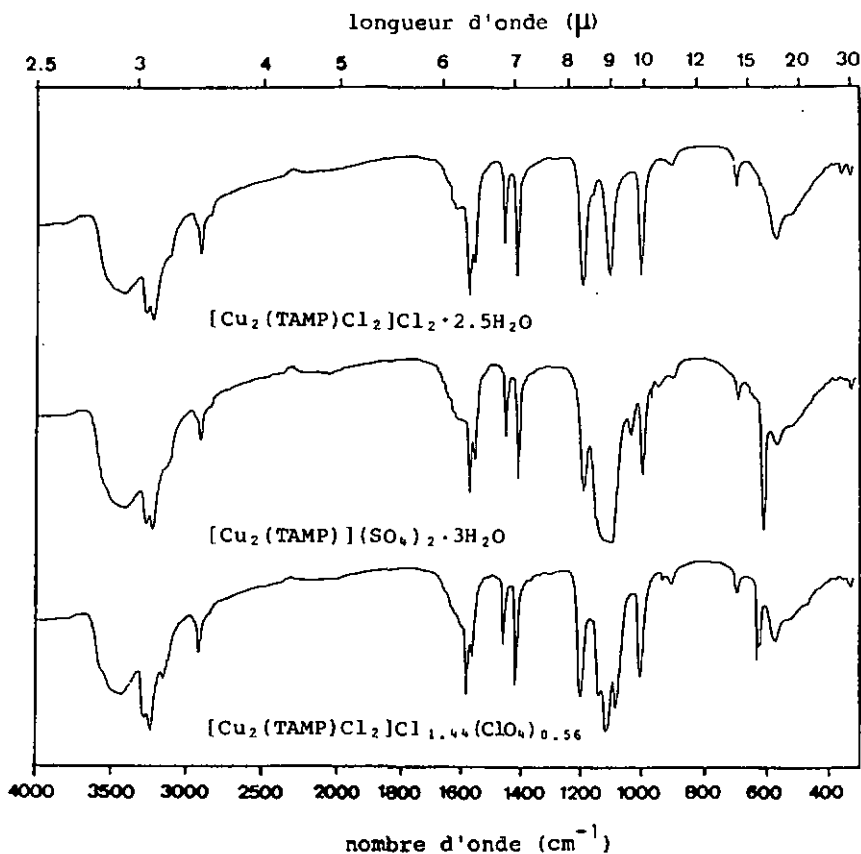


Fig. 62. Spectres IR des composés de Cu(II) avec TAMP.

La nature coordinative ou non de  $\text{Cl}^-$  est difficile à interpréter sur la base des spectres IR. La bande de vibration Cu-Cl est la seule indication qui permet d'éclaircir ce problème. D'après Nakamoto [58], cette bande se situe dans l'IR lointain entre 200 et 400  $\text{cm}^{-1}$  et n'est pas visible sur nos spectres.

Le sulfate ionique, de symétrie  $T_d$ , n'est actif en IR que par les vibrations  $\nu_3$  (1105  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  (611  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre IR du composé  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  montre des bandes supplémentaires qui sont absentes dans le complexe sous forme de chlorure: la bande de faible intensité à 975  $\text{cm}^{-1}$  et la bande moyenne à 1040  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent que le sulfate ne possède plus la symétrie  $T_d$ . Nous pouvons donc envisager la coordination de cet ion sans toutefois décider s'il fonctionne comme ligand unidenté, bidenté ou comme ligand pont entre deux complexes binucléaires.

Les vibrations de  $\text{ClO}_4^-$  dans les complexes est décrite par Rosenthal [62]. Bien que cet ion est un faible complexant, il peut se coordiner aux métaux et perdre sa symétrie  $T_d$  en faveur de symétries  $C_{3v}$  (ligand unidenté) et  $C_{2v}$  (ligand bidenté). Aux vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  en viennent s'ajouter des vibrations supplémentaires. Celles-ci apparaissent sur le spectre du composé 7 sous forme d'un dédoublement de la vibration  $\nu_4$  entre 620 et 630  $\text{cm}^{-1}$  et par la bande de faible intensité à 940  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_1$ . Cet abaissement de symétrie de  $\text{ClO}_4^-$  est dû soit à une faible coordination de cet ion sur le complexe binucléaire, soit à la formation de ponts hydrogène avec les protons amines.

#### b) Analyse thermogravimétrique

Les pertes de poids par chauffage des composés du Cu(II) sont essentiellement dues à l'élimination de molécules d'eau de cristallisation et à la décomposition.

Chauffés sous atmosphère d'azote, les composés du Cu(II) montrent un pic DTG entre 160° et 210°C qui ne correspond pas à l'élimination d'eau mais à une dégradation du produit car les résidus à 210°C sont noirs.

#### Chlorures

Les TG des chlorures 1) à 6) montrent une perte de poids jusqu'à 120°C inférieure à 5.7%, ce qui équivaut à 1.5  $\text{H}_2\text{O}$  au

maximum, alors que certains composés contiennent jusqu'à 2.5 H<sub>2</sub>O.

[Cu<sub>2</sub>(TAMP)Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O devrait subir par chauffage une perte de 8.8% par élimination de 2.5 H<sub>2</sub>O. Sous forme cristalline, ce composé perd 1.5% de poids avant 100°C et 4.2% entre 110° et 203°C (Fig. 63 A). Le composé pulvérisé montre une perte de poids de 5.7% avant 125°C et de 2.0% entre 131° et 189°C (Fig.63 B).

Une partie des molécules d'eau sont donc emprisonnées dans le cristal ou sont coordonnées. La deuxième éventualité est peu probable car l'eau doit alors être coordonnée de manière apicale sur Cu(II). Cette liaison coordinative étant faible, la molécule devrait partir à une température relativement basse.

On en déduit que la déshydratation complète et la décomposition sont des réactions simultanées.

Pour le composé sous forme de chlorure, la masse du résidu à 850°C est inférieure à la valeur attendue pour 2 CuO. Ainsi, la détermination du pourcentage de Cu n'est pas possible par cette méthode: la décomposition thermique de CuCl<sub>2</sub> sous atmosphère d'oxygène semble produire d'abord CuCl [63] puis CuO. Cependant, on observe une volatilisation de matière dans le four de mesure.

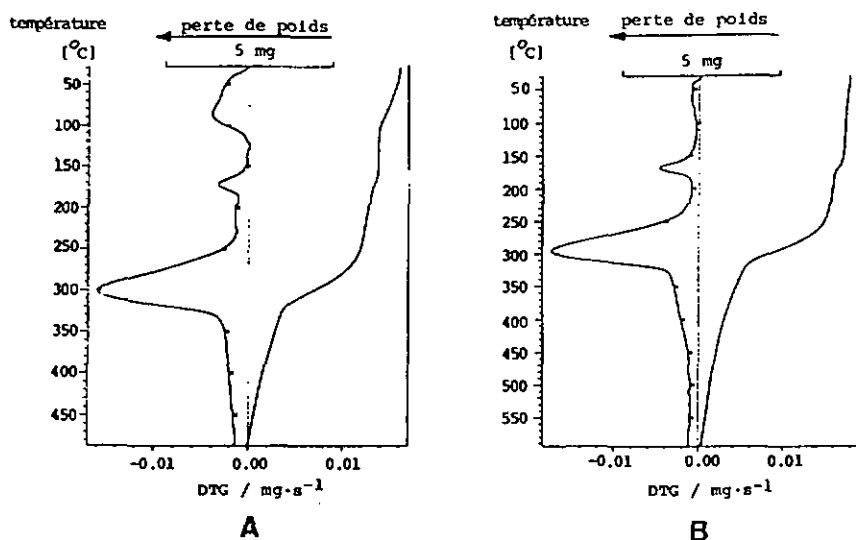


Fig. 63.

Thermogrammes du composé [Cu<sub>2</sub>(TAMP)Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O sous forme de cristaux pulvérisés (A) et de cristaux entiers (B).

Tableau 36.

Données thermogravimétriques de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  sous  $\text{N}_2$

$[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ MM = 510.19	% de poids calculés	% de poids selon TG	pic DTG [°C]
A : cristaux pulvérisés		5.74 2.00	87 173
total: - 2.5 H <sub>2</sub> O	8.83	7.74	$\delta = -12\%$
B : cristaux entiers		1.45 4.24	65 169
total: - 2.5 H <sub>2</sub> O	8.83	5.70	$\delta = -35\%$

### Sulfate

Le composé sous forme de sulfate contient 3 molécules d'eau. Chauffé sous atmosphère d'oxygène, ce composé ne montre que deux pics DTG. La perte de poids entre 33 et 123°C correspond aux molécules d'eau et à 188°C le produit se décompose (Fig. 64 A et tableau 37). Le thermogramme du chauffage sous azote met en évidence un pic DTG à 172°C (Fig. 64 B) dont le pourcentage de perte ne correspond pas à H<sub>2</sub>O uniquement (Tableau 37).

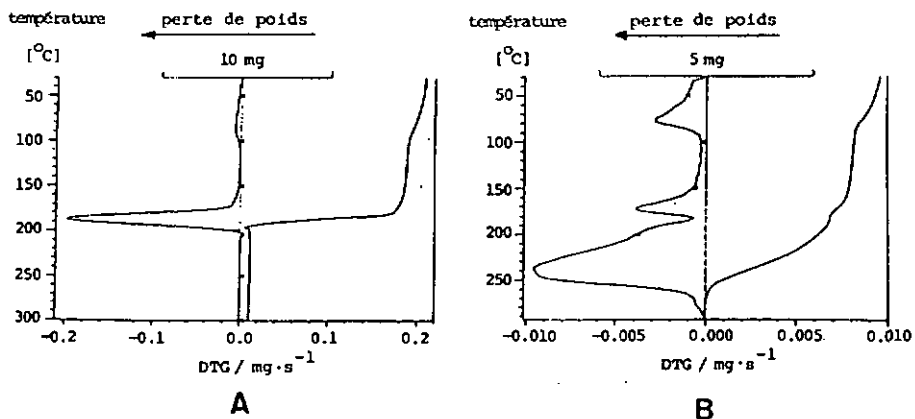


Fig. 64.

Thermogrammes du composé  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

A: chauffage sous  $\text{O}_2$

B: chauffage sous  $\text{N}_2$

Tableau 37. Analyses TG de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}_2(\text{TAMP})](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ MM = 569.51	% de poids calculés	% de poids selon TG	écart [%]	pic DTG [°C]
<b>sous <math>\text{O}_2</math></b>				
- 2.35 $\text{H}_2\text{O}$	7.43	7.44	-	87
- 0.65 $\text{H}_2\text{O}$ + décomposition	64.64	64.73	-	188
résidu (2 CuO)	27.93	27.83	-1.9	
% Cu	22.31	22.23	-1.9	
<b>sous <math>\text{N}_2</math></b>				
- 2.25 $\text{H}_2\text{O}$	7.12	7.12	-	77
- 0.75 $\text{H}_2\text{O}$	2.37	6.46	>170%	172
décomposition		34.43		238

### Perchlorate

La formule de composition du produit contenant  $\text{ClO}_4^-$  a été déduite de l'analyse élémentaire: un échantillon séché pendant 24 h sous pression réduite ( $10^{-3}$  mmHg,  $20^\circ\text{C}$ ) contient une molécule d'eau. Ce composé hygroscopique perd 4.76% de son poids entre  $33^\circ$  et  $157^\circ\text{C}$ , ce qui est supérieur à la perte d'une molécule d'eau (3.47%). A  $183^\circ\text{C}$ , on observe une perte de poids qui correspond à une décomposition car le résidu à  $210^\circ\text{C}$  est noir. Le séchage du produit durant 72 h sous pression réduite permet d'éliminer toute l'eau contenue (analyse élémentaire). Le composé explose à  $255^\circ\text{C}$ .

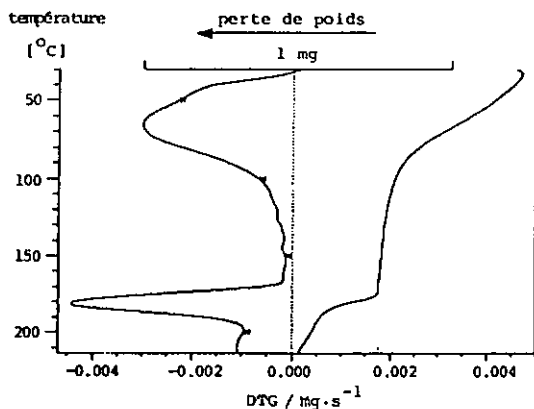


Fig. 65.

Thermogramme du composé  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_{1.44}(\text{ClO}_4)_{0.56} \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 4.4.3. Détermination de structure

Les cristaux bleu vert de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus à partir de  $\text{Cu}(\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $[\text{H}_4\text{TAMP}]\text{Cl}_4$  dans l'eau. Les cristaux orthorhombiques appartiennent au groupe spatial  $\text{Immm}$ ,  $a = 5.716(1)$ ,  $b = 8.415(1)$ ,  $c = 17.483(1)$  Å,  $V = 840.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .  $R$  final = 2.9% pour 523 réflexions indépendantes [ $F_o > 5\sigma(F_o)$ ] corrigées par rapport à l'absorption ( $\mu_\lambda = 30.6$  cm<sup>-1</sup>).

Ce complexe binucléaire a une symétrie cristallographique  $D_{2h}$  (=  $\text{mmm}$ ) (Fig. 66). Le Cu(II) peut être considéré comme étant quatre fois coordonné se trouvant ainsi dans un environnement plan carré, ou six fois coordonné avec des liaisons Cu - Cl(2) apicales très faibles de longueur 2.871(1) Å. Les complexes binucléaires sont alignés dans la direction  $a$  et sont liés par deux ponts Cu...Cl(2)...Cu parallèles et forment une structure en colonne (Fig. 67).

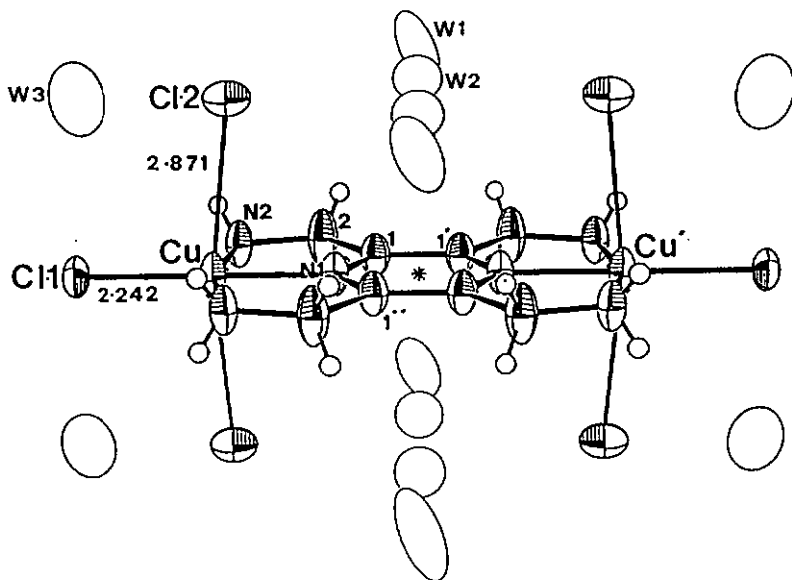


Fig. 66. Structure du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ .  
\* centre de symétrie  $D_{2h}$  (=  $\text{mmm}$ ).

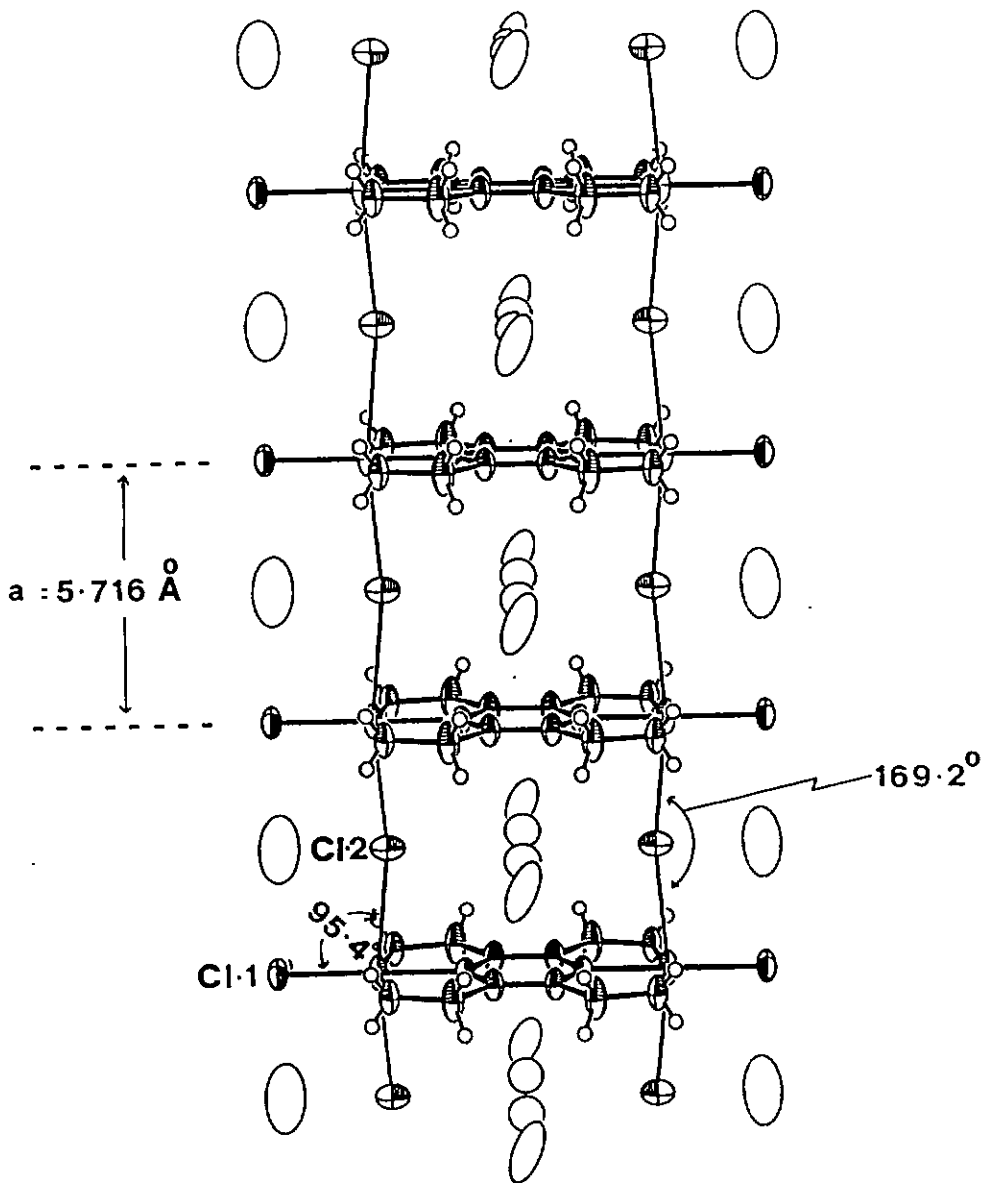


Fig. 67.

Alignement des complexes selon une structure en colonne dans la direction a.

Tableau 38.

Distances de liaison dans le composé  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

atomes	distances / Å	atomes	distances / Å
Cu - Cl(1)	2.242(1)	N(1) - C(1)	1.328(3)
Cu...Cl(2)	2.8708(2)	N(2) - C(2)	1.445(4)
Cu - N(1)	1.953(4)	C(1) - C(2)	1.505(4)
Cu - N(2)	2.032(3)	C(1) - C(1 <sup>±</sup> )	1.388(5)

Tableau 39.

Angles de liaison dans le composé  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

atomes	angles / (°)	atomes	angles / (°)
Cl(1)·Cu·Cl(2)	95.4(0)	Cu-N(1)-C(1 <sup>±</sup> )	118.4(2)
Cl(1)-Cu-N(1)	180	C(1)-N(1)-C(1 <sup>±</sup> )	123.2(4)
Cl(2)·Cu·N(1)	84.6(0)	N(1)-C(1)-C(2)	115.5(3)
Cl(1)-Cu-N(2)	98.6(1)	N(1)-C(1)-C(1 <sup>±</sup> )	116.7(2)
Cl(2)·Cu·N(2)	89.2(0)	C(2)-C(1)-C(1 <sup>±</sup> )	127.8(2)
N(1)-Cu-N(2)	81.4(1)	Cu-N(2)-C(2)	113.7(2)
N(2)-Cu-N(2 <sup>±</sup> )	162.8(1)	N(2)-C(2)-C(1)	110.9(3)
Cu-N(1)-C(1)	118.4(2)		

Opérations de symétrie: i) x, y, -z  
 ii) -x, -y, z

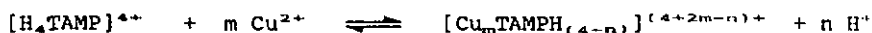
#### 4.4.4. Etude des complexes en solution

$[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  est le seul complexe de Cu(II) bien caractérisé qui présente une solubilité suffisante pour permettre l'étude de son comportement en solution aqueuse.

a) Spectroscopie UV

Le maximum d'absorption du ligand subit un déplacement bathochrome en passant de la forme protonée  $[H_4TAMP]^{4+}$  à la forme libre TAMP puis à la forme complexée. Une bande supplémentaire à 247 nm est observée sur le spectre du complexe pur (Fig. 68).

Une solution de  $[H_4TAMP]^{4+}$  mélangée à une solution de  $Cu^{2+}$  dans un rapport  $M/LH_4 = 2:1$  libère des protons et le spectre du mélange présente deux bandes qui se chevauchent, avec des maxima à 272 et à 281 nm. Les  $D_{max}$  respectives sont similaires et les valeurs des  $\epsilon_{max}$  sont inférieures à celles de  $[H_4TAMP]^{4+}$  et de TAMP (Fig. 69). Ces points suggèrent l'existence d'un équilibre entre le ligand protoné et un complexe protoné:



avec  $m = 1, 2$  et  $n = 1, 2, 3, 4$

Fig. 68.

Spectres UV de

---  $[H_4TAMP]^{4+}$  pur

..... TAMP

—  $[Cu_2TAMP]^{4+}$  pur

espèces	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$
$[H_4TAMP]^{4+}$	270	7100
TAMP	280	7900
$[Cu_2TAMP]^{4+}$	245 288	7500 7400

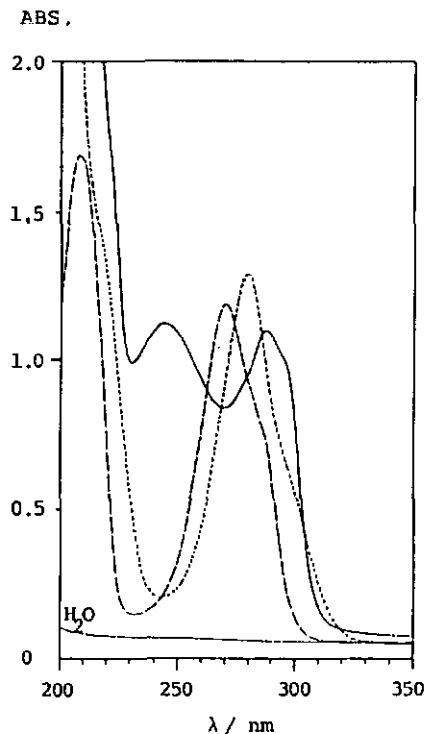
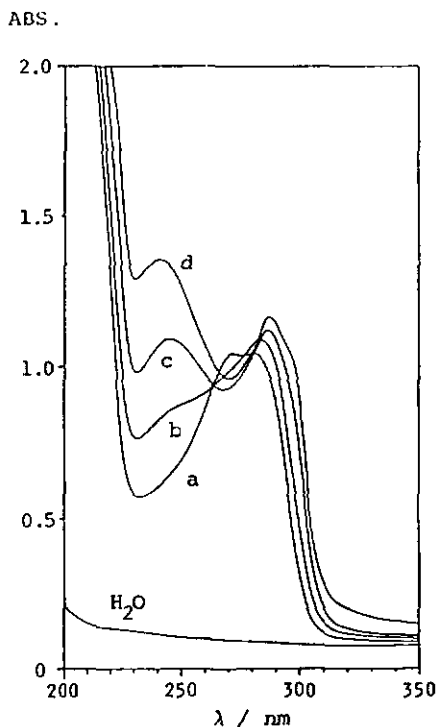


Fig. 69.

Neutralisation d'un mélange  
 $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}/\text{H}^+ = 2:1:2$ .

Courbe	pH	éq. NaOH
a	3.8	0
b	4.1	2
c	4.9	4
d	6.8	6



#### b) Potentiométrie

Nous avons effectué une série de titrations par potentiométrie-pH pour lesquelles nous avons engagé différents rapports métal-ligand:

- 1) M/L = 2:1
- 2) M/L = 1:1
- 3) M/L = 1:2

Toutes ces titrations montrent un saut de pH correspondant à la neutralisation de 2 équivalents de  $\text{H}^+$  par rapport au  $\text{Cu}^{2+}$ . Après ce saut de pH, l'adjonction supplémentaire de base provoque une dégradation de la solution: on observe une diminution du pH, la précipitation d'un composé brun et la décoloration progressive de la solution mère. Cette dégradation est d'autant plus rapide que le rapport M/L est élevé.

1) Evaluation des titrations M/L = 2:1

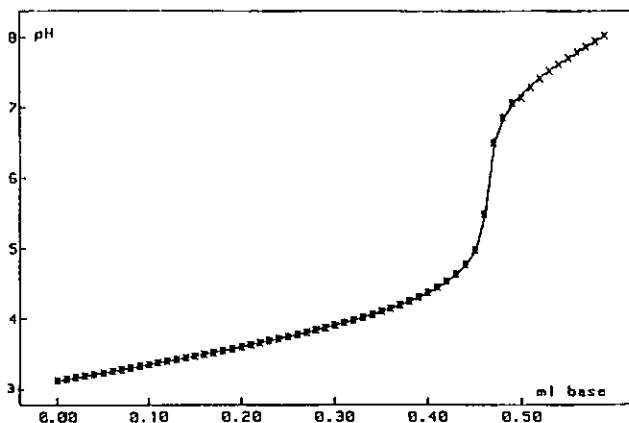


Fig. 70. Combinaison de deux titrations d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+} = 2:1$

$C_x = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 $C_M = 2.48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 $V_o = 40 \text{ ml}$

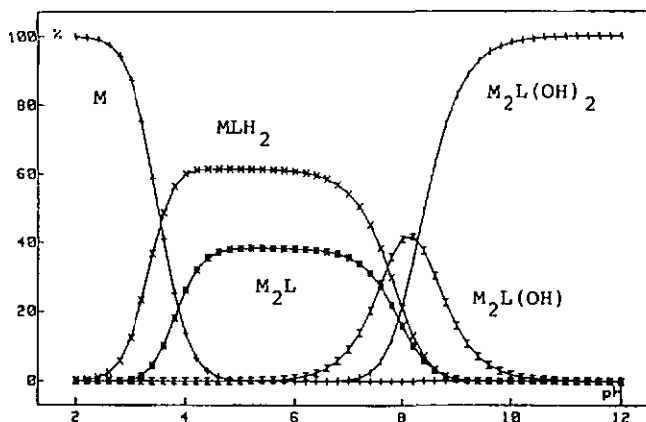
(+), (x) : points expérimentaux  
 — : courbes calculées

Le modèle chimique suffisant pour le système M/L = 2:1 est présenté dans le tableau 40. Les évaluations portent sur une combinaison de deux titrations (110 points expérimentaux).

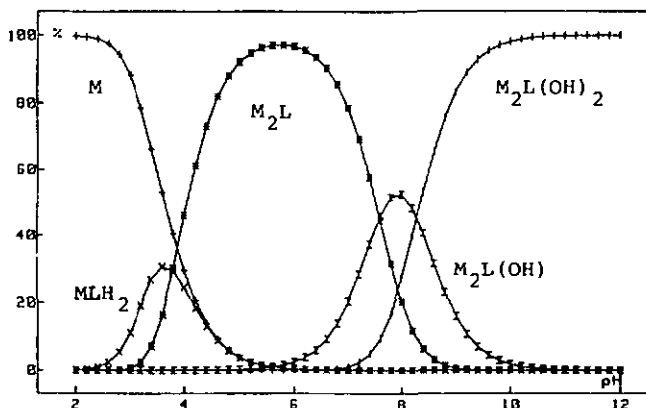
Tableau 40.

espèces	log 8
$\text{MLH}_2$	$30.613 \pm 0.002$
$\text{M}_2\text{L}$	$25.747 \pm 0.002$
$\text{M}_2\text{L}(\text{OH})$	$18.159 \pm 0.009$
$\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$	$9.876 \pm 0.010$
QS	$1.58 \cdot 10^{-4}$
$\sigma(\text{ml})$	$1.22 \cdot 10^{-3}$

$$\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4-} = 1:1$$



$$\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4-} = 2:1$$



**Fig. 71.** Distribution des espèces en fonction du pH selon le modèle évalué pour les titrations avec M/L = 2:1.

## 2) Evaluation des titrations M/L = 1:1

Les titrations de mélanges équimolaires de différentes concentrations totales de métal et de ligand ont donné les résultats suivants:

Pour une première série de titrations effectuées dans les conditions:

$$C_x = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Série 1  $C_M = 2.48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$V_0 = 20 \text{ ml}$$

deux modèles chimiques donnent de bonnes adaptations des courbes:

i) ML, MLH, MLH<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>L, M<sub>2</sub>L(OH), M<sub>2</sub>L(OH)<sub>2</sub>

Pour ce modèle, les constantes de formation des hydroxy-complexes binucléaires (\*) sont considérées comme connues par les évaluations effectuées pour les titrations avec M/L = 2:1.

ii) ML, MLH, MLH<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>L, ML(OH)

Pour ce modèle, la constante calculée pour ML(OH) présente un écart type élevé. Cette espèce n'est pas bien définie.

Les valeurs des constantes trouvées pour ces deux modèles sont présentées dans le tableau 41.

Tableau 41.

espèces	log 8	
	modèle i)	modèle ii)
ML	15.624 ± 0.008	15.551 ± 0.050
MLH	23.537 ± 0.008	23.605 ± 0.018
MLH <sub>2</sub>	30.620 ± 0.003	30.610 ± 0.003
M <sub>2</sub> L	25.763 ± 0.009	25.751 ± 0.016
M <sub>2</sub> L(OH)	18.159 (*)	—
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.876 (*)	—
ML(OH)	—	7.401 ± 0.117
QS	5.53 · 10 <sup>-5</sup>	1.27 · 10 <sup>-5</sup>
σ(ml)	8.89 · 10 <sup>-4</sup>	6.40 · 10 <sup>-4</sup>

Deux autres séries de titrations ont été réalisées avec des concentrations totales en métal et en ligand plus faibles :

$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Série 2 $C_M = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $V_o = 40 \text{ ml}$	$C_L = 6.86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Série 3 $C_M = 7.06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $V_o = 70 \text{ ml}$
---	---

Pour ces séries de titrations, le modèle chimique est meilleur si l'on postule l'existence de l'espèce  $ML(OH)$ . Comme pour la série 1, les constantes des hydroxy-complexes binucléaires ont été considérées comme connues (\*). Les valeurs calculées des constantes sont données dans le tableau 42.

Tableau 42.

espèces	log $\delta$	
	Série 2	Série 3
ML	$15.365 \pm 0.007$	$15.205 \pm 0.011$
MLH	$23.311 \pm 0.010$	$23.191 \pm 0.016$
MLH <sub>2</sub>	$30.546 \pm 0.016$	$30.482 \pm 0.010$
M <sub>2</sub> L	$25.670 \pm 0.016$	$25.573 \pm 0.026$
M <sub>2</sub> L(OH)	18.159 (*)	18.159 (*)
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.876 (*)	9.876 (*)
ML(OH)	$6.168 \pm 0.009$	$6.250 \pm 0.012$
QS	$3.17 \cdot 10^{-4}$	$7.17 \cdot 10^{-4}$
$\sigma(\text{ml})$	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$2.47 \cdot 10^{-3}$

Afin de confirmer l'existence des diverses espèces présentes en équilibre et pour vérifier les valeurs de leurs constantes de formation, nous avons évalué simultanément les titrations avec  $M/L = 2:1$  et  $M/L = 1:1$ . Tous les paramètres du modèle du tableau 42 ont été pris en considération dans les calculs.

La page suivante donne les courbes de titration expérimentales et calculées pour les diverses évaluations effectuées.

E 1 :

M/L = 2:1

$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3}$  M

$C_M = 2.48 \cdot 10^{-3}$  M

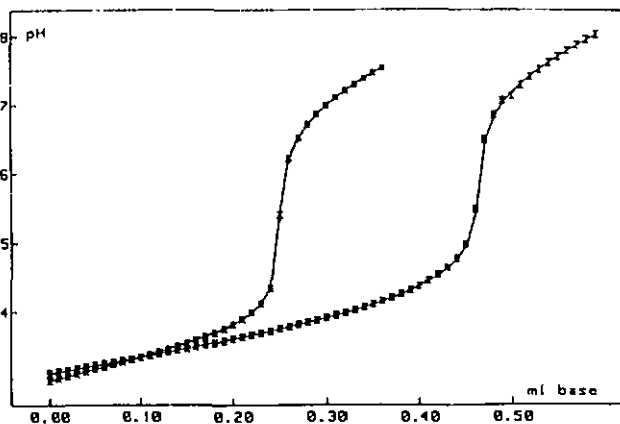
$V_0 = 40$  ml

M/L = 1:1

$C_L = 2.34 \cdot 10^{-3}$  M

$C_M = 2.48 \cdot 10^{-3}$  M

$V_0 = 20$  ml



E 2 :

M/L = 2:1

$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3}$  M

$C_M = 2.48 \cdot 10^{-3}$  M

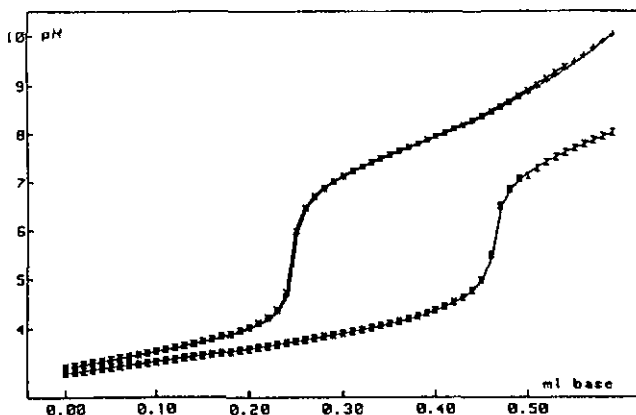
$V_0 = 40$  ml

M/L = 1:1

$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3}$  M

$C_M = 1.24 \cdot 10^{-3}$  M

$V_0 = 40$  ml



E 3 :

M/L = 2:1

$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3}$  M

$C_M = 2.48 \cdot 10^{-3}$  M

$V_0 = 40$  ml

M/L = 1:1

$C_L = 6.86 \cdot 10^{-4}$  M

$C_M = 7.06 \cdot 10^{-4}$  M

$V_0 = 70$  ml

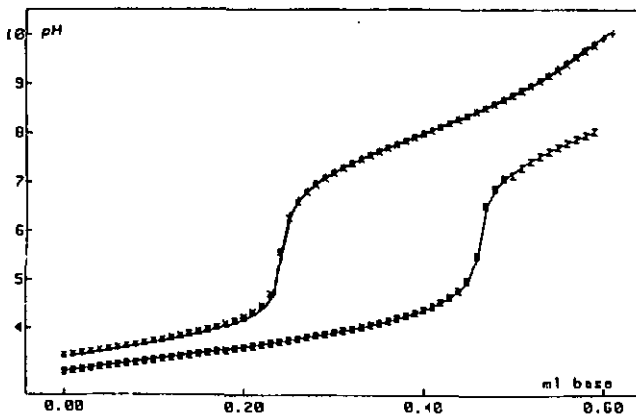
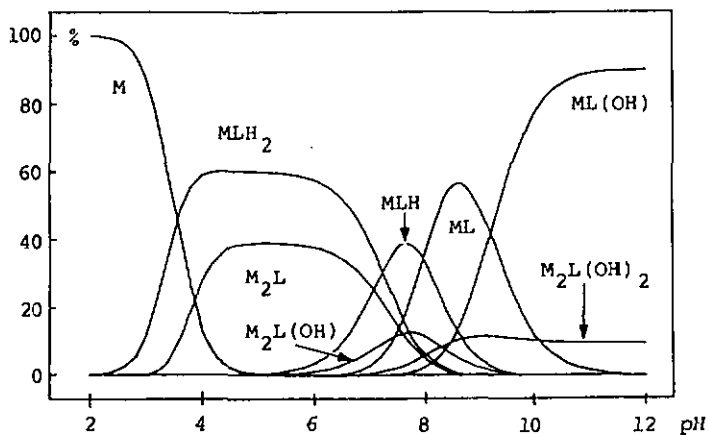


Fig. 72.

Evaluations simultanées des titrations M/L = 2:1 et M/L = 1:1.

$$\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4-} = 1:1$$



$$\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4-} = 2:1$$

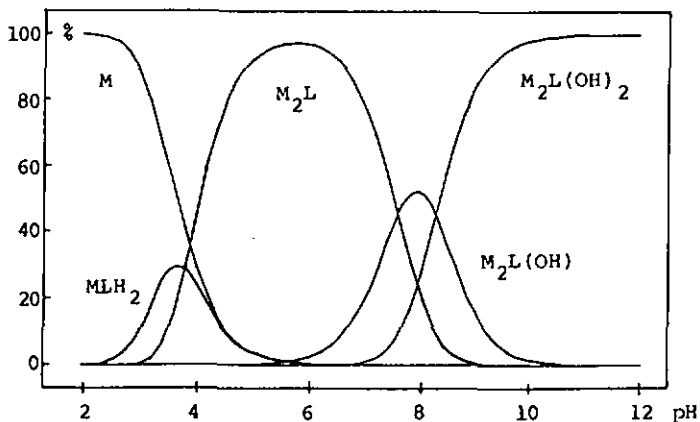


Fig. 73. Distribution des espèces en fonction du pH pour les évaluations simultanées des titrations avec  $M/L = 2:1$  et  $M/L = 1:1$ .

3) Evaluation des titrations M/L = 1:2

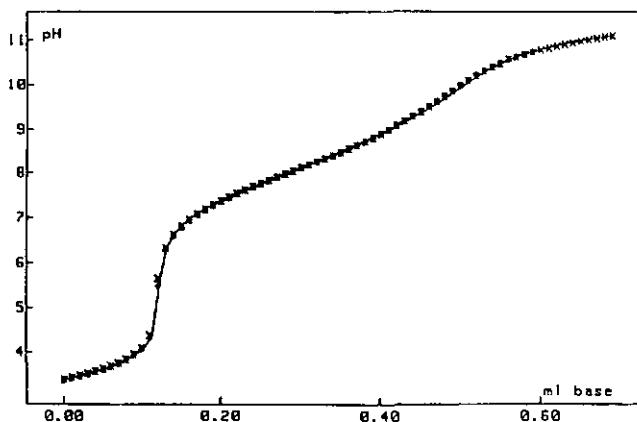
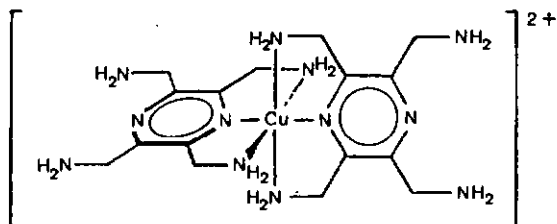


Fig. 74. Combinaison de deux titrations d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+} = 1:2$

$C_x = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 $C_{\text{M}} = 6.19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
 $V_0 = 40 \text{ ml}$

(+), (x) : points expérimentaux  
 — : courbes calculées

Les courbes de titration avec M/L = 1:2 montrent un domaine tampon étendu. Etant donné l'excès de ligand, il est possible de postuler l'existence du bis-complexe  $\text{ML}_2$  :

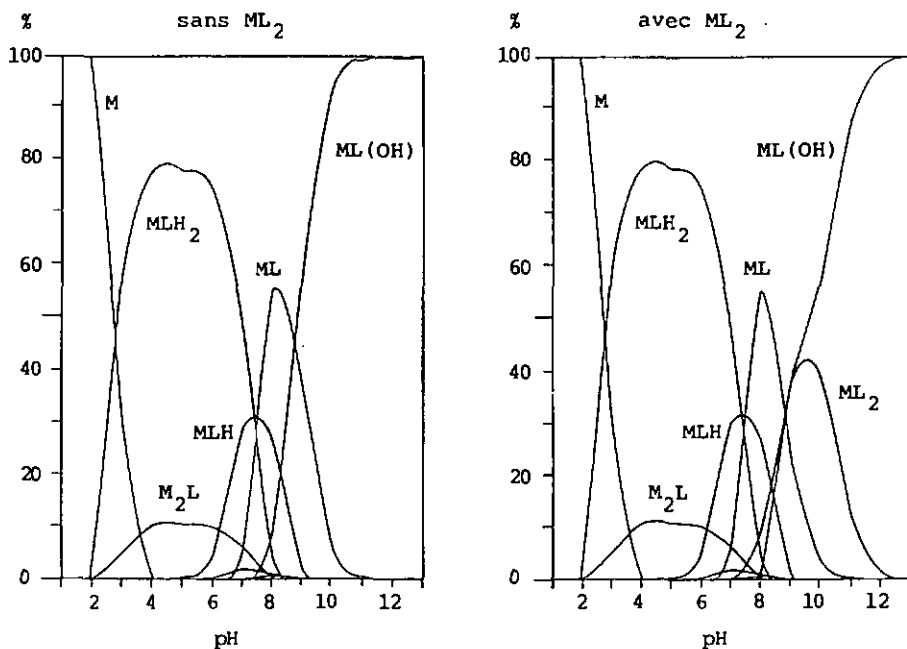


Cependant, les complexes octaédriques du  $\text{Cu(II)}$  avec six azotes comme atomes coordonnateurs sont rarement décrits. Nous avons donc procédé à deux types d'évaluations des courbes : avec  $\text{ML}_2$  et sans  $\text{ML}_2$ . Le tableau 43 résume les résultats obtenus.

**Tableau 43.** Constantes de formation des espèces évaluées par combinaison des systèmes M/L = 1:2

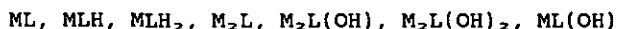
espèces	log 8	
	sans ML <sub>2</sub>	avec ML <sub>2</sub>
ML	15.422 ± 0.016	15.427 ± 0.014
MLH	23.184 ± 0.025	23.173 ± 0.022
MLH <sub>2</sub>	30.468 ± 0.012	30.467 ± 0.011
M <sub>2</sub> L	25.747 (*)	25.747 (*)
M <sub>2</sub> L(OH)	18.159 (*)	18.159 (*)
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.876 (*)	9.876 (*)
ML(OH)	6.553 ± 0.024	6.494 ± 0.019
ML <sub>2</sub>	—	18.860 ± 0.084
QS	6.86 · 10 <sup>-4</sup>	5.49 · 10 <sup>-4</sup>
σ(ml)	2.34 · 10 <sup>-3</sup>	2.10 · 10 <sup>-3</sup>

La comparaison des valeurs de σ (F-test) et l'erreur relativement grande sur log 8 (ML<sub>2</sub>) montrent que l'espèce ML<sub>2</sub> n'améliore pas le modèle du tableau 42.



**Fig. 75.** Distribution des espèces en fonction du pH des titrations dans les conditions M/L = 1:2.

Une évaluation simultanée des titrations avec M/L = 2:1 et avec M/L = 1:2 en utilisant le modèle



permet de donner une confirmation supplémentaire quant au choix judicieux de ce modèle (Fig. 76).

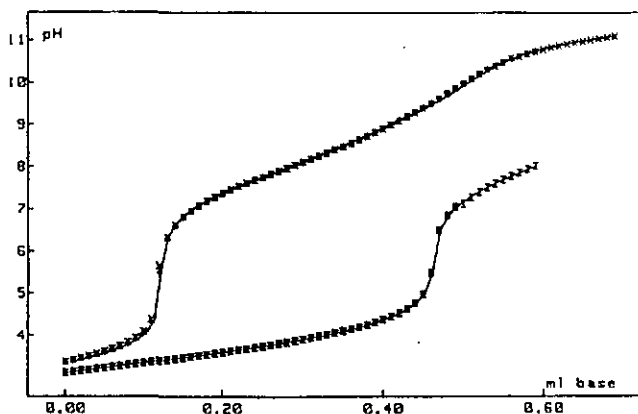


Fig. 76. Evaluation simultanée de deux titrations avec M/L = 2:1 et deux titrations avec M/L = 1:2.

E 4 :

M/L=2:1 :  $C_L = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 $C_M = 2.48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 $V_o = 40 \text{ ml}$

M/L=1:2 :  $C_L = 1.17 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
 $C_M = 6.19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
 $V_o = 40 \text{ ml}$

Tableau 44. Constantes de formation des espèces évaluées par combinaison des systèmes M/L = 2:1 et M/L = 1:2

espèces	log $\beta$
ML	15.523 $\pm$ 0.014
MLH	23.289 $\pm$ 0.024
MLH <sub>2</sub>	30.599 $\pm$ 0.004
M <sub>2</sub> L	25.741 $\pm$ 0.004
M <sub>2</sub> L(OH)	18.155 $\pm$ 0.019
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.869 $\pm$ 0.020
ML(OH)	6.637 $\pm$ 0.019
QS	$1.54 \cdot 10^{-3}$
$\sigma(\text{ml})$	$2.57 \cdot 10^{-3}$

L'évaluation E 5 est un calcul des meilleures courbes pour les titrations des systèmes M/L = 1:1 et M/L = 2:1.

<u>E 5</u> :	M/L = 2:1	$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_M = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
	M/L = 1:1	$C_L = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_M = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
	M/L = 1:1	$C_L = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_M = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
	M/L = 1:1	$C_L = 6.86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$C_M = 7.06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Un condensé des diverses évaluations simultanées est reproduit dans le tableau 45.

Tableau 45. Récapitulatif des évaluations simultanées.  
Les déviations standard sont données entre ( ).

espèces	$\log B \left( \log \frac{B+\sigma}{\sigma} \right)$					
	E1	E2	E3	E4	E5	$\bar{E}$
ML	15.454 (0.073)	15.413 (0.009)	15.307 (0.017)	15.523 (0.014)	15.387 (0.016)	15.417 (0.080)
MLH	23.564 (0.015)	23.366 (0.014)	23.310 (0.025)	23.289 (0.024)	23.433 (0.019)	23.392 (0.111)
MLH <sub>2</sub>	30.616 (0.001)	30.586 (0.003)	30.561 (0.006)	30.599 (0.004)	30.570 (0.007)	30.586 (0.022)
M <sub>2</sub> L	25.748 (0.002)	25.732 (0.004)	25.717 (0.007)	25.741 (0.004)	25.723 (0.009)	25.732 (0.013)
M <sub>2</sub> L(OH)	18.161 (0.008)	18.143 (0.018)	18.129 (0.032)	18.155 (0.019)	18.160 (0.008)	18.150 (0.014)
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.877 (0.009)	9.862 (0.019)	9.846 (0.033)	9.869 (0.020)	9.876 (0.009)	9.866 (0.013)
ML(OH)	7.344 (0.143)	6.214 (0.013)	6.338 (0.019)	6.637 (0.019)	6.334 (0.019)	6.573 (0.458)

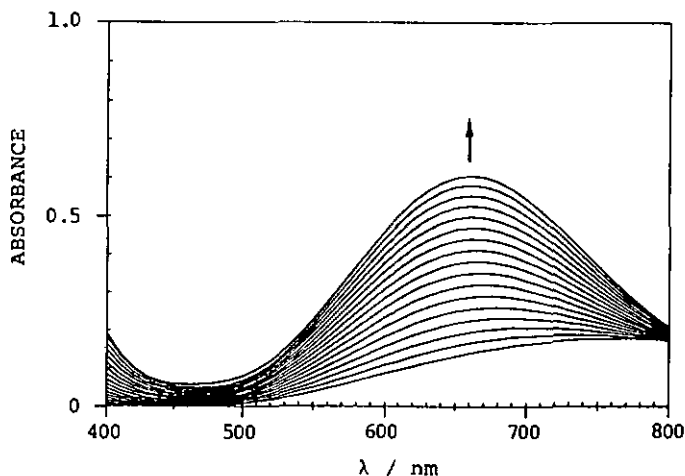
$\bar{E}$  donne une moyenne et un écart-type des évaluations E1 à E5.

c) Spectroscopie VIS - Titrations spectrophotométriques

$[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  absorbe dans le VIS entre 500 et 800 nm avec  $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 150 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Le comportement détaillé de mélanges  $\text{Cu}^{2+}/\text{TAMP}$  en fonction du pH est décrit ci-dessous par les titrations spectrophotométriques.

1) Système M/L = 2:1

Dans ces conditions, la titration spectrophotométrique n'est possible que jusqu'au point d'équivalence résultant de la neutralisation de 2 éq. de  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ . Après ce point, la solution se dégrade très rapidement pour donner un précipité brun foncé. Les spectres ont été enregistrés avec déduction directe de la ligne de base composée d'une solution de  $[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}$  dans  $\text{KNO}_3$  0.5 M. Le maximum d'absorption à 660 nm est surtout dû à l'espèce  $\text{M}_2\text{L}$ .



**Fig. 77.** Titration d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+} = 2:1$  par  $\text{NaOH}$  0.1 M, jusqu'à pH 5.4.

$$\begin{aligned} C_L &= 6.53 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ C_M &= 1.29 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ V_0 &= 30 \text{ ml} \end{aligned}$$

**Tableau 46.** Evaluation des constantes de formation du système  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_2\text{TAMP}]^{4+} = 2:1$  avec différents modèles.

modèle	$\log \beta \left( \log \frac{\theta+s}{\beta} \right)$	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$	QS	sigma
MLH <sub>2</sub>	29.88 (0.0091)	657	97.3	$5.22 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$
M <sub>2</sub> L	25.65 (0.0196)	661	107.3	$1.02 \cdot 10^{-1}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$
MLH <sub>2</sub>	30.76 (0.0253)	656	48.9	$2.55 \cdot 10^{-3}$	$2.43 \cdot 10^{-3}$
M <sub>2</sub> L	26.17 (0.0635)	661	116.4	20 it. M.P = $3.8 \cdot 10^{-12}$	
MLH	25.15 (0.0002)	538	44.9	$1.46 \cdot 10^{-4}$	$6.04 \cdot 10^{-4}$
MLH <sub>2</sub>	30.69 (0.0002)	656	53.9	div. M.P = 2.29	
M <sub>2</sub> L	26.00 (0.0002)	658	125.8		

Le modèle n'ayant que M<sub>2</sub>L n'est pas suffisant, bien que la constante  $\beta_{\text{M}_2\text{L}}$  soit en bon accord avec les titrations potentiométriques.

Le meilleur modèle comprend les espèces MLH<sub>2</sub> et M<sub>2</sub>L, dont les paramètres  $\log\beta$ ,  $\epsilon$  et  $\lambda_{\text{max}}$  ont des valeurs attendues.

## 2) Système M/L = 1:1

Jusqu'à 2 éq. de H<sup>+</sup> neutralisés par rapport à Cu<sup>2+</sup>, la densité optique du maximum d'absorption à 655 nm augmente uniformément. Lorsque plus de 2 éq. de base sont ajoutés, le maximum se déplace vers le bleu à 635 nm avec dégradation progressive de la solution mise en évidence par la bande proche de l'UV (décomposition du ligand).

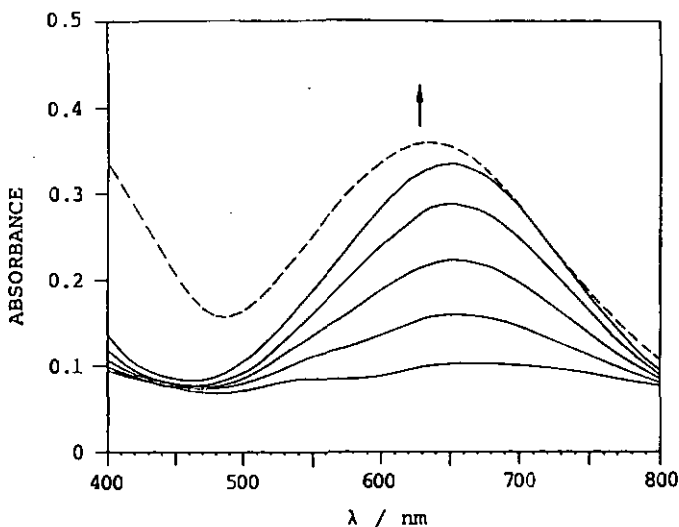


Fig. 78. Titration d'un mélange  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+} = 1:1$  par NaOH 0.1 M, jusqu'à pH 7.2.

(—): spectres de 0 à 2 ég. de base /  $\text{Cu}^{2+}$   
 (---): spectre à 2.5 ég. de base /  $\text{Cu}^{2+}$

$C_L = 4.89 \cdot 10^{-3}$  M  
 $C_M = 4.83 \cdot 10^{-3}$  M  
 $V_0 = 40$  ml

Tableau 47. Evaluation des constantes de formation du système  $\text{Cu}^{2+}/[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+} = 1:1$  avec différents modèles.

modèle	$\log 8 \left( \log \frac{8+s}{8} \right)$	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$	QS	sigma
MLH	25.10 (0.1698)	646	76.4	$6.66 \cdot 10^{-3}$	$3.67 \cdot 10^{-3}$
MLH <sub>2</sub>	30.48 (0.0149)	652	80.9	20 it. M.P. = 0	
ML	19.88 (0.0838)	624	82.2		
MLH	26.96 (0.0747)	653	75.9	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$
MLH <sub>2</sub>	30.21 (0.0277)	650	71.8		
MLH <sub>2</sub>	30.45 (0.0107)	652	81.6	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$2.55 \cdot 10^{-3}$
MLH <sub>2</sub>	30.52 (fixe)	649	68.3	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$2.53 \cdot 10^{-3}$
M <sub>2</sub> L	25.69 (0.0569)	658	171.4		

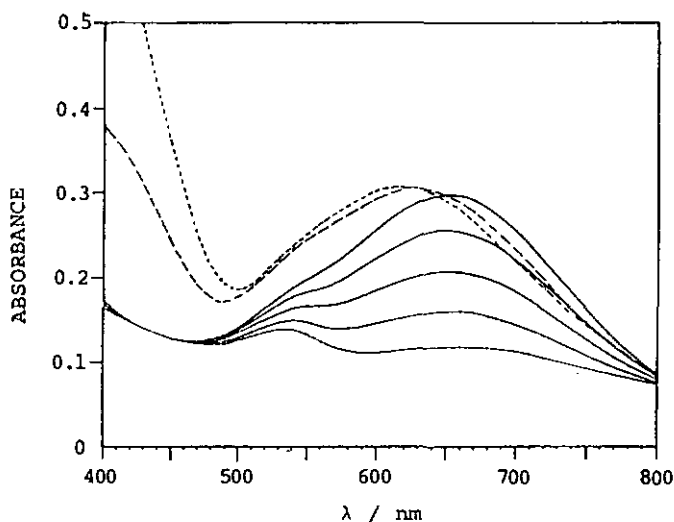
La meilleure évaluation est celle impliquant le modèle avec  $MLH_2$  et  $M_2L$ . Les valeurs calculées de  $\lambda_{max}$  et de  $\epsilon$  pour  $M_2L$  correspondent aux mesures effectuées avec le solide pur.

### 3) Système M/L = 1:2

Les spectres VIS en fonction du pH dans ces conditions montrent une augmentation de la densité optique à 650 nm jusqu'à l'adjonction de 2 équivalents de NaOH par rapport à  $Cu^{2+}$ .

L'addition d'un troisième équivalent de base provoque un déplacement hypsochrome du maximum à 630 nm avec apparition d'une bande proche de l'UV. La solution vire au vert.

A 4 équivalents de base ajoutée, le maximum est encore déplacé à 615 nm et la bande venant de l'UV est devenue très importante. La solution est jaune vert.



**Fig. 79.** Titration d'un mélange  $Cu^{2+}/[H_4TAMP]^{4+} = 1:2$  par NaOH 0.1 M, jusqu'à pH 10.2.

(—): spectres de 0 à 2 éq. de base /  $Cu^{2+}$        $C_L = 7.83 \cdot 10^{-3}$  M  
 (— —): spectre à 3 éq. de base /  $Cu^{2+}$        $C_M = 3.86 \cdot 10^{-3}$  M  
 (-----): spectre à 4 éq. de base /  $Cu^{2+}$        $V_0 = 50$  ml

D'après les titrations potentiométriques, les espèces prépondérantes en équilibre dans un tel système sont les suivantes:

entre 0 et 2 éq./Cu<sup>2+</sup> : MLH<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>L  
 plus de 2 éq./Cu<sup>2+</sup> : ML, MLH, ML(OH)

Etant donné qu'une solution aqueuse de [Cu<sub>2</sub>(TAMP)]<sup>4+</sup> absorbe à 655 nm, et que M<sub>2</sub>L est en équilibre avec MLH<sub>2</sub> dans le même domaine pH, ces deux espèces ont des chromophores similaires. Les titrations spectrophotométriques effectuées avec le système Cu<sup>2+</sup>/[H<sub>2</sub>BAMP]<sup>2+</sup> ont montré que le chromophore CuN<sub>3</sub>O absorbe entre 632 et 634 nm que ce soit sous la forme [Cu(BAMP)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> ou sous la forme [Cu(BAMP)(OH)]<sup>+</sup>. Par conséquent, le déplacement du maximum à 630 nm observé dans le système avec TAMP est attribué à l'espèce [Cu(TAMP)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>.

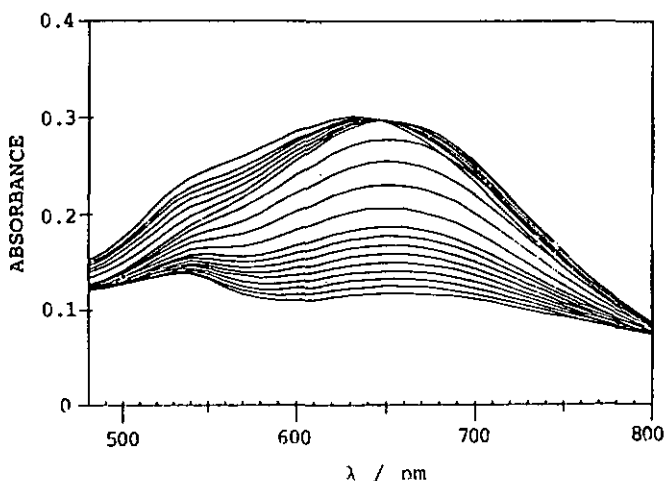


Fig. 80. Spectres VIS entre 0 et 2.85 éq. de H<sup>+</sup> neutralisés

Le point isosbestique à 646 nm entre ML et MLH<sub>2</sub> montre que MLH est le complexe protoné [Cu(HTAMP)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> et non pas l'hydroxy-complexe [Cu(H<sub>2</sub>TAMP)(OH)]<sup>3+</sup>.

Le faible déplacement du maximum vers le bleu observé après l'addition de 4 équivalents de base est attribué aux divers hydroxy-complexes ML(OH), M<sub>2</sub>L(OH), M<sub>2</sub>L(OH)<sub>2</sub>.

Les titrations potentiométriques des systèmes Cu-BAMP et Cu-TAMP permettent d'exclure la présence du bis-complexe ML<sub>2</sub>.

Pour le système M/L = 1:2, la détermination des constantes par spectroscopie a été effectuée entre 0 et 3 ég. de base/Cu<sup>2+</sup> (Tableau 48).

Tableau 48. Evaluation des constantes de formation du système Cu<sup>2+</sup>/[H<sub>4</sub>TAMP]<sup>4+</sup> = 1:2 avec différents modèles.

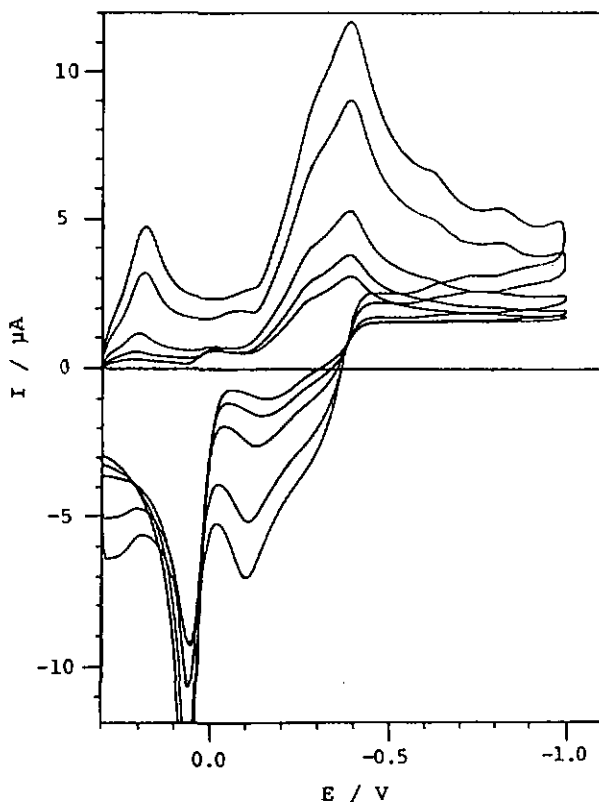
modèle	$\log \beta \left( \log \frac{\beta+s}{\beta} \right)$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$	QS	sigma
MLH MLH <sub>2</sub>	23.83 (0.0105) 30.53 (0.0020)	625 650	90.1 83.2	2.71·10 <sup>-4</sup>	6.96·10 <sup>-4</sup>
ML MLH MLH <sub>2</sub>	17.33 (0.0992) 24.34 (0.0602) 30.52 (0.0016)	606 646 650	93.4 84.0 83.2		
M <sub>2</sub> L	26.45 (0.0077)	650	158.9	1.12·10 <sup>-3</sup>	1.76·10 <sup>-3</sup>
MLH <sub>2</sub> M <sub>2</sub> L	30.46 (0.0046) 24.27 (0.0049)	645 792	88.3 193.5	8.17·10 <sup>-5</sup> div. M.P = 1.63·10 <sup>-3</sup>	4.99·10 <sup>-4</sup>

Le pourcentage de M<sub>2</sub>L est faible dans le système M/L = 1:2. Par conséquent, les calculs effectués avec des modèles faisant intervenir cette espèce donnent des valeurs de  $\beta_{M_2L}$  soit plus faibles, soit plus élevées que celles obtenues par les titrations potentiométriques.

Le meilleur modèle comprend les espèces MLH et MLH<sub>2</sub>. Les constantes calculées sont en bon accord avec la potentiométrie pH. L'adjonction de l'espèce ML à ce modèle n'améliore pas l'adaptation de façon significative.

d) Electrochimie.

Le comportement d'une solution aqueuse de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  en voltamétrie cyclique semble assez difficile à interpréter. Une vague principale de réduction apparaît à  $-0.39\text{ V}$  probablement due à la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  dans le complexe. Lors du balayage inverse du potentiel, deux vagues importantes à  $-0.17\text{ V}$  et à  $+0.06\text{ V}$  peuvent être attribuées à l'oxydation de Cu. Le système semble se comporter de manière irréversible.



**Fig 81.** Voltammogrammes cycliques de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$   $10^{-4}\text{ M}$  aux vitesses de balayage de  $500$ ,  $300$ ,  $100$ ,  $50$  et  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.4.5. Spectroscopie RPE

Dans le complexe binucléaire  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  sous forme cristalline, TAMP et  $\text{Cl}^-$  sont des ligands ponts. En solution, chaque unité binucléaire est indépendante avec TAMP pour seul ligand pont.

Par conséquent, il est possible d'envisager une interaction électronique entre les centres  $\text{Cu}^{2+}$  au travers du ligand TAMP et au travers des ponts  $\text{Cl}^-$ .

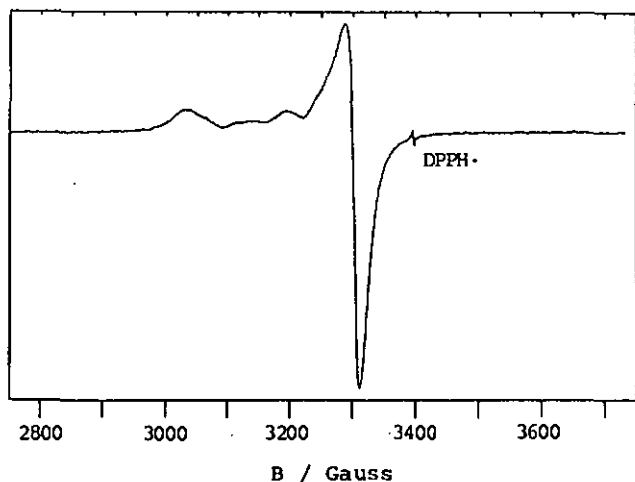
Le spectre RPE enregistré sur poudre cristalline du complexe binucléaire donne une valeur de  $g_{\parallel} = 2.182$  et de  $g_{\perp} = 2.004$  (Fig. 82). Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures effectuées sur d'autres complexes binucléaires du  $\text{Cu}^{2+}$  [64,65]. Cependant, deux bandes de résonance situées à  $B = 3130$  G et à  $B = 3200$  G indiquent une interaction supplémentaire dont l'attribution n'est pas simple.

L'existence du complexe binucléaire en solution est mise en évidence par le couplage de spin entre les électrons non appariés de chaque ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) et le spin nucléaire des deux ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = 3/2$ ).

Le signal RPE devrait présenter 2 multiplets composés de 7 lignes équidistantes avec les rapports d'intensité 1:2:3:4:3:2:1.

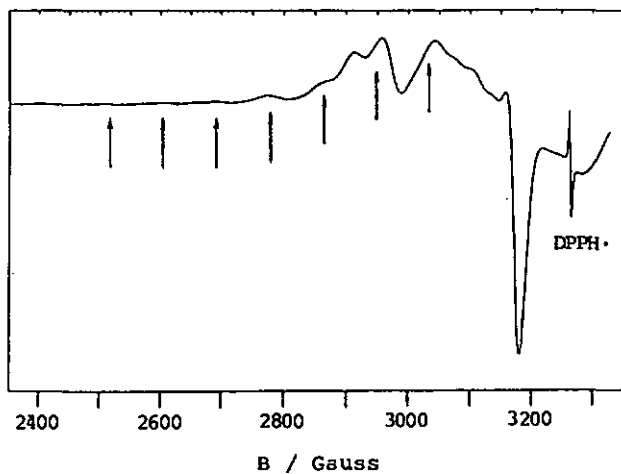
Sept bandes sont partiellement visibles sur le spectre enregistré en solution à basse température ( $\rightarrow$ ) et sont espacées d'environ 80 G (Fig. 83).

L'existence de nombreux couplages entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) ainsi que la présence du complexe protoné  $\text{MLH}_2$  en équilibre avec le complexe binucléaire  $\text{M}_2\text{L}$  rendent difficile toute interprétation approfondie du spectre.



**Fig. 82.**

Spectre RPE dans la bande X de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  solide enregistré à 298 K avec une fréquence de 9.2576 GHz.



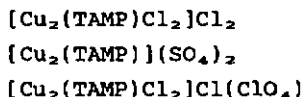
**Fig. 83.**

Spectre RPE dans la bande X de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en solution dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  enregistré à 100 K avec une fréquence de 9.0030 GHz.

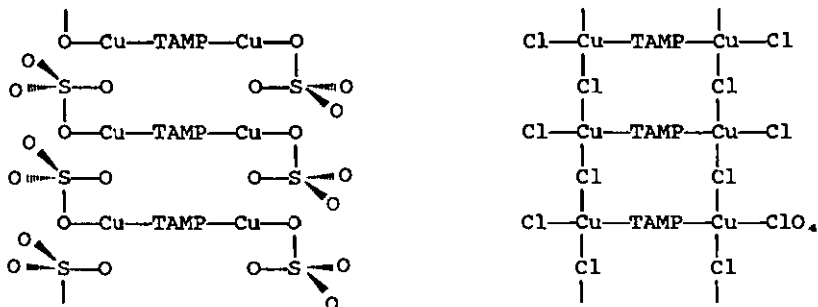
#### 4.4.6. Discussion.

##### a) Spectroscopie IR

Les spectres IR des composés binucléaires de Cu(II) ne se différencient que par les bandes des anions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et par les bandes de vibration des molécules d'eau d'hydratation. Les positions et les intensités des autres bandes sont identiques. On en déduit que les composés



sont isostructuraux. La structure empilée de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  peut se concevoir pour les composés sous forme de sulfate et de perchlorate. Le sulfate peut jouer le rôle de ligand pont entre les unités binucléaires, alors que le perchlorate (présent dans un rapport non stoechiométrique) est un défaut de structure dans l'empilement de  $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . Les structures ci-dessous sont possibles :



##### b) Potentiométrie.

Lorsqu'on met en présence une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  avec une solution de  $[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}$ , on observe un fort abaissement du pH par rapport aux solutions de  $[\text{H}_4\text{TAMP}]^{4+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$  seules. La solution obtenue se colore en bleu intense par formation de complexe.

L'évaluation de plusieurs courbes de titration nous fournit les constantes de formation suivantes :

**Tableau 49.** Constantes de formation globales des espèces pour le système  $\text{Cu}^{2+}$  - TAMP.

(+) espèces prépondérantes  
 (-) espèces présentes en quantités négligeables.

espèces	log $\beta$	M/L=2:1	M/L=1:1	M/L=1:2
ML	15.42 $\pm$ 0.08	-	+	+
MLH	23.39 $\pm$ 0.10	-	+	+
MLH <sub>2</sub>	30.59 $\pm$ 0.02	+	+	+
M <sub>2</sub> L	25.73 $\pm$ 0.01	+	+	+
M <sub>2</sub> L(OH)	18.15 $\pm$ 0.01	+	+	-
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.87 $\pm$ 0.01	+	+	-
ML(OH)	6.57 $\pm$ 0.45	-	+	+

Si l'on admet que les espèces figurant dans le tableau 49 sont présentes pour tous les rapports M/L engagés, les valeurs calculées de leurs constantes de formation sont cohérentes. Cependant, les calculs sont rendus difficile lorsque des espèces sont présentes en quantités négligeables. Chaque rapport M/L doit être considéré séparément.

1) M/L = 2:1

Les espèces ML, MLH et ML(OH) ne sont pas représentatives (< 1%) des courbes de titration.

Les espèces M<sub>2</sub>L(OH) et M<sub>2</sub>L(OH)<sub>2</sub> sont formées par déprotonation des molécules d'eau occupant la quatrième position de coordination du Cu(II) du complexe binucléaire M<sub>2</sub>L.

2) M/L = 1:1

La comparaison des tableaux de valeurs pour les trois séries de titrations avec M/L = 1:1 montre que les adaptations sont d'autant meilleures que les solutions sont plus concentrées. D'autre part, plus les concentrations totales sont faibles, plus

les valeurs des constantes de stabilité sont faibles, exception faite des constantes pour  $ML(OH)$  qui augmentent.

L'espèce  $ML(OH)$  est nécessaire pour obtenir une bonne adaptation des courbes de titration. Le modèle chimique suffisant dans les conditions  $M/L = 1:1$  est donc:  $ML$ ,  $MLH$ ,  $MLH_2$ ,  $M_2L$  et  $ML(OH)$ .

3)  $M/L = 1:2$

La contribution des hydroxy-complexes binucléaires peut être négligée pour un rapport  $M/L = 1:2$ . Ces espèces n'atteignent pas 5% de la concentration totale en  $Cu^{2+}$  entre pH 7 et pH 8.

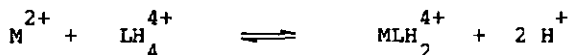
Cependant,  $M_2L$  représente environ 10% de la concentration totale en  $Cu^{2+}$  entre pH 4 et pH 6.

Quels que soient les rapports  $M/L$  engagés, les titrations par  $NaOH$  montrent un saut de pH toujours situé à deux équivalents de protons neutralisés par rapport au cuivre. Suivant le rapport  $M/L$ , on peut envisager les équilibres suivants:

Cas  $M/L = 2:1$



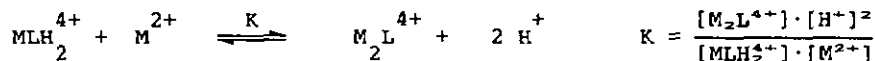
Cas  $M/L = 1:1$



Cas  $M/L = 1:2$

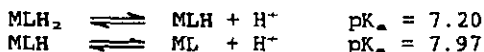


Les distributions des espèces pour les rapports métal/ligand ci-dessus montrent que l'espèce  $M_2L$  est toujours en équilibre avec le complexe protoné  $MLH_2$ . Cet équilibre est décrit par:



$$\text{où } \log K = \log \beta(M_2L) - \log \beta(MLH_2) = -4.86$$

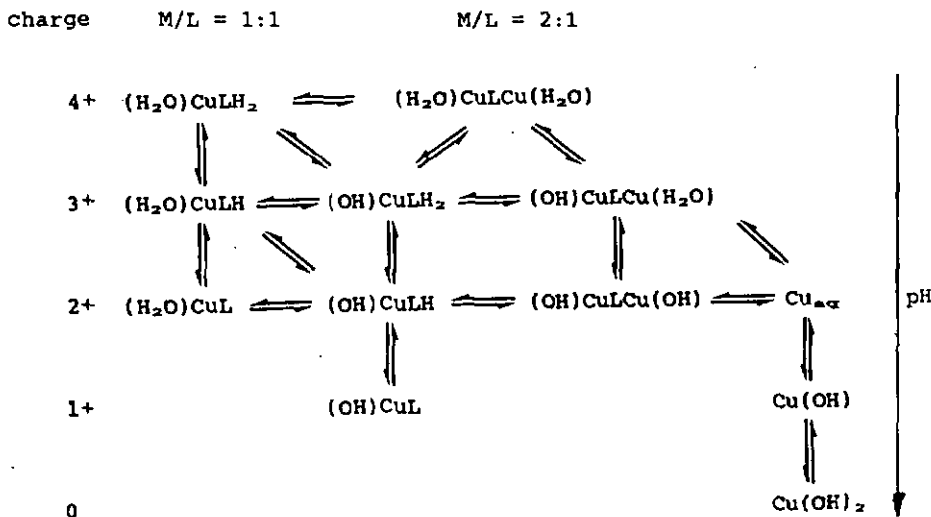
Cet équilibre est défavorable pour la formation du complexe binucléaire  $M_2L$  suite à l'augmentation de l'acidité des fonctions  $NH_3^+$  de  $[Cu(H_2TAMP)]^{4+}$  par rapport au ligand  $[H_4TAMP]^{4+}$  :



De plus, cet équilibre n'est pas déplacé par l'addition de base. En effet, bien que  $[M^{2+}]$  et  $[H^+]$  soient très faibles dans le domaine de coexistence de  $MLH_2$  et de  $M_2L$ , le rapport  $[M^{2+}]/[H^+]^2$  varie peu étant donné que la formation de ces deux complexes ( $MLH_2$  à partir de  $H_4L$ , et  $M_2L$  à partir de  $MLH_2$ ) consomme 1 métal en libérant 2  $H^+$ . Ainsi, le rapport  $[M_2L]/[MLH_2]$  reste à peu près constant, pour autant que  $[M^{2+}] \ll C_m$ . L'équilibre est donc déplacé par l'emploi d'un excès de métal comme on peut s'en rendre compte par les distributions d'espèces des systèmes  $M/L = 2:1$ .

#### b) Spectrophotométrie.

La titration par potentiométrie-pH ne permet pas de distinguer de manière absolue quels sont les protons arrachés par la base. Pour une charge donnée et pour  $M/L$  donné, plusieurs espèces se trouvent en équilibre au même pH, par exemple :



Les spectres VIS du système Cu-BAMP permettent de déterminer les espèces présentes dans le système Cu-TAMP.

Tableau 50. Résultats des titrations spectrophotométriques.

M/L = esp.	$\lambda_{max}$ [nm]			$\epsilon$ [ $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ]			complexes attribués
	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	
MLH			625			90	$[Cu(HTAMP)]^{3+}$
MLH <sub>2</sub>	656	649	650	49	68	83	$[Cu(H_2TAMP)]^{4+}$
M <sub>2</sub> L	661	658		116	171		$[Cu_2(TAMP)]^{4+}$

Tableau 51. Maxima d'absorption et extinction de divers complexes Cu(ammine)<sub>x</sub>.

No	complexes	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon$ [ $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ]	référence
1	$[Cu(en)(H_2O)_4]^{2+}$	660		[66]
2	$[Cu(en)_2]^{2+}$	550	63	[67]
3	$[Cu(en)_3]^{2+}$	610	110	[67]
4	$[Cu(dien)(H_2O)]^{2+}$	615	82	[67]
5	$[Cu(dien)_2]^{2+}$	631	110	[67]
6	$[Cu(ded)]^{2+}$	631	158	[68]
7	$[Cu(Hded)]^{3+}$	645	126	[68]
8	$[Cu(pz)]^{2+}$	560		[10]
9	$[Cu(bipy)_2(NH_3)]^{2+}$	813		[69]
10	$[Cu(BAMP)(H_2O)]^{2+}$	632	78	chap. 3
11	$[Cu(BAMP)(OH)]^+$	634	84	chap. 3

Notes: en = diamino-1,2 éthane [= éthylènediamine]  
dien = bis(aminoéthyl-2) amine [= diéthylènetriamine]  
ded = triaza-3,6,9 undecane  
pz = pyrazine  
bipy = bipyridine-2,2'

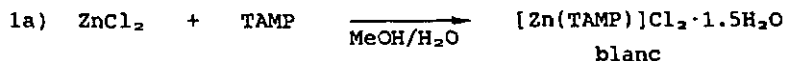
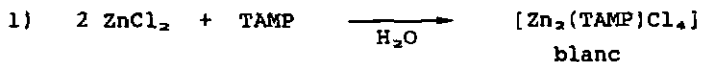
Le tableau 51 montre que le chromophore  $\text{CuN}_3\text{O}$  absorbe entre 615 et 645 nm (composés 4, 6, 7, 10, 11). La protonation d'un ligand tridenté rend les transitions électroniques d-d plus faciles (déplacement du maximum vers le rouge, composés 6 et 7). Ce comportement est également observé pour le système Cu-TAMP entre les espèces  $[\text{Cu}(\text{TAMP})]^{2+} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{HTAMP})]^{2+} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{TAMP})]^{4+}$ .

Les composés 4 et 10 ont tous deux les ligands dans le plan de coordination de  $\text{Cu}^{2+}$ , mais les paramètres spectroscopiques indiquent que les transitions électroniques sont moins énergétiques avec des ligands aromatiques de par le caractère d'accepteur  $\pi$  de ces derniers. S'il existe des complexes polymères en solution, le  $\text{Cu}^{2+}$  devrait être complexé par 2 ligands TAMP et les maxima d'absorption dans le VIS devraient se situer à des longueurs d'onde plus élevés, comme par exemple le composé 9.

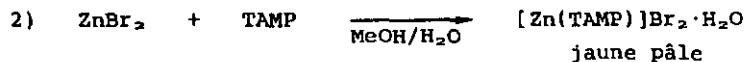
#### 4.5. Complexes de Zn(II)

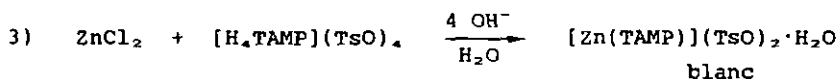
##### 4.5.1. Synthèses.

Zn(II) et TAMP en présence de  $\text{Cl}^-$  forment soit un complexe binucléaire de composition  $[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$ , soit un complexe mononucléaire  $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2]$ , selon les proportions de métal et de ligand engagées:



En présence de  $\text{Br}^-$  et de  $\text{TsO}^-$ , les complexes obtenus sont de composition mononucléaire:





Ces composés peuvent être préparés en solution aqueuse ou méthanolique. Ils cristallisent rapidement lorsque les réactifs se trouvent en quantités équivalentes. L'emploi de TAMP libre permet de varier les anions par le choix du sel métallique. Si l'on emploie un sel de TAMP, il est préférable d'utiliser un sel métallique ayant le même anion, de façon à permettre un contrôle de la formule de composition du produit final.

#### 4.5.2. Caractérisation.

##### a) Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires C,H,N effectuées sur les complexes mononucléaires 1a) et 2) donnent de bons rapports C/N = 8:6, mais ces composés contiennent un léger excès des anions Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>. Les pourcentages de H sont peu précis et l'on peut supposer que les fonctions amines de TAMP sont partiellement salifiées par HCl ou HBr. Ces deux composés ne sont pas bien caractérisés par l'analyse élémentaire.

Pour le composé [Zn(TAMP)]Cl<sub>2</sub>·1.5H<sub>2</sub>O par exemple, le contenu en Cl (≈ 2.8 Cl) et Zn (≈ 1.1 Zn) montrent que le produit obtenu n'est pas stoechiométrique:

≈ 1.1 Zn reflète la présence probable de ZnCl<sub>2</sub> non réagi.

≈ 2.8 Cl peuvent se répartir entre:

0.2 Cl = ZnCl<sub>2</sub> non réagi,

2 Cl = contre-ions,

0.6 Cl = HCl salifiant le ligand TAMP.

Les composés 1) et 3) sont bien caractérisés par l'analyse C,H,N.

##### b) Spectroscopie IR

Le spectre IR du complexe binucléaire [Zn<sub>2</sub>(TAMP)Cl<sub>4</sub>] est très similaire à celui de Cu(II). Deux différences sont à noter:

- i) à  $1420\text{ cm}^{-1}$  le complexe de Zn(II) ne présente qu'une seule bande  $\text{CH}_2$  déformation, alors qu'il y en a deux pour Cu(II).
- ii) la vibration de déformation de  $\text{NH}_2$  à  $1590\text{ cm}^{-1}$  est une bande large dans le cas de Zn(II) alors que pour Cu(II) nous avons deux pics distincts.

Les complexes binucléaires de Cu(II) et de Zn(II) ne sont pas isomorphes.

Le spectre du composé mononucléaire  $[\text{Zn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est caractérisé par les bandes dues à l'anion  $\text{TsO}^-$ . Vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la bande de déformation  $\text{NH}_2$  est superposée à une bande située à une fréquence plus élevée. Le spectre de ce composé est pratiquement superposable à celui du composé  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2$ .

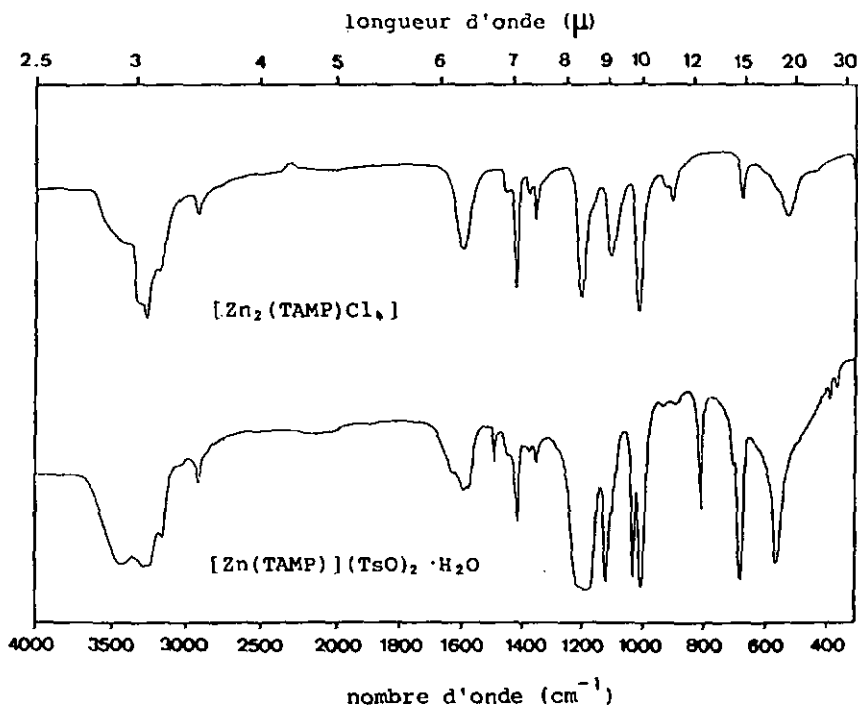


Fig. 84. Spectres IR de  $[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  et  $[\text{Zn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  a une bande  $\text{NH}_2$  déformation à  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Pour les espèces mononucléaires, on observe une bande supplémentaire à  $1620\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ .

Comme nous l'avons évoqué ailleurs dans le texte, l'attribution de cette région du spectre IR est délicate. Cependant, les spectres IR des composés de rapport M/L = 1:1 du Zn(II) sont très semblables aux composés de Mn(II).

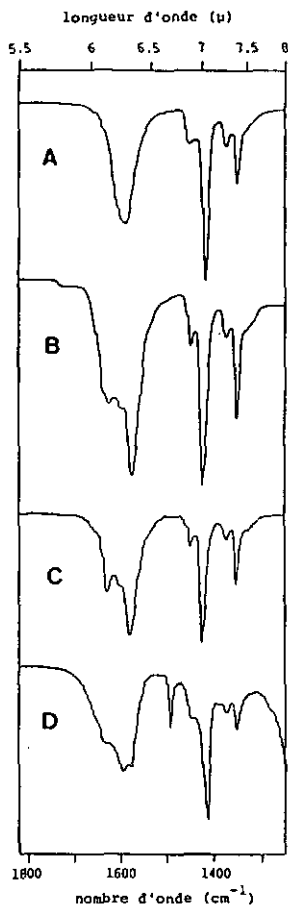
La conclusion d'un isomorphisme entre ces complexes est prématurée. La présence de ponts hydrogène ou de  $\text{NH}_3^+$  (salification des fonctions amines de TAMP) est aussi possible.

**Fig. 85.**

Comparaison des spectres IR de

- A :  $[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$
- B :  $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$
- C :  $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
- D :  $[\text{Zn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

dans la région  $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ .



c) Analyse thermogravimétrique

Le comportement thermique du composé  $[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  est différent de celui de  $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ .

$[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  ne contient pas d'eau. Aucune perte de poids n'est observée avant la décomposition à  $320^\circ\text{C}$ .

Le thermogramme du chauffage sous atmosphère d'azote du composé  $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$  est semblable à celui du complexe polymère de Mn(II)  $\{[\text{Mn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n\}$ . Pour ces deux composés, on observe essentiellement 3 pics DTG dont le plus important à  $t > 300^\circ\text{C}$  est dédoublé. Cependant, les pourcentages perdus n'ont pas de rapport direct entre ces deux complexes.

Des monocristaux de taille suffisante n'ont pas été obtenus avec le composé  $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ .

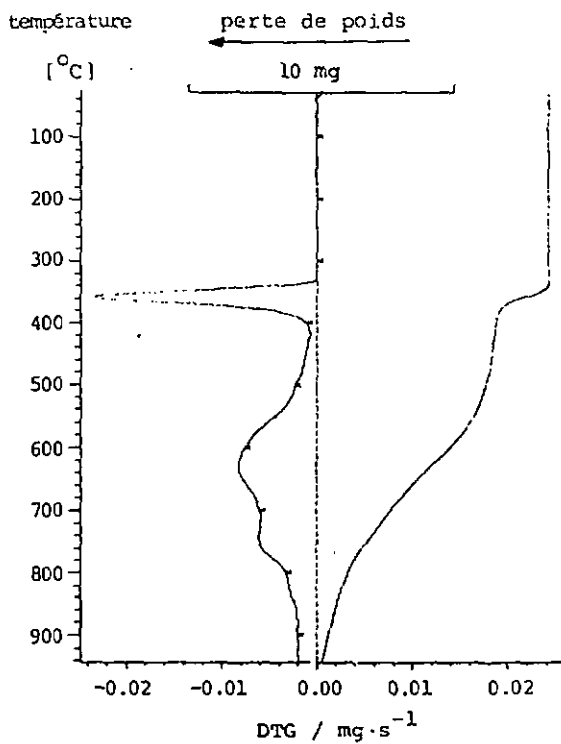


Fig. 86.

Thermogramme de  
 $[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$ .

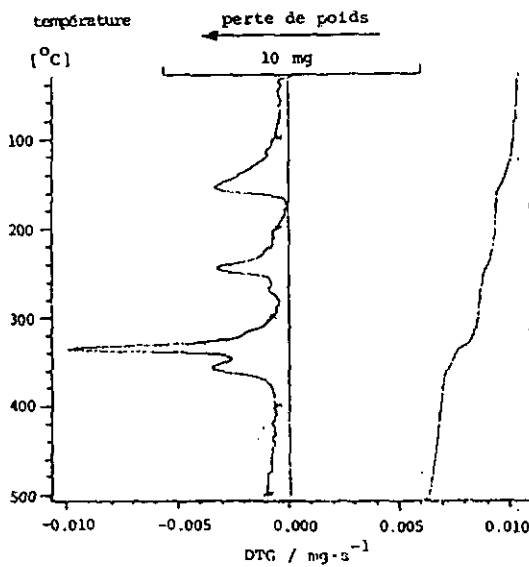


Fig. 87.

Thermogramme de  
 $[\text{Zn}(\text{TAMP})\text{Cl}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.5.3. Détermination de structure

Les cristaux blancs de  $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$  ont été obtenus à partir de  $ZnCl_2$  et de TAMP libre dans l'eau.

Les cristaux orthorhombiques appartiennent au groupe spatial  $Pn\bar{m}$ ,  $a = 6.940(1)$ ,  $b = 8.698(1)$ ,  $c = 13.423(1)$  Å,  $v = 810.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . R final = 3.0% pour 833 réflexions indépendantes [ $F_o > 5\sigma(F_o)$ ] corrigées par rapport à l'absorption ( $\mu_\lambda = 34.9$  cm<sup>-1</sup>).

Ce complexe binucléaire a une symétrie cristallographique  $C_{2h}$  ( $\approx 2/m$ ) (Fig. 88). Les ions Zn(II) sont cinq fois coordonnés dans un environnement qui ressemble à une bipyramide trigonale, dont les positions équatoriales sont occupées par les atomes Cl(1), Cl(2) et N(1). Les longueurs des liaisons Zn - Cl sont équivalentes comme prévu pour un complexe  $d^{10}$ . L'environnement pentacoordiné de Zn(II) dans ce complexe binucléaire est unique et montre l'affinité de Zn(II) pour les donneurs  $\sigma$  tels que  $Cl^-$ .

Il n'existe pas d'interaction par ponts hydrogène entre les complexes binucléaires; les molécules sont indépendantes les unes des autres.

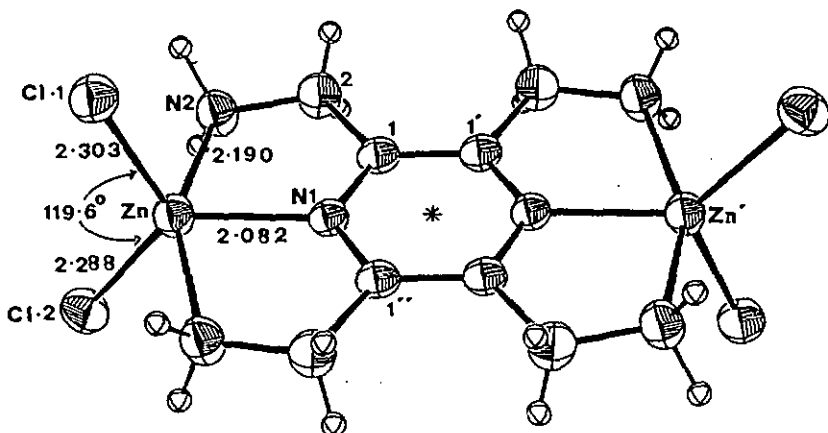


Fig. 88. Structure du complexe  $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$

\* centre de symétrie  $C_{2h}$  ( $\approx 2/m$ ).

Tableau 52.

Distances de liaison dans le composé  $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$

atomes	distances / Å	atomes	distances / Å
Zn - Cl(1)	2.303(1)	N(1) - C(1)	1.331(3)
Zn - Cl(2)	2.288(1)	C(1) - C(1 <sup>±</sup> )	1.387(5)
Zn - N(1)	2.082(3)	C(1) - C(2)	1.505(4)
Zn - N(2)	2.190(2)	C(2) - N(2)	1.460(4)

Tableau 53.

Angles de liaison dans le composé  $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$

atomes	angles / (°)	atomes	angles / (°)
Cl(1)-Zn-Cl(2)	119.6(0)	Zn-N(1)-C(1)	119.2(1)
Cl(1)-Zn-N(1)	115.4(1)	Zn-N(2)-C(2)	113.6(2)
Cl(2)-Zn-N(1)	125.0(1)	C(1)-N(1)-C(1 <sup>±</sup> )	121.4(3)
Cl(1)-Zn-N(2)	98.2(1)	N(1)-C(1)-C(2)	117.4(2)
Cl(2)-Zn-N(2)	94.6(1)	N(1)-C(1)-C(1 <sup>±</sup> )	119.3(2)
N(1)-Zn-N(2)	77.4(1)	C(2)-C(1)-C(1 <sup>±</sup> )	123.3(2)
N(2)-Zn-N(2 <sup>±</sup> )	154.8(1)	C(1)-C(2)-N(2)	112.1(2)

Opérations de symétrie: i)  $x, -y, z$

ii)  $1-x, y, -z$

#### 4.5.4. Etude des complexes en solution

a) Potentiométrie.

Les titrations potentiométriques du système  $Zn^{2+}/[N_4TAMP]^{4+}$  ont été effectuées avec les rapports M/L suivants:

1) M/L = 1:2

2) M/L = 1:1

3) M/L = 2:1

1) Système M/L = 1:2

Ce système ne présente pas de saut de pH net. L'évaluation des constantes avec le modèle simple ML, MLH, MLH<sub>2</sub> est possible sur tous les points de la courbe de titration.

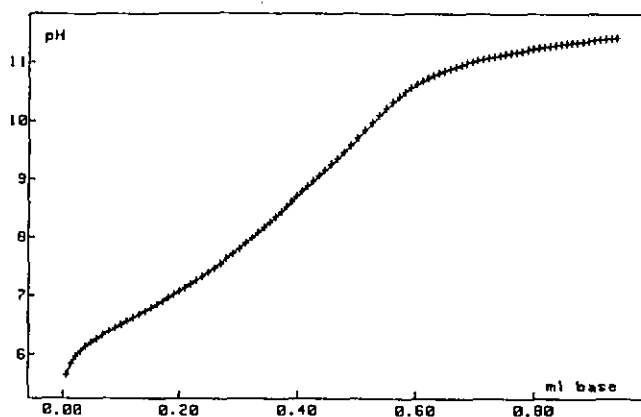


Fig. 89. Titration d'un mélange  $Zn^{2+}/[H_4TAMP]^{4+} = 1:2$  par NaOH 0.4 M.

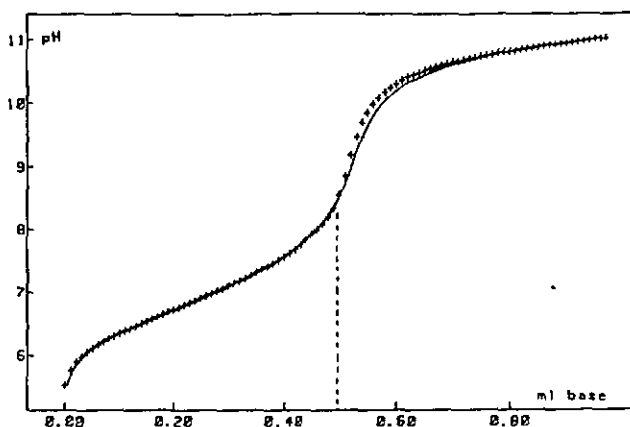
$C_L = 1.10 \cdot 10^{-3}$  M (+) : points expérimentaux  
 $C_M = 4.99 \cdot 10^{-4}$  M (—) : courbe calculée  
 $V_o = 50$  ml

Tableau 54. Constantes de formation des espèces évaluées pour le système M/L = 1:2

espèces	log $\beta$
ML	10.174 ± 0.007
MLH	17.648 ± 0.007
MLH <sub>2</sub>	24.615 ± 0.007
Qs	$7.90 \cdot 10^{-5}$
$\sigma$ (ml)	$9.27 \cdot 10^{-4}$

2) Système M/L = 1:1

La courbe de titration dans des conditions équimolaires (Fig. 90) montre que le saut de pH intervient après neutralisation de 4 équivalents de H<sup>+</sup> par rapport à Zn<sup>2+</sup>; comportement qui est sensiblement différent du cas de Cu(II) avec M/L = 1:1.



**Fig. 90.** Titration complète d'un mélange  $Zn^{2+}/[H_4TAMP]^{4+} = 1:1$  par NaOH 0.4 M.

$C_L = 5.49 \cdot 10^{-4}$  M            (+) : points expérimentaux  
 $C_M = 4.94 \cdot 10^{-4}$  M            (—) : courbe calculée avec  
 $V_0 = 100$  ml                        le modèle ML, MLH, MLH<sub>2</sub>

Après le saut de pH, la courbe calculée avec le modèle ML, MLH, MLH<sub>2</sub> passe au-dessous des points expérimentaux, ce qui montre que la présence d'hydroxy-complexes est négligeable dans ce système M/L = 1:1.

Cependant, le produit de solubilité des hydroxy-complexes est dépassé pour des systèmes M/L = 1:1 plus concentrés ( $C_M \approx C_L \approx 10^{-3}$  M), car on observe une légère précipitation accompagnée d'un abaissement de pH après neutralisation de 4 équivalents de H<sup>+</sup>.

**Tableau 55.** Constantes de formation des espèces évaluées pour le système M/L = 1:1.

espèces	log B	
	toute la courbe	avant le saut de pH
ML	10.109 ± 0.037	10.078 ± 0.006
MLH	17.786 ± 0.030	17.771 ± 0.005
MLH <sub>2</sub>	24.820 ± 0.036	24.819 ± 0.005
QS	$9.07 \cdot 10^{-3}$	$6.58 \cdot 10^{-3}$
$\sigma(\text{ml})$	$9.83 \cdot 10^{-3}$	$1.27 \cdot 10^{-3}$

L'adaptation des points situés avant le saut de pH donne une bonne évaluation des constantes: les valeurs obtenues sont en bon accord avec les constantes du système M/L = 1:2. On en déduit que

dans ce domaine, le système  $M/L = 1:1$  contient surtout les espèces  $MLH$  et  $MLH_2$ . L'espèce  $ML$  est surtout prédominante après la neutralisation des 4 protons de  $[H_4TAMP]^{4+}$ . L'adjonction d'espèces binucléaires au modèle du tableau 55 ne permet pas une adaptation correcte de la courbe complète. Par exemple, si l'espèce  $M_2L$  est rajoutée, l'écart-type obtenu sur  $\log \beta_{M_2L}$  est plus grand que 1 unité pK!

Ainsi, la différence entre la courbe calculée et les points expérimentaux après le saut de pH est attribuée à une mauvaise évaluation de  $ML$ , qui est l'espèce prépondérante dans ce domaine. Ce comportement peut être expliqué par l'existence en solution d'oligomères  $[ML]_n$  de différentes tailles. Les difficultés rencontrées lors des évaluations de la courbe avec des modèles qui font intervenir des oligomères montrent qu'en milieu alcalin plusieurs espèces de composition  $M/L = 1:1$  se trouvent en équilibre.

### 3) Système $M/L = 2:1$

Comme dans le cas de  $Cu(II)$ , les courbes de titration présentent un premier saut de pH après neutralisation de 2 équivalents de  $H^+$  par rapport au  $Zn^{2+}$ . Le second saut intervient après 1 équivalent supplémentaire de base par rapport à  $Zn^{2+}$  (Fig. 91).

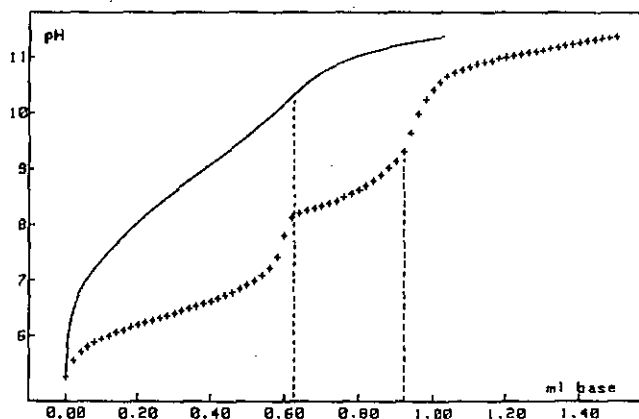
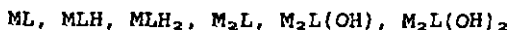


Fig. 91. Titration d'un mélange  $Zn^{2+}/[H_4TAMP]^{4+} = 2:1$  par  $NaOH$   $0.4$  M.

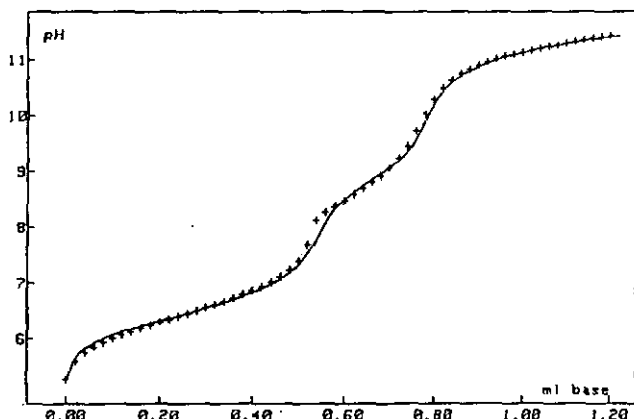
$C_L = 1.25 \cdot 10^{-3}$  M (+) : points expérimentaux  
 $C_{pr} = 2.59 \cdot 10^{-3}$  M (—) : courbe calculée pour  $[H_4TAMP]^{4+}$   
 $V_0 = 50$  ml

Après neutralisation des 4 protons de  $[H_4TAMP]^{4+}$  le complexe binucléaire précipite sous forme d'hydroxy-complexe, provoquant un abaissement incessant du pH, ce qui rend l'évaluation complète des courbes de titration difficile.

Les meilleures adaptations de courbes pour le système M/L = 2:1 ont été obtenues en considérant que les constantes de formation de ML, MLH et MLH<sub>2</sub> ont les valeurs calculées avec le système M/L = 1:2 (marquées \*). Ces constantes sont gardées fixes pour l'évaluation des constantes des espèces binucléaires. Le modèle



donne une adaptation suffisante pour obtenir un ordre de grandeur des constantes des espèces binucléaires.



**Fig. 92.** Evaluation d'une courbe de titration d'un mélange  $Zn^{2+}/[H_4TAMP]^{4+} = 2:1$  par NaOH 0.4 M.

$C_L = 1.11 \cdot 10^{-3} M$     (+) : points expérimentaux  
 $C_M = 2.00 \cdot 10^{-3} M$     (—) : courbe calculée  
 $V_0 = 50 ml$

Tableau 56. Constantes de formation des espèces binucléaires pour le système M/L = 2:1

espèces	log B
ML	10.174 (*)
MLH	17.648 (*)
MLH <sub>2</sub>	24.615 (*)
M <sub>2</sub> L	14.357 ± 0.036
M <sub>2</sub> L(OH)	5.425 ± 0.115
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	-3.294 ± 0.054
QS	6.57 · 10 <sup>-3</sup>
σ(ml)	1.06 · 10 <sup>-2</sup>

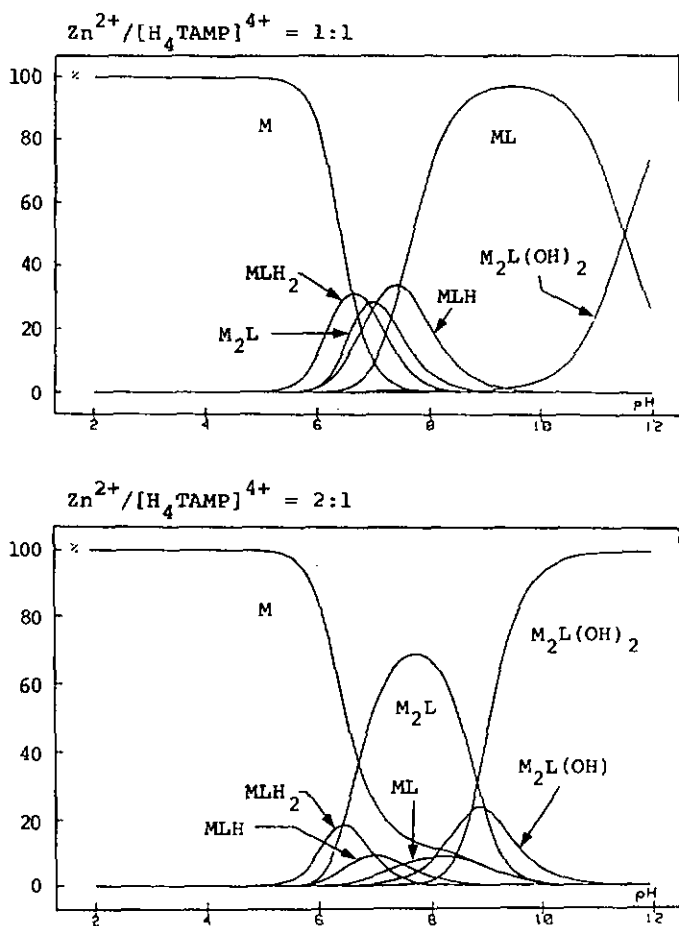


Fig. 93.

Distribution des espèces en fonction du pH du système Zn-TAMP.

Le cas M/L = 1:1 montre que les fractions des espèces binucléaires ne sont pas représentatives dans le système. Nous vérifions ainsi la formation pratiquement unique entre pH 8 et pH 11 du complexe  $[Zn(TAMP)]^{2+}$  dans les conditions M/L = 1:1.

Le cas M/L = 2:1 montre une prédominance de l'hydroxy-complexe  $[Zn_2(TAMP)(OH)_2]^{2+}$  après pH 9. Les espèces mononucléaires se trouvent en quantité négligeables dans un tel système.

En résumé, les valeurs des constantes de formation ont été choisies pour les cas où les espèces sont le mieux définies.

Tableau 57. Constantes de stabilité globales des complexes de Zn(II) avec TAMP.

espèces	log 8	éval.
ML	10.08 ± 0.01	1:1
MLH	17.65 ± 0.01	1:1
MLH <sub>2</sub>	24.62 ± 0.01	1:1
M <sub>2</sub> L	14.36 ± 0.04	2:1
M <sub>2</sub> L(OH)	5.4 ± 0.1	2:1
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	-3.30 ± 0.05	2:1

#### 4.5.5. Discussion.

Contrairement aux composés obtenus avec Cu(II), les complexes de Zn(II) qui se forment avec TAMP dépendent du rapport métal/ligand engagé dans les synthèses. L'existence de composés de rapports M/L = 2:1 et M/L = 1:1 est vérifiée par les analyses élémentaires des solides obtenus et par les titrations potentiométriques.

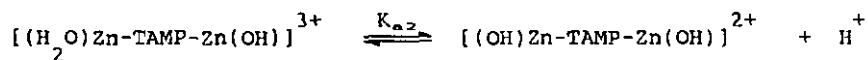
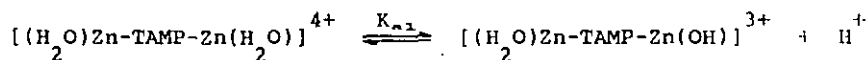
Les complexes de Zn(II) avec TAMP sont moins stables que les complexes de Cu(II) d'un facteur 10<sup>5</sup> environ, ce qui est normal étant donnée la configuration électronique saturée d<sup>10</sup> de Zn(II).

Comme dans le cas de Cu(II), l'espèce binucléaire M<sub>2</sub>L est en équilibre avec le complexe protoné MLH<sub>2</sub> :



$$\text{où } \log K = \log B(M_2L) - \log B(MLH_2) = -10.26$$

Cet équilibre défavorable pour la formation du complexe binucléaire se voit sur la distribution des espèces du système M/L = 2:1 où le complexe M<sub>2</sub>L n'est pas nettement prédominant. L'équilibre est déplacé vers la droite en milieu alcalin par formation d'hydroxy-complexes binucléaires :



$$pK_{a1} = \log 8(M_2L) - \log 8(M_2LH_{-1}) = 8.96$$

$$pK_{a2} = \log 8(M_2LH_{-1}) - \log 8(M_2LH_{-2}) = 8.7$$

La stabilité relativement faible des complexes de Zn suggère qu'en milieu alcalin et en présence d'un excès de métal (cas M/L = 2:1), des espèces hydroxylées comme [Zn(TAMP)(OH)<sub>n</sub>]<sup>2-n</sup> et même [Zn(OH)<sub>n</sub>]<sup>2-n</sup> (n = 1,2) sont en équilibre en concentrations non négligeables. L'adaptation des courbes de titration dans ces conditions devient difficile voire impossible suite au constant déplacement de l'équilibre provoqué par la précipitation des espèces non chargées.

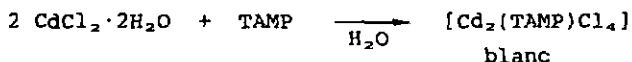
La présence du ligand TAMP dans les hydroxy-complexes de Zn(II) a été détectée par spectrophotométrie UV sur les précipités dissous dans l'acide. Toutefois, la quantité de ligand présent dans ces hydroxydes solides était plus faible que pour un rapport M/L = 2:1, ce qui est en accord avec l'existence de plusieurs espèces hydroxylées dans le précipité.

En choisissant des modèles plus complexes des espèces présentes en solution, il est possible d'améliorer les adaptations, mais il faut toutefois s'en tenir aux espèces qui sont raisonnablement et chimiquement possibles.

#### 4.6. Complexe de Cd(II)

##### 4.6.1. Synthèse

1 équivalent de TAMP libre ajouté à 2 équivalents de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  forme un complexe binucléaire:



Les produits obtenus ont toujours une composition M/L = 2:1, quels que soient les rapports métal/ligand engagés dans la synthèse et ne se différencient que par leur degré d'hydratation.

##### 4.6.2. Spectroscopie IR et thermogravimétrie

Le spectre IR du composé de Cd(II) est identique à celui du composé binucléaire de Zn(II). Les bandes larges observées à 3500, 1600 (épaulement de  $\delta\text{NH}_2$ ) et  $520 \text{ cm}^{-1}$  sont dues à l'hydratation du produit. Ces molécules d'eau sont éliminées par séchage du produit sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous pression réduite à  $20^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

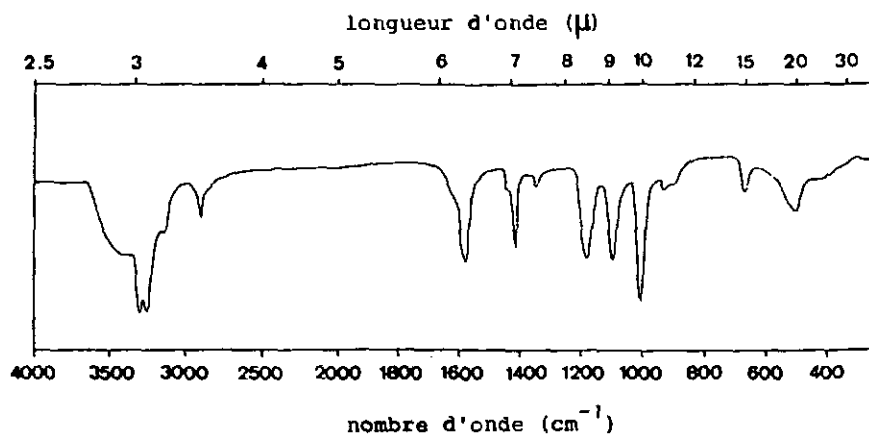


Fig. 94. Spectre IR de  $[\text{Cd}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$ .

La TG d'un échantillon de  $[\text{Cd}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  séché ne montre aucune perte de poids avant la décomposition du produit vers  $320^\circ\text{C}$ . L'allure de courbe DTG entre  $500$  et  $900^\circ\text{C}$  est typique d'une perte de poids lente sur le produit en fusion. La masse du résidu à  $950^\circ\text{C}$  ne vaut que 11% de la masse initiale, confirmant que du Cd a été perdu lors du chauffage.

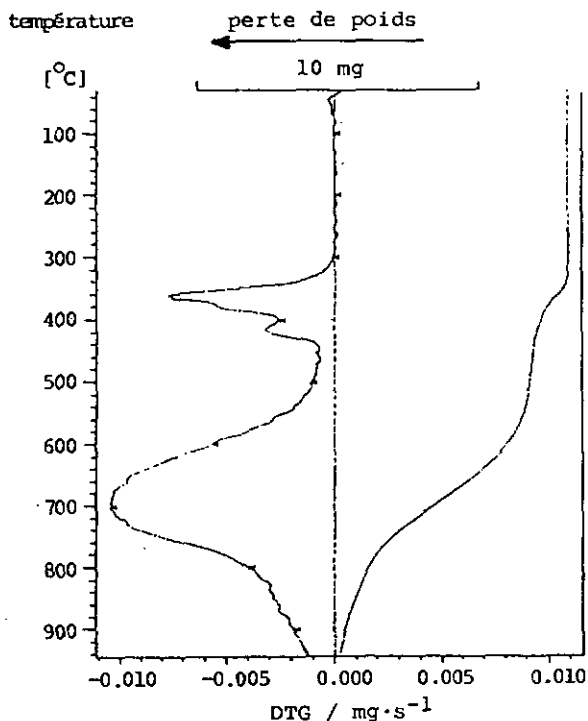


Fig. 95. Thermogramme du composé  $[\text{Cd}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$ .

#### 4.6.3. Diffraction des rayons X sur poudre.

L'identité des spectres IR des complexes binucléaires  $[\text{Zn}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  et  $[\text{Cd}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$  suggère que ces deux composés sont isomorphes. Cependant, les photographies de diffraction des rayons X sur les poudres de ces composés ne présentent pas les mêmes successions de lignes (Fig. 96).

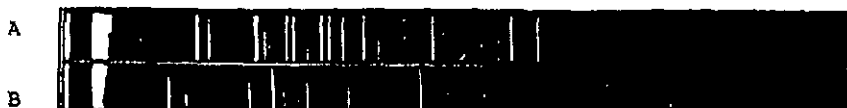


Fig. 96. Photographies de diffraction des rayons X sur les poudres de [Zn<sub>2</sub>(TAMP)Cl<sub>4</sub>] (A) et [Cd<sub>2</sub>(TAMP)Cl<sub>4</sub>] (B).

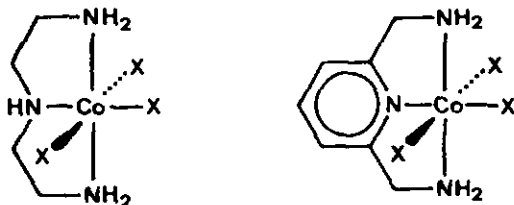
La différence de taille importante entre les centres métalliques Zn et Cd ne permet pas de tirer de conclusions définitives quant à la structure du composé [Cd<sub>2</sub>(TAMP)Cl<sub>4</sub>].

#### 4.7. Complexes de Co(III). Synthèse modulaire des columnanes.

Le Co(III) forme des complexes octaédriques suffisamment stables avec les amines primaires et possède une grande inertie cinétique. C'est donc un métal de choix pour la synthèse modulaire des columnanes.

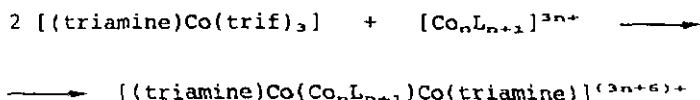
##### 4.7.1. Rappel de la stratégie

1) Préparation de modules de fin de chaîne du type M(triamine) sous forme de sels internes de Co(III) tels que:

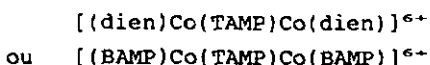


où les ligands X<sup>-</sup> sont de bons groupes sortants, comme l'anion trifluorométhanesulfonate CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (trif<sup>-</sup>) qui est très labile dans la sphère de coordination de Co(III) [70,71].

2) Réaction de deux modules de fin de chaîne avec un oligomère central de composition  $[\text{Co}_n\text{L}_{n+1}]^{3n+}$  avec  $\text{L} = \text{TAMP}$  :



Dans un premier temps, le ligand seul a servi d'oligomère central ( $n = 0$ ), afin de synthétiser des complexes binucléaires tels que



dont l'étude permet de déterminer les conditions opératoires pour une recherche future sur des oligomères de plus grande taille.

Le complexe  $[\text{Co(dien)trif}_3]$  n'est pas un bon candidat comme module de fin de chaîne car la configuration du dien dans ce complexe est probablement faciale [70,72]. Bien qu'un réarrangement du dien (fac)  $\longrightarrow$  (mer) ait été détecté par la synthèse



la réaction

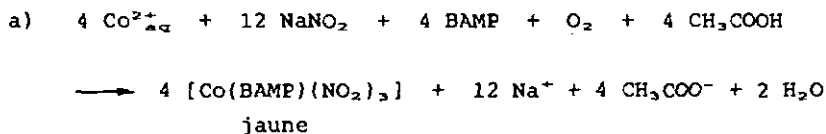


n'a pas donné le complexe binucléaire, mais le bis-complexe  $[\text{Co(dien)}_2]\text{trif}_3$  identifiée par RMN  $^1\text{H}$  et IR [40].

La coordination méridionale univoque du ligand BAMP, ainsi que sa nature aromatique semblable à celle de TAMP confèrent au complexe  $[\text{Co(BAMP)trif}_3]$  une cohérence géométrique et électronique à l'ensemble du polymère.

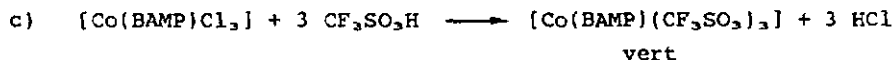
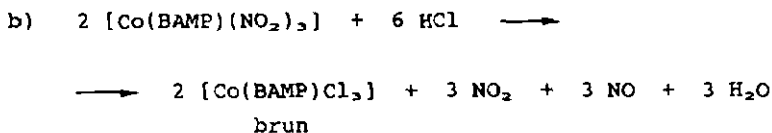
#### 4.7.2. Synthèse de [Co(BAMP)trif<sub>3</sub>]

Par analogie au [Co(dien)trif<sub>3</sub>], la synthèse comprend trois étapes [70,72]:



Le sel de Co(II) utilisé était le nitrate hexahydrate.

Le BAMP libre a été utilisé en solution aqueuse après passage de son chlorhydrate sur un échangeur d'ions chargé en OH<sup>-</sup>.



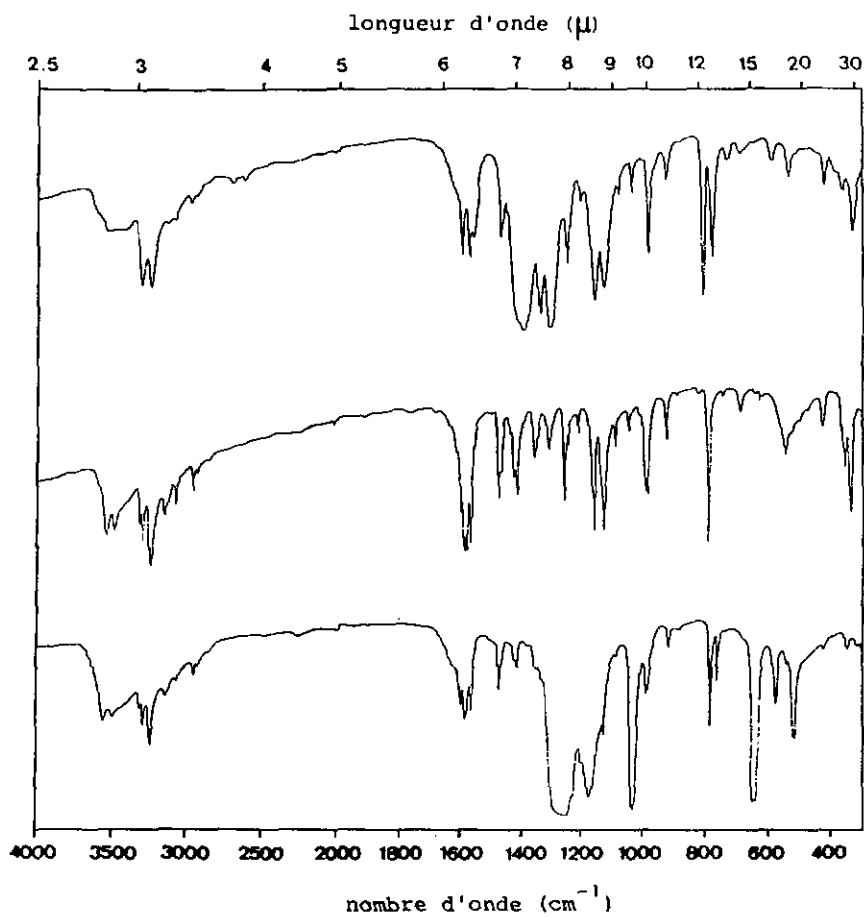
#### 4.7.3. Caractérisation.

##### a) Spectroscopie IR

La bande non dédoublée de la vibration hors du plan des protons aromatiques de BAMP à 790 cm<sup>-1</sup> confirme la présence de un BAMP par complexe [Co(BAMP)X<sub>3</sub>] (X = NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, trif<sup>-</sup>).

La bande νNO entre 1000-1100 cm<sup>-1</sup> étant absente, [Co(BAMP)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] est un nitro-complexe et non un nitrito-complexe [58].

Les bandes à 1300-1200, 1030 et 650 cm<sup>-1</sup> de [Co(BAMP)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] sont attribuées à SO<sub>3</sub> [73]. Les vibrations C-F absorbent aussi entre 1200 et 1300 cm<sup>-1</sup> [74].



**Fig. 97.** Spectres IR des sels internes  $[\text{Co}(\text{BAMP})\text{X}_3]$

A :  $[\text{Co}(\text{BAMP})(\text{NO}_2)_3]$

B :  $[\text{Co}(\text{BAMP})\text{Cl}_3]$

C :  $[\text{Co}(\text{BAMP})\text{trif}_3]$

b) Spectroscopie RMN<sup>2</sup>H

Les signaux de BAMP de [Co(BAMP)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] sont déplacés vers des champs plus élevés que pour le composé nitro.

La présence de l'ion triflate dans la sphère interne de coordination de Co(III) en est probablement la cause.

Le spectre du composé triflate est de mauvaise qualité, par suite de sa sensibilité à l'humidité due à l'emploi d'un solvant pas absolument sec.

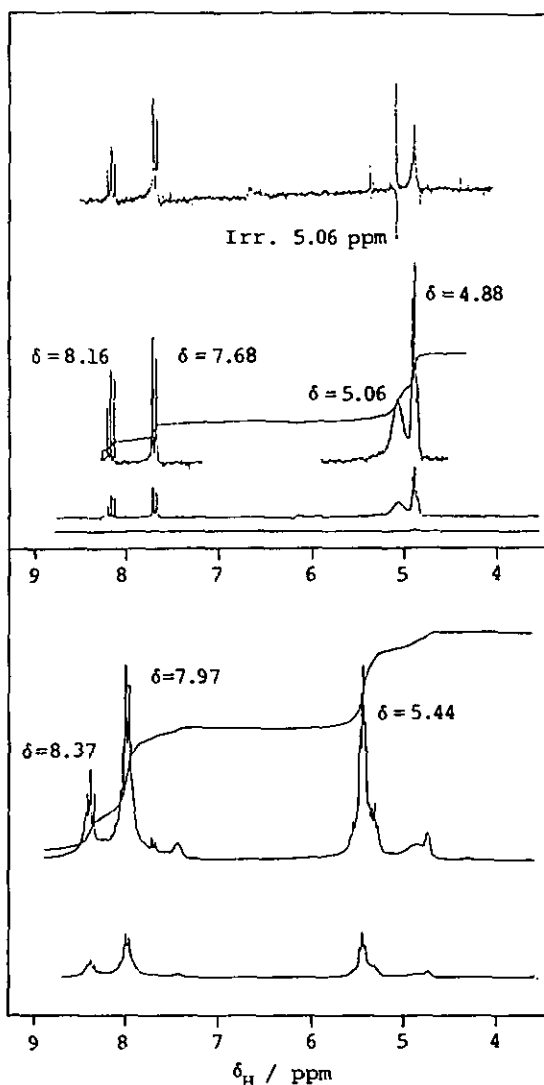


Fig. 98.

RMN <sup>1</sup>H 200 MHz de

A : [Co(BAMP)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

B : [Co(BAMP)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

dans l'acétone-d<sub>6</sub>

4.7.4. Synthèse du complexe binucléaire

La réaction



n'a pas donné le complexe binucléaire souhaité.

Comme pour la réaction avec  $[\text{Co}(\text{dien})\text{trif}_3]$ , le composé qui a été isolé est un bis-complexe, en l'occurrence  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{trif}_3$ .

L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  dans l'acétone- $d_6$  est décisive pour l'identification de  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{trif}_3$ : les intégrales indiquent sans équivoque la présence de 4 protons méthyléniques et de 4 protons amines par rapport aux signaux des protons aromatiques.

Dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ , les déplacements chimiques des protons de BAMP sont les mêmes que pour le complexe connu  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_3$ . Le pic à 4.88 ppm est dû au méthanol.

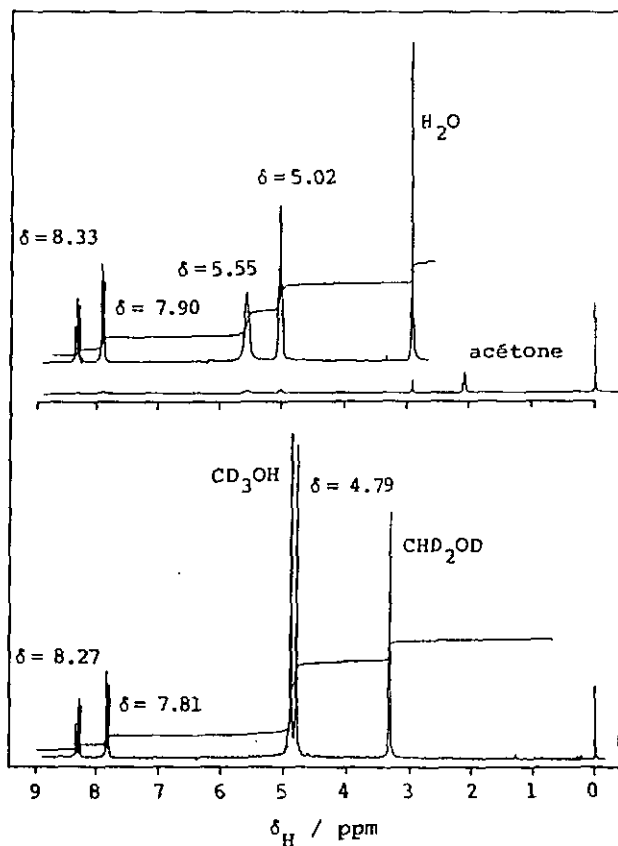
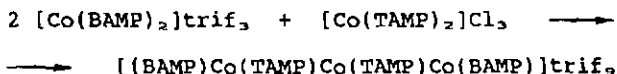


Fig. 99.

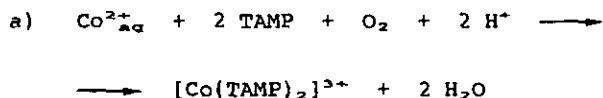
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Co}(\text{BAMP})_2]\text{trif}_3$  dans l'acétone- $d_6$  et dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

#### 4.7.5. Synthèse de [Co(TAMP)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>

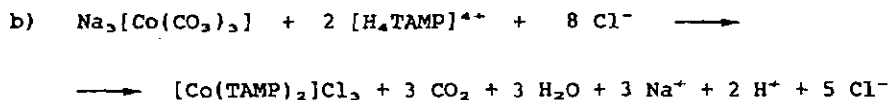
La synthèse de ce bis-complexe a été tentée en vue de produire un complexe trinuécléaire par la réaction:



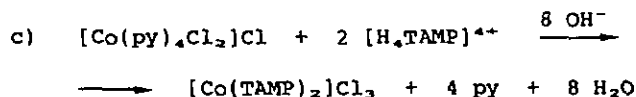
Les méthodes suivantes ont été utilisées:



Cette méthode classique conduit immédiatement à la formation d'un composé noir qui précipite. La solution surnageante reste rose indiquant une oxydation du ligand et non du métal.



Le ligand TAMP n'est pas stable en présence de CO<sub>2</sub> par formation de carbamates. Un précipité noir se forme également.



Cette méthode de synthèse est la plus douce. Lors de la déprotonation du chlorhydrate de TAMP par NaOH, la solution aqueuse devient orange, couleur caractéristique du chromophore Co(III)-hexamine. Toutefois, la solution se dégrade rapidement avec formation d'un précipité noir.

# 5

## DISCUSSION GENERALE ET CONSIDERATIONS FINALES

### 5.1. Le ligand TAMP.

#### 5.1.1. Réactivité

La synthèse de dérivés tétrasubstitués de la pyrazine par fixation de quatre groupements fonctionnels identiques sur la même molécule est difficile pour deux raisons principales:

- Le changement de densité électronique sur les sites réactifs des molécules intermédiaires au cours de la réaction.
- L'approche des réactifs sur des sites réactionnels voisins.

Parmi les nombreux essais de synthèse de ligands bis-tridentés dérivant de la pyrazine, seul le ligand TAMP a été obtenu. L'étape clef de sa synthèse est la production du tétrakis (bromo-méthyl) pyrazine (2). Ce composé nouveau est isolé avec un rendement de 10%, mais peut servir de point de départ pour la synthèse de composés portant d'autres groupes fonctionnels sur le squelette "tétraméthylène pyrazine".

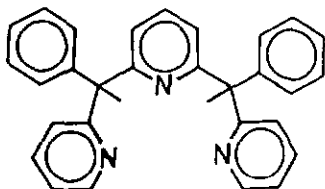
Les conditions douces avec lesquelles le dérivé azido (3) est préparé montrent que le bromure est facilement substitué.



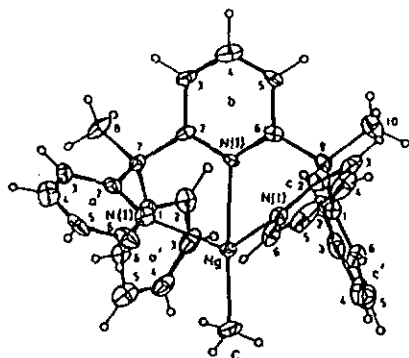
Comme perspectives, on peut envisager l'emploi de sels de métaux portant les anions  $\text{X}^- = \text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  etc et les faire réagir avec le bromure 2 afin d'obtenir d'autres ligands bis-tridentés.

Le bromure 2 permet également un prolongement de la chaîne carbonée via la réaction de Grignard et permet d'agrandir l'éventail des ligands susceptibles de former des polymères de type COLUMNANES. Dans cette optique, les dérivés de la pyrazine portent les atomes donneurs en  $\gamma$  par rapport au noyau pyrazine. Les complexes formés ont alors des cycles chélatants à 6 membres.

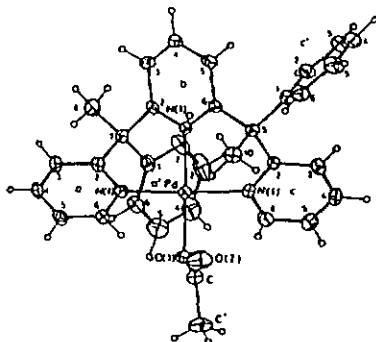
Le dérivé de la pyridine ci-dessous forme des complexes à coordination méridionale avec Hg(II) et Pd(II) [75]. Les bis-complexes octaédriques n'ont pas été obtenus. La rigidité des noyaux pyridine empêche une coordination faciale de ce ligand.



. bis[phényl-1 (pyridine-2 yl)-1 éthyl]-2,6 pyridine = L



Structure du cation  
[Hg(CH<sub>3</sub>)(meso-L)]<sup>+</sup>



Structure du cation  
[Pd(meso-L)(CH<sub>3</sub>COO)]<sup>+</sup>

Cependant, l'existence de l'isomère meso et du mélange racémique lors de la synthèse de ce ligand suggère qu'il faut plutôt porter les efforts sur la synthèse de dérivés de la pyrazine analogues ayant le groupement méthylène attaché au noyau pyrazine:



Par cette comparaison, le ligand BAMP est une base légèrement plus forte de TAMP au niveau des amines primaires. En outre, la pyridine étant une base plus forte que la pyrazine, la basicité de BAMP et de TAMP au niveau des atomes d'azote des cycles aromatiques suit un comportement qui va dans le même sens. La possibilité de cristalliser le trichlorhydrate BAMP·3HCl alors que TAMP ne cristallise que sous forme de TAMP·4HCl le confirme. D'autre part, les distributions d'espèces effectives et statistiques montrent que  $[H_2BAMP]^{2+}$  une fois déprotoné perd son second proton plus facilement et que ce comportement est inversé pour  $[H_4TAMP]^{4+}$ . La présence de ponts hydrogène entre les groupements fonctionnels en ortho du ligand TAMP augmente la basicité des groupements amines.

La charge des substituants aminométhyl protonés situés en  $\alpha$  des hétéroatomes de la pyridine et de la pyrazine provoque une forte diminution de la densité électronique au niveau de ces hétéroatomes. Ainsi, les atomes d'azote des noyaux aromatiques de BAMP et de TAMP sont moins basiques que les hétéroatomes de la pyridine et la pyrazine respectivement.

Comme Ford et al. l'ont montré pour les complexes pentaamines de Ru(II) avec la pyrazine [76], la basicité de l'atome d'azote non coordonné de la pyrazine est augmentée. Le Ru(II) augmente la densité électronique sur le système aromatique par "back-donation". Ce comportement est également attendu pour les complexes de Fe(II) et de Ni(II) qui ont les orbitales  $t_{2g}$  remplies.

## 5.2. Complexes obtenus.

### 5.2.1. Composition des complexes

Les complexes de Mn(II), de Fe(II) et de Ni(II) ont une composition générale  $M^{2+}:TAMP:X^- \approx 1:1:2$  ( $X^- = Cl^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}, TsO^-$ ) quels que soient les rapports M/L engagés dans les synthèses.

Le Zn(II) forme également des composés avec M/L = 1:1 pour autant que les quantités de métal et de ligand engagées dans les synthèses soient équivalentes.

Les composés de composition  $M/L = 1:1$  peuvent être des monomères  $[M(TAMP)]X_2$  ou des polymères  $\{[M(TAMP)]X_2\}_\infty$ . Pour les monomères, TAMP coordine le métal de manière tridentée; les autres positions de coordination sont occupées par des molécules de solvant ou par les contre-ions.

Le complexe  $\{[Mn(TAMP)]Cl_2 \cdot 2H_2O\}_\infty$  est le premier polymère de coordination infini qui présente une alternance régulière métal-ligand dont le métal est coordinativement saturé par tous les groupes fonctionnels du ligand. Sa structure a été déterminée par diffraction des rayons X.

La structure des composés du Fe(II) et du Ni(II) ont été déduites sur la base de leurs propriétés spectroscopiques et de leur couleur. Les composés  $[Fe(TAMP)]^{2+}$  et  $[Ni(TAMP)]^{2+}$  ne sont pas des monomères: le métal n'est pas coordiné par des molécules d'eau ou par des contre-ions.

La composition  $M^{2+}:TAMP:X^- = 2:1:4$  ( $X^- = Cl^-$ ) des complexes de Cu(II) et de Zn(II) présente trois alternatives structurales:

- i) complexes monomères  $[M(TAMP)]MX_4$
- ii) complexes polymères  $\{[M(TAMP)]MX_4\}_\infty$
- iii) complexes binucléaires  $[M(TAMP)M]X_4$

Les méthodes chimiques ne permettent pas de distinguer ces trois possibilités car ces complexes sont labiles et les structures polymères à l'état solide ne sont pas maintenues en solution.  $[Cu_2(TAMP)Cl_4]$  et  $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$  sont des complexes binucléaires avec TAMP comme ligand pont entre les centres métalliques. Ces structures ont été déterminées par diffraction des rayons X.

Tableau 58. Récapitulatif des complexes obtenus.

$M^{n+} =$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Co^{3+}$
CHLORURES							
$[M(BAMP)Cl_3]$							$C_+$
$[M(BAMP)Cl]^{(n-1)+}$				$C_+$			
$[M(BAMP)_2]^{n+}$		$C_+$ X	$C_+$ X	-			$C_+$ X
$[M(TAMP)]_x^{n+}$	$C_+$ P X	$A_+$ (P)	$A_+$ (P)	-	$C_+$ (P)	-	-
$[ClM(TAMP)MCl]^{(2n-2)+}$				$C_+$ X			
SULFATES							
$[M(TAMP)]_x^{n+}$	$C_+$ P	$A_+$ (P)	$A_+$ (P)	-	-		
$[M(TAMP)M]^{2n+}$				$C_+$	-		
TOSYLATES							
$[M(TAMP)]_x^{n+}$	$C_+$ P	$A_+$ (P)		-	$C_+$ (P)		
PERCHLORATES							
$[M(BAMP)Cl]^{(n-1)+}$				$C_+$ X			
$[M(BAMP)_2]^{n+}$			$C_+$				
$[ClM(TAMP)MCl]^{(2n-2)+}$				$C_+$ N			
DIVERS							
$[Cl_2M(TAMP)MCl_2]^0$					$C_+$ X	$C_+$ (S)	

+ : produit obtenu

- : essai négatif

C : solide cristallin

A : solide amorphe

X : structure par diffraction  
des rayons X

P : polymère infini

(P) : polymère probable

(S) : sel interne probable

N : composé non

stoechiométrique

### 5.2.2. Propriétés coordinatives

Les complexes  $[\text{Fe}(\text{TAMP})\text{X}_2]$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Tso}^-$ ) et  $[\text{Ni}(\text{TAMP})\text{X}_2]$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ) n'ont pas été obtenus sous forme cristalline dans la perspective d'une détermination de structure par diffraction des rayons X.

Le ligand TAMP provoque une forte déstabilisation des orbitales  $t_{2g}$  du métal et se comporte comme les ligands tridentés aromatiques tels que Tpypz et Terpy, malgré une plus grande ressemblance structurale avec BAMP.

#### a) Complexes de Fe(II)

En tenant compte de toutes les analyses effectuées sur les composés Fe-TAMP et par comparaison avec la couleur et les propriétés magnétiques de complexes de Fe(II) avec des ligands chélatants tridentés connus, nous pouvons établir la nature des composés du Fe obtenus.

Tableau 59. Complexes de Fe(II) avec quelques ligands chélatants tridentés.

complexes	M/L	couleur	propriétés magnétiques	réf.
$[\text{Fe}(\text{BAMP})_2]^{2+}$	1:2	vert	param.	[20]
$[\text{Fe}(\text{Terpy})_2]^{2+}$	1:2	violet	diam.	[77,78]
$[\text{Fe}(\text{Terpy})]^{2+}$	1:1	rouge	param.	[78]
$[\text{Fe}(\text{Tpypz})_2]^{2+}$	1:2	violet	diam.	[16]
$[\text{Fe}(\text{Tpicpz})]^{2+}$	1:1	vert	param.	[16]
$[\text{Fe}(\text{TAMP})]^{2+}$	1:1	violet		

Terpy = terpyridine [= bis(pyridyl-2')-2,6 pyridine]

Tpypz = tétrakis(pyridyl-2')-2,3,5,6 pyrazine

Tpicpz = tétrakis(méthyl-6' pyridyl-2')-2,3,5,6 pyrazine

Le paramagnétisme observé pour  $[\text{Fe}(\text{BAMP})_2]^{2+}$  ainsi que la couleur de ce complexe montrent que le ligand BAMP ne provoque

pas un fort champ de ligand autour de Fe(II). Les transitions d-d sont peu énergétiques.

Les complexes de Fe(II) avec les ligands aromatiques tridentés sont tous violets pour M/L = 1:2. La coordination autour du métal est complète avec une géométrie octaédrique. Les mono-complexes M/L = 1:1 ont une couleur différente et sont tous paramagnétiques.

Le spectre Mössbauer du composé  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ne montre qu'un seul site Fe(II) low spin et sa couleur bleu-violet indique une coordination de la pyrazine sur Fe(II). La coordination des amines primaires de TAMP se déduit par le fort champ de ligands provoqué par une coordination tridentée et qui confère au métal une configuration  $t_{2g}^6$ .

Les composés  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ont les spectres Mössbauer plus délicats à interpréter de par l'existence de deux sites pour le Fe.

Les paramètres Mössbauer du site 1 pour ces deux composés sont semblables à ceux de  $[\text{Fe}(\text{TAMP})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, le site 1 est attribué à Fe(II) low spin. Le second site pour le Fe est également attribué à Fe(II) low spin en raison de la composition pondérale et de la couleur des composés.

L'existence de sites différents pour le Fe provient d'un environnement géométrique du métal qui n'est pas le même dans tout le solide. La formation rapide de ces composés en est probablement la cause.

#### b) Complexes de Ni(II)

Les analyses pondérales des complexes Ni-TAMP ne sont pas suffisantes pour déterminer la nature polymère ou non de ces composés. Seule la comparaison de la couleur de ces produits avec des complexes de Ni(II) de ligands tridentés connus est utile.

Tableau 60. Complexes de Ni(II) avec quelques ligands chélatants tridentés.

complexes	M/L	couleur	réf.
$[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]^{2+}$	1:2	violet	[20]
$[\text{Ni}(\text{Terpy})_2]^{2+}$	1:2	brun	[79]
$[\text{Ni}(\text{Terpy})]^{2+}$	1:1	jaune-vert	[78]
$[\text{Ni}(\text{Tpyyz})_2]^{2+}$	1:2	brun	[16]
$[\text{Ni}(\text{Tpicpz})]^{2+}$	1:1	jaune	[16]
$[\text{Ni}(\text{TAMP})]^{2+}$	1:1	brun	

Terpy = terpyridine (= bis(pyridyl-2')-2,6 pyridine]

Tpyyz = tétrakis(pyridyl-2')-2,3,5,6 pyrazine

Tpicpz = tétrakis(méthyl-6' pyridyl-2')-2,3,5,6 pyrazine

La couleur de  $[\text{Ni}(\text{BAMP})_2]^{2+}$  montre que le ligand BAMP se place approximativement au niveau de  $\text{NH}_3$  dans la série spectrochimique. Les complexes octaédriques de Ni(II) avec les ligands aromatiques Tpyyz et Terpy sont tous bruns, alors que les mono-complexes sont jaunes.

Par conséquent, un environnement octaédrique du Ni(II) dans ses composés avec TAMP est très probable. La conclusion d'une structure polymère est cependant prématurée en l'absence d'une analyse par diffraction des rayons X.

### 5.2.3. Différences structurales

Les analyses par diffraction des rayons X des complexes de Fe(II), de Co(III), de Ni(II) et de Cu(II) avec BAMP sont les premières effectuées avec ces composés. Bien que les complexes soient connus depuis longtemps, ces analyses confirment que ce ligand coordine de manière tridentée. Le même comportement est attendu pour Mn(II) et Zn(II) et la résolution des structures de ces deux complexes n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail.

Les structures des complexes de Mn(II), de Cu(II) et de Zn(II) avec TAMP montrent que ce ligand coordine également de manière tridentée.

Les tableaux 61 et 62 réunissent une comparaison des distances et des angles relatifs aux liaisons de coordination.

Tableau 61. Distances des liaisons de coordination (Å)

métaux	BAMP		TAMP	
	M-N(py)	NH <sub>2</sub> -M	M-N(pz)	NH <sub>2</sub> -M
Mn(II)	—	—	2.22	2.25-2.32
Co(III)	1.87-1.88	1.96-1.98	—	—
Ni(II)	2.00-2.03	2.14-2.17	—	—
Cu(II)	1.93	2.01-2.02	1.95	2.03
Zn(II)	—	—	2.08	2.19

Tableau 62. Angles NH<sub>2</sub>-M-NH<sub>2</sub> (°)

métaux	BAMP	TAMP
Mn(II)	—	148
Co(III)	168	—
Ni(II)	157-159	—
Cu(II)	163	163
Zn(II)	—	155

Ces données montrent que les cycles chélatants sont tendus dans les complexes. Une tension trop importante est évitée par une déviation du plan des cycles chélatants ou par de longues liaisons.

Le composé polymère de Mn(II) possède les plus longues liaisons Mn-N(pz) et Mn-NH<sub>2</sub> et les angles NH<sub>2</sub>-M-NH<sub>2</sub> dévient fortement de 180°. L'environnement du Mn(II) est un octaèdre très distordu.

Il faut noter cependant que BAMP et TAMP sont structurellement très semblables envers le Cu(II): les angles et les liaisons indiqués ont des grandeurs correspondantes.

Ainsi, les échecs rencontrés dans les synthèse de composés cristallins de Ni(II), et de Fe(II) avec TAMP ne sont pas dûs à

des facteurs structuraux, mais plutôt à des facteurs cinétiques : les complexes se forment très rapidement et comme ils sont très stables, la formation d'un réseau cristallin ordonné est difficile.

La structure empilée du complexe binucléaire de Cu(II) est maintenue à l'état solide par des ponts hydrogène entre molécules d'eau et ions chlorures qui entourent Cu(II). Les liaisons Cu-Cl (Cl pont) sont trop longues pour assurer à elles seules la stabilité d'un tel empilement. Dans le complexe binucléaire de Zn(II), ces ponts hydrogène sont absents car il n'y a pas d'eau dans ce composé. Ainsi, bien que les liaisons Zn-Cl sont plus courtes dans  $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$ , cet empilement n'est pas observé.

#### 5.2.4. Stabilité comparée des complexes.

a) Entre complexes de BAMP et de TAMP

Tableau 63. Stabilité comparée des complexes formés avec BAMP et TAMP.

	BAMP	TAMP
métaux	log B (ML)	log B (ML)
Ni(II)	10.34	15.99
Cu(II)	15.20	15.42

L'environnement de  $Cu^{2+}$  dans  $[Cu(BAMP)]^{2+}$  et dans  $[Cu(TAMP)]^{2+}$  est similaire et les constantes de stabilité globales  $\beta_{ML}$  pour ces deux complexes sont très voisines.

Dans le cas de  $Ni^{2+}$ , le complexe  $[Ni(TAMP)]^{2+}$  est plus stable d'un facteur  $10^5$  par rapport au complexe avec BAMP. Il est très probable que l'environnement de  $Ni^{2+}$  dans ces deux complexes soit octaédrique. Ainsi, l'augmentation de stabilité observée confirme que le ligand TAMP est un complexant plus fort que BAMP et tend à indiquer que le complexe  $[Ni(TAMP)]^{2+}$  est de nature polymère.

b) Entre complexes binucléaires de Cu(II) et de Zn(II)

Le complexe binucléaire  $[\text{Cu-TAMP-Cu}]^{4+}$  est une espèce toujours présente entre pH 4 et pH 7 en quantité non négligeable, indépendamment du rapport métal-ligand présent en solution. En milieu alcalin, des hydroxy-complexes binucléaires se forment par déprotonation des molécules d'eau coordonnées sur  $\text{Cu}^{2+}$ .

Le Zn(II) forme le complexe binucléaire  $[\text{Cl}_2\text{Zn-TAMP-ZnCl}_2]$  que s'il y a deux équivalents de métal par ligand TAMP. On observe alors aussi la formation d'hydroxy-complexes en milieu alcalin. Le comportement en solution est différent lorsque Zn et TAMP sont présents en quantités équivalentes: seule l'espèce ML est prédominante et on n'observe pas la formation d'hydroxy-complexes.

Cette absence d'hydroxy-complexes de Zn(II) en milieu alcalin permet de formuler l'hypothèse de l'existence d'oligomères en solution car il n'y a pas de déprotonation visible de molécules d'eau coordonnées.

Tableau 64. Stabilité comparée des complexes de TAMP avec Cu(II) et Zn(II).

espèces	Cu(II)		Zn(II)	
	log $\beta$	pK	log $\beta$	pK
ML	15.42		10.17	
MLH	23.39	7.97	17.65	7.48
MLH <sub>2</sub>	30.59	7.20	24.62	6.97
M <sub>2</sub> L	25.73	7.58	14.36	8.96
M <sub>2</sub> L(OH)	18.15	8.28	5.4	8.7
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub>	9.87		-3.3	

Dans les conditions Zn/TAMP = 2:1, les hydroxy-complexes précipitent et les valeurs calculées de leur pK<sub>a</sub> n'ont pas de sens (Tableau 64). Cependant, l'ordre de grandeur correspond à peu près au pK de l'aquo-ion  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 5.2.5. Pouvoir oxydant des métaux.

La formation des complexes avec TAMP est également dictée par les propriétés oxydoréductrices des métaux envers le ligand. Les complexes de Mn(II), de Fe(II), de Co(III) et de Cu(II), se dégradent en solution aqueuse.

En ce qui concerne Mn(II) et Fe(II), cette décomposition est surtout due à la présence de l'oxygène de l'air qui produit essentiellement les oxydes  $Fe_2O_3$  et  $MnO_2$  respectivement. Ce comportement est semblable avec le ligand BAMP. Sous atmosphère absolument inerte les complexes sont stables.

Les complexes de Co(III) et de Cu(II) avec BAMP sont stables et peuvent être manipulés sans précautions particulières alors qu'avec TAMP ils se dégradent même en l'absence d'oxygène. La formation de précipités noirs en présence de ces métaux indique une oxydation du ligand.

Lors de la réaction de Co(III) avec TAMP on note l'apparition de  $Co^{2+}$  par la coloration rose de la solution mère. Avec Cu(II), la coloration bleue du complexe disparaît et la réduction du métal semble se poursuivre jusqu'à la formation de Cu métallique.

La réduction de Co(III) en Co(II) montre que le ligand TAMP est très sensible à l'oxydation. Par conséquent, la synthèse modulaire des columnanes par l'emploi TAMP comme ligand pont et de Co(III) comme centre métallique inerte semble compromise.

### 5.2.6. Considérations finales.

Les COLUMNANES font partie d'une classe de composés totalement nouvelle. Elle pose le problème de la synthèse de ligands polyfonctionnels symétriques qui ont un caractère bis-tridenté. A notre connaissance, seuls l'acide pyrazine tétracarboxylique et la tétrakis(aminométhyl) pyrazine forment de tels polymères.

L'acide pyrazine tétracarboxylique est connu depuis plus de cent ans. Marioni et al. [15,80] ont entrepris l'étude de son comportement systématique avec quelques métaux de transition dans le cadre des COLUMNANES, posant ainsi les fondations d'un édifice de recherche très prometteur.

La tétrakis(aminométhyl) pyrazine TAMP est une molécule absolument nouvelle dont la synthèse - qui semble facile au premier abord - a nécessité des conditions de travail particulières.

Le présent travail a montré que ce ligand a un comportement favorable à la formation de polymères infinis du type COLUMNANE avec les métaux de transition.

Les COLUMNANES imaginés au début de ce travail comme une structure polymère ayant une alternance de ligands totalement coordonnés et perpendiculaires entre eux, a été observée avec le composé de Mn(II) uniquement. Toutefois, Fe(II), Ni(II) et Zn(II) forment des composés dont les compositions sont en accord avec cette structure.

La grande stabilité des complexes formés avec le ligand TAMP a été démontrée dans ce travail. Il s'est avéré que le contrôle cinétique de la formation des polymères est difficile. Par conséquent, la poursuite des efforts doit être orientée vers le contrôle de la polymérisation des complexes.

La synthèse modulaire des COLUMNANES est une voie d'approche qui doit également être approfondie par l'emploi non seulement de métaux cinétiquement inertes, mais aussi labiles. L'investigation dans ce domaine peut être diversifiée par la synthèse de nouveaux ligands moins sensibles à l'oxydation que TAMP.

Dans la mesure où cette approche a du succès, elle reste la seule qui permette la synthèse contrôlée de COLUMNANES hétéronucléaires à valence mixte.

L'existence des COLUMNANES sous forme de polymères infinis n'est établie avec certitude que par analyse de diffraction des rayons X, ce qui présente un handicap de par la difficulté rencontrée de faire croître des monocristaux. Cependant, si la synthèse des polymères est contrôlée cinétiquement, l'obtention de monocristaux en sera également facilitée.

L'étude des polymères de coordination du type COLUMNANE est loin d'être épuisée. Ce projet d'étude n'en est qu'à ses débuts et l'avenir est très prometteur en ce qui concerne les propriétés particulières que peuvent présenter ce genre de composés.

## 6 PARTIE EXPERIMENTALE

### 6.1 Synthèses

Les synthèses ont été effectuées avec des produits commerciaux de qualité purum ou puriss (Fluka, Merck, Siegfried). Les solides organiques commerciaux ont été recristallisés le cas échéant.

### 6.2. Méthodes d'analyse

#### 6.2.1. Analyses qualitatives

##### a) Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été effectués à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 521 à partir de pastilles de KBr, de CsBr, ou à partir de films liquides.

##### b) Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et RMN $^{13}\text{C}$

Les spectres RMN du proton et du carbone 13 ont été enregistrés sur un spectrographe Bruker WP 200.

##### c) Spectrographie de masse

Les spectres de masse ont été mesurés en introduction directe sur Hitachi Perkin-Elmer RMU 6 à simple focalisation ou sur Nermag R 30-10 à triple quadripole.

##### d) Spectroscopie RPE

Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RPE Varian type E9.

#### 6.2.2. Analyses quantitatives

##### a) Thermogravimétrie (TG)

Les TG ont été réalisées sur un appareil Mettler TA 3000, composé d'un processeur TC 10, d'une unité TG 50 reliée à une microbalance Mettler M 3. 5 à 15 mg d'échantillon sont pulvérisés et placés dans un creuset en alumine. Le chauffage est effectué à la vitesse de 20°/min sous atmosphère d'azote ou d'oxygène, en

tenant compte d'un essai à blanc préalablement réalisé dans les mêmes conditions.

b) Spectroscopie ultra-violet (UV) visible (VIS)

Les spectres UV et VIS ont été enregistrés sur Uvikon 810/820 couplé à une imprimante thermique LS 48 et un enregistreur Uvikon 21. Les cuves en quartz ont 1 cm de longueur.

c) Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Organisch-chemisches Mikrolabor de l'ETH de Zurich et par les Butterworth Laboratories (GB).

d) Dosage des ligands dans les complexes

Les complexes ont été décomposés par HCl 0.1 M. Les dosages de ligands ont été réalisés par spectrophotométrie UV.

e) Dosage des métaux dans les complexes

Les complexes ont été minéralisés à chaud par l'acide sulfurique concentré ou par l'acide perchlorique.

Mn : dosé sous forme de  $\text{MnO}_4^-$  après oxydation par  $\text{KIO}_4$  d'une solution minéralisée.

$$\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}, \epsilon = 2270 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Fe : dosé sous forme de  $[\text{Fe}(\text{phénanthroline-1,10})_2]^{2+}$ .

$$\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}, \epsilon = 11140 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

L'absorption atomique a aussi été utilisée.

Co : dosé sous forme de complexe  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  dans l'acétone.

$$\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}, \epsilon = 1805 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Ni : Par thermolyse d'une masse connue de complexe à 900 °C sous  $\text{O}_2$ , on forme l'oxyde NiO qui permet de doser Ni.

Cu : dosé sous forme de  $[\text{Cu}(\text{néocuproïne})_2]^+$ .

$$\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}, \epsilon = 7803 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Zn : dosé par polarographie différentielle à goutte de mercure et par absorption atomique.

f) Titrations potentiométriques

La potentiométrie-pH a été effectuée à l'aide d'une station de titration Metrohm composée d'un pH-mètre Metrohm 605, d'un Dosimat Metrohm 655 et d'une électrode combinée Orion B102SC.

Les concentrations des solutions étudiées étaient millimolaires dans les conditions de force ionique  $I = 0.5 \text{ M KNO}_3$ , de température  $t \approx 25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  avec dégazage par  $\text{N}_2$  15 min.

La détermination de  $\gamma_{\text{H}^+}$  et de  $K_a$  est effectuée par une série de titrations d'un monoacide connu, en l'occurrence TRIS (= tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane) dans les mêmes conditions de force ionique que les titrations proprement dites.

Cette série de titrations nous fournit une valeur moyenne de  $\gamma_{\text{H}^+}$  aux pH bas, un intervalle de valeurs pour  $K_a$  aux pH élevés et une valeur moyenne du  $\text{p}K_a$  du monoacide pour la partie intermédiaire de la courbe de titration. Les valeurs de ces paramètres sont vérifiées par une titration de contrôle avec TRIS et permet l'étalonnage du système. Les évaluations des courbes de titration ont été effectuées à l'aide du programme TITFIT [45].

Sels utilisés:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (purum p.a., Fluka),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (zur Analyse, Merck),  $\text{ZnCl}_2$  (wasserfrei, zur Analyse, Merck).

#### g) Titration spectrophotométriques

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Uvikon 810/820 et de la station de titration décrite sous 6.2.2.f). Les mesures ont été faites en continu par l'emploi d'une pompe péristaltique et d'une cuve à flux continu.

Les évaluations des titrations spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide du programme SPECFIT [81].

#### 6.2.3. Diffraction des rayons X.

La détermination des structures est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles Siemens-Stoe AED2 avec radiation Mo-K $\alpha$  (monochromateur au graphite). Le groupe spatial est déterminé au moyen de photographies préliminaires de précession et de Weissenberg. La résolution des structures utilise le programme SHELX-76 par les méthodes de Fourier et de Patterson.

#### 6.2.4. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer sont mesurés avec un spectromètre conventionnel à accélération constante. Les déplacements isomériques  $\delta$  sont déterminés par rapport au Fe métallique.

### 6.3. Synthèse des ligands

#### 6.3.1. Synthèse de BAMP (IV, IX)

##### a) Dichlorure de l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique (VI)

250 g d'acide pyridine-2,6 dicarboxylique (V) (1.5 mol, purum, Fluka) pulvérisés sont dissous dans 325 ml de  $\text{SOCl}_2$  (535.4 g, 4.5 mol). Le mélange hétérogène est maintenu à reflux pendant 24 h. L'excès de  $\text{SOCl}_2$  est évaporé; le résidu cristallise au réfrigérateur. La recristallisation se fait par dissolution du solide dans le toluène à 60°C et précipitation par la ligroïne. Le chlorure d'acide VI est filtré et séché à l'air.

Rendement: 304 g (91%).  $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2 = 204.01$

F = 58-59°C. IR : [82]

##### b) Diamide de l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique (VII)

300 g du chlorure d'acide VI (1.34 mol) sont dissous dans 500 ml de dioxanne à 20°C et additionnés goutte à goutte dans 1 l d'ammoniaque 25%. La diamide VII est filtrée et lavée 3 fois avec 100 ml d'eau froide, séchée à l'air puis sous pression réduite.

Rendement: 220 g (96%).  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 = 165.15$

Point de décomposition : 309°C.

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3410, 1680, 1590, 1570, 1380, 840.

##### c) Dicyano-2,6 pyridine (VIII)

40 g de diamide VII (0.242 mol) sont mis en suspension dans 460 ml de  $\text{POCl}_3$ . Le mélange réactionnel est maintenu à 120-130°C pendant 2 h sous forte agitation. Le solvant est évaporé et le résidu vert foncé est mis en suspension dans 600 ml de  $\text{CHCl}_3$  et agité pendant 1 h puis hydrolysé par une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le mélange est ensuite filtré sur Celite puis extrait au  $\text{CHCl}_3$ . L'extrait organique est décoloré au charbon actif. Le nitrile VIII est récupéré par addition de ligroïne. Cristaux blancs.

Rendement: 23 g (73%).  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3 = 129.12$ . F = 125.5°C. IR : [83].

d) Trichlorhydrate de la bis(aminométhyl)-2,6 pyridine (IX)

10 g de dicyano-2,6 pyridine VIII (0.077 mol) sont suspendus dans 250 ml de méthanol distillé. 1 g de palladium sur charbon (10% Pd, puriss, Fluka) est mis en suspension dans un mélange de 50 ml de méthanol et de 14 ml de HCl 37%. La suspension est ajoutée à la solution de nitrile. L'hydrogénation est effectuée pendant 12 h à 20°C à la pression de 6 atm de H<sub>2</sub>. Après filtration du catalyseur, la solution est évaporée à sec et le résidu dissous dans un minimum d'eau à 40°C. Nous ajoutons 5 volumes de HCl 37% pour précipiter le chlorhydrate IX (cristaux blancs).

Rendement: 13.6 g (70%). C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> = 246.57

F = > 300°C (décomposition).

IR : pastille KBr.  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] 3200-2800, 1645,1615, 1560, 1460

UV : solvant H<sub>2</sub>O.  $\lambda_{max}$  = 260 nm  $\epsilon$  = 3500 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>  
(épaulement à 266 nm)

RMN <sup>1</sup>H : solvant D<sub>2</sub>O.  $\delta_H$  = 4.45 ppm (s, 4H)  
 $\delta_H$  = 7.53 ppm (d, 2H)  
 $\delta_H$  = 8.00 ppm (t, 1H)

Le BAMP libre IV est isolé en faisant passer le chlorhydrate sur résine (Dowex ou Sephadex <sup>®</sup>) échangeuse d'anions chargée en OH<sup>-</sup>.

UV : solvant H<sub>2</sub>O.  $\lambda_{max}$  = 264 nm  $\epsilon$  ≈ 4900 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>

### 6.3.2. Synthèse de TAMP (4, 4a)

#### a) Tétrakis (bromométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (2)

42 g de tétraméthyl-2,3,5,6 pyrazine 1 (0.308 mol, purum, Fluka) sont dissous dans 1.5 l de CCl<sub>4</sub> distillé. Nous ajoutons 230 g de N-bromosuccinimide (NBS) (1.29 mol) recristallisé [84]. Le mélange réactionnel est irradié avec deux lampes de 300 W pendant 5 h. Lorsque le solvant entre en ébullition, nous ajoutons 1 g de peroxyde de dibenzoyl dissous dans le chloroforme.

La réaction terminée, le succinimide formé est filtré et lavé avec du  $\text{CCl}_4$  froid. Le filtrat est conservé au réfrigérateur afin de permettre la cristallisation d'une quantité supplémentaire de succinimide. Filtrer à nouveau si nécessaire. Le filtrat est ensuite évaporé à sec sous pression réduite.

Le résidu huileux est dissous dans 150 ml d'éther. Le bromure 2 est cristallisé par adjonction lente de ligroïne, sous agitation dans un bain de glace jusqu'à formation d'un trouble. On poursuit l'agitation à froid pour obtenir le plus de produit possible. Les cristaux blancs de 2 sont filtrés, lavés à la ligroïne puis séchés à l'air pendant 30 min.

Le produit 2 est recristallisé dans un mélange ligroïne-toluène. Rendement: 13 g de 2 pur (9.3%).  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_4 = 451.80$ .

CCM : solvant éther. Eluant: toluène-ligroïne 10:1.RF = 0.55

IR : pastille CsBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3035, 2980, 1440, 1405, 1220, 630.

Analyse élémentaire :      trouvé :  
C 21.40, H 1.70, N 6.38, Br 71.05%.  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_4 = 451.80$  :  
C 21.27, H 1.79, N 6.20, Br 70.75%.

b) Tétrakis (azidométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (3)

15 g du dérivé bromé 2 (33.2 mmol) et 8.7 g de  $\text{NaN}_3$  (134 mmol, purum, Fluka) sont dissous dans 200 ml de méthanol absolu (puriss p.a., Fluka) sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à 50°C.

La réaction terminée, le méthanol est prudemment évaporé à faible volume (pression réduite, température max. 40°C) à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le solvant ne doit pas être évaporé à sec!  $\text{NaBr}$  est éliminé par extraction du produit 3 à l'éther.

La phase éthérée est séchée avec  $\text{CaSO}_4$  anhydre (Sikkon, Fluka). Après filtration du dessiccant, l'éther est évaporé à faible volume (pas à sec!). L'azide 3 cristallise rapidement sous forme de cristaux beiges. Le produit est filtré et séché à l'air pendant 15 min. Il est engagé directement dans la synthèse suivante. Rendement: 8.2 g (82%).  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4 = 300.25$

CCM : solvant éther. Eluant: toluène-ligroïne 10:1. RF = 0.29

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  : 2950, 2090, 1392, 1260, 1270

Analyse élémentaire: trouvé :  
C 32.12, H 2.80, N 65.27%.  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{1.4}$  = 300.25 :  
C 32.00, H 2.69, N 65.31%.

c) Chlorhydrate de la tétrakis(aminométhyl)-2,3,5,6  
pyrazine (4a)

3 g de l'azide 3 (0.01 mol) sont dissous dans 280 ml de méthanol absolu (puriss p.a., Fluka). Nous ajoutons une suspension de 0.3 g de palladium sur charbon (10% Pd) dans 20 ml de méthanol absolu. Ce mélange est passé dans un hydrogénéateur type Gerhardt à une pression de  $\text{H}_2$  de 4 atm. Le système est agité pendant 12 h à température ambiante.

Après filtration du catalyseur sur membrane poreuse, le filtrat jaune pâle est traité avec une solution méthanolique de HCl à 10%. Le chlorhydrate 4a précipite sous forme d'une poudre rose pâle. Il est filtré sur verre fritté, lavé 2 fois avec MeOH puis séché sous vide poussé pendant 1 nuit à température ambiante.

Rendement: 3.2 g (94%).  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  = 351.11

IR : CsBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3300-2800, 1590, 1482, 1190, 1095, 1000

UV : solvant  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\lambda_{\text{max}}$  = 270.4 nm,  $\epsilon$  = 6900  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 27.53, H 6.02, N 23.95, Cl 39.97%.  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  = 351.11 :  
C 27.37, H 6.03, N 23.94, Cl 40.39%.

L'amine 4 libre est peu stable à l'air, à température ambiante, mais stable au réfrigérateur à +4°C pendant 1 semaine environ. L'amine libre est recristallisée sous azote dans  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ .

MS : IC  $\text{NH}_3$ .  $\text{M}^+ + 1$  = 197  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6$  = 196.26

d) Sulfate de la tétrakis (aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine dihydrate (4b)

Au filtrat d'hydrogénation de l'azide 3 on ajoute une solution méthanolique de  $H_2SO_4$  10%. Le précipité formé est filtré sur membrane poreuse. Le sulfate est recristallisé dans  $H_2O$ , puis séché sous vide poussé pendant 24 h à température ambiante.  
Rendement: 2.8 g (65%).

IR : CsBr.  $\nu [cm^{-1}]$  3200-2800, 1580, 1475, 1425, 1100, 618

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 22.36, H 5.68, N 19.44%  
calculé pour  $C_8H_{20}N_6O_8S_2 \cdot 2H_2O = 428.44$  :  
C 22.43, H 5.65, N 19.62%

e) Tosylate de la tétrakis (aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine (4c)

A la solution méthanolique de TAMP libre 4, nous ajoutons une solution de 9.5 g d'acide p-toluène sulfonique monohydrate (50 mmol, puriss p.a., Fluka) dans 50 ml de méthanol. Le sel d'amine 4c précipite sous forme d'aiguilles. Après filtration et lavage avec 2 fois 10 ml de MeOH, les cristaux sont séchés à l'éther puis dans un courant d'air pendant 30 min.  
Rendement: 6.5 g (74%)

IR : pastille CsBr.  $\nu [cm^{-1}]$  3200-2800, 1600, 1490, 1438, 1100-1200, 1030, 810, 680

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 48.58, H 5.55, N 9.54, S 14.57%  
calculé pour  $C_{26}H_{48}N_6O_{12}S_4 = 885.07$  :  
C 48.85, H 5.47, N 9.49, S 14.49%

f) Bis-tétrachloroplatinate de la tétrakis (aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine dihydrate (4d)

A 342 mg de TAMP·4HCl (1 mmol, 4a) dissous dans 10 ml de  $H_2O$

est ajoutée 10 ml d'une solution aqueuse de  $K_2PtCl_4$  (830 mg, 2 mmol). Le composé 4d cristallise (cristaux rose saumon).

Rendement: 780 mg (86%)

IR : pastille CsBr  $\nu$ [ $cm^{-1}$ ] 3200-2800, 1580, 1470, 310

Anal. élémentaire: trouvé :

C 10.62, H 2.65, N 9.31, Cl 31.21, Pt 42.06%.

calculé pour  $C_8H_{20}N_6Cl_8Pt_2 \cdot 2H_2O = 910.12$  :

C 10.56, H 2.66, N 9.23, Cl 31.16, Pt 42.87%

g) Bis(pyrazinetétracarboxylate) de la tétrakis (aminométhyl)-  
-2,3,5,6 pyrazine dihydrate (4e)

100 ml d'une solution aqueuse de 256 mg d'acide pyrazine tétracarboxylique XI (1 mmol) sont mélangés avec 100 ml d'une solution aqueuse de 885 mg du tosylate de TAMP 4c (1 mmol). Après agitation à 20°C, le sel 4e blanc cristallise (aiguilles). Le solide est filtré, lavé avec EtOH et séché à l'éther. les cristaux sont mis sous vide pendant 3 h à température ambiante.

Rendement: 350 mg (94%).

IR : pastille CsBr.  $\nu$ [ $cm^{-1}$ ] 3100-3000, 1585

Analyse élémentaire : trouvé :

C 38.63, H 3.78, N 18.79%

calculé pour  $C_{24}H_{24}N_{10}O_{16} \cdot 2H_2O = 744.55$ :

C 38.77, H 3.79, N 18.81%

#### 6.4. synthèse des complexes avec BAMP

##### 6.4.1. Complexes de Co(III)

a) Synthèse de  $[Co(BAMP)_2]Cl_3$

520 mg de  $BAMP \cdot 3HCl$  (2.1 mmol) sont dissous dans 10 ml de  $H_2O$ . La solution est additionnée par portions de 1 ml à une

suspension de 362 mg de  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  (préparée selon Bauer et Drinkard [54]).

Le mélange est agité à 50 °C jusqu'à ce que le dégagement de  $\text{CO}_2$  cesse. Le carbonato cobaltate de sodium se dissout et la solution devient orange. Elle est évaporée à faible volume (env. 5 ml) et un solide orange cristallise. Par adjonction d'éthanol on précipite davantage de produit. Le complexe est recristallisé dans un mélange  $\text{H}_2\text{O}$ /éthanol. Rendement: 300 mg (68%).

IR : pastille KBr.  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2911, 1605-1580, 1480, 1430, 795

Dosage Co : trouvé : 13.02% Co  
calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{Co}$  = 439.66 : 13.40% Co

#### b) Synthèse de $[\text{Co}(\text{BAMP})(\text{NO}_2)_3]$

Une solution de Co(II) est préparée avec 8.24 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (28.3 mmol, purum, Fluka), 8.52 g de  $\text{NaNO}_2$  (123.5 mmol), 3.23 g de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (53.8 mmol), 7.31 g de  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (53.7 mmol) dans 11 ml d'eau. La solution est aérée avec addition lente de 9 ml d'une solution aqueuse de 2.79 g de BAMP libre (20.3 mmol). La réaction est entretenue pendant 1 h 30. Le précipité jaune est ensuite filtré et lavé à l'eau. Rendement: 6.22 g (91%).

IR : pastille KBr.  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3305, 3240, 3120, 3080, 2975, 2940,  
1605-1580, 1480, 1430-1390, 820, 790, 430

UV : solvant  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\lambda_{\text{max}}$  = 251 nm  $\log \epsilon$  = 4.40  
 $\lambda_{\text{max}}$  = 340 nm  $\log \epsilon$  = 3.79

VIS : solvant  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\lambda_{\text{max}}$  = 410 nm  $\log \epsilon$  = 2.60

Dosage Co : trouvé : 17.12% Co  
calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$  = 334.14 : 17.64% Co

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 25.44, N 3.48, N 24.66  
calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$  = 334.14  
C 25.16, N 3.32, N 25.15

c) Synthèse de  $[\text{Co}(\text{BAMP})\text{Cl}_3]$

6.22 g de  $[\text{Co}(\text{BAMP})(\text{NO}_2)_3]$  (18.6 mmol) sont chauffés lentement dans 150 ml de HCl 37% jusqu'à la fin du dégagement des oxydes d'azote. Le mélange refroidi, un solide brun cristallise. Il est filtré puis lavé à l'acétone et recristallisé dans HCl 37%. Rendement: 4.63 g (82%).

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3320, 3300, 3250, 3150, 3080, 2960, 1605-1580, 1480, 790, 430

Dosage Co : trouvé : 18.62% Co  
calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Co} = 302.48$  : 19.48% Co

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 27.45, H 3.93, N 13.76, Cl 34.66  
calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Co} = 302.48$   
C 27.80, H 3.67, N 13.89, Cl 35.16

d) Synthèse de  $[\text{Co}(\text{BAMP})(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$

2.44 g de  $[\text{Co}(\text{BAMP})\text{Cl}_3]$  (8.07 mmol) sont placés sous atmosphère d'azote dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant. 5 ml de  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$  (purum, Fluka) sont ajoutés. La solution est agitée à 100°C pendant 1 h 30 avec barbotage d'azote afin d'éliminer HCl. Après refroidissement, le complexe vert clair est précipité avec de l'éther sec puis filtré. Les dernières traces d'acide sont éliminées par traitement du solide pendant 15 min dans  $\text{CHCl}_3$  à chaud. Après filtration, le produit est séché sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous vide. Rendement: 4.64 g (89%).

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3320, 3295, 3240, 3140, 3070, 2950, 1600-1580, 1570, 1480, 1300-1230, 1030, 790

VIS : solvant  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$ .  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$   $\log \epsilon = 2.39$   
 $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$   $\log \epsilon = 1.99$

Dosage Co : trouvé : 8.63% Co  
calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_9\text{S}_3\text{Co} = 643.32$  : 9.16% Co

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 19.07, H 1.91, N 6.38, S 14.34  
calculé pour  $C_{10}H_{11}N_3O_9F_9S_3Co = 643.32$   
C 18.67, H 1.72, N 6.53, S 14.95

#### 6.4.2. Complexes de Ni(II)

##### a) Synthèse de $[Ni(BAMP)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$

250 mg de  $BAMP \cdot 3HCl$  (1.01 mmol) et 118 mg de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.50 mmol, purum, Fluka) sont dissous séparément dans 5 ml  $H_2O$ . La solution de  $Ni^{2+}$  est ajoutée en une fois dans la solution de BAMP. On ajoute 1.5 ml de NaOH 2N pour neutraliser le chlorhydrate et le mélange réactionnel devient violet. Les cristaux du complexe sont obtenus en laissant reposer la solution dans un dessiccateur contenant du  $P_2O_5$ . Rendement: 142 mg (71%).

IR : KBr.  $\nu [cm^{-1}]$  3470, 3300-3240, 3170, 2920, 1600, 1470, 1430

##### b) Synthèse de $[Ni(BAMP)_2](ClO_4)_2$

250 mg de  $BAMP \cdot 3HCl$  (1.01 mmol) dans 10 ml de  $H_2O$  sont neutralisés par 1.5 ml de NaOH 2N. 183 mg de  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.50 mmol) sont dissous dans 50 ml de  $H_2O$  puis ajoutés par portions de 10 ml à la solution de ligand. Le complexe violet cristallise sous agitation; il est recristallisé dans un mélange  $H_2O$ /éthanol. Rendement: 150 mg (57%).

IR : pastille KBr.  $\nu [cm^{-1}]$  3480, 3380, 3300-3240, 3170, 2918, 1600, 1469, 1430, 1110, 940, 625

Dosage BAMP : trouvé : 52.61% BAMP  
calculé pour  $C_{14}H_{22}N_4O_8Cl_2Ni = 531.98$  : 51.58% BAMP

### 6.4.3. Complexe de Cu(II). Synthèse de [Cu(BAMP)(Cl)]ClO<sub>4</sub>.

1.234 g de BAMP·3HCl (5.005 mmol) dissous dans 20 ml de H<sub>2</sub>O sont neutralisés par 7.5 ml de NaOH 2N. 1.852 g de CuCl<sub>2</sub> (4.998 mmol, purum, Fluka) sont dissous dans 30 ml de H<sub>2</sub>O et additionnés à la solution de BAMP sous agitation. La solution devient bleu foncé puis le complexe cristallise. Après filtration et séchage avec l'éthanol, on récupère une première fraction de 991 mg de produit. Par évaporation à faible volume du filtrat, on récupère encore 678 mg de complexe. Rendement: 1.669 g (99%).

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  2920, 1115, 1600, 940, 803, 625

Dosage BAMP : trouvé : 41.14% BAMP  
calculé pour C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Cu = 335.63 : 40.87% BAMP

Dosage Cl<sup>-</sup> : trouvé : 10.86% Cl sous forme Cl<sup>-</sup> (gravimétrie)  
calculé pour [Cu(BAMP)(Cl)]ClO<sub>4</sub> = 335.63 : 10.56% Cl<sup>-</sup>

Dosage Cu : trouvé : 18.42% Cu  
calculé pour [Cu(BAMP)(Cl)]ClO<sub>4</sub> = 335.63 : 18.93% Cu

### 6.5. Synthèse des complexes avec TAMP

Les synthèses des complexes de manganèse(II) et de fer(II) ont été effectuées sous atmosphère inerte, en l'absence de O<sub>2</sub> (piégé par V<sup>2+</sup>) et de CO<sub>2</sub> (piégé par NaOH solide). L'eau a été dégazée dans cette atmosphère avant la dissolution des réactifs.

#### 6.5.1. Complexes de Mn(II)

##### a) Synthèse de [Mn(TAMP)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

345 mg de TAMP·4HCl (1 mmol) sont dissous dans 10 ml de H<sub>2</sub>O. Le chlorhydrate est déprotoné par 4 équivalents de LiOH (puriss, Fluka). 194 mg de MnCl<sub>2</sub>·3.78 H<sub>2</sub>O (1 mmol) sont dissous dans 10 ml de H<sub>2</sub>O et ajoutés sous agitation à la solution de ligand. Le

mélange réactionnel est agité pendant 30 min à 50° C puis laissé refroidir à 20° C. Les cristaux jaunes du complexe se forment par refroidissement. Rendement: 150 mg (42%)

IR : pastille CsBr.  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3400, 3290, 3240, 2900, 1639, 1575, 1420, 1345, 1180, 1110, 1000, 560

Dosage TAMP : trouvé: 52.76% TAMP  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Mn} = 358.13$  : 54.80% TAMP

Dosage Mn : trouvé par oxydation en  $\text{MnO}_4^-$  : 15.34% Mn  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Mn} = 358.13$  : 15.34% Mn

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 26.37, H 5.36, N 23.02, Cl 19.67%.  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Mn} = 358.13$  :  
C 26.83, H 5.63, N 23.47, Cl 19.80%.

b) Synthèse de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

845 mg de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5 mmol, purum, Fluka) sont dissous dans 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . 125 ml de solution méthanolique de TAMP 0.02 M (2.5 mmol) sont évaporés à sec et le résidu est redissous dans 125 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Les deux solutions sont mélangées. Le précipité jaune pâle est filtré et séché sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous pression réduite. Rendement: 360 mg (38%)

Dosage TAMP : trouvé: 52.53% TAMP  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{SMn} = 383.29$  : 51.20% TAMP

Dosage Mn : trouvé par oxydation en  $\text{MnO}_4^-$  : 15.61% Mn  
calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{SMn} = 383.29$  : 14.33% Mn

c) Synthèse de  $[\text{Mn}(\text{TAMP})](\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le tosylate de Mn(II) est obtenu par dissolution d'un excès de Mn métallique dans une solution d'acide p-toluène sulfonique à chaud. Après filtration de l'excès de Mn,  $\text{Mn}(\text{TsO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cristal-

lise par refroidissement. Le sel est analysé par TG (contenu en H<sub>2</sub>O) et par spectrophotométrie (dosage de Mn).

505 mg de Mn(TsO)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 mmol) sont dissous dans 10 ml de H<sub>2</sub>O. 75 ml de solution méthanolique de TAMP 0.02 M (1.5 mmol) sont évaporés à sec et le résidu est redissous dans 10 ml de H<sub>2</sub>O. La solution de métal est additionnée goutte à goutte à la solution de TAMP. Le précipité jaune pâle est filtré et séché sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous pression réduite. Rendement: 300 mg (43%)

Dosage TAMP : trouvé: 31.00% TAMP  
calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>Mn = 701.78 : 27.97% TAMP

Note: l'anion tosylate absorbe avec  $\epsilon = 152 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à 270 nm!

Dosage Mn : trouvé par oxydation en MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> : 7.48% Mn  
calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>Mn = 701.78 : 7.83% Mn

### 6.5.2. Complexes de Fe(II)

#### a) Synthèse de [Fe(TAMP)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

200 mg de TAMP (1.02 mmol) sont dissous dans 5 ml de H<sub>2</sub>O dégazée et 200 mg de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1.01 mmol, purum, Fluka) dans 5 ml de H<sub>2</sub>O. Les deux solutions sont refroidies à 0°C. La solution de ligand est ajoutée à la solution de Fe(II) et le mélange est agité à cette température pendant 15 min. Lors de l'addition, il se forme une suspension bleu marine. Le solide est filtré sous azote et séché sous vide poussé. Rendement: 225 mg (62%)

IR : Pastille CsBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3600-3300, 3250-3100, 2900, 1575, 1420, 1370, 1190, 429

Dosage TAMP : trouvé: 57.91% TAMP  
calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe = 359.04 : 54.66% TAMP

Dosage Fe : trouvé par AAS : 15.39% Fe  
calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe = 359.04 : 15.55% Fe

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 26.87, H 5.03, N 22.36, Cl 20.98%.  
calculé pour  $C_8H_{20}N_6Cl_2O_2Fe$  = 359.04 :  
C 26.76, H 5.61, N 23.41, Cl 19.75%.

b) Synthèse de  $[Fe(TAMP)]SO_4 \cdot 4H_2O$

280 mg de  $FeSO_4 \cdot 4.6H_2O$  (1.19 mmol) et 200 mg de TAMP (1.02 mmol) sont chacun dissous dans 10 ml de  $H_2O$  et refroidis à 0°C. La solution de ligand est ajoutée à la solution de Fe(II) sous agitation. Le complexe précipite sous forme d'une poudre bleue. L'agitation à 0°C est poursuivie pendant 30 min. Après centrifugation, le solide est lavé avec MeOH, puis séché à l'éther.  
Rendement: 276 mg (64%)

IR : pastille CsBr.  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 3600-3300, 3300-3100, 2905,  
1575, 1425, 1360, 1200, 1090, 610, 429

Dosage TAMP : trouvé: 46.70% TAMP  
calculé pour  $C_8H_{24}N_6O_8SFe$  = 420.23 : 46.70% TAMP

Dosage Fe : trouvé par la phénanthroline : 13.08% Fe  
calculé pour  $C_8H_{24}N_6O_8SFe$  = 420.23 : 13.29% Fe

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 23.74, H 4.73, N 19.91%.  
calculé pour  $C_8H_{24}N_6O_8SFe$  = 420.23 :  
C 22.87, H 5.76, N 20.00%.

c) Synthèse de  $[Fe(TAMP)](TsO)_2 \cdot 1.5H_2O$

Le tosylate de Fe(II) s'obtient de la même manière que pour le Mn(II). Les cristaux verts de  $Fe(TsO)_2 \cdot 6H_2O$  sont analysés par TG (contenu en  $H_2O$ ) et par spectrophotométrie (dosage de Fe).

200 mg de TAMP (1.02 mmol) et 510 mg de  $Fe(TsO)_2 \cdot 6H_2O$  (1.01 mmol) sont chacun dissous dans 5 ml de MeOH dégazé. Les deux solutions sont refroidies à 0°C. La solution de TAMP est additionnée à la solution de  $Fe^{2+}$ . Un précipité bleu violet se forme et

est agité 10 min à 0°C. Après filtration, le solide est lavé à l'éther et séché sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durant 1 nuit. Rendement: 485 mg (77%).

IR : pastille CsBr.  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] 3600-3150, 2905, 1570, 1430, 1370, 1190, 1118, 1029, 1004, 810, 675, 560, 425

Dosage TAMP: trouvé: 35.75% TAMP  
calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7.5</sub>S<sub>2</sub>Fe = 621.52 : 31.58% TAMP

Dosage Fe : trouvé par AAS : 8.41% Fe  
calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7.5</sub>S<sub>2</sub>Fe = 621.52 : 8.99% Fe

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 42.88, H 5.14, N 12.96%.  
calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7.5</sub>S<sub>2</sub>Fe = 621.52 :  
C 42.52, H 5.35, N 13.52%.

### 6.5.3. Complexes de Ni(II)

#### a) Synthèse de [Ni(TAMP)]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

- par [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> + TAMP·4HCl

Le complexe [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> a été synthétisé en traitant des cristaux de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O par NH<sub>3</sub> 25%. Après filtration et séchage du complexe violet, il a été analysé par TG (contenu en NH<sub>3</sub>).

452 mg de [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (1.95 mmol) et 1 g de TAMP·4HCl (2.92 mmol) sont chacun dissous dans le minimum d'eau froide. Les deux solutions sont mélangées à froid. Il se forme immédiatement un précipité beige qui est filtré, lavé à l'eau, à l'éthanol et finalement à l'éther. Rendement: 630 mg (94%).

IR : KBr.  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] 3600-3100, 2905, 1575, 1421, 1200, 1110, 1000

Dosage TAMP : trouvé: 57.17% TAMP  
calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub>Ni = 343.89 : 57.07% TAMP

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 28.08, H 5.68, N 24.59%.

calculé pour  $C_8H_{18}N_6OCl_2Ni = 343.89$  :  
C 27.94, H 5.28, N 24.44%.

- par  $NiCl_2 \cdot 6H_2O + TAMP \cdot 4HCl$

240 mg de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (1.01 mmol, purum, Fluka) sont dissous dans 50 ml de tampon  $NH_3/NH_4^+$  à pH 10. 342 mg de  $TAMP \cdot 4HCl$  sont dissous dans le même volume de tampon pH 10. La solution de ligand est ajoutée goutte à goutte à la solution de  $Ni^{2+}$ . Le complexe précipite immédiatement (poudre brun clair). Le solide filtré est lavé à l'eau, au méthanol, puis séché à l'éther.  
Rendement: 315 mg (91%)

Analyse élémentaire :      trouvé :  
C 27.69, H 5.34, N 24.18%.  
calculé pour  $C_8H_{18}N_6OCl_2Ni = 343.89$  :  
C 27.94, H 5.28, N 24.44%.

b) Synthèse de  $[Ni(TAMP)]SO_4 \cdot 5H_2O$

265 mg de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (1.01 mmol, puriss, Fluka) sont dissous dans 20 ml de  $H_2O$  et portés à ébullition. 342 mg de TAMP (1 mmol) sont dissous dans 20 ml de  $H_2O$  et ajoutés goutte à goutte à la solution de  $Ni^{2+}$ . Dès l'addition de ligand, un solide brun clair précipite. Après filtration, le solide est lavé à l'eau, à l'éthanol puis séché à l'éther. Rendement: 410 mg (93%)

IR :      pastille KBr.     $\nu [cm^{-1}]$     3600-3100, 2910, 1580, 1420,  
1200, 1120-1090, 1000, 610, 600

Dosage TAMP :      trouvé:    43.61% TAMP  
calculé pour  $C_8H_{26}N_6O_9SNi = 441.11$  : 44.49% TAMP

Analyse élémentaire :      trouvé :  
C 21.85, H 4.21, N 18.88%.  
calculé pour  $C_8H_{26}N_6O_9SNi = 441.11$  :  
C 21.78, H 5.94, N 19.05%.

#### 6.5.4. Complexes de Cu(II)

##### a) Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Le tosylate de Cu(II) est obtenu en dissolvant un excès de CuO dans une solution d'acide p-toluène sulfonique à chaud. L'excès de CuO est filtré et la solution refroidie. Les cristaux bleus de  $\text{Cu}(\text{TsO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sont analysés par TG (contenu en  $\text{H}_2\text{O}$ ).

0.5 g de  $\text{Cu}(\text{TsO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.01 mmol) sont dissous dans 10 ml de MeOH. La solution est additionnée à 0.4 g de TAMP·4HCl (1.17 mmol) dissous dans 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange réactionnel devient bleu foncé. Le complexe précipite par adjonction de MeOH. Il est recristallisé dans MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  puis séché sous pression réduite à température ambiante pendant 12 h. Rendement: 140 mg (54%)

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3600-3300, 3280, 3235, 2920,  
1580, 1565, 1461, 1420, 1200, 1110, 1009, 574

Dosage TAMP : trouvé: 38.60% TAMP

calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{O}_{2.5}\text{Cu}_2 = 510.19 : 38.47\% \text{ TAMP}$

Dosage Cu : trouvé par la néocuproïne: 25.09% Cu

calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{O}_{2.5}\text{Cu}_2 = 510.19 : 24.91 \% \text{ Cu}$

Analyse élémentaire : trouvé :

C 19.20, H 3.37, N 16.85, Cl 29.09%.

calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{O}_{2.5}\text{Cu}_2 = 510.19$ :

C 18.83, H 4.15, N 16.47, Cl 27.80%.

##### b) Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{TAMP})](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A 50 ml d'une solution méthanolique de TAMP 0.02 M (1 mmol), on ajoute 50 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mmol de sulfate de cuivre. Le précipité bleu foncé du complexe est filtré, lavé au MeOH puis séché sous pression réduite (12 h, 20°C).

Rendement: 520 mg (91%)

IR : pastille KBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3600-3300, 3270, 3230, 2910,  
1578, 1560, 1460, 1417, 1195, 1100, 1002, 612, 570

Dosage TAMP : trouvé: 34.53% TAMP

calc. pour  $C_8H_{22}N_6S_2O_{11}Cu_2 = 569.51 : 34.46\%$  TAMP

Dosage Cu : trouvé par la néocuproïne: 22.40% Cu

calculé pour  $C_8H_{22}N_6S_2O_{11}Cu_2 = 569.51 : 22.31\%$  Cu

Analyse élémentaire : trouvé :

C 16.87, H 3.89, N 14.54%.

calculé pour  $C_8H_{22}N_6S_2O_{11}Cu_2 = 569.51 :$

C 16.87, H 3.89, N 14.75%.

c) Synthèse de  $[Cu_2(TAMP)Cl_2]Cl_{1.44}(ClO_4)_{0.56} \cdot H_2O$

180 mg de  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.49 mmol) sont dissous dans un minimum de MeOH. 175 mg de  $TAMP \cdot 4HCl$  (0.51 mmol) sont suspendus dans 5 ml de MeOH, avec adjonction d'eau jusqu'à dissolution du chlorhydrate. La solution de ligand est ajoutée à la solution de  $Cu^{2+}$ . Le mélange est chauffé à ébullition pendant 1 min. Le complexe cristallise par refroidissement. La recristallisation se fait dans un mélange MeOH/ $H_2O$ . Rendement: 95 mg (75%)

IR : pastille KBr.  $\nu[cm^{-1}]$  3600-3300 3280,3240, 2920, 1581  
1564 1463,1421, 1200, 1140, 1115 1086, 1007, 633 575

Dosage TAMP : trouvé: 38.18% TAMP

calc. pour  $C_8H_{18}N_6Cl_4O_3 \cdot 2Cu_2 = 518.84 : 37.81\%$  TAMP

Dosage Cu : trouvé par la néocuproïne: 24.04% Cu

calculé pour  $C_8H_{18}N_6Cl_4O_3 \cdot 2Cu_2 = 518.84 : 24.48\%$  Cu

Analyse élémentaire : trouvé :

C 18.52, H 3.52, N 16.20, Cl 28.23%.

calculé pour  $C_8H_{18}N_6Cl_4O_3 \cdot 2Cu_2 = 518.84$

C 18.51, H 3.50, N 16.19, Cl 27.32%.

### 6.5.5. Complexes de Zn(II)

#### a) Synthèse de $[Zn_2(TAMP)Cl_4]$

20 ml d'une solution de  $ZnCl_2$  0.5 M (10 mmol) sont additionnés à 50 ml d'une solution aqueuse de TAMP 0.1 M sous agitation à température ambiante. Lorsque deux tiers de la solution de  $Zn^{2+}$  a été ajoutée, le complexe cristallise. Il est filtré, lavé avec MeOH, puis séché à l'éther puis dans un courant d'air (30 min).  
Rendement: 1.43 g (61%)

IR : KBr.  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 3280, 3240, 2910, 1590, 1417, 1195, 1095, 1010

Dosage TAMP : trouvé: 42.34% TAMP  
calculé pour  $C_8H_{16}N_6Cl_4Zn_2 = 468.81$ : 41.86% TAMP

Dosage Zn : trouvé par polarographie : 28.13% Zn  
calculé pour  $C_8H_{16}N_6Cl_4Zn_2 = 468.81$  : 27.89% Zn

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 20.33, H 3.27, N 17.86, Cl 30.22%.  
calculé pour  $C_8H_{16}N_6Cl_4Zn_2 = 468.81$  :  
C 20.50, H 3.44, N 17.93, Cl 30.25%.

#### d) Synthèse de $[Zn(TAMP)](TsO)_2 \cdot H_2O$

200 mg de TAMP·4TsOH (0.23 mmol) dissous dans 10 ml de  $H_2O$ . Les protons du sel d'amine sont neutralisés par NaOH 0.1 M. 31 mg de  $ZnCl_2$  (0.23 mmol, Merck) sont dissous dans 2 ml de  $H_2O$  et sont additionnés à la solution de ligand. Le complexe précipite.  
Rendement: 137 mg (96%)

IR : pastille CsBr.  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 3650-3350, 3300-3200, 2915  
1590, 1575, 1413, 1185, 1120, 1031, 1009, 809, 680, 568

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 42.02, H 5.28, N 14.13%.  
calculé pour  $C_{22}H_{32}N_6S_2O_7Zn = 622.03$  :  
C 42.48, H 5.18, N 13.51%.

6.5.6. Complexe de Cd(II). Synthèse de  $[\text{Cd}_2(\text{TAMP})\text{Cl}_4]$

435 mg de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.98 mmol) sont dissous dans 50 ml d'eau. Une solution aqueuse de TAMP 0.04 M (1 mmol) est ajoutée sous agitation à la solution de  $\text{Cd}^{2+}$  à température ambiante. La précipitation du complexe commence lorsque trois quarts de la totalité de TAMP a été ajoutée. Le précipité est lavé à l'eau, à l'éthanol puis séché à l'éther dans un courant d'air.

Rendement: 291 mg (52%)

IR : CsBr.  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  3300, 3260, 2910, 1580, 1411, 1095, 1005, 670

Dosage TAMP : trouvé: 34.85% TAMP  
calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Cd}_2 = 562.86$ : 34.87% TAMP

Analyse élémentaire : trouvé :  
C 16.82, H 2.77, N 14.88%.  
calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Cd}_2 = 562.86$  :  
C 17.07, H 2.87, N 14.93%.

## 7 ANNEXES

### A. Régressions linéaires et non linéaires

Nous exposons ici les bases mathématiques relatives aux régressions linéaire et non linéaire utilisées pour l'évaluation des titrations potentiométriques et spectrophotométriques.

#### A.1. Régression linéaire

Soit une fonction linéaire de la forme

$$f = a \cdot x + b \quad (\text{A.1.1})$$

On mesure les couples expérimentaux  $(x_i, y_i)$ . La régression linéaire permet de trouver les paramètres  $a$  et  $b$  de la "meilleure" droite passant par les couples  $(x_i, y_i)$ . Les grandeurs  $y_i$  sont les composantes du vecteur  $\vec{y}$

$$\vec{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.2})$$

A partir des mesures  $x_i$ , calculons les valeurs de  $\vec{f}$

$$\begin{aligned} f_1 &= a \cdot x_1 + b \\ f_2 &= a \cdot x_2 + b \\ f_3 &= a \cdot x_3 + b \\ \dots & \quad \dots \quad \dots \end{aligned} \quad \vec{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \dots \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.3})$$

$\vec{f}$  est le produit des matrices  $J$  et  $\vec{p}$  :

$$\vec{f} = \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ x_2 & 1 \\ x_3 & 1 \\ \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.4})$$

$$\vec{f} = J \cdot \vec{p} \quad (\text{A.1.5})$$

$\vec{p}$  est le vecteur des paramètres et  $J$  la matrice des grandeurs expérimentales.

Soit  $\vec{r}$  le vecteur contenant comme éléments les valeurs résiduelles entre les éléments de  $\vec{y}$  et ceux de  $\vec{f}$

$$\vec{r} = \vec{y} - \vec{f} \quad (\text{A.1.6})$$

Par la régression linéaire, on cherche le vecteur  $\vec{p}$  tel que la somme des moindres carrés QS des valeurs résiduelles soit minimum (critère de Gauss):

$$QS = \vec{r}^x \cdot \vec{r} = \Sigma(y_i - f_i)^2 \quad (\text{A.1.7})$$

La dérivée de QS par rapport aux paramètres  $p_1$  doit donc être nulle :

$$\frac{\partial QS}{\partial p_1} = \frac{\partial}{\partial p_1}(\vec{r}^x \cdot \vec{r}) = \frac{\partial \vec{r}^x}{\partial p_1} \cdot \vec{r} + \vec{r}^x \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial p_1} = 2 \frac{\partial \vec{r}^x}{\partial p_1} \vec{r} = 0 \quad (\text{A.1.8})$$

Le calcul matriciel nous enseigne que

$$\vec{r} = \vec{y} - \vec{f} \implies \vec{r}^x = \vec{y}^x - \vec{f}^x \quad (\text{A.1.9})$$

Nous avons par conséquent:

$$\frac{\partial \vec{r}^x}{\partial p_1} = \frac{\partial}{\partial p_1}(\vec{y}^x - \vec{f}^x) = - \frac{\partial \vec{f}^x}{\partial p_1} \quad (\text{A.1.10})$$

$$\text{d'où : } \frac{\partial QS}{\partial p_1} = - 2 \frac{\partial \vec{f}^x}{\partial p_1} \vec{r} = 0 \quad (\text{A.1.11})$$

D'autre part, d'après (A.1.5), nous avons :

$$\frac{\partial \vec{f}^x}{\partial p_1} = J^x \quad (\text{A.1.12})$$

Le vecteur  $\vec{p}$  se trouve alors aisément :

$$- 2 J^x \cdot \vec{r} = J^x (\vec{y} - \vec{f}) = 0 \quad (\text{A.1.13})$$

$$J^x \cdot \vec{y} - J^x \cdot \vec{f} = 0 \quad (\text{A.1.14})$$

$$J^x \cdot \vec{y} = J^x \cdot \vec{f} = J^x \cdot J \cdot \vec{p} \quad (\text{A.1.15})$$

$$\boxed{\vec{p} = (J^x \cdot J)^{-1} \cdot J^x \cdot \vec{y}} \quad (\text{A.1.16})$$

La matrice J contient des éléments qui sont tous connus. Par conséquent, la régression linéaire s'applique également à des fonctions polynomiales du type

$$f = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$$

### A.2. Régression non linéaire

L'évaluation des paramètres d'une fonction se fait par régression non linéaire lorsque la matrice J du produit  $\vec{f} = J \cdot \vec{p}$  (A.1.5) contient non seulement des éléments connus, mais aussi des paramètres.

Exemple :  $f = a_0 + a_1 \cdot e^{kx}$

$a_0$ ,  $a_1$  et  $k$  sont les paramètres cherchés

Comme pour la régression linéaire, nous avons :

$$\vec{r} = \vec{y} - \vec{f} \tag{A.2.1}$$

$$QS = \vec{r}^T \cdot \vec{r} \tag{A.2.2}$$

La somme des moindres carrés doit être minimale (critère de Gauss) :

$$\frac{\partial QS}{\partial p} = -2 \frac{\partial \vec{f}^T}{\partial p} \cdot \vec{r} = 0 \tag{A.2.3}$$

Posons  $\frac{\partial \vec{f}^T}{\partial p} = J^T$ . La matrice J peut être représentée de la manière suivante :

	j paramètres
i mesures	$J_{i,j} = \partial f_i / \partial p_j$

Pour QS minimum, nous avons donc :

$$J^x \cdot \vec{r} = 0 \quad (\text{A.2.4})$$

Puisque la matrice J contient des éléments qui sont fonctions de paramètres, le meilleur jeu de paramètres qui réduit au minimum la somme des moindres carrés doit se trouver par itérations.

Si  $\vec{p}_1$  est le vecteur contenant la première estimation des paramètres, il faut déterminer le vecteur  $\Delta\vec{p}_1$  qui contient les incréments d'amélioration de  $\vec{p}_1$ .

Le vecteur  $\Delta\vec{p}_1$  se trouve par un développement en série de Taylor de  $\vec{r}$  :

$$\vec{r} = \vec{y} - \vec{f} = (\vec{y} - \vec{f})_{p_1} + \frac{\partial(\vec{y} - \vec{f})_{p_1}}{\partial p} \cdot \Delta\vec{p}_1 \quad (\text{A.2.5})$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{p_1} \cdot \Delta\vec{p}_1 = \vec{r}_1 - J \cdot \Delta\vec{p}_1 \quad (\text{A.2.6})$$

D'après (A.2.3), (A.2.4) et (A.2.6) ci-dessus, nous obtenons :

$$J^x \cdot \vec{r} = J^x (\vec{r}_1 - J \cdot \Delta\vec{p}_1) = J^x \cdot \vec{r}_1 - J^x \cdot J \cdot \Delta\vec{p}_1 = 0 \quad (\text{A.2.7})$$

Finalement,

$$\Delta\vec{p}_1 = (J^x \cdot J)^{-1} \cdot J^x \cdot \vec{r}_1 \quad (\text{A.2.8})$$

La première estimation  $\vec{p}_1$  des paramètres nous fournit  $\Delta\vec{p}_1$ , et le nouveau vecteur des paramètres à considérer dans les calculs est

$$\begin{aligned} \vec{p}_2 &= \vec{p}_1 + \Delta\vec{p}_1 \\ \text{puis } \vec{p}_3 &= \vec{p}_2 + \Delta\vec{p}_2 \end{aligned} \quad (\text{A.2.9})$$

et ainsi de suite jusqu'à ce que la somme des moindres carrés QS est inférieure au nombre  $\epsilon$  suffisamment petit et choisi d'avance.

## B. Evaluation de courbes de titration

Nous cherchons à déterminer une courbe calculée qui s'adapte le mieux possible à une courbe de titration expérimentale. Cette adaptation se fait par régression non linéaire.

L'évaluation d'une courbe de titration nécessite la définition des espèces  $[M_m L_n H_n]$  qui peuvent être présentes lors de la titration. On propose donc un modèle chimique.

### B.1. Titrations acide-base

Les constantes d'équilibre et les équations de conservation de masse sont :

$$\beta_{m1n} = \frac{[M_m L_n H_n]}{[M]^m [L]^n a_H^n} \quad (\text{B.1.1})$$

$$C_L = \sum_{m1n} l [M_m L_n H_n] \quad (\text{B.1.2})$$

$$C_M = \sum_{m1n} m [M_m L_n H_n] \quad (\text{B.1.3})$$

$$C_H = \sum_{m1n} h [M_m L_n H_n] + \frac{a_H}{\gamma} - \frac{K_w}{a_H} \quad (\text{B.1.4})$$

où  $a_H$  : activité du proton mesurée

$\gamma$  : coefficient d'activité

$K_w$  : produit ionique de l'eau

Appelons  $EQ = \frac{C_L \cdot n_L \cdot V_0}{N}$  le volume de base nécessaire à neutraliser les  $n_L$  protons titrables du ligand.  $V_0$  est le volume initial de la solution et  $N$  le titre de la base.

Nous pouvons trouver l'expression du volume de base ajouté  $ml_{\alpha=10}$  en fonction de l'activité des protons connaissant le degré de neutralisation  $\alpha$ .

$$\text{nombre de moles de protons titrés} = (n_L \cdot C_L - C_H) \cdot V \quad (\text{B.1.5})$$

$$\text{nombre de moles de protons titrables} = (n_L \cdot C_L) \cdot V \quad (\text{B.1.6})$$

$$\text{Il vient : } \alpha = \frac{ml_{\alpha=10}}{EQ} = \frac{n_L \cdot C_L - C_H}{n_L \cdot C_L} \quad (\text{B.1.7})$$

$$\text{d'où : } ml_{\alpha=10} = EQ \left( 1 - \frac{C_H}{n_L \cdot C_L} \right) \quad (\text{B.1.8})$$

Si nous utilisons encore un excès d'acide fort lors de la titration, l'expression complète du volume de base ajouté est :

$$ml_{base} = EQ - \frac{EQ}{n_L \cdot C_L} \cdot \left\{ \sum_n h [M_n L_n H_n] + \frac{a_H}{\gamma} - \frac{K_o}{a_H} \right\} + EX \quad (B.1.9)$$

EX = volume de base nécessaire pour neutraliser l'acide fort.

#### Recherche de la concentration des espèces $M_n L_n H_n$

-----

Le modèle correspondant chimique étant choisi, on estime les valeurs des constantes de stabilité  $\beta_{m,n}$  de chaque espèce.

Pour chaque point de la courbe de titration, il s'agit de trouver les concentrations [L] et [M] qui satisfont les équations :

$$F = C_L - \sum_n l [M_n L_n H_n] = 0 \quad (B.1.10)$$

$$G = C_M - \sum_n m [M_n L_n H_n] = 0 \quad (B.1.11)$$

On utilise la méthode itérative de Newton-Raphson [85].

Pour un jeu de paramètres donné, F et G sont des fonctions de [L] et de [M] uniquement :

$$F = F(M,L) = 0 \quad \text{et} \quad G = G(M,L) = 0 \quad (B.1.12)$$

avec [M]  $\equiv$  M et [L]  $\equiv$  L

Lorsque [L] et [M] sont très petites, des problèmes numériques peuvent survenir lors des calculs. Par conséquent, il est utile de définir une fonction G', où  $G' = F - G$  :

$$G' = G'(M,L) = 0 \quad (B.1.13)$$

Les solutions des fonctions F et G' sont approximées par une série de Taylor :

$$F = F(M_o, L_o) + \frac{\partial F}{\partial M} \cdot \Delta M + \frac{\partial F}{\partial L} \cdot \Delta L \stackrel{!}{=} 0 \quad (B.1.14)$$

$$G' = G'(M_o, L_o) + \frac{\partial G'}{\partial M} \cdot \Delta M + \frac{\partial G'}{\partial L} \cdot \Delta L \stackrel{!}{=} 0 \quad (B.1.15)$$

$L_0$  et  $M_0$  sont des valeurs estimées de  $F$  et  $G'$ .

$\Delta L$  et  $\Delta M$  sont les incréments qui améliorent ces valeurs.

Ces deux développements en série sont mis sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial M} & \frac{\partial F}{\partial L} \\ \frac{\partial G'}{\partial M} & \frac{\partial G'}{\partial L} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta M \\ \Delta L \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} F_0 \\ G_0' \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{matrix} F_0 = F(M_0, L_0) \\ G_0' = G'(M_0, L_0) \end{matrix}$$

A (B.1.16)

Les solutions  $\Delta L$  et  $\Delta M$  de ce système se trouvent par :

$$\begin{pmatrix} \Delta M \\ \Delta L \end{pmatrix} = - A^{-1} \begin{pmatrix} F_0 \\ G_0' \end{pmatrix} \quad (B.1.17)$$

$$\Delta M = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \cdot G_0' - \frac{\partial G'}{\partial L} \cdot F_0 \right) / \det A \quad (B.1.18)$$

$$\Delta L = \left( \frac{\partial G'}{\partial M} \cdot F_0 - \frac{\partial F}{\partial M} \cdot G_0' \right) / \det A \quad (B.1.19)$$

Les concentrations de  $M$  et de  $L$  améliorées sont alors :

$$M_1 = M_0 + \Delta M \quad \text{et} \quad L_1 = L_0 + \Delta L \quad (B.1.20)$$

Le procédé est réitéré jusqu'à ce que  $\Delta M$  et  $\Delta L$  soient petits ou ne changent plus. La connaissance de  $M$  et de  $L$  permet de calculer à l'aide des  $B_{m_1 n}$  estimées, les concentrations de toutes les espèces  $M_m L_1 H_n$  pour n'importe quelles concentrations totales.

En introduisant dans l'équation (B.1.9) les concentrations  $[M_m L_1 H_n]$  calculées, nous trouvons pour chaque valeur de  $pH$  une valeur de  $ml_{Ca_1}$ .

D'après (A.2.3), la somme des moindres carrés est donnée par :

$$QS = \sum (ml_{exp_i} - ml_{Ca_1})^2 = \vec{r}^T \cdot \vec{r} \quad (B.1.21)$$

et d'après (A.2.4) et (A.2.5),  $QS$  minimum par :

$$\frac{\partial QS}{\partial p} = - 2 \frac{\partial \vec{r}^T}{\partial p} \cdot \vec{r} = \mathbf{J}^T \cdot \vec{r} = 0$$

La matrice J contenant i mesures et j paramètres aura les éléments :

$$\partial m_{c_{11}c_1} / \partial p_j$$

Les paramètres contenus dans la matrice J sont les constantes de formation  $\beta_{m11}$ . Cependant, pour améliorer davantage l'adaptation, nous pouvons y inclure EQ, EX, Y et  $K_m$ .

Les dérivées partielles correspondantes se calculent à partir de la relation (B.1.9).

Tous les éléments de J sont connus, par conséquent  $J^T$  est connue. D'après (A.2.9), les incréments  $\Delta \vec{p}$  se calculent par itérations. La qualité de l'adaptation de la courbe est donnée par la valeur de la somme des moindres carrés QS et par la valeur de l'écart type  $\sigma$ .

$$\sigma = \sqrt{\frac{QS}{M - N - 1}}$$

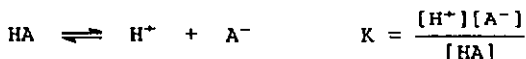
où M = nombre de paramètres

N = nombre de mesures, points expérimentaux

### C. Influence mutuelle de groupements fonctionnels

Nous pourrions supposer que les déprotonations successives de BAMP·2HCl et de TAMP·4HCl ne s'influencent pas mutuellement, étant donné la relative mobilité et l'éloignement des groupements fonctionnels. Les constantes d'acidité ne dépendraient alors que de lois statistiques.

Si l'on considère le cas statistique, nous avons, pour un monoacide HA :



La probabilité de trouver la particule déprotonée  $\text{A}^-$  est :

$$p_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{C_0} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} = \frac{K}{K + [\text{H}^+]} = \frac{1}{1 + \theta} \quad (\text{C.1.1})$$

avec  $\theta = [\text{H}^+]/K$

et la probabilité de trouver la particule non dissociée HA est :

$$p_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{C_0} = 1 - p_{\text{A}^-} = \frac{\theta}{1 + \theta} \quad (\text{C.1.2})$$

Dans le cas d'un acide  $n$  fois déprotonable, la probabilité de trouver la  $i$ -ème fonction déprotonée vaut, comme pour un monoacide HA :

$$p(\text{H}_{i-1}\text{A}) = \frac{[\text{H}_{i-1}\text{A}]}{[\text{H}_{i-1}\text{A}] + [\text{H}_i\text{A}]} = \frac{1}{1 + \theta} \quad (\text{C.1.3})$$

car on ne s'intéresse qu'à la  $i$ -ème fonction.

La fraction  $f_j$  d'une particule  $j$  fois déprotonée vaut :

$$\begin{aligned} f_j &= \binom{n}{j} p(\text{H}_{n-j+1}\text{A})^{n-j} \cdot p(\text{H}_{n-j}\text{A})^j \\ &= \binom{n}{j} \left(\frac{\theta}{1+\theta}\right)^{n-j} \cdot \left(\frac{1}{1+\theta}\right)^j = \binom{n}{j} \frac{\theta^{n-j}}{(1+\theta)^n} \end{aligned} \quad (\text{C.1.4})$$

car on ne sait pas de quelle fonction provient le proton.

Rappelons que  $\sum f_j = 1$  et que  $\binom{n}{j} = \frac{n!}{j!(n-j)!}$

Ainsi, la distribution des espèces en fonction du pH pour un acide  $H_2A$  et pour un acide  $H_nA$  peut se calculer par :

	n = 2	n = 4
j = 0	$f(A) = 1 \cdot \frac{1}{(1+\theta)^2}$	$f(A) = 1 \cdot \frac{1}{(1+\theta)^4}$
j = 1	$f(HA) = 2 \cdot \frac{\theta}{(1+\theta)^2}$	$f(HA) = 4 \cdot \frac{\theta}{(1+\theta)^4}$
j = 2	$f(H_2A) = 1 \cdot \frac{\theta^2}{(1+\theta)^2}$	$f(H_2A) = 6 \cdot \frac{\theta^2}{(1+\theta)^4}$
j = 3		$f(H_3A) = 4 \cdot \frac{\theta^3}{(1+\theta)^4}$
j = 4		$f(H_4A) = 1 \cdot \frac{\theta^4}{(1+\theta)^4}$

La titration d'une solution d'un monoacide HA, par exemple



ne présente qu'un seul domaine tampon. Le pH à demi-titration est donné par l'équation tampon avec  $[HA] = [A^-]$  :

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Le pH ainsi mesuré correspond au pK réel du monoacide.

Considérons une solution d'un diacide  $H_2A$  dont la concentration est la moitié de celle du monoacide HA. Nous supposons que les fonctions acides ne s'influencent absolument pas, par exemple



La courbe de titration de  $H_2A$  est la même que celle de HA. Par conséquent, il est légitime de postuler que les deux fonctions acides ont le même pK, qui est celui du monoacide. Ainsi, le pH à demi-titration équivaut au pK réel de chacune des fonctions. Les

méthodes graphiques et analytiques déterminent en fait le pH où seulement deux espèces ont les concentrations égales, soit

$$[H_2A] = [HA] \quad \text{et} \quad [HA] = [A^-] \quad (\text{cas d'un diacide})$$

autrement dit où le pourcentage de l'espèce  $j$  fois déprotonée est égal au pourcentage de l'espèce  $j-1$  fois déprotonée :

$$f_j = f_{j-1} \quad (\text{C.1.5})$$

$$\binom{n}{j} \frac{\theta^{n-j}}{(1+\theta)^n} = \binom{n}{j-1} \frac{\theta^{n-j+1}}{(1+\theta)^n} \quad (\text{C.1.6})$$

$$\frac{n!}{j!(n-j)!} \theta^{n-j} = \frac{n!}{(j-1)!(n-j+1)!} \theta^{n-j+1} \quad (\text{C.1.7})$$

Par réarrangement de cette égalité en simplifiant par  $n!$  et par  $\theta^{n-j}$ , nous trouvons :

$$\frac{(j-1)!(n-j+1)!}{j!(n-j)!} = \frac{(n-j+1)!}{j \cdot (n-j)!} = \frac{n-j+1}{j} = \theta \quad (\text{C.1.8})$$

$\theta$  peut être introduite dans l'équation tampon :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[H_{n-j}A]}{[H_{n-j+1}A]} = \text{pK} + \log \frac{1}{\theta} = \text{pK} + \log \frac{j}{n-j+1} \quad (\text{C.1.9})$$

$\text{pK}$  est la valeur réelle de la constante d'acidité. A ce pH correspond donc un  $\text{pK}_j$  apparent qui n'est pas le véritable  $\text{pK}$  des  $n$  couples acide/base.

Cas de  $H_2A$  :

$$\text{pK}_1 : \quad \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{1}{2} \qquad \text{pK}_2 : \quad \text{pH} = \text{pK} + \log 2$$

Cas de  $H_3A$  :

$$\text{pK}_1 : \quad \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{1}{4} \qquad \text{pK}_2 : \quad \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{2}{3}$$

$$\text{pK}_3 : \quad \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{3}{2} \qquad \text{pK}_4 : \quad \text{pH} = \text{pK} + \log 4$$

Les dérivés tétrasubstitués de la pyrazine portant des groupes fonctionnels donneurs en  $\beta$  du cycle aromatique sont des ligands potentiels pour la formation de polymères de coordination linéaires.

Le ligand tétrakis(aminométhyl)-2,3,5,6 pyrazine TAMP a été synthétisé et caractérisé. Ses propriétés spectroscopiques et son comportement en solution sont discutés par comparaison avec la bis(aminométhyl)-2,6 pyridine.

TAMP forme des complexes polymères avec Mn(II), Fe(II) et Ni(II). Le composé  $\{[Mn(TAMP)]Cl_2 \cdot 2H_2O\}_n$  est un polymère à chaînes linéaires parallèles infinies. La nature polymère des complexes de Fe(II) et de Ni(II) est discutée sur la base des propriétés spectroscopiques à l'état solide et en solution.

Cu(II) forme des complexes binucléaires [Cu-TAMP-Cu] uniquement alors que les complexes de Zn(II) sont soit binucléaires, soit polymères selon les conditions de synthèse. L'étude par potentiométrie de solutions de Cu(II) et de Zn(II) en présence de TAMP confirme cette différence de comportement.

La structure empilée du composé  $[ClCu-TAMP-CuCl]Cl_2 \cdot 2.5H_2O$  est maintenue par des ponts chlorures et par des liaisons hydrogène des molécules d'eau. En solution, les unités binucléaires sont maintenues.

Dans le composé  $[Cl_2Zn-TAMP-ZnCl_2]$ , le Zn est pentacoordiné dans un environnement bipyramidal trigonal distordu. Les unités binucléaires sont indépendantes dans le solide.

#### ABSTRACT

Tetrasubstituted pyrazine derivatives bearing electron donating functionalities in the  $\beta$  position of the aromatic ring are ligands which are suitable for the formation of linear coordination polymers.

Tetrakis-2,3,5,6 (aminomethyl) pyrazine TAMP was synthesized and characterised. Its spectroscopic properties and behaviour in aqueous solution are discussed and compared with those of bis-2,6 (aminomethyl) pyridine.

TAMP forms polymeric complexes with Mn(II), Fe(II) and Ni(II).  $\{[Mn(TAMP)]Cl_2 \cdot 2H_2O\}_n$  is a polymer of infinite linear parallel chains. The polymeric nature of the Fe(II) and Ni(II) compounds is discussed with reference to their spectroscopic properties in the solid state and in aqueous solution.

Cu(II) forms only binuclear complexes [Cu-TAMP-Cu] whilst Zn(II) complexes are either binuclear or polymeric, depending on the conditions used for their syntheses. Potentiometric studies of aqueous solutions of Cu(II) and Zn(II) in presence of TAMP confirm this difference of behaviour.

The stacked column structure of  $[ClCu-TAMP-CuCl]Cl_2 \cdot 2.5H_2O$  is held together by chloride bridges and by hydrogen bonds of the water molecules of crystallization. Binuclear units are not destroyed in aqueous solution.

In the binuclear complex  $[Cl_2Zn-TAMP-ZnCl_2]$  the Zn atoms are five-fold coordinate in a distorted trigonal bipyramidal environment. The binuclear units are monomeric in the solid state.

## 9 BIBLIOGRAPHIE

- [1] Extended Linear Chain Compounds, vol.1-3, J.S.Miller editor, Plenum Press, New-York, London (1982)
- [2] P.L. Johnson, T.R. Koch, J.M. Williams, *Acta Cryst.*, B33, 1293 (1977)
- [3] K.Krogmann, W.Binder, H.D.Hausen, *Angew.Chem.*, 80, 844 (1968)
- [4] M.B. Robin, *Inorg.Chem.*, 1, 337 (1962)
- [5] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg.Chem.*, 16, 2704 (1977)
- [6] C. Creutz, H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 1086 (1973)
- [7] M.J. Powers, T.J. Meyer, *Inorg.Chem.*, 17, 2955 (1978)
- [8] R.H. Magnuson, P.A. Lay, H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, 105, 2507 (1983)
- [9] G.W. Inman Jr., W. Hatfield, *Inorg.Chem.*, 11, 3085 (1972)
- [10] H.W.Richardson, W.E.Hatfield, *J.Am.Chem.Soc.*, 98, 835 (1973)
- [11] T.W. Thomas, A.E. Underhill, *J.Chem.Soc.(A)*, 512 (1971)
- [12] L.V. Interrante, K.W. Browall, *Inorg.Chem.*, 13, 1162 (1974)
- [13] L. Wolff, *Ber.Deutsch.Chem.Ges.*, 20, 425 (1887)
- [14] L. Wolff, *Ber.Deutsch.Chem.Ges.*, 26, 721 (1893)
- [15] P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, H.-U. Güdel, W. Marty *Helv.Chim.Acta*, 69, 1004 (1986)
- [16] H. Goodwin, F. Lions, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 6415 (1959)
- [17] F.R. Pfeiffer, F.H. Case, *J.Org.Chem.*, 31, 3384 (1966)
- [18] R.R.Gagné, W.A.Marritt, D.N.Marks, W.O.Siegl, *Inorg.Chem.*, 20 3260 (1981)
- [19] W.Mathes, W.Sauermilch, T.Klein, *Chem.Ber.*, 86, 584 (1953)
- [20] F. Lions, K.V. Martin, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 2733 (1957)
- [21] R.Lukes, M.Pergál, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 24, 36 (1959)
- [22] G. Schwarzenbach, J. Bösch, H. Egli, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 33, 2141 (1971)
- [23] U. Tinner, W. Marty, *Helv.Chim.Acta*, 60, 1629 (1977)
- [24] E. Gagliardi, A. Popitsch, *Monatsh.Chem.*, 103, 1337 (1972)
- [25] C.Kratky, J.Schurz, E.Gagliardi, A.Popitsch, *Monatsh. Chem.*, 112, 721 (1981)
- [26] R.Wegel, E.Kühle, W.Schäfer, *Angew.Chem.*, 70, 351-367 (1958)
- [27] C.Kratky, C.Jorde, A.Popitsch, *Monatsh.Chem.*, 113, 933 (1982) et *Monatsh.Chem.*, 114, 829 (1983)
- [28] L. Horner, E.H. Winkelmann, *Angew.Chem.*, 71, 349-365 (1959)

- [29] E.Abushanab, A.P.Bindra, L.Goodman, H.Peterson, *J.Org.Chem.*, **38**, 2049 (1973)
- [30] M.P.V. Boarland, J.F.W. McOmie, *J.Chem.Soc.*, 1218 (1951)
- [31] R.W. Begland, D.R. Hartter, D.S. Donald, A. Cairncross, W.A. Sheppard, *J.Org.Chem.*, **39**, 1235 (1974)
- [32] Gautier, Miocque, Farnoux, The chemistry of amidine and imidates, Patai 283-348 (1975)
- [33] F. Eloy, R. Lenaers, *Chem.Rev.*, **62**, 155 (1962)
- [34] L. Stephenson, W.K. Warburton, M.J. Wilson, *J.Chem.Soc.(C)*, 861 (1969)
- [35] F.D. Chattaway, W.G. Humphrey, *J.Chem.Soc.*, 645 (1929)
- [36] M.P. Balfe, J. Kenyon, C.E. Searle, *J.Chem.Soc.*, 3309 (1950)
- [37] D. Geffken, H.-J. Kämpf, *Synthesis*, 176 (1975)
- [38] *Chemical Abstracts*, 124488, **71** (1969)
- [39] H.C.Brown, Y.M.Choi, S.Narasimhan, *J.Org.Chem.*, **47**, 3153 (1982)
- [40] D.Stämpfli, *Travail de diplôme, Université de Neuchâtel* 1988
- [41] G.B. Barlin, The Pyrazines, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **Vol. 41**, John Wiley & Sons, New York (1982)
- [42] Y.Kikugawa, M.Kuramoto, I.Saito, S.Yamada, *Chem.Pharm.Bull.*, **21**, 1927 (1973)
- [43] N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (1964)
- [44] Y. Couturier, C. Petitfaux, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1043 (1975)
- [45] A.D. Zuberbühler, T.A. Kaden, *Talanta*, **29**, 201 (1982)
- [46] P.R.Huber, R.Griesser, N.Sigel, *Inorg.Chem.*, **10**, 945 (1971)
- [47] Y. Couturier, C. Petitfaux, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, I-121 (1978)
- [48] P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New-York (1969)
- [49] A.S-C. Chia, R.F.Trimble, *J.Phys.Chem.*, **65**, 863 (1961)
- [50] A. Albert, K. Ohta, *J.Chem.Soc.(C)*, 1540 (1970)
- [51] J.Armand, K.Chekir, J.Pinson, *Can.J.Chem.*, **52**, 3971 (1974)
- [52] S.F. Mason, *J.Chem.Soc.*, 1247 (1959)
- [53] B. Klein, J. Berkowitz, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, 5162 (1959)
- [54] H.F. Bauer, W.C. Drinkard, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 5031 (1960)
- [55] A. Werner, R. Feenstra, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.*, **39**, 1538 (1906)
- [56] P. Bonhôte, *Travail de diplôme, Université de Neuchâtel* 1988
- [57] Y.Saito, J.Takemoto, B.Hutchinson, K.Nakamoto, *Inorg.Chem.*, **11**, 2003 (1972)
- [58] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3rd ed., Wiley Interscience (1978)

- [59] A.B.P. Lever, *J.Chem.Educ.*, 51, 612 (1974)
- [60] J.S. Haynes, J.R. Sams, R.C. Thompson, *Inorg.Chem.*, 25, 3740, (1986)
- [61] T.C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London (1976)
- [62] M.R. Rosenthal, *J.Chem.Educ.*, 50, 331 (1973)
- [63] M.C. Ball, R.F.M. Coultard, *J.Chem.Soc.(A)*, 1417 (1968)
- [64] E.F. Hasty, L.J. Wilson, D.N. Hendrickson, *Inorg.Chem.*, 17, 1834 (1978)
- [65] J.-P. Costes, F. Dahan, J.-P. Laurent, *Inorg.Chem.*, 24, 1018 (1985)
- [66] E.J. Billo, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 10, 613 (1974)
- [67] H. Gampp, H. Sigel, A.D. Zuberbühler, *Inorg.Chem.*, 21, 1190 (1982)
- [68] H. Gampp, D. Haspra, M. Maeder, A.D. Zuberbühler, *Inorg.Chem.*, 23, 3724 (1984)
- [69] B.J. Hathaway, A.A.G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.*, 5 (1970)
- [70] N.E. Dixon, W.G. Jackson, M.J. Lancaster, G.A. Lawrance, A.M. Sargeson, *Inorg.Chem.*, 20, 470 (1981)
- [71] W.C. Kupferschmidt, R.B. Jordan, *Inorg.Chem.*, 21, 2089 (1982)
- [72] P.H. Crayton, *Inorganic Syntheses*, VII, 207, McGraw-Hill, New-York (1963)
- [73] M. Avram, G.D. Mateescu, Spectroscopie Infrarouge, Dunod, Paris (1970)
- [74] H.W. Thompson, R.B. Temple, *J.Chem.Soc.*, 1432 (1948)
- [75] A.J. Canti, N.J. Minchin, B.W. Skleton, A.H. White, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, 2201 (1986) & 2205 (1986)
- [76] P. Ford, De F.P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 1187 (1968)
- [77] G.T. Morgan, F.H. Burstall, *J.Chem.Soc.*, 20 (1932)
- [78] R. Hogg, R.G. Wilkins, *J.Chem.Soc.*, 341 (1962)
- [79] G.T. Morgan, F.H. Burstall, *J.Chem.Soc.*, 1649 (1937)
- [80] P.-A. Marioni, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel 1986
- [81] H. Gampp, M. Maeder, Ch.J. Meyer, A.D. Zuberbühler, *Talanta*, 32, 95 & 257 (1985)
- [82] C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 1970
- [83] R. Mecke, F. Langenbucher, Infrared spectra of selected chemical compounds, Heyden & Son Ltd, London (1965)
- [84] A.I. Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry, 4th ed, Longman, London (1978)
- [85] C.L. Perrin, Mathematics For Chemists, Wiley-Interscience, New York (1970)