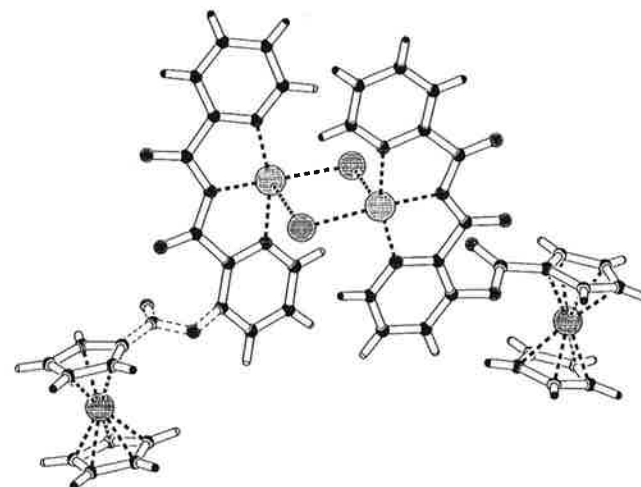




Signalling and Controlling Guest Complexation using New Ligands Derivatives of Ferrocene as Redox-active Supramolecular Receptors



Gilles Gasser
Université de Neuchâtel
Institut de Chimie
Laboratoire de Chimie Physique II

Jun 2004



Université de Neuchâtel



1041170547

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES
INSTITUT DE CHIMIE

**Signalling and Controlling Guest
Complexation using New Ligands
Derivatives of Ferrocene as Redox-active
Supramolecular Receptors**

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

Gilles Gasser

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

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Signalling and Controlling Guest Complexation
using New Ligands Derivatives of Ferrocene as
Redox-active Supramolecular Receptors**

M. Gilles GASSER

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

Mmes H. Stoeckli-Evans (directrice de thèse),
A. Neels, MM. P. Belser (Fribourg) et
J. Tucker (Exeter, UK)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 18 juin 2004

La doyenne:



Martine Rahier

A mes parents

A mon frère

"If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?"

Albert Einstein

"The most important thing I learned in chemistry is never lick the spoon"

Anon.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and the characterization of four new ligands derivatives of ferrocene and bearing bis(2-pyridylcarbonyl)amine or 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4,5-triazole units. These ligands can be complexed with eight different transition metal cations to give twenty-two different complexes with different coordination modes starting from hexacoordinated to grids passing by polymer. They were characterized by different analytic methods such as IR spectroscopy, MS, NMR and elementary analysis.

X-Ray diffraction analyses gave us the structures of every ligand (for one of these, two polymorphic structures were obtained) and two complexes of Cu(II).

In order to determine if these ligands could be used as redox or optical sensors for metal cations, electrochemical and UV-Vis studies were carried out. It was shown that, with the exception of the ligand having only one bis(2-pyridylcarbonyl)amine arm, all presented the redox character of a molecular cation sensor. While the results for the shift of λ_{max} in UV-Vis spectroscopy were very promising for ligands with bis(2-pyridylcarbonyl)amine arms, less significant results were obtained with ligands derivatives of 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4,5-triazole. However, an important increase of ϵ was observed upon complexation, and this for all four ligands.

Further trials to sense neutral molecules, such as urea derivatives or barbiturates were undertaken.

Cu(II) complexes of derivatives of tetrapyridylpyrazine, 2,2':6',2''-terpyridine and pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide with an unprecedented geometry have been also synthesized and characterized spectroscopically and crystallographically. Magnetic measurements were carried out and antiferromagnetic coupling has been observed.

Ce travail présente la synthèse et la caractérisation de quatre nouveaux ligands dérivés du ferrocène et portant des unités bis(2-pyridylcarbonyl)amine ou 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4,5-triazole. Ces ligands ont pu être complexés, avec huit cations métalliques de transition différents, pour donner vingt-deux complexes avec différents modes de coordination allant d'hexacoordinées à des grids en passant par

des polymères. Ils ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques comme la spectroscopie IR, la MS, la RMN et l'analyse élémentaire.

La diffraction aux RX nous a donné les structures de chaque ligand (pour un, 2 structures polymorphes ont été obtenues) et de deux complexes de Cu(II).

Dans le but de déterminer si ces ligands pouvaient être utilisés comme senseurs redox ou optiques pour cations métalliques, des études électrochimiques et par spectroscopie UV-Vis ont été menées. Il a été montré qu'à l'exception du ligand ayant qu'un bras bis(2-pyridylcarbonyl)amine, tous présentaient les caractéristiques redox d'un senseur moléculaire pour cations. Les résultats du déplacement de λ_{\max} en spectroscopie UV-Vis ont été aussi prometteurs pour les ligands avec les bras bis(2-pyridylcarbonyl)amine alors que des résultats moins significatifs ont été obtenus pour les ligands dérivés de la 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4,5-triazole. Cependant une importante augmentation des ϵ a été observée, et cela pour les quatre ligands.

D'autres essais dans le but de détecter des molécules neutres comme des dérivés de l'urée ou de barbiturates ont été entrepris.

Des complexes de Cu(II) dérivés de la tetrapyridylpyrazine, 2,2':6',2''-terpyridine et pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide avec une géométrie sans précédent ont également été synthétisés et caractérisés spectroscopiquement et cristallographiquement. Des études magnétiques ont été entreprises et des couplages antiferromagnétiques ont été observés.

Le présent travail a été effectué d'avril 2001 à juin 2004 dans les laboratoires de Chimie Physique II de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à ma directrice de thèse, Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans, d'abord de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche pour mon travail de diplôme puis pour ma thèse, ensuite pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son enthousiasme, pour les nombreux conseils et encouragements qu'elle m'a prodigué et surtout pour la liberté qu'elle m'a accordé durant ce travail. Je la remercie également de m'avoir initiée à la cristallographie et lui suis également reconnaissant de m'avoir permis et donné les moyens d'effectuer un échange ERASMUS en Angleterre.

Je remercie Madame Dr. Antonia Neels (Université de Neuchâtel) et Messieurs Dr. James H.R. Tucker (University of Exeter, UK) et Prof. Peter Belser (Université de Fribourg) d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que membres du jury de thèse.

Un grand merci également à mes trois apprentis laborantins, Jérémy Hirschi, Isaline Gisep et Sabine Unternaehrer, qui ont énormément contribué à cette thèse durant leur apprentissage, par leur travail de qualité et leur enthousiasme communicatif. Je remercie également mes deux stagiaires de l'industrie, Jean-Marc Juan et Emilie Brahier.

Je n'oublie pas Yasmine Willener qui a effectué son travail de diplôme avec moi. Ces 6 mois en sa compagnie ont été très enrichissants.

Mes remerciements s'adressent également à

- Dr. James H. R. Tucker qui m'a accordé sa confiance en m'acceptant, durant 3 mois, dans son groupe de recherche, à Exeter, pour un échange ERASMUS. Il m'a non seulement enthousiasmé par sa passion communicative pour la chimie des senseurs dérivés du ferrocène mais aussi par sa disponibilité et sa sympathie.
- Dr Stephen J. Green qui m'a non seulement initié à la voltamétrie cyclique durant mon stage à Exeter, mais également donné goût à cette technique.

- Monsieur Prof. Joan Ribas, ainsi que sa collaboratrice Dr. Nuria Clos (Univeristat de Barcelona, Espagne) pour les mesures magnétiques et leur aide dans leur interprétation.
- Messieurs Heinz Bursian et Dr. Ivan Prokes pour la réalisation des spectres RMN.
- Madame Dr. Armelle Vallat et Messieurs Nicolas Mottier et Bernard Jean-Denis pour la réalisation des spectres de masse.
- Mes collègues de groupe, pour leur amitié, leurs conseils et pour l'enrichissement humain et culturel qu'ils m'ont apporté durant ces années passées ensemble : Dr. Antonia Neels, Dr. Ana Tesouro Vallina, Dr. Piotr Gotzen, Dr. Tokouré Assoumatine, Dr. Dilovan Çati, Dr. Gaël Labat, Dr. Jessica Pacifico, Déborah Gonzalez Mantero, Tamil Selvi Pitchumony et Alejandro Castillejo Merchan.
- Mes collègues de l'Institut de Chimie : Dr. Olivier Vallat fidèle compagnon d'étude, de travail de diplôme puis de doctorat pour son aide et son amitié. Je remercie encore Dr. Frédéric Cherioux, Dr. Christophe Thomas et Dr. Sylvain Burger pour leurs précieuses aides, conseils et discussions chimiques et footballistiques ainsi que Dr. Armelle Vallat, Dr. Eva Garcia Fidalgo, Dr. Laura Gonzalez Cuervo, Dr. Marjorie Severac, Laurette Schmitt, Sabine Gacond, Bernard Jean-Denis et Jérôme Canivet.
- Tout le personnel de l'institut, à la fois sympathique, compétent et disponible, et notamment Messieurs Philippe Stauffer et Maurice Binggeli.

Un grand merci encore à tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à ce travail. Je pense à tous mes ami(e)s si précieux, et particulièrement Katia, Marcel, Tobias, Alexandre, Fabrice et Sébastien ainsi que toute l'équipe d'unihockey de la FSG Corcelles-Cormondrèche.

Enfin, j'aimerais encore remercier ma famille et mes « belles-familles », et notamment ma mère, mon père et mon frère qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant ces nombreuses années d'études. Vraiment, j'ai eu et ai de la chance de vous avoir à mes côtés. J'ai aussi une pensée particulière pour Jessica. Merci pour tout.

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

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 1.1. <u>Senseurs dérivés du ferrocène</u> | 1 |
| 1.1.1. Généralités | 1 |
| 1.1.2. Senseurs à cations dérivés du ferrocène | 2 |
| 1.1.3. Senseurs à anions dérivés du ferrocène | 4 |
| 1.1.4. Senseurs à cations et anions dérivés du ferrocène | 5 |
| 1.1.5. Senseurs à molécules neutres dérivés du ferrocène | 8 |
| 1.1.6. Senseurs à acides aminés dérivés du ferrocène | 12 |
| 1.2. <u>Références</u> | 14 |
| 2. RESULTATS ET DISCUSSION | 16 |
| 2.1. <u>But du travail</u> | 16 |
| 2.2. <u>Les ligands dérivés de la bis(2-pyridylcarbonyl)amine</u> | 16 |
| 2.2.1. Synthèses | 18 |
| 2.2.2. Caractérisation de HL ¹ et H ₂ L ² | 19 |
| 2.2.2.1. Etudes cristallographiques | 19 |
| 2.2.2.2. RMN | 22 |
| 2.2.2.3. Spectroscopie de Masse | 23 |
| 2.2.2.4. Spectroscopie IR | 23 |
| 2.2.2.5. Analyses diverses | 24 |
| 2.3. <u>Les ligands dérivés de la 3,5-di-pyridin-2-yl-[1,2,4]triazole-4-ylamine</u> | 24 |
| 2.3.1. Synthèses | 28 |
| 2.3.2. Caractérisation de L ³ et HL ⁴ | 29 |
| 2.3.2.1. Etudes cristallographiques | 29 |
| 2.3.2.2. RMN | 33 |
| 2.3.2.3. Spectroscopie de Masse | 34 |
| 2.3.2.4. Spectroscopie IR | 34 |
| 2.3.2.5. Analyses diverses | 35 |
| 2.4. <u>Complexes dérivés de la bis(2-pyridylcarbonyl)amine</u> | 35 |
| 2.4.1. Synthèses des complexes | 35 |
| 2.4.2. Caractérisation des complexes | 38 |
| 2.4.2.1. Etudes cristallographiques | 38 |
| 2.4.2.2. RMN | 42 |
| 2.4.2.3. Spectroscopie de Masse | 48 |
| 2.4.2.4. Spectroscopie IR | 49 |
| 2.4.2.5. Spectroscopie UV-Vis | 51 |

| | | | | | |
|------------|---|-----|------------|---|-----|
| 2.4.2.6. | Etudes électrochimiques | 54 | 2.6.7.3. | Caractérisation des complexes obtenus par mélange réactionnel | 122 |
| 2.4.2.7. | Analyses diverses | 61 | 2.6.7.3.1. | Etudes cristallographiques | 122 |
| 2.5. | <u>Complexes dérivés de la 3,5-di-pyridin-2-yl-[1,2,4]triazole-4-ylamine</u> | 62 | 2.6.7.3.2. | RMN | 123 |
| 2.5.1. | Synthèses des complexes | 63 | 2.6.7.3.3. | Spectroscopie de Masse | 128 |
| 2.5.2. | Caractérisation des complexes | 64 | 2.6.7.3.4. | Spectroscopie IR | 129 |
| 2.5.2.1. | RMN | 64 | 2.6.7.4. | Etudes magnétiques | 131 |
| 2.5.2.2. | Spectroscopie de Masse | 69 | 2.6.7.4.1. | $\{[Cu(bpca-OH)](ClO_4)_n\}$ | 131 |
| 2.5.2.3. | Spectroscopie IR | 70 | 2.6.7.4.2. | $\{[Cu_2L'_2]([I])_n\}$ | 132 |
| 2.5.2.4. | Spectroscopie UV-Vis | 71 | | | |
| 2.5.2.5. | Etudes électrochimiques | 75 | 2.7. | <u>Références</u> | 135 |
| 2.6. | <u>Résultats divers</u> | 78 | | | |
| 2.6.1. | Synthèses des complexes trinuécléaires | 78 | 3. | CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 139 |
| 2.6.2. | Complexations de H_2L^2 avec des molécules neutres | 82 | 3.1. | <u>Conclusions</u> | 139 |
| 2.6.3. | Résultats inattendus dans la synthèse des ligands | 83 | 3.2. | <u>Perspectives</u> | 145 |
| 2.6.3.1. | Synthèse de FCAFPE | 83 | 3B | CONCLUSIONS AND FURTHER INVESTIGATIONS | 149 |
| 2.6.3.2. | Synthèse de BACPE | 84 | 3.3. | <u>Conclusions</u> | 149 |
| 2.6.3.3. | Synthèse de BABPE | 85 | 3.4. | <u>Further Investigations</u> | 155 |
| 2.6.3.4. | Synthèse de DPTIA | 86 | 3.5. | <u>Références</u> | 158 |
| 2.6.4. | Synthèse d'un ligand modèle | 87 | 4. | OVERVIEW OF ALL SYNTHESISED PRODUCTS | 159 |
| 2.6.5. | Synthèses de dérivés du 2,3,5,6-tetrakis(brométhyl)pyrazine | 96 | 5. | EXPERIMENTAL SECTION | 166 |
| 2.6.6. | Synthèses de complexes de Cu(II) avec des ligands à azotes donneurs | 99 | 5.1. | <u>Materials and precautions</u> | 166 |
| 2.6.6.1. | Etudes cristallographiques | 99 | 5.2. | <u>Measurement instruments</u> | |
| 2.6.6.1.1 | TppzClO ₄ | 101 | 5.2.1. | Nuclear Magnetic Resonance | 166 |
| 2.6.6.1.2 | TppzSO ₄ | 102 | 5.2.2. | Cyclic Voltametry | 167 |
| 2.6.6.1.3 | TppzPO ₄ | 103 | 5.2.3. | UV-Vis Spectroscopy | 169 |
| 2.6.6.1.4 | TerpyClO ₄ | 104 | 5.2.4. | Single X-Ray Crystallography | 169 |
| 2.6.6.1.5 | TerpySO ₄ | 105 | 5.2.5. | X-Ray Powder Diffraction | 169 |
| 2.6.6.1.6 | TerpyPO ₄ | 106 | 5.2.6. | Magnetic Measurements | 170 |
| 2.6.6.2. | Etudes magnétiques | 106 | 5.3. | <u>Syntheses of ligands derivatives of pyridine-2-carboxylic acid 3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide</u> | 170 |
| 2.6.6.2.1. | TppzClO ₄ | 106 | 5.3.1. | Synthesis of Pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide (Hbpca-OH) | 170 |
| 2.6.6.2.2. | TppzPO ₄ | 108 | 5.3.2. | Synthesis of Ferrocenecarboxylic acid 2-(pyridine-2-carbonyl)-amino-carbonyl)-pyridin-3-yl ester (HL ¹) | 172 |
| 2.6.6.2.3. | TerpyClO ₄ | 108 | 5.3.3. | Synthesis of Ferrocene-1,1'-dicarboxylic acid 2-(pyridine-2-carbonyl)-(aminocarbonyl)-pyridin-3-yl ester (H ₂ L ²) | 173 |
| 2.6.7. | Synthèses de complexes avec la pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide | 109 | 5.4. | <u>Syntheses of ligands derivatives of 3,5-di-(2-pyridyl)amino-1,2,4,5-triazole</u> | 174 |
| 2.6.7.1. | Synthèses des complexes | 111 | 5.4.1. | Synthesis of 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4,5-triazole (DPTA) | 174 |
| 2.6.7.2. | Caractérisation des complexes obtenus par diffusion | 112 | | | |
| 2.6.7.2.1. | Etudes cristallographiques | 112 | | | |
| 2.6.7.2.2. | RMN | 117 | | | |
| 2.6.7.2.3. | Spectroscopie de Masse | 120 | | | |
| 2.6.7.2.4. | Spectroscopie IR | 121 | | | |

| | | | | | |
|---------|--|-----|----------|--|-----|
| 5.4.2. | Synthesis <i>N</i> -4-[3,5-di-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoyl]ferrocene carbimine (L³) | 175 | 5.10.4. | Synthesis of 3,5-di-pyridin-2-yl-[1,2,4]triazol-4-yl)-isopropylidene-amine (DPTIA) | 192 |
| 5.4.3. | Synthesis of Chlorocarbonylferrocene (CCF) | 177 | 5.11. | <u>Syntheses of a Model Ligand</u> | 193 |
| 5.4.4. | Synthesis <i>N</i> -4-[3,5-di-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoyl]ferrocene carbamide (HL⁴) | 177 | 5.11.1. | Synthesis of 3-amino-2-pyrazine-carboxylic acid methyl ester (APCAME) | 193 |
| 5.5. | <u>Syntheses of complexes with HL¹</u> | 178 | 5.11.2. | Synthesis of pyrazin-2-ylamine (PA) | 193 |
| 5.5.1. | [Fe(L ¹) ₂] | 178 | 5.11.3. | Synthesis of 3-diacetylamino-pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester (DPCAME) | 194 |
| 5.5.2. | [Ni(L ¹) ₂] | 179 | 5.11.4. | Synthesis of 3-diacetylamino-pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester (DPCAEE) | 195 |
| 5.5.3. | [Cu(L ¹) ₂] | 179 | 5.11.5. | Synthesis of <i>N</i> -benzoyl-pyrrolo[3,4- <i>b</i>]pyrazine-5-7-dione (PPD) | 197 |
| 5.5.4. | [Zn(L ¹) ₂] | 180 | 5.11.6. | Synthesis of <i>N</i> -benzoyl-pyrrolo[3,4- <i>b</i>]pyrazine-5-7-dione (BPPD) | 197 |
| 5.5.5. | [Co(L ¹) ₂][NO ₃] | 180 | 5.11.7. | Synthesis of 3-benzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (BAPCA) | 198 |
| 5.5.6. | [Cu(L ¹)(H ₂ O)][Cl] | 181 | 5.11.8. | Synthesis of 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (DPCA) | 199 |
| 5.5.7. | [Cu(L ¹)(H ₂ O)] | 181 | 5.11.9. | Synthesis of <i>N</i> -benzoyl-picolinamide (BPA) | 200 |
| 5.5.8. | [Cu ₂ (L ¹) ₂] | 182 | 5.11.10. | Synthesis of <i>N</i> -dibenzoyl-picolinamide (DPA) | 201 |
| 5.6. | <u>Syntheses of complexes with H₂L²</u> | 182 | 5.11.11. | Synthesis of 2-phenyl-3-oxa-1,5,8-triaza-naphthalene-4-one (POTN) | 203 |
| 5.6.1. | [NiL ²] | 182 | 5.12. | <u>Syntheses of derivatives of 2,3,5,6-tetrakis(bromomethyl)pyrazine</u> | 204 |
| 5.6.2. | [FeL ²] | 183 | 5.12.1. | Synthesis of 2,6-Dibenzyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacene (DBHTAI) | 204 |
| 5.6.3. | [ZnL ²] | 183 | 5.12.2. | Synthesis of 2,6-Bis-(4-methoxy-benzyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacene (DMBHTAI) | 205 |
| 5.6.4. | [CuL ²] | 184 | 5.13. | <u>Syntheses of Cu(II) complexes with <i>N</i>-donors ligands</u> | 206 |
| 5.6.5. | [CoL ²][NO ₃] | 184 | 5.13.1. | Synthesis of perchlorate of tri(aquachloro[tetrakis(α-pyridil)pyrazine]Copper(II)) diperchlorate trihydrate (TppzClO₄) | 206 |
| 5.6.6. | {[CuL ₂][I]} _n | 185 | 5.13.2. | Synthesis of complex [Cu ₂ (Tppz)Cl ₄ ·5H ₂ O] (TppzSO₄) | 208 |
| 5.7. | <u>Syntheses of complexes with L³</u> | 185 | 5.13.3. | Synthesis of TppzPO₄ | 207 |
| 5.7.1. | Zn(II) complex | 185 | 5.13.4. | Synthesis of TppzPO₄' | 208 |
| 5.7.2. | Ag(I) complex | 186 | 5.13.5. | Synthesis of di-μ-chloro-bis[2,2':6,2''-terpyridine)-copper(II)] diperchlorate (TerpyClO₄) | 208 |
| 5.7.3. | Cd(II) complex | 186 | 5.13.6. | Synthesis of dichloro(2,2':6,2''-terpyridine)copper(II)] mono-hydrate (TerpySO₄) | 209 |
| 5.7.4. | Cu(I) complex | 186 | 5.13.7. | Synthesis of dichloro(2,2':6,2''-terpyridine)copper(II)] (TerpyPO₄) | 209 |
| 5.8. | <u>Syntheses of complexes with HL⁴</u> | 186 | 5.14. | <u>Syntheses of complexes with pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide</u> | 210 |
| 5.8.1. | Zn(II) complex | 187 | 5.14.1. | [H ₃ bpca-OH][ClO ₄] ₂ | 210 |
| 5.8.2. | Ag(I) complex | 187 | 5.14.2. | [Fe(bpca-OH) ₂][ClO ₄] | 210 |
| 5.8.3. | Cd(II) complex | 187 | 5.14.3. | [Co(bpca-OH) ₂][ClO ₄] | 211 |
| 5.8.4. | Cu(I) complex | 187 | 5.14.4. | {[Cu(bpca-OH)][ClO ₄]} _n | 212 |
| 5.9. | <u>Trinuclear complexes</u> | 187 | 5.14.5. | [Fe(bpca-OH) ₂] | 212 |
| 5.9.1. | [(Fe(L ¹) ₂)Fe ₂ (ClO ₄) ₄] (CT1) | 187 | 5.14.6. | [Ni(bpca-OH) ₂] | 213 |
| 5.9.2. | [(Fe(L ¹) ₂) ₂ Fe(ClO ₄) ₂] (CT2) | 188 | | | |
| 5.9.3. | [(Fe(L ¹) ₂) ₂ Fe(ClO ₄) ₂] _n (CT3) | 188 | | | |
| 5.10. | <u>Unexpected results during ligands syntheses</u> | 188 | | | |
| 5.10.1. | Synthesis of Ferrocene carboxylic acid 2-ferrocenylaminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (FCAPPE) | 188 | | | |
| 5.10.2. | Synthesis of benzoic acid 2-carbamoyl-pyridin-3-yl ester (BACPE) | 190 | | | |
| 5.10.3. | Synthesis of benzoic acid 2-benzoylaminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (BABPE) | 191 | | | |

| | |
|----------|---|
| 5.14.7. | [Cu(bpca-OH) ₂] |
| 5.14.8. | [Zn(bpca-OH) ₂] |
| 5.14.9. | [Co(bpca-OH) ₂][ClO ₄] |
| 5.14.10. | [Mn(bpca-OH) ₂] |
| 5.14.11. | [Cu(bpca-OH)(H ₂ O) ₂][Cl] |
| 5.14.12. | [Cu(bpca-OH)(H ₂ O)] |
| 5.15. | <u>References</u> |

| |
|-----|
| 213 |
| 214 |
| 215 |
| 215 |
| 215 |
| 216 |
| 216 |

ABREVIATIONS

| | |
|--------------------|---|
| 1D, 2D, 3D | Uni-, bi-, tridimensionnel |
| T | Température |
| MeOH | Méthanol |
| EtOH | Ethanol |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| MeCN | Acétonitrile |
| THF | Tetrahydrofurane |
| DCC | N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide |
| DMAP | 4-(Diméthylamino)pyridine |
| DMF | N,N-Diméthylformamide |
| 4-PPy | 4-Pyrrolidinopyridine |
| bipy | Bipyridine |
| bpca | Bis(2-pyridylcarbonyl)amine |
| tppz | 2,3,5,6-Tetra(α-pyridil)pyrazine |
| terpy | 2,2':6',2''-terpyridine |
| TBr | 2,3,5,6-tetrakis-(bromométhyl)-pyrazine |
| Cp | Cyclopentadienyl |
| Fc/Fc ⁺ | Ferrocène/Ferricinium |
| L, M | Ligand, ion métallique |
| IR | Infra-rouge |
| ν | Fréquence de vibration (IR), en cm ⁻¹ |
| s, m, w, b | Strong, medium, weak, broad (IR) |
| oop | "Out of plane" vibration (IR) |
| st | Stretching vibration (IR) |
| as | Asymmetric vibration (IR) |
| UV | Ultraviolet |
| Vis | Visible |
| λ _{max} | Longueur d'onde maximale (UV-Vis) |
| ε | Absorbance (UV-Vis) |
| RMN/NMR | Résonance Magnétique Nucléaire/Nuclear Magnetic Resonance |
| s, d, t, m | Singlet, doublet, triplet, multiplet (RMN) |

| | |
|-----------|---|
| δ | Déplacement chimique (RMN) |
| J | Constante de couplage (RMN), en Hz |
| ppm | Partie par million (RMN) |
| CV | Voltamétrie Cyclique/Cyclic Voltammetry/ |
| DPV | Voltamétrie Pulsée Différentielle/Differential Pulse Voltammetry/ |
| E° | Potentiel redox formel |
| ESI-MS | Electrospray Ionisation-Mass Spectrometry |
| M.p/p.f | Melting point (point de fusion) |
| ccm/TLC | Chromatographie sur couche mince/Thin Layer Chromatography |
| Rf | Facteur de rétention (ccm) |
| AE | Analyse élémentaire |
| J | Constante de couplage (Magnétisme), en cm^{-1} |
| g | Facteur (Magnétisme) |

INTRODUCTION

1.1 SENSEURS DERIVES DU FERROCENE

1.1.1 Généralités

On appelle chimie «host-guest» (fig.1) lorsqu'un composant nommé «host» (ou récepteur) est capable de recevoir spatialement un «guest» (ou substrat)^[1-2]. Ces deux espèces se combinent dans un rapport bien défini, le plus souvent avec une stoechiométrie 1:1. La liaison sélective du substrat requiert une reconnaissance moléculaire. Ainsi, l'«host» est «construit» de façon à ce qu'il possède des caractéristiques stériques et électroniques pour que le «guest» puisse être accueilli. Celui-ci peut-être un cation, un anion ou une molécule neutre.

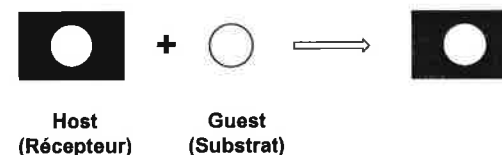


Fig.1 : Schéma général de la chimie «host-guest» (stoechiométrie 1:1)

Le design et développement de senseurs sélectifs pour ions ou molécules neutres, utilisant le principe de la chimie «host-guest», représentent, de nos jours, un domaine de recherche en pleine expansion en chimie supramoléculaire^[3]. Ces molécules fonctionnalisées comprennent, généralement, une unité réceptrice ou un site liant le «guest», qui est attaché, de manière covalente, à une unité signalétique. L'interaction sélective «host-guest» entre l'espèce ciblée et l'unité réceptrice provoque un changement facilement détectable dans les propriétés physiques de l'entité signalétique. Les senseurs à réponse redox pour «guests» chargés ou neutres ont eu, en particulier, un attrait considérable durant cette dernière décennie. Un déplacement du potentiel redox du site actif peut être facilement observé par interaction du substrat avec l'unité réceptrice du capteur supramoléculaire. Le groupe ferrocène est le plus souvent utilisé comme partie électrochimiquement active.

Il est toutefois à relever que la présence d'un «guest» peut être mesurée autrement que par une réponse redox en utilisant, par exemple, les changements de propriétés photophysiques d'un senseur (fluorescence, changement de couleur, etc...) en fonction de la présence ou non d'un «guest» (fig.2)^[4].

Plus bas, les différentes parties réceptrices de ces senseurs qui diffèrent suivant le type de composants (ions, molécules neutres) qui doivent être liés sont présentées sous forme d'historique.

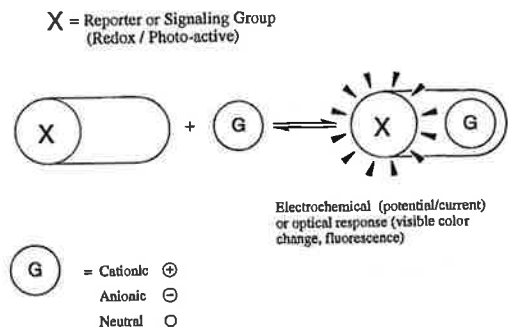


Fig.2 : Schéma général d'un senseur électrochimique ou optique capable de reconnaître un «guest»

1.1.2 Senseurs à cations dérivés du ferrocène

Le premier senseur dérivé du ferrocène pour cations, en l'occurrence pour les métaux alcalins Li^+ et Na^+ , a été décrit par Saji en 1986^[5]. Le ligand utilisé, le pentaoxa[13]ferrocenophane (fig.3), a permis de mettre en évidence un déplacement anodique du potentiel d'oxydation du ferrocène en présence de ces cations. La partie réceptrice est un éther-couronne ou «crown ether» et permet de fixer les cations Na^+ et Li^+ comme Pedersen l'avait découvert en 1967^[6]. Le déplacement anodique est dû à la complexation qui rend le ferrocène moins facile à oxyder.

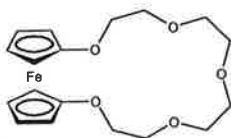


Fig.3 : Pentaoxa[13]ferrocenophane, premier senseur pour cations dérivé du ferrocène

Même si d'autres publications plus anciennes décrivaient des complexes métalliques contenant du ferrocène^[7-8], c'est la première fois que de l'électrochimie était faite sur ce genre de composés.

D'autres types de récepteurs allaient, ensuite, être greffés sur le ferrocène de sorte que d'autres cations puissent être détectés :

Les cryptands, tout comme les éther-couronnes, sont des récepteurs de choix pour lier les métaux du groupe I et II et ont été énormément étudiés^[9-12]. La figure 4 montre un exemple de senseur avec un cryptand comme partie réceptrice. Il s'agit du premier exemple de ligand contenant un ferrocène lié à un cryptand. Il a été publié par Vögtle en 1979^[9].

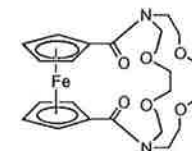


Fig.4 : 1,1'-(1,4,10,13-tetraoxa-7-16-diazacyclo-octadecane-7-16-diyl)dicarbonylferrocene, premier ligand contenant un ferrocène et un cryptand

Les métaux de transition ont été et sont toujours très étudiés^[13-19]. Un grand nombre de types de groupe-récepteurs ont été utilisés et notamment des dérivés de la bipyridine (fig.5, L₁) et la terpyridine (fig.5, L₂)^[20-30]. Ziessel et ses collaborateurs ont montré que ces ligands permettaient d'obtenir des complexes avec un grand nombre de cations métalliques : Cu(I), Cu(II), Co(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ni(II) et Fe(II).

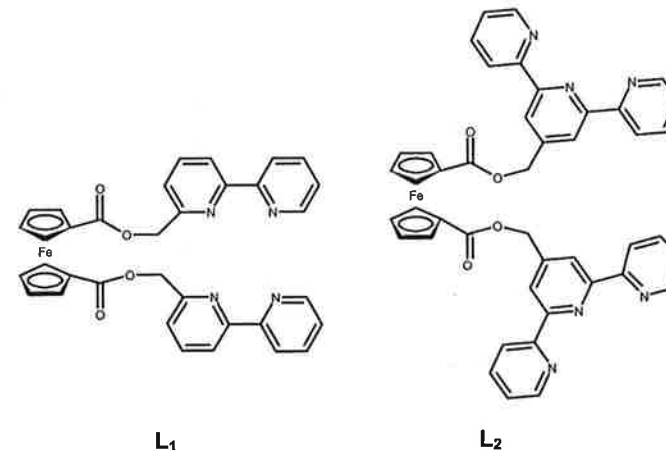


Fig.5 : Exemples de senseurs dérivés du ferrocène pour métaux de transition avec comme groupe-récepteur de la bipyridine (L₁) et de la terpyridine (L₂)

Des cristaux du complexe de Cu(II) avec L₁ ont également été obtenus de sorte que qu'une structure aux RX a pu être réalisée (fig.6).

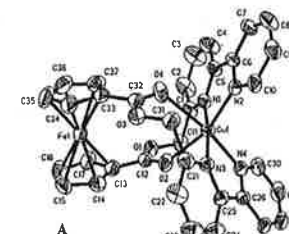


Fig.6 : Structure du complexe de Cu(II) avec L₁

Il est intéressant de remarquer qu'une stoechiométrie 1:1 métal:ligand est observée et que les bras du senseur L_1 sont suffisamment flexibles pour s'enrouler autour du cation métallique (Cu(II)) qui occupe une position centrale.

Beer s'est également intéressé à la détection des cations ammonium. Il a publié les deux premiers senseurs dérivés du ferrocène L_3 et L_4 en 1989^[31].

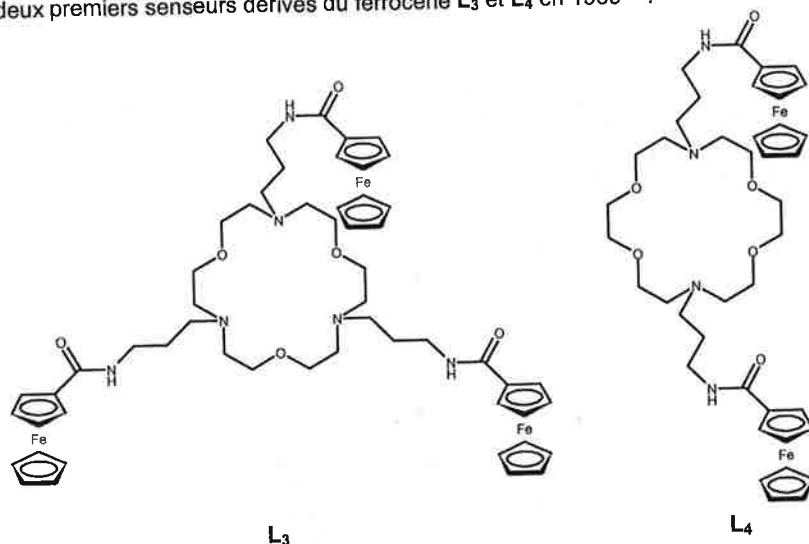


Fig.7 : L_3 et L_4 , exemples des premiers senseurs dérivés du ferrocène pour cations ammonium

La partie réceptrice est un azacrown ether. Un déplacement du potentiel anodique d'environ 200 mV est obtenu après addition du thiocyanate d'ammonium à L_3 et L_4 .

1.1.3 Senseurs à anions dérivés du ferrocène

Beer a, certes, publié, déjà en 1989, les premiers senseurs à anions dérivés du cobaltocénium (L_5 est un exemple décrit à la figure 8)^[32-35], mais ce n'est qu'en 1993 qu'il a reporté les premiers senseurs dérivés du ferrocène L_6 , L_7 et L_8 ^[36]. Une réponse différente en CV a été obtenue pour les anions $H_2PO_4^-$, HSO_4^- et Cl^- (cf. tableau 1). Le grand avantage de ces senseurs est qu'ils ont une reconnaissance sélective de l'anion hydrogénophosphate même en présence d'un excès d'anions hydrogénosulphates et chlorures.

Contrairement aux senseurs de cobaltocénium qui sont chargés une fois positivement (ces composés sont stables à l'air et même dans le $HNO_{3conc.}$)^[37], ceux du ferrocène sont électriquement neutres.



Fig.8 : L_5 , exemple d'un des premiers senseurs à anions dérivés du cobaltocénium

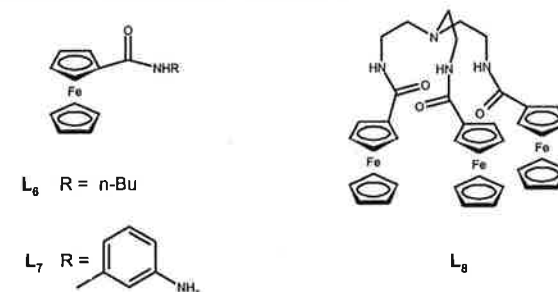


Fig.9 : L_6 , L_7 et L_8 , exemples des premiers senseurs dérivés du ferrocène pour anions

Tableau 1 : Données électrochimiques pour L_5 - L_8 ^a

| Composés | L_5 / mV | L_6 / mV | L_7 / mV | L_8 / mV |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| $\Delta E(H_2PO_4^-)$ | -90 | -60 | -100 | -180 |
| $\Delta E(HSO_4^-)$ | -60 | -20 | -40 | -50 |
| $\Delta E(Cl^-)$ | -40 | -30 | < -5 | -20 |

^a Obtenues dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1M $[NBu_4][BF_4]$ comme support électrolytique. Les concentrations des solutions étaient d'environ 1mM et les potentiels ont été déterminés avec comme référence une électrode Ag^+/Ag à $21 \pm 1^\circ C$ et une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . Les anions (5 équivalents) ont été ajoutés sous forme de leurs sels de tetrabutylammonium.

Il est intéressant de remarquer que les senseurs dérivés du cobaltocénium lient les anions à la fois par l'intermédiaire d'une combinaison de liaisons hydrogènes avec les protons amides du senseur mais aussi par des interactions électrostatiques avec le centre cobaltocénium chargé positivement. En raison de leur neutralité électrique, les senseurs dérivés du ferrocène n'ont pas ces dernières interactions, ce qui explique que les constantes de stabilité sont plus faibles comparativement à leurs analogues dérivés du cobaltocénium. Par titrations RMN, il a été montré que les complexes avaient une stoechiométrie senseur:anion 1:1, et ceci avec les 3 anions et pour les deux types de récepteur.

1.1.4 Senseurs à cations et anions dérivés du ferrocène

Beer publia, en 2000, le premier senseur dérivé du ferrocène, L_9 , qui permet à la fois une reconnaissance électrochimique des anions acétates, benzoates, chlorures et

bromures (tableau 2) ainsi qu'une reconnaissance par RMN des cations métalliques alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ ^[38].

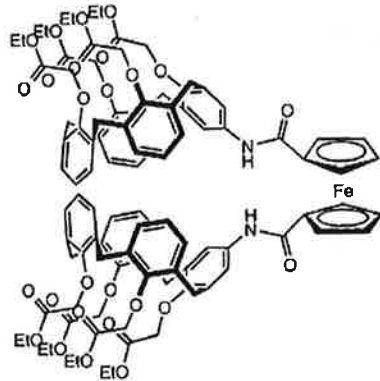


Fig.10 : L_9 , premier senseur à cations et anions dérivé du ferrocène

Tableau 2 : Données électrochimiques pour L_9 ^a

| Composés | $\Delta E (L_9) / \text{mV}$ |
|-------------------|------------------------------|
| MeCO_2^- | 155 |
| PhCO_2^- | 120 |
| Cl^- | 80 |
| Br^- | 55 |

^a Obtenues dans une solution d'acétonitrile contenant 0.2M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ comme support électrolytique. Les concentrations des solutions étaient d'environ 1mM et les potentiels ont été déterminés avec comme référence une électrode Ag^+/Ag à 293°K et avec une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . Les anions (5 équivalents) ont été ajoutés sous forme de leurs sels de tetrabutylammonium.

Ce senseur contient deux récepteurs calix[4]arène, fonctionnalisés avec des groupes esters. Les cations métalliques alcalins sont complexés dans les parties inférieures du calixarène (parties hydroxylées). Les anions sont, eux, reconnus, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les protons amide du senseur.

Après l'addition de 2 équivalents des sels LiClO_4 , NaClO_4 et KPF_6 à une solution de L_9 dans CD_3CN , le signal RMN des protons des groupes méthylène de la fonction ester de la partie inférieure du calixarène, qui apparaissait initialement sous forme de pics larges, devient très bien résolu, suggérant ainsi une stoechiométrie $2\text{M}^+ : \text{L}$ en solution. En l'absence de métaux alcalins, L_9 forme des complexes très faibles avec les anions bromures et iodure. Mais, en présence de Na^+ et Li^+ , une augmentation significative des valeurs des constantes de stabilité des complexes est observée à cause d'effets de liaisons coopératives (cf. tableau 3).

Tableau 3 : Constantes de stabilité des complexes entre les anions iodures et bromures et le senseur L_9 , en présence ou en absence de cations sodium et lithium dans le CD_3CN

| Anion | Cation métallique ^a | $K^b / \text{dm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| I^- | Aucun | faible ^c |
| I^- | Li^+ | 40 |
| I^- | Na^+ | 30 |
| Br^- | Aucun | 10 |
| Br^- | Li^+ | 133 |

^a Titrations réalisées en présence de 2 équivalents de sels métalliques (perchlorate)

^b Déterminées à 298K; erreur expérimentale estimée à 5%

^c Liaison très faible, une constante de stabilité n'a pas pu être déterminée

En 2003, Tucker a publié un nouveau senseur L_{10} pour anions et cations (F^- et K^+) dérivé du ferrocène et qui a comme propriété d'être chromogène^[39]. En effet, en absence d'ions, la solution du senseur, incolore dans l'acétonitrile ($2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), devient jaune en présence de 10 équivalents molaires de F^- . Elle redevient incolore après l'addition de 10 autres équivalents molaires de K^+ .

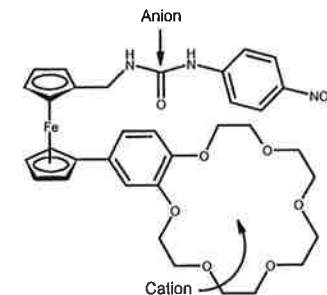


Fig. 11 : L_{10} , senseur chromogène pour anions et cations dérivé du ferrocène

En plus d'être un senseur, L_{10} peut être assimilé à un interrupteur moléculaire qui officie comme porte logique INH (Inhibit). En effet, en acceptant que la présence d'anions F^- ou de cations K^+ dans la solution d'acétonitrile (Input) corresponde à 1 et que leurs absences à 0, la réponse (output) correspondra à la couleur de la solution (1=colorée, 0=incolore). Une réponse 1 est obtenue que et uniquement si la solution ne contient que 10 équivalents molaires de F^- . Dans tous les autres cas, la réponse est 0.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des entrées et des sorties de la porte logique INH par la présence ou l'absence de K^+ et F^- dans une solution de L_{10} dans l'acétonitrile

| INPUTS | | OUTPUT |
|------------------------|-------------------------|------------------|
| Anion (F^-) | Cation (K^+) | Couleur (472 nm) |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 1 |
| 1 | 1 | 0 |

Une autre manière de se représenter la situation d'interrupteur moléculaire est de regarder le spectre UV-Vis de la figure 12. A 473 nm, seul le mélange contenant 10 équivalents molaires de F^- a une absorption et peut donc être considéré comme ayant un «output» de 1.

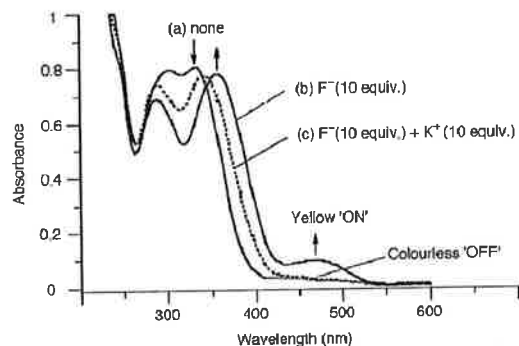


Fig. 12 : Spectre UV-Vis de L_{10} dans CH_3CN ($5 \cdot 10^{-5}$ M) (a) dans sa forme libre ; (b) en présence de 10 équivalents molaires de F^- ; (c) en présence de 10 équivalents molaires de F^- et 10 équivalents molaires de K^+

1.1.5 Senseurs à molécules neutres dérivés du ferrocène

Le premier senseur à molécules neutres dérivé du ferrocène L_{11} a été découvert en 1995 par Shinkai^[40]. La molécule neutre était un sucre et la partie réceptrice du senseur était un acide boronique qui a la capacité de former, de manière réversible, un boronate d'ester, à pH neutre, dans une solution aqueuse (cf. fig.13). Un déplacement du potentiel cathodique d'environ -50 mV a été observé en CV.

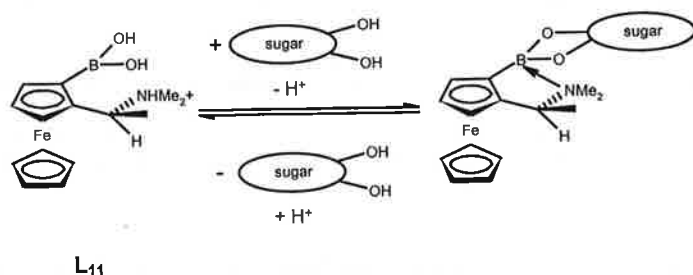


Fig.13 : Schéma représentant la complexation entre le senseur L_{11} et un saccharide

En 1997, Tucker a développé les premiers senseurs (L_{12} et L_{13}) dérivés du ferrocène (fig.14) qui liaient des molécules neutres (en l'occurrence des acides dicarboxyliques) par liaisons hydrogènes complémentaires entre les groupes amide ($N-H \cdots O$) et pyridine ($O-H \cdots N$) du senseur et le groupe carboxylique du «guest»^[41-43]. Un exemple de ce type de liaison est montré à la figure 15 où la structure RX du dimère obtenu entre L_{12} et l'acide glutarique (AG) est représentée.

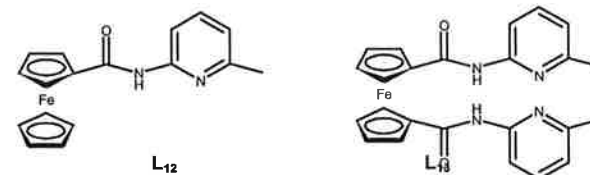


Fig.14 : Premiers senseurs dérivés du ferrocène pouvant lier des molécules neutres par liaisons hydrogènes

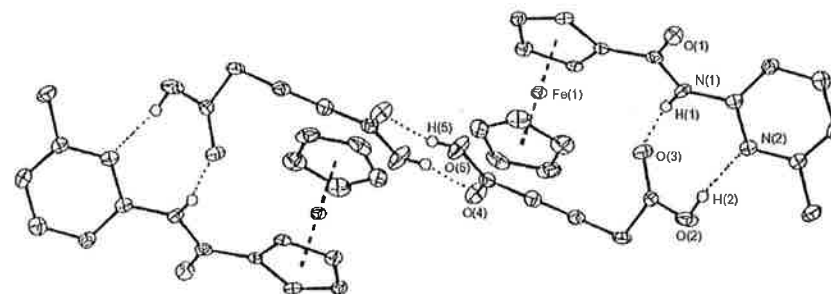


Fig.15 : Structure RX du dimère obtenu entre L_{12} et l'acide glutarique

Un déplacement du potentiel électrochimique de -20 mV est obtenu en présence d'un excès d'acide glutarique (AG) pour L_{12} et de -85 mV pour L_{13} . Cette grande différence peut s'expliquer par le fait que L_{13} lie le diacide par 4 liaisons hydrogène fortes (au lieu de 2 pour L_{12}) et par la géométrie unique du complexe. En effet, le «guest» est ponté à travers l'unité ferrocène, qui le rend plus proche du centre actif redox (fig.16).

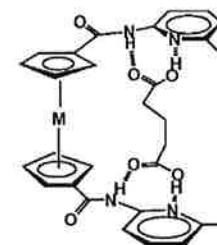


Fig.16 : Structure RX du dimère obtenu entre L_{13} et l'acide glutarique

Des mesures RMN ont également permis de prouver la complexation d' AG avec L_{12} . En effet, un déplacement des protons du ferrocène a été observé (fig.17).

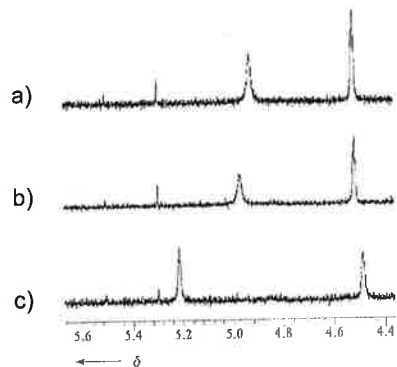


Fig.17 : Spectres ^1H -RMN d'un mélange de L_{12} dans le $\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO}$ (0.5%) avec a) pas d'AG ; 2) 1 équivalent molaire d'AG ; 3) 5 équivalents molaires d'AG.

Puis, un grand nombre de senseurs dérivés du ferrocène allaient être développés pour d'autres types de molécules neutres comme des flavines (fig.18)^[44], des dérivés de barbiturates et de l'urée (fig.19 à 22)^[45,46] ou de molécules polaires organiques comme l'éthanol et le DMF^[47].

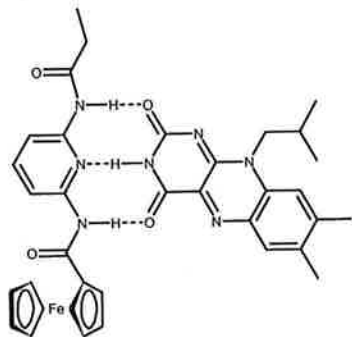


Fig.18 : Senseur dérivé du ferrocène pour détecter des flavines

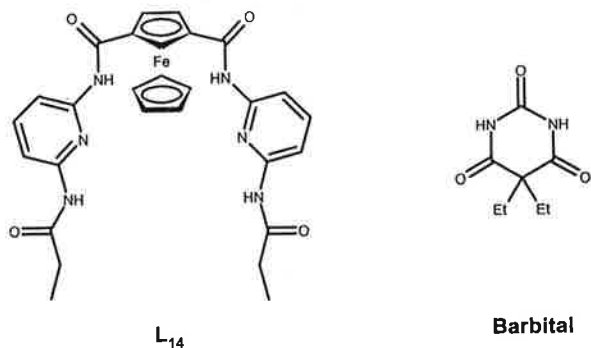


Fig.19 : Structures du senseur L_{14} et du barbital

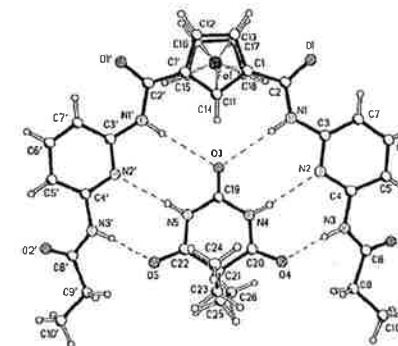


Fig.20 : Structure RX montrant les interactions entre L_{14} et le barbital

Dans le tableau 5, les longueurs des liaisons hydrogènes de la figure 20 sont reportées.

Tableau 5 : Longueurs des liaisons hydrogènes ainsi que des angles dans la structure de la fig.20

| Atomes | Séparation ($\text{D}^{\cdots}\text{A}$) / Å | Angle (DHA) / ° |
|--------|--|-----------------|
| N1-O3 | 3.434(7) | 174.2 |
| N1'-O3 | 3.494(7) | 164.7 |
| N4-N2 | 3.105(8) | 156.6 |
| N5-N2' | 3.116(8) | 165.3 |
| N3-O4 | 2.865(7) | 174.4 |
| N3'-O5 | 2.892(8) | 171.5 |

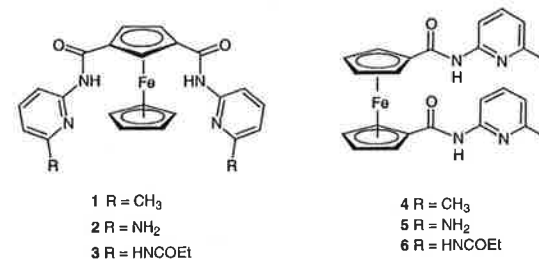


Fig.21 : Structures des récepteurs pour dérivés de l'urée et barbiturates

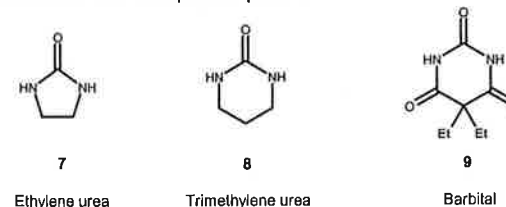


Fig.22 : Structures de dérivés de l'urée et de barbiturates étudiées par CV

Dans le tableau 6 sont reporté les déplacements des potentiels électrochimiques des récepteurs 1, 3, 4 et 6 après addition des substrats 7, 8 et 9 dans le CH_2Cl_2 .

Tableau 6 : Déplacements des potentiels électrochimiques,^a ΔE , des récepteurs 1, 3, 4 et 6 après addition des substrats 7, 8 et 9 dans le CH_2Cl_2 ^b

| Host | Guest ΔE / mV* | | |
|------|------------------------|-----------|-----|
| | 7 | 8 | 9 |
| 1 | c | c | -15 |
| 3 | d | c | -20 |
| 4 | -60 | -50 | -35 |
| 6 | ≤ -5 | ≤ -5 | -35 |

^a Potentiels d'électrode, E , à température ambiante, ont été référencés au couple redox ferrocène/ferricenium comme référence interne avec $E = 0.5 (E_{pa} + E_{pc})$. La marge d'erreur était de ± 5 mV.

^b CV obtenus dans une solution de CH_2Cl_2 purgée à l'azote contenant 0.1M $[\text{NBu}_4][\text{ClO}_4]$ comme support électrolytique. Les concentrations des solutions étaient d'environ 1 mM et les potentiels ont été déterminés avec comme référence une électrode Ag/AgCl (3M NaCl) à 293°C et avec une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .

^c Voltammogramme irréversible observé.

^d Non déterminé.

1.1.6 Senseurs à acides aminés dérivés du ferrocène

Tucker a mis au point, très récemment, le premier senseur pour acides aminés (en l'occurrence le sel perchlorate de la phénylalanine) dont la structure (L_{15}) est montrée en figure 23^[48].

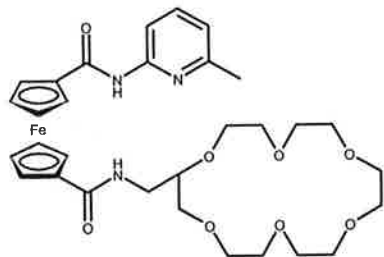


Fig.23 : Structure de L_{15} , premier senseur à acides aminés dérivé du ferrocène.

Son principe est simple et applique simultanément des découvertes faites précédemment dans son propre groupe et dans celui de Beer. En effet, le groupe acide carboxylique de l'acide aminé est lié par liaison hydrogène à la pyridine et à l'atome d'hydrogène du groupe amide du senseur tout comme dans la figure 16. Le groupe ammonium est, lui, lié à l'éther couronne du senseur tout comme dans la figure 7 (même s'il s'agit dans ce cas-là d'un azacrown ether).

La principale «force» de ce nouveau senseur est qu'il permet d'obtenir, en CV (tableau 7), des réponses différentes pour les 3 sels ou molécules suivants 10, 11 et 12 (l'acide aminé et des dérivés) (fig.24).

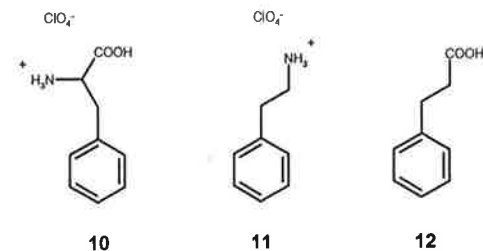


Fig.24 : Structures de 10, 11 et 12

La figure 25 représente la CV de L_{15} et de L_{15} en présence de 5 équivalents de 10.

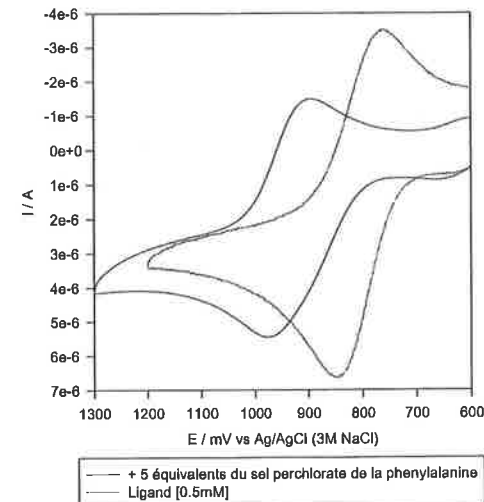


Fig.25 : CV de L_{15} et de L_{15} en présence de 5 équivalents de 10

Tableau 7 : Déplacements du potentiel redox de L_{15} après ajout de 5 équivalents des sels ou molécules suivants^a

| Substrats | ΔE / mV |
|-----------|-----------------|
| 10 | 129 ± 10 |
| 11 | 15 ± 10 |
| 12 | 0 ± 10 |

^a CV obtenus dans une solution d'acétonitrile purgée à l'azote contenant 0.1M $[\text{NBu}_4][\text{ClO}_4]$ comme support électrolytique. Les concentrations des solutions étaient d'environ 0.5 mM et les potentiels ont été déterminés avec comme référence une électrode Ag/AgCl (3M NaCl) à 293°C et avec une vitesse de balayage de 250 mVs^{-1} .

Il est intéressant de remarquer que l'acide 12 n'entraîne aucun déplacement du potentiel redox du senseur. Ceci est dû au fait que 12 a un pKa plus élevé que celui de la pyridine du senseur, ce qui empêche le transfert de proton. Cependant, comme l'acide aminé, dans sa forme protonée, a un pKa inférieur à celui de l'amidopyridine,

le transfert de proton a lieu. Ainsi, ceci permet à l'acide aminé d'être lié comme zwitterions par la pyridine protonée et explique qu'il y ait une différence significative du déplacement du potentiel redox entre les substrats 10 et 11.

La prochaine étape consistera à créer un senseur qui puisse différencier un acide aminé suivant sa configuration α ou β . Pour ce faire, il faudrait introduire des groupes chiraux sur le senseur qui permettrait de créer des empêchements stériques. Tout cela est pour l'instant de la musique d'avenir...

1.2 Références

- [1] P.D. Beer, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, No. 7/8, 607.
- [2] P.D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 409.
- [3] C. Caltagiome, A. Bencini, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, P. Mariani, U. Papke, L. Tei and G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 901.
- [4] F. Sancenon, A. Benito, F. J. Hernandez, J. M. Lloris, R. Martínez-Manez, T. Pardo and J. Soto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 866.
- [5] T. Saji, *Chem. Lett.*, **1986**, 275.
- [6] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- [7] A.P. Bell and C.D. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1980**, 163.
- [8] J.F. Biernat and T. Wilczewski, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 2521.
- [9] Oepen and Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1094.
- [10] C.D. Hall, N.W. Sharpe, I.P. Danks and Yu Pak Sang, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, 419.
- [11] M.C. Gossel, D.G. Hamilton, J. I. Fuller and E. Millan-Barrios, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3471.
- [12] P.J. Hammond, A. P. Bell and C.D. Hall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 707.
- [13] V.C. Gibson, C. M. Halliwell, N.J. Long, P.J. Oxford, A.M. Smith, A.J.P. White and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 918.
- [14] R. Horikoshi, T. Mochida, R. Torigoe and Y. Yamamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3190.
- [15] A. Shaftir, D. Fiedler and J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 555.
- [16] H. Plenio, C. Aberle, Y. Al Shihadeh, J. M. Lloris, R. Martínez-Manez, T. Pardo and J. Soto, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, No.13, 2848.
- [17] O. Seidelmann, L. Beyer, R. Richter, T. Herr, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 271, 40.
- [18] P. Comba, J. Ensling, P. Güttlich, A. Kühner, A. Peters and H. Pritzkow, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3316.
- [19] E. C. Constable, R. Martínez-Manez, A.M.W. Cargill Thompson, J. V. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1585.
- [20] J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry and R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 692.
- [21] A. Ion, M. Buda, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, I. Gautier-Luneau, M. Bonin and R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1357.
- [22] A. Ion, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry, J. Pecaut, S. Menage and R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3632.
- [23] M. Buda, J.-C. Moutet, A. Pailleret, E. Saint-Aman and R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 484, 164.
- [24] M. Buda, A. Ion, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman and R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 469, 132.
- [25] M. Buda, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, A. De Cian, J. Fischer and R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4146.
- [26] U. Siemeling, J. Vor der Brügggen, U. Vorfeld, B. Neumann, A. Stammier, H.-G. Stammier, A. Brockhinke, R. Plessow, P. Zanello, F. Laschi, F. Fabrizi de Biani, M. Fontani, S. Steeken, M. Stapper and G. Gurzadyan, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 2819.
- [27] E. C. Constable, A. J. Edwards, R. Martínez-Manez and P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3253.
- [28] E.C. Constable, A.J. Edwards, R. Martínez-Manez, P.R. Raithby and A.M.W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 645.
- [29] P. D. Beer, O. Kocian and R.J. Mortimer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3283.
- [30] N. Sachsinger and C.D. Hall, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 531, 55.
- [31] P.D. Beer, D.B. Crowe and B. Main, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 375, C35-C39.
- [32] P.D. Beer and A.D. Keefe, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 375, C40.
- [33] P.D. Beer, D. Jeseck, J. Hodacova and S.E. Stockes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 270.
- [34] P.D. Beer, C. Hazlewood, D. Heseck, J. Hodacova and S.E. Stockes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1327.
- [35] P.D. Beer, M.G.B. Drew, S. Hazlewood, D. Heseck and S.E. Stockes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 229.
- [36] P.D. Beer, Z. Chen, A.J. Goulden, A. Graydon, S.E. Stockes and T. Wear, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 1834.
- [37] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann Ltd, **1984**.
- [38] J.B. Cooper, M.G.B. Drew and P.D. Beer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2721.
- [39] H. Miyaji, S. R. Collinson, I. Pokes and J.H.R. Tucker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2003**, 64.
- [40] A. Ori and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 1771.
- [41] J.D. Carr, L. Lambert, D.E. Hibbs, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik and J.H.R. Tucker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 1649.
- [42] J.D. Carr, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, M.E. Light, J.H.R. Tucker and J. Westwood, *Ang. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3296.
- [43] J.H.R. Tucker and S.R. Collinson, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 147.
- [44] C. Bourget, A.S.F. Boyd, G. Cooke, H. Augier de Creliers, F.M.A. Duclairoir and V. M. Rotello, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2001**, 1954.
- [45] S.R. Collinson, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse and J.H.R. Tucker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2001**, 555.
- [46] J. Westwood, S.J. Coles, S.J. Collinson, G. Gasser, S.J. Green, M.B. Hursthouse, M.E. Light and J.H.R. Tucker, *Organometallics*, **2004**, 23, 946.
- [47] P.D. Beer, Z. Chen, M.G.B. Drew and P.A. Gale, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 1851.
- [48] H. Miyaji, G. Gasser, S.J. Green, S.M. Strawbridge and J.H.R. Tucker, Manuscript in preparation, to be submitted to an international chemical journal in 2004.

RESULTATS ET DISCUSSION

2.1 BUTS DU TRAVAIL

Comme ce travail se divise en 2 parties principales avec des sujets de recherche différents, plusieurs buts peuvent être donnés.

Le but de la première partie de notre recherche a, tout d'abord, été de synthétiser quatre nouveaux ligands dérivés du ferrocène. Deux molécules (la 3-hydroxy-bis(2-pyridylcarbonyl)amine et la 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4,5-triazole) ont été liées au ferrocène grâce à des liaisons ester, amide ou imine. Puis, la complexation de ces 4 nouveaux ligands par des «guests» (cations métalliques ou molécules neutres) a été contrôlée, en solution ou à l'état solide, par spectroscopies IR, UV-Vis et de masse, RMN, électrochimie et cristallographie. L'élaboration de nouveaux senseurs redox ou optiques est une application de cette partie de notre travail. L'avantage principal de ces capteurs est leur taille. En effet, il est inconcevable, à l'état actuel de nos connaissances, d'envisager des senseurs plus petits que ceux de la taille d'une molécule.

La seconde partie de ce chapitre présente sept petits projets effectués et qui ont donné lieu à divers résultats. Les buts de chacun sont expliqués au début de chaque sous-chapitre.

2.2 LES LIGANDS DERIVES DE LA BIS(2-PYRIDYLCARBONYL)AMINE

La bis(2-pyridylcarbonyl)amine (**Hbpca**) (fig.1) est une molécule dont la complexation avec des métaux de transition comme Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} a déjà été bien étudiée^[1-20].

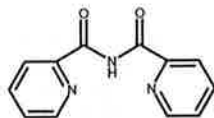


Fig.1 : bis(2-pyridylcarbonyl)amine (**Hbpca**)

Pour pouvoir lier la **Hbpca** au ferrocène, un groupe fonctionnel a dû être introduit sur un des cycles pyridines. Ainsi, comme décrit à la figure 2, un intermédiaire hydroxylé, la 3-hydroxy-bis(2-pyridylcarbonyl)amine (**Hbpca-OH**) a été synthétisé grâce à un couplage impliquant la 3-hydroxypicolinamide et le 2-picolinic acid en présence de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), de la 4-pyrrolidinopyridine (4-PPy) et de la 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP). De manière surprenante, **Hbpca-OH** est obtenu de manière quantitative sans que la fonction hydroxyle de la 3-hydroxypicolinamide ne soit attaquée par le 2-picolinic acid comme on aurait pu le supposer initialement.

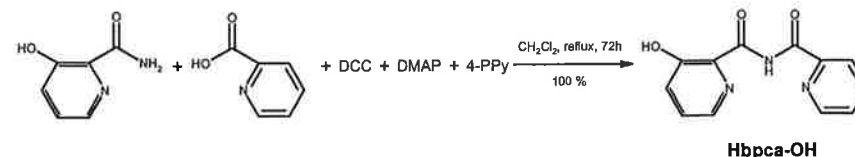


Fig.2 : Synthèse de la 3-hydroxy-bis(2-pyridylcarbonyl)amine (**Hbpca-OH**)

Ce type de couplage a d'abord été utilisé pour la synthèse de peptides^[21], puis celle générale d'esters, amides ou imides^[22-27]. Le mécanisme réactionnel du couplage impliquant la DCC pour la synthèse d'ester est présenté dans la figure 3^[28].

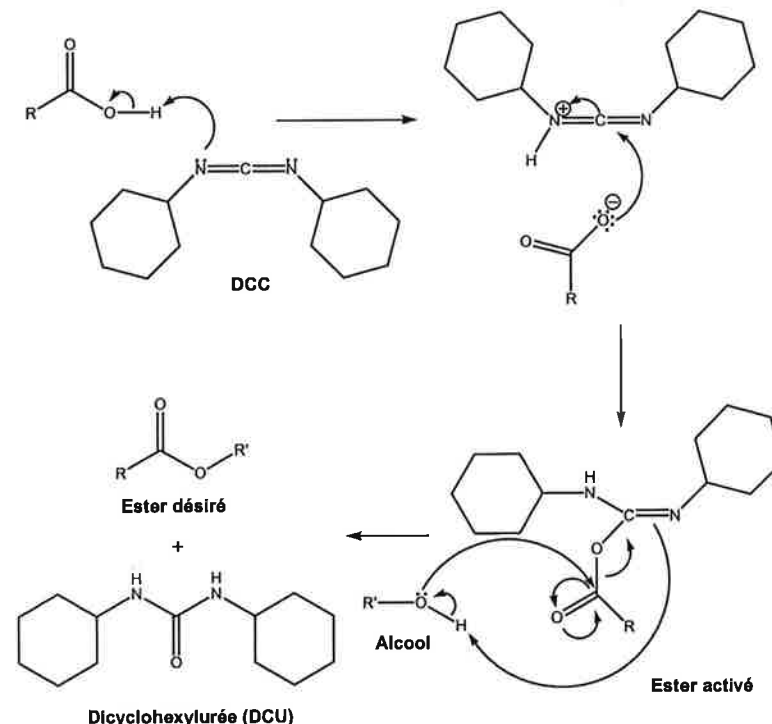


Fig.3 : Mécanisme réactionnel du couplage impliquant la DCC pour la synthèse d'ester

On parle d'«ester activé» car sa réaction avec n'importe quel groupe nucléophile forme la très stable dicyclohexylurée (DCU).

Le rôle de la 4-PPy dans le mécanisme de synthèse d'ester en présence de DCC est décrit dans la figure 4. La DMAP joue un rôle identique et, est, quand même, ajoutée à la réaction pour être certain que celle-ci ait bien lieu.

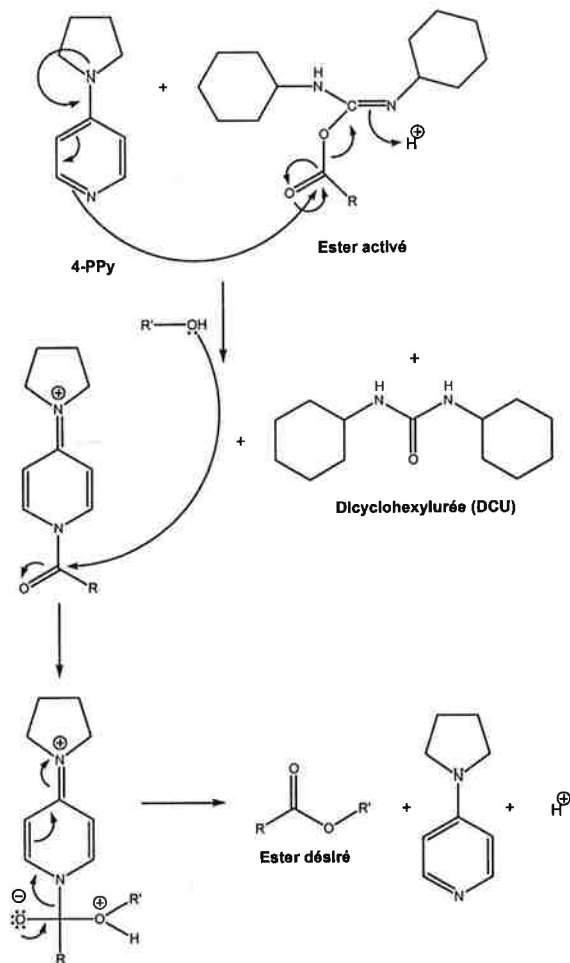
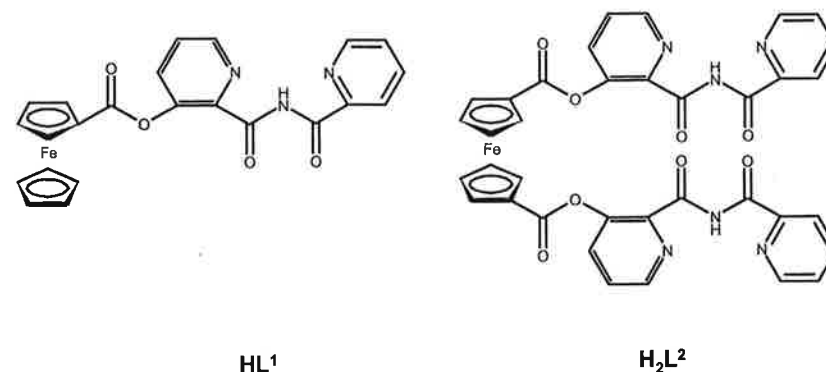


Fig.4 : Rôle de la 4-PPy dans le mécanisme de synthèse d'ester en présence de DCC

2.2.1 Synthèses

Les deux nouveaux ligands ferrocenecarboxylic acid 2-(pyridine-2-carbonyl)-aminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (**HL¹**) et ferrocene-1,1'-dicarboxylic acid 2-(pyridine-2-carbonyl)-(aminocarbonyl)-pyridin-3-yl ester (**H₂L²**) (fig.5) ont aussi été synthétisés par le couplage peptidique décrit à la figure 3. 1 équivalent de **Hbpca-OH** réagit avec le ferrocene carboxylic acid pour donner **HL¹** et 2 équivalents de **Hbpca-OH** réagissent avec le 1,1'-ferrocene dicarboxylic acid pour donner **H₂L²**.



HL¹

H₂L²

Fig.5 : Structures de **HL¹** et **H₂L²**

Les deux rendements obtenus (86%) sont plus que satisfaisants. La simplicité de leurs synthèses (2 étapes avec de très hauts rendements, absence de purification par colonne chromatographique) est également un atout non négligeable qui rend ces ligands très attractifs.

2.2.2 Caractérisation de **HL¹** et **H₂L²**

Ces 2 ligands ont pu être caractérisés de manière certaine par un grand nombre de techniques analytiques : RMN, spectroscopies de masse et IR, analyse par diffraction aux RX et diverses méthodes (AE et p.f).

2.2.2.1 Etudes cristallographiques

Des cristaux oranges de forme rectangulaire permettant une analyse aux RX ont pu être obtenus pour les 2 ligands. Ceux de **HL¹** l'ont été par évaporation lente d'une solution du ligand dans l'acétone et ceux de **H₂L²** dans une solution de chloroforme.

La structure cristallographique de **HL¹** montrée à la figure 6 et dont les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % présente une maille monoclinique de groupe spatial P2₁/n et résolue avec un facteur résiduel R₁ = 4.76 % (wR₂ = 0.1115). Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence⁽²⁹⁾. Par exemple, la distance moyenne entre le cation Fe²⁺ et les atomes de carbone des cyclopentadienyls (Cp) du ferrocène est d'environ 2.04 Å. Il est intéressant de souligner que les deux plans Cp forment un angle de 2.3(3)° entre eux.

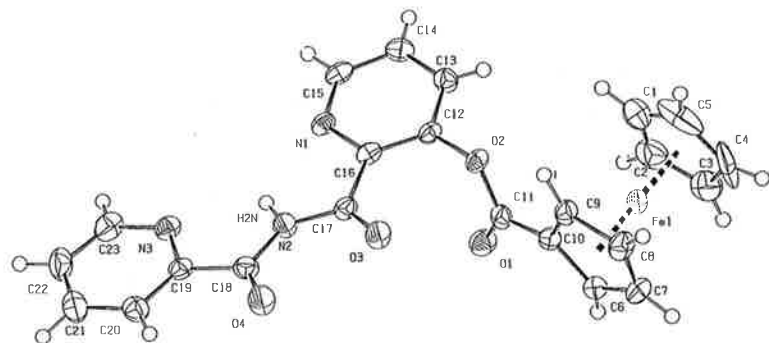


Fig.6 : Structure cristallographique de HL¹

Des liaisons hydrogènes dont les distances et les angles sont décrits dans le tableau 1 sont présentes à l'intérieur de l'unité Hbpca. En effet, le proton de la fonction imide H2N est lié aux deux atomes d'azote N1 et N3 des cycles pyridines qui l'entourent.

Tableau 1 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour HL¹

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|-------------|------|-------|-------|-------|
| N2-H2N...N1 | 0.89 | 2.16 | 2.61 | 110.9 |
| N2-H2N...N3 | 0.89 | 2.17 | 2.64 | 112.9 |

On voit, à la figure 7, la structure cristallographique de H₂L² où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 %. Elle présente une maille monoclinique de groupe spatial P2₁/c et résolue avec un facteur résiduel R₁ = 5.79 % (wR₂ = 0.1702). Deux molécules du solvant de cristallisation, le chloroforme, se sont insérées dans la structure cristalline. Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence et correspondent à ce qui avait été trouvé pour HL¹[29]. Ainsi, la distance moyenne entre le cation Fe²⁺ et les atomes de carbone des Cp du ferrocène est d'environ 2.04 Å, exactement la même que pour HL¹. L'angle entre les deux plans Cp pour H₂L² 0.1(2)° est par contre plus petit que celui observé pour HL¹ [2.3(3)°].

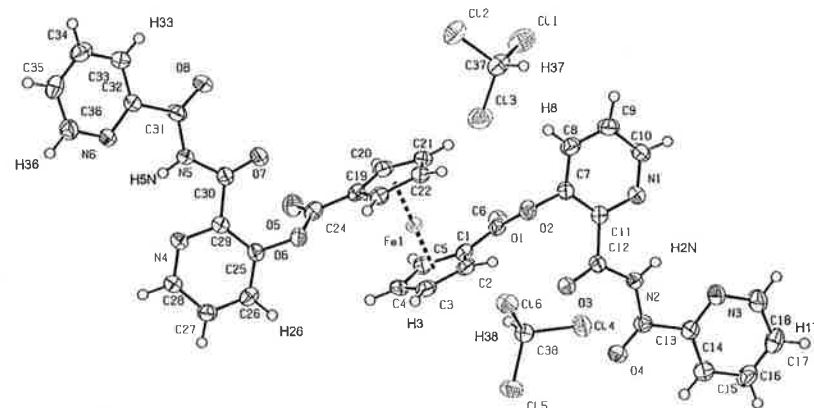


Fig. 7 : Structure cristallographique de H₂L²

Des liaisons hydrogènes dont les distances et les angles sont décrits dans le tableau 2 sont présentes à la fois à l'intérieur de l'unité bpca comme pour HL¹ mais aussi entre les molécules de chloroforme et le ligand.

Tableau 2 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour H₂L²

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|------------------------------|------|-------|-------|-------|
| N2-H2N...N1 | 0.86 | 2.16 | 2.61 | 111.8 |
| N2-H2N...N3 | 0.86 | 2.17 | 2.63 | 112.0 |
| N5-H5N...N4 | 0.85 | 2.18 | 2.60 | 110.1 |
| N5-H5N...N6 | 0.85 | 2.19 | 2.63 | 111.9 |
| C3-H3...C15 ⁽¹⁾ | 1.04 | 2.70 | 3.58 | 141.4 |
| C8-H8...O8 ⁽²⁾ | 0.93 | 2.40 | 3.23 | 148.9 |
| C17-H17...C15 ⁽³⁾ | 0.93 | 2.81 | 3.54 | 136.7 |
| C26-H26...O4 ⁽¹⁾ | 0.93 | 2.60 | 3.38 | 142.7 |
| C33-H33...O8 | 0.91 | 2.52 | 2.83 | 100.7 |
| C36-H36...C16 ⁽⁴⁾ | 0.95 | 2.75 | 3.70 | 177.6 |
| C37-H37...O7 ⁽²⁾ | 1.02 | 2.53 | 3.31 | 132.5 |
| C37-H37...O8 ⁽²⁾ | 1.02 | 2.38 | 3.18 | 134.2 |
| C38-H38...O3 ⁽⁵⁾ | 0.94 | 2.39 | 3.16 | 139.0 |
| C38-H38...O4 ⁽⁵⁾ | 0.94 | 2.42 | 3.15 | 134.7 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

- (1) = -x, 1/2+y, 1/2-z
- (2) = 1-x, -1/2+y, 1/2-z
- (3) = -x, -1/2+y, 1/2-z
- (4) = x, 1+y, z
- (5) = x, 1/2-y, -1/2+z

2.2.2.2 RMN

Les figures 8 et 9 présentent une comparaison des spectres ¹H-RMN entre les 2 ligands.

Les spectres sont, sans surprise, très similaires. La plus grande particularité de ceux-ci est que les protons des fonctions imides sortent à 12.94 ppm. Des études ont d'ailleurs été réalisées à différentes concentrations de ligands (de 1 mM à 5 mM) dans le CDCl₃ pour observer un éventuel déplacement des protons des groupes imides, ce qui indiquerait la présence de liaisons intermoléculaires. Ce ne fut pas le cas indiquant ainsi que seuls des liaisons intramoléculaires sont présentes. Ce fait est confirmé par diffraction aux RX (cf. chapitre 2.2.2.1) où l'on voit que le proton de l'imide est lié, par liaison hydrogène, aux 2 atomes d'azote des groupes pyridines avoisinants.

La seule petite différence entre les 2 spectres est que les protons 1, 2 et 6 bien définis pour HL¹ (à 7.76 ppm (dd), 7.67 ppm (dd), 7.56 ppm (ddd) respectivement) le sont moins bien pour H₂L². En effet, le proton 1 sort à 7.84 ppm (dd) alors que les protons 2 et 6 sortent ensemble sous forme d'un multiplet à 7.56 ppm.

En ¹³C-RMN, rien de particulier n'est observé. Les carbones de la fonction ester sortent vers 169 ppm alors que ceux formant les fonctions imides vers 163 ppm et 161 ppm.

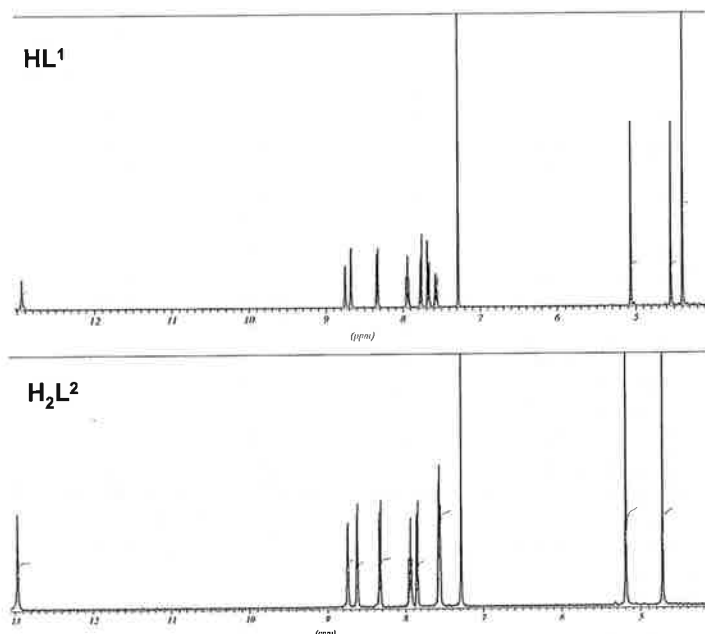


Fig.8 : Comparaison des spectres ¹H-RMN des ligands HL¹ et H₂L² entre 4 et 13 ppm dans le CDCl₃

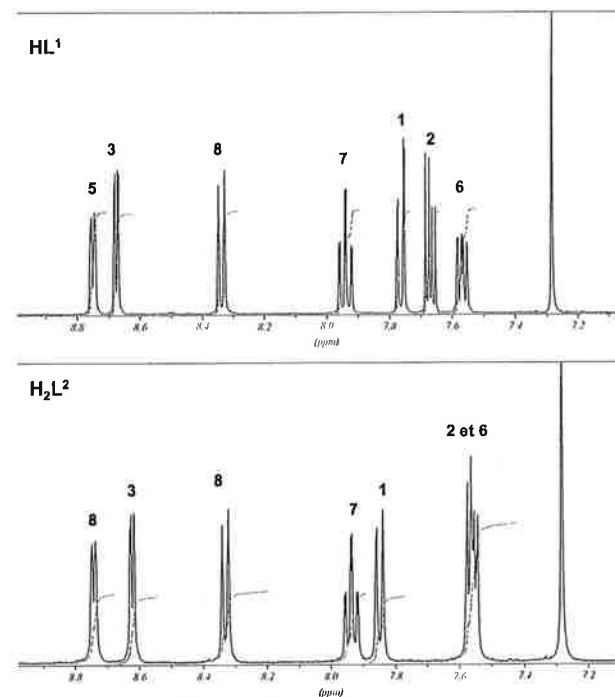
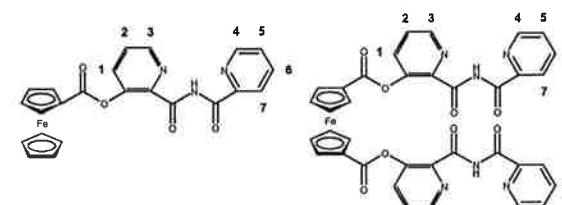


Fig.9 : Comparaison des spectres ¹H-RMN des ligands HL¹ et H₂L² entre 7 et 9 ppm dans le CDCl₃

2.2.2.3 Spectroscopie de Masse

La spectroscopie de masse ESI mode positif pour HL¹ montre un pic principal à 478 correspondant à [M+Na]⁺ et un autre plus petit à 456 correspondant à [M+H]⁺.

Les mêmes observations sont faites pour H₂L² à respectivement 747 [M+Na]⁺ et 725 [M+H]⁺.

2.2.2.4 Spectroscopie IR

Les spectres infrarouges des 2 composés sont naturellement très similaires. Les principaux pics sont analysés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Présentation des principales bandes de vibration (cm^{-1}) des spectres IR de HL^1 et H_2L^2

| Vibrations / cm^{-1} | HL^1 | H_2L^2 |
|--|--|--|
| $\nu_{\text{C=O}}$ st (ester) | 1751(s) | 1754(s) |
| $\nu_{\text{C=O}}$ st (imide) | 1732(s) | 1732(s) |
| $\nu_{\text{C=C}}$ et $\nu_{\text{C=N}}$ st (pyridine) | 1583(m), 1571(m), 1470(s), 1438(s), 1428(m) | 1581(m), 1571(w), 1471(s), 1454(s), 1424(s) |

Il est intéressant de remarquer que les 2 carbonyles formant la fonction imide n'ont qu'un signal commun en spectroscopie IR ($\nu_{\text{C=O}}$ à 1732 cm^{-1}) alors que deux signaux sont observés en ^{13}C -RMN.

2.2.2.5 Analyses diverses

Les résultats des analyses élémentaires de HL^1 et H_2L^2 correspondent parfaitement à nos attentes (cf. tableau 4).

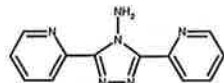
Tableau 4 : Présentation des résultats des analyses élémentaires de HL^1 et H_2L^2

| Atomes | HL^1 | | H_2L^2 | |
|--------|---------------|---------|------------------------|---------|
| | Calculé | Trouvé | Calculé | Trouvé |
| C | 60.68 % | 60.84 % | 59.68 % | 59.42 % |
| H | 3.76 % | 3.83 % | 3.34 % | 3.41 % |
| N | 9.23 % | 9.06 % | 11.60 % | 11.21 % |

Un point de fusion a pu être déterminé pour HL^1 (183°C) alors que cela n'a pas été le cas pour H_2L^2 car celui-ci était situé à plus de 300°C .

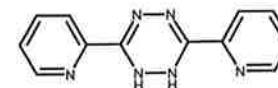
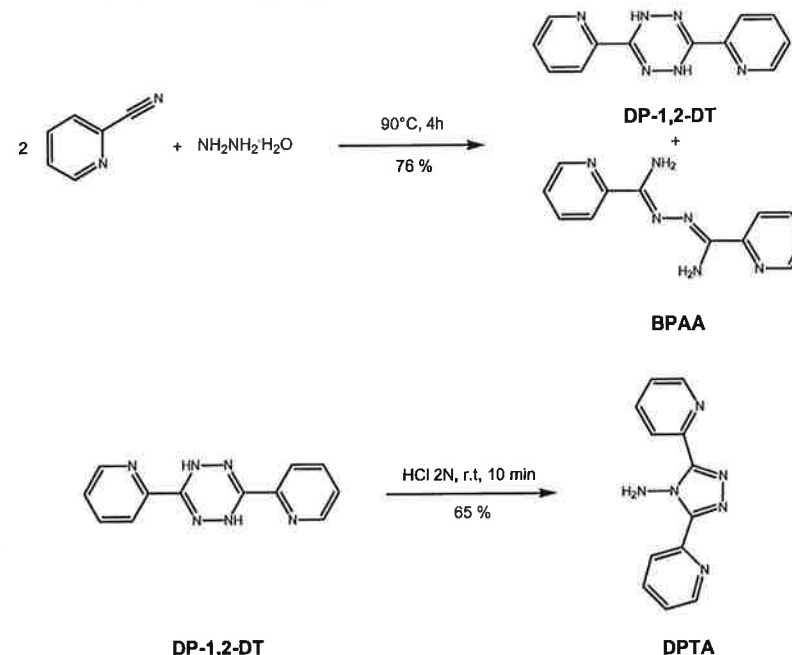
2.3 LES LIGANDS DERIVES DE LA 3,5-DI-PYRIDIN-2-YL-[1,2,4]TRIAZOL-4-YLAMINE

La 3,5-di-pyridine-2-yl-[1,2,4]triazol-4-ylamine (DPTA) (fig.10) est une molécule dont la complexation avec des métaux de transition comme Rh^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} , Re^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} a déjà été bien étudiée^[30-40].


Fig.10 : 3,5-di-pyridine-2-yl-[1,2,4]triazol-4-ylamine (DPTA)

Sa synthèse, en 2 étapes, a été décrite par Geldard en 1965^[41] et les rendements cités dans la littérature n'ont jamais été atteints dans nos laboratoires. Une adaptation des conditions de réaction ont permis d'obtenir un rendement de 49% (sur les 2 étapes). A ce propos, Schröder, en 1999, les a aussi adapté dans le même but^[42]. De plus, le mécanisme proposé par Geldard, qui pensait que la 3-6-di-(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine (DP-1,2-DT) était l'intermédiaire formé durant la

première étape (fig.11) a été revu et corrigé, en 1976, par Hazell et al. qui ont montré que l'intermédiaire réactionnel était en l'occurrence de la 3-6-di-(2-pyridyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tétrazine (DP-1,4-DT) (fig.12)^[43]. En effet, ils ont réussi à le cristalliser.

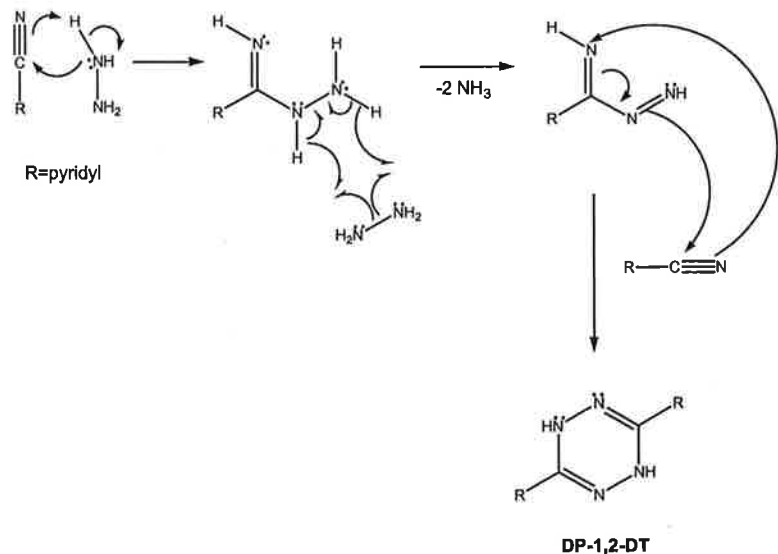

Fig.11 : 3-6-di-(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine (DP-1,2-DT)

Fig.12 : Synthèse de DPTA

En 1996, Wang et al. ont publié un autre polymorphe de DP-1,2-DT (orthorhombique au lieu de triclinique pour la même composition)^[44].

Durant nos essais de synthèse de DPTA, la forme orthorhombique décrite par Wang a aussi été cristallisée dans nos laboratoires. La N,N'-bis(picolinamide)azine BPAA, un produit secondaire de la première étape de la synthèse de DPTA a elle aussi été isolée au cours de nos investigations. Elle avait déjà été synthétisée par Case, mais d'une autre manière en 1970^[45]. Sa structure cristallographique a, elle, été déterminée en 1997 par Xu et al., puis par Weakley et al. en 1998 (avec une légère amélioration du facteur résiduel R de 0.2%)^[46,47]. Des essais ont été tentés dans l'espoir de cristalliser un polymorphe, mais seule la même forme cristalline [orthorhombique, groupe spatial Pbc_a (No.61)] a été obtenue dans nos laboratoires.

Avec ces informations, il nous a été possible de proposer un mécanisme pour la synthèse de DPTA. Celui-ci est décrit dans la figure 13.

1^o étape



2^o étape

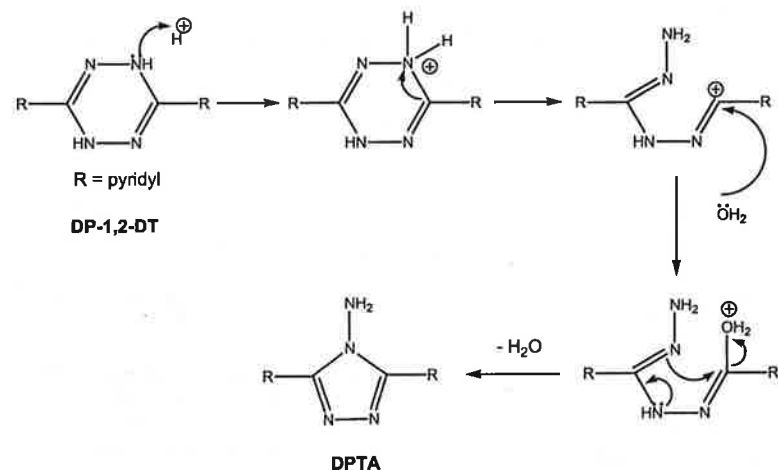


Fig.13 : Proposition de mécanisme pour la synthèse de DPTA

D'autre part, la formation de BPAA pourrait être expliquée avec le mécanisme proposé à la figure 14.

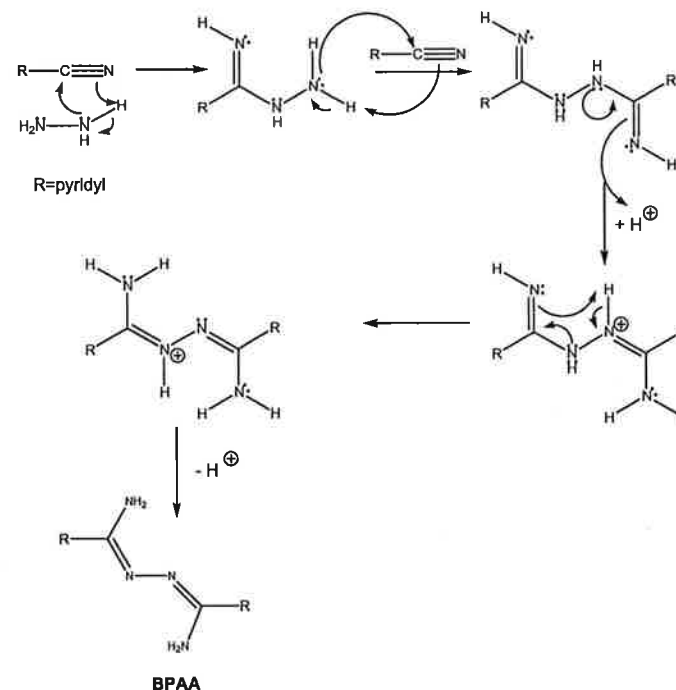


Fig.14 : Proposition de mécanisme pour expliquer la synthèse de BPAA

Par diffusion lente d'éther dans une solution de DPTA dans le chloroforme, des cristaux incolores en forme de blocs allongés ont été obtenus, ce qui a permis une analyse cristallographique. La structure cristallographique sous forme de packing est présentée à la figure 15 permettant de mettre en évidence des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires.

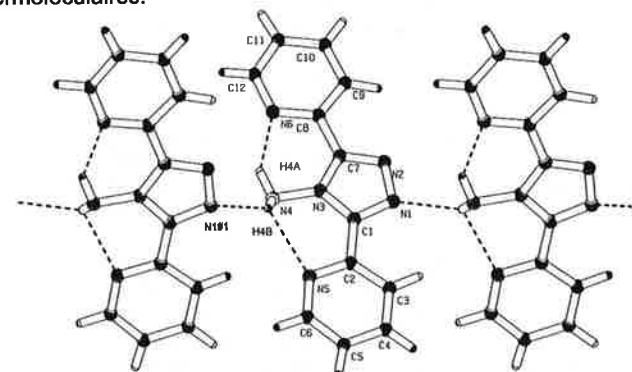


Fig.15 : Structure cristallographique sous forme de packing de DPTA mettant en évidence ses liaisons hydrogènes

La structure cristallographique de **DPTA** présente une maille monoclinique de groupe spatial $P2_1/c$ et résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 4.94\%$ ($wR_2 = 0.1154$). On voit que les 2 hydrogènes du groupe amine sont liés aux atomes d'azote des 2 groupes pyridines formant ainsi des liaisons hydrogènes intramoléculaires. En plus, un des 2 atomes d'hydrogène du groupe amine est lié à un des atomes d'azote du cycle triazole d'une autre molécule formant ainsi, cette fois-ci, une liaison hydrogène intermoléculaire. Les distances et les angles formés par les ponts hydrogènes sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour **DPTA**

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|---------------|------|-------|-------|----------|
| N4-H4A...N1#1 | 0.91 | 2.40 | 3.13 | 138.2 |
| N4-H4A...N5 | 0.91 | 2.40 | 2.87 | 112.3 |
| N2-H4B...N6 | 0.90 | 2.10 | 2.84 | 138.1 |

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents :
 $\#1 x, -y+3/2, z-1/2$

2.3.1 Synthèses

N-4-[3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoyl]ferrocene carbimine (**L³**) et N-4-[3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoyl]ferrocene carbamide (**HL⁴**) ont été synthétisés, pour la première fois, en 1997, par Tucker et al.^[48] (fig.15). Toutefois, les rendements obtenus à l'époque étaient médiocres (50% pour **L³** et 17% pour **HL⁴**) et les modes opératoires impliquaient chaque fois des colonnes chromatographiques comme moyen de purification. Des études ont alors été entreprises pour remédier à ces défauts. Ainsi, **L³** a pu être synthétisé par réaction du ferrocenecarbaldehyde avec **DPTA**, dans du toluène, à reflux et en présence d'acide sulfurique concentré et de tamis moléculaire (fig.15). Des essais de synthèse en présence que de l'un de ces deux derniers composants n'ont pas permis d'obtenir la moindre trace de **L³**. Certes, des articles décrivant la synthèse d'imine à partir du ferrocenecarbaldehyde avec du tamis moléculaire^[49-51] ou avec de l'acide (acide chlorhydrique, acide acétique)^[52-55] avaient déjà été publiés, mais à notre connaissance, aucun ne décrivait qu'une telle réaction nécessitait absolument la présence de ces 2 composés simultanément.

Le rendement de 56% n'est que légèrement supérieur à celui obtenu par Tucker et al. mais la méthode de purification est plus simple. En effet, après un rapide lavage de la phase organique avec de l'eau à la fin de la réaction pour enlever l'excès d'acide sulfurique, le toluène est évaporé à sec et le résidu solide orange-rouge est lavé avec de l'hexane. Ceci permet, à la fois, de récupérer l'excès de ferrocenecarbaldehyde et surtout d'obtenir **L³** comme solide rouge pur.

HL⁴ a, lui, été synthétisé de la même manière (en présence de triéthylamine dans du dichlorométhane sec) que celle décrite par Tucker et al. sauf que l'ajout du chlorure d'acide **CCF** (fig.16), préalablement synthétisé par la méthode de Deschenaux^[56], s'est faite sur un temps trois fois plus long (90 minutes au lieu de 30) et que la réaction a été ensuite agitée durant 64h au lieu de 24h. Une autre différence est la purification. En effet, après un work-up habituel (lavage de la phase organique avec une solution saturée de NaHCO_3 et extraction de la phase aqueuse avec du

dichlorométhane), le solide résiduel est lavé avec un peu de dichlorométhane, de sorte qu'un solide orange pur est obtenu (**HL⁴** est très peu soluble dans ce solvant). Ainsi, par ces modifications, le rendement est passé de 17% à 59%, ce qui est tout à fait considérable.

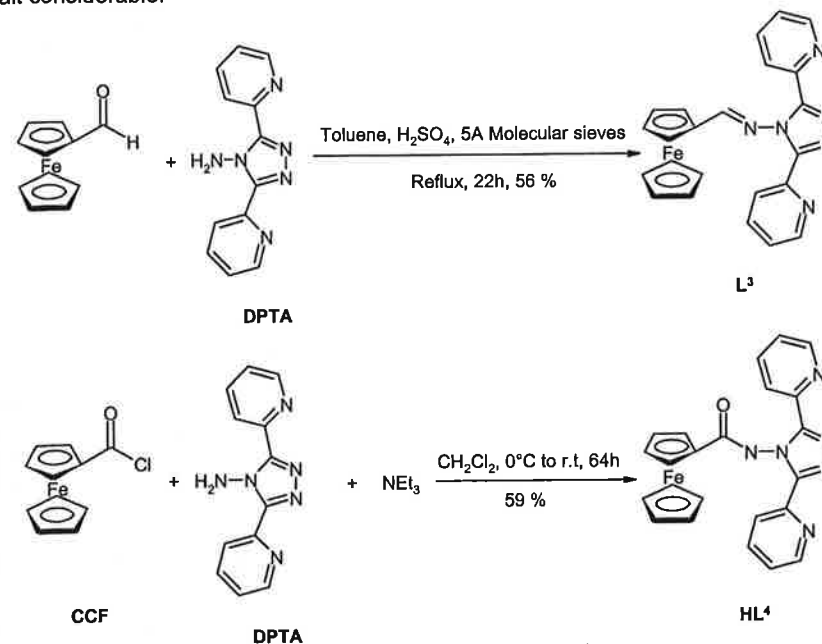


Fig.16 : Synthèses de **L³** et **HL⁴**

2.3.2 Caractérisation de **L³** et **HL⁴**

Ces 2 ligands ont pu, tout comme **HL¹** et **H₂L²**, être caractérisés par un grand nombre de techniques analytiques : RMN, spectroscopies de masse et IR, analyse par diffraction aux RX et diverses méthodes (AE et p.f).

2.3.2.1 Etudes cristallographiques

L³ a pu être cristallisé par diffusion lente d'une solution de diéthyl éther dans une solution de **L³** dans le dichlorométhane. Sa structure cristallographique où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % est montrée à la figure 17. Elle présente une maille triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$ et résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 6.44\%$ ($wR_2 = 0.0770$). Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[29]. Ainsi, la distance moyenne entre le cation Fe^{2+} et les atomes de carbone des Cp du ferrocène est d'environ 2.04 Å, distance égale à celle trouvée pour **HL¹** et **H₂L²**. L'angle entre les deux plans Cp pour **L³** est de $0.7(2)^\circ$, angle plus petit que celui observé pour **HL¹** ($2.3(3)^\circ$).

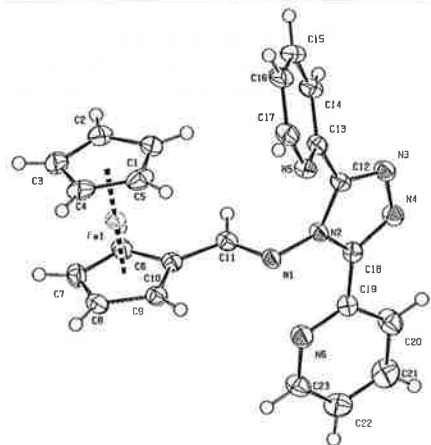


Fig.17 : Structure cristallographique de L³

Cette structure avait déjà été trouvée par Carr à Exeter^[49]. Toutefois, les données cristallographiques obtenues ont été meilleures dans nos laboratoires, ce qui a donné une meilleure résolution. Une comparaison des données cristallographiques est présentée dans le tableau 6 où l'on voit que le facteur résiduel R_{int} est bien inférieur à celui obtenu à Exeter (0.0644 contre 0.1373)

Tableau 6 : Comparaison des données cristallographiques de L³ obtenus à Exeter et Neuchâtel

| Caractéristiques | L ³ (Exeter) | L ³ (Neuchâtel) |
|---------------------------------|---|--|
| Dimensions | 0.10 X 0.10 X 0.25 mm | 0.50 x 0.20 x 0.10 mm |
| Forme du cristal | aiguille | aiguille |
| Couleur | orange | orange |
| Maille élémentaire | triclinique | triclinique |
| Groupe spatial | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ |
| Formule brute | C ₂₃ H ₁₈ FeN ₆ | C ₂₃ H ₁₈ FeN ₆ |
| Poids moléculaire | 434.28 | 434.28 |
| Dimension de la maille | a = 9.3450(10) Å b = 9.6100(10) Å c = 11.3820(7) Å α = 71.09(5)° β = 84.26(5)° γ = 87.95(3)° | a = 9.3407(16) Å b = 9.5837(18) Å c = 11.362(2) Å α = 71.058(14)° β = 84.238(14)° γ = 87.950(15)° |
| Volume | 962.1(2) Å ³ | 957.1(3) Å ³ |
| Z | 2 | 2 |
| Densité | 1.503 g·cm ⁻³ | 1.507 g·cm ⁻³ |
| Cristallisation | diffusion lente d'éther dans du CH ₂ Cl ₂ à 2°C | évaporation lente dans CH ₂ Cl ₂ à t.a |
| R(int) | 0.1373 | 0.0644 |
| Facteur résiduel R ₁ | 0.0634 | 0.0355 |
| wR2 | 0.1618 | 0.0829 |

Des cristaux oranges de HL⁴ ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution de HL⁴ dans du dichlorométhane, permettant ainsi une analyse aux RX. La structure cristallographique de HL⁴ où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 % est montrée à la figure 18. Elle présente une maille monoclinique de groupe spatial P 2₁/c et résolue avec un facteur résiduel R₁ = 3.94% (wR₂ = 0.0644). 8 molécules sont présentes par maille élémentaire et 2 par unité asymétrique (Z=4) ce qui montre bien que les 2 molécules présentes sont indépendantes. Pour s'en convaincre, il suffit de voir l'orientation des atomes d'azote N5 et N6 dans la première molécule et N11 et N12 dans la deuxième. Dans la première, les deux atomes sont orientés dans la direction du de l'atome d'azote formant le groupe amide (H1N) alors que dans la deuxième molécule N12 n'est pas orienté de la même façon. Aucune surprise n'a été observé pour les distances interatomiques et les angles de torsion qui sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[29].

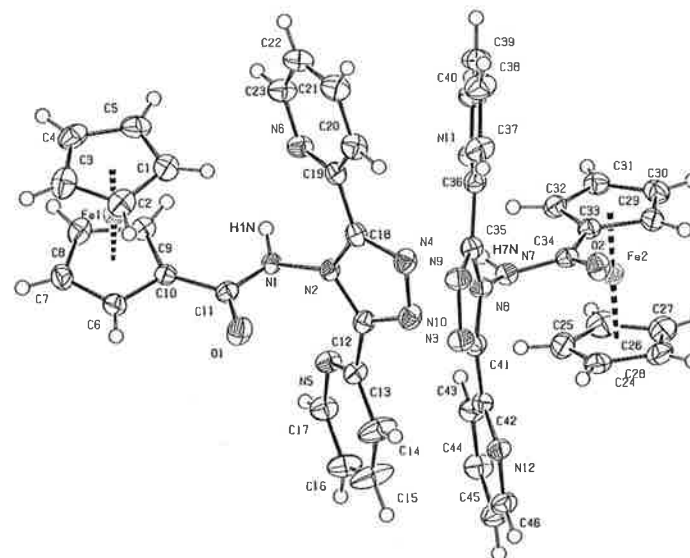


Fig.18 : Structure cristallographique de HL⁴

Les distances et les angles formés par les ponts hydrogènes sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour HL⁴

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|----------------|------|-------|-------|-------|
| N1-H1N...N6 | 0.89 | 2.36 | 2.80 | 111.4 |
| N1-H1N...N12#1 | 0.89 | 2.55 | 3.20 | 131.1 |
| N7-H7N...N4#2 | 0.88 | 2.27 | 3.07 | 151.4 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

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

Carr avait déjà obtenu des cristaux de HL⁴ et une analyse cristallographique avait été réalisée. Toutefois, c'est un polymorphe qui a été obtenu dans nos laboratoires. Une comparaison des données cristallographiques entre les 2 polymorphes est présentée dans le tableau 8. La raison pour laquelle un polymorphe a été obtenu est sans aucun doute les méthodes de cristallisation qui ont été différentes (diffusion lente d'éther dans une solution de HL⁴ dans le CH₂Cl₂ à 2°C à Exeter contre une évaporation lente d'une solution de HL⁴ dans du CH₂Cl₂ à t.a à Neuchâtel).

Tableau 8 : Comparaison des données cristallographiques entre les polymorphes de HL⁴ obtenus à Exeter et Neuchâtel

| Caractéristiques | HL ⁴ (Exeter) | HL ⁴ (Neuchâtel) |
|---------------------------------|--|--|
| Dimensions | 0.30 X 0.17 X 0.12 mm | 0.40 x 0.40 x 0.30 mm |
| Forme du cristal | bloc | bloc |
| Couleur | orange | orange |
| Maille élémentaire | orthorhombique | monoclinique |
| Groupe spatial | Fdd2 | P 2 ₁ /c |
| Formule brute | C ₂₃ H ₁₇ FeN ₆ O | C ₂₃ H ₁₇ FeN ₆ O |
| Poids moléculaire | 449.28 | 449.28 |
| Dimension de la maille | a = 16.830(3) Å b = 42.859(9) Å c = 11.312(2) Å α = 90° β = 90° γ = 90° | a = 9.3188(5) Å b = 11.6723(4) Å c = 36.798(2) Å α = 90° β = 92.561(5)° γ = 90° |
| Volume | 8160.0(3) Å ³ | 3998.6(4) Å ³ |
| Z | 16 | 8 |
| Densité | 1.466 g·cm ⁻³ | 1.493 g·cm ⁻³ |
| Cristallisation | Diffusion lente d'éther dans du CH ₂ Cl ₂ à 2°C | Évaporation lente dans CH ₂ Cl ₂ à t.a |
| R(int) | 0.0796 | 0.0740 |
| Facteur résiduel R ₁ | 0.0572 | 0.0392 |
| wR2 | 0.1236 | 0.1149 |

La structure cristallographique obtenue à Exeter de HL⁴ et présentée à la figure 19 permet de bien mettre en évidence des différences structurales. Par exemple, les 2 atomes d'azote des cycles pyridines sont orientés du côté des 2 atomes d'azote du cycle triazole (N3 et N4) contrairement à ce que nous avons obtenu (cf. fig.18). Ceci entraîne qu'aucune liaison hydrogène n'est observée dans ce cas.

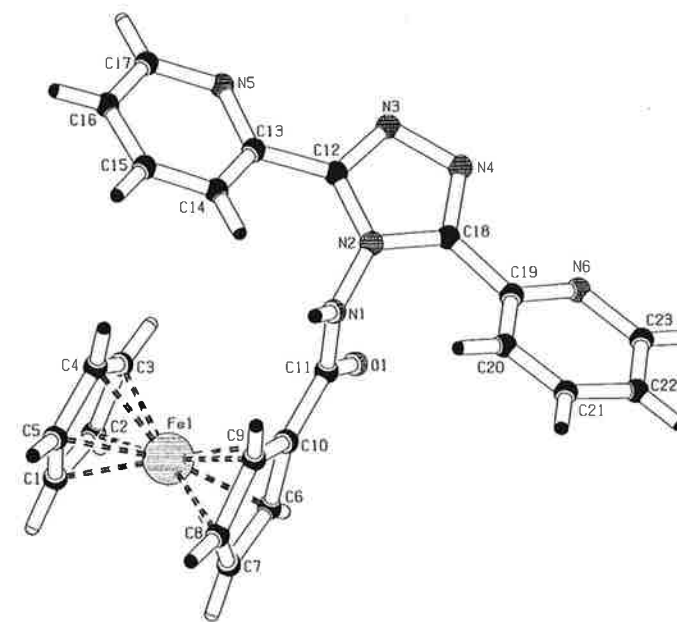


Fig.19 : Structure cristallographique du polymorphe HL⁴ obtenu à Exeter

2.3.2.2 RMN

Les figures 20 et 21 présentent les spectres ¹H-RMN des 2 ligands L³ et HL⁴.

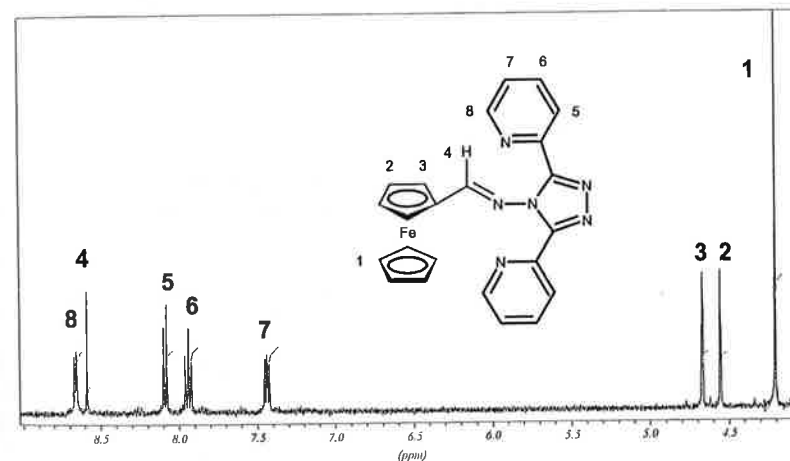


Fig.20 : Spectre ¹H-RMN du ligand L³ dans le CD₃CN

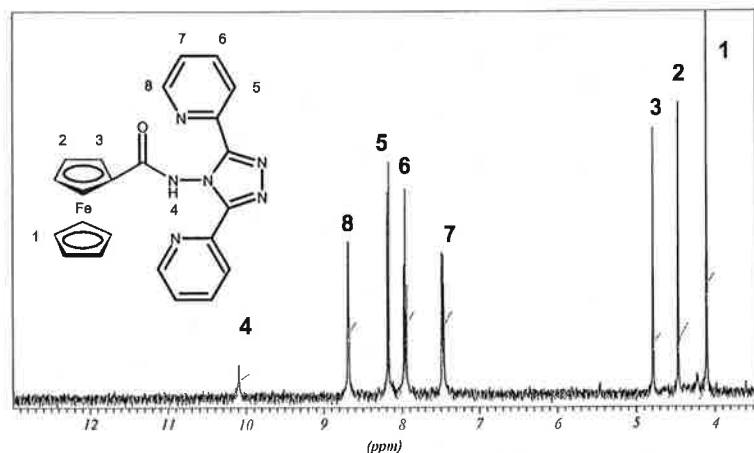


Fig.21 : Spectre ¹H-RMN du ligand HL⁴ dans le CD₃CN

Les 2 spectres ne présentent pas de grandes particularités et correspondent à nos attentes. Comme pour HL¹ et H₂L², des études à des concentrations variant de 1 mM à 5 mM dans le CDCl₃ pour L³ et HL⁴ ont été menées pour observer un éventuel déplacement des protons imides ou amides. Aucun déplacement n'a été observé indiquant que ces protons n'entraient pas dans des liaisons intermoléculaires, ce qui est confirmé par les études cristallographiques aux RX où seuls des liaisons intramoléculaires ont été observées (cf chapitre 2.3.2.1).

2.3.2.3 Spectroscopie de Masse

La spectroscopie de masse ESI mode positif pour L³ montre un pic principal à 457 correspondant à [M+Na]⁺ et un autre plus petit à 435 correspondant à [M+H]⁺.

Un pic à 449 correspondant à [M-H]⁻ est observé pour HL⁴ en ESI mode négatif.

2.3.2.4 Spectroscopie IR

Les spectres infrarouges des 2 composés sont naturellement très similaires, à l'exception des vibrations des groupes fonctionnels faisant la liaison entre le ferrocène et DPTA. Les principaux pics sont analysés dans les tableaux 9 et 10.

Tableau 9 : Présentation des bandes de vibration (cm⁻¹) du spectre IR de L³

| Vibrations / cm ⁻¹ | L ³ |
|--|--|
| ν_{N-H} st (imine) | 3425(m, b) |
| $\nu_{C=N}$ st (imine) | 1601(s) |
| $\nu_{C=C}$ et $\nu_{C=N}$ st (pyridine, triazole) | 1584(s), 1566(m), 1473(m), 1450(s), 1429(m), |
| ν_{arC-H} δ oop | 791(s) |

Tableau 10 : Présentation des bandes de vibration (cm⁻¹) du spectre IR de HL⁴

| Vibrations / cm ⁻¹ | HL ⁴ |
|--|--|
| ν_{N-H} st | 3256 (m, b) |
| $\nu_{C=O}$ st (amide) | 1690(s) |
| ν_{NH} δ , $\nu_{N-C=O}$ st sy (amide) | 1677(s) |
| $\nu_{C=C}$ et $\nu_{C=N}$ st (pyridine, triazole) | 1588(m), 1569(m), 1498(m), 1446(s), 1412(m), |
| ν_{C-N} st | 1279(s) |
| ν_{arC-H} δ oop | 792(s) |

2.3.2.5 Analyses diverses

Les résultats des analyses élémentaires de L³ et HL⁴ sont présentées dans le tableau 11. Comme Carr l'avait déjà observé durant sa thèse à Exeter, les résultats sont très convaincants pour les atomes de N et H et bien moins pour celui de C. Il n'empêche que cela ne remet en aucun cas en cause notre certitude d'avoir isolé ces produits.

Tableau 11 : Présentation des résultats des analyses élémentaires de L³ et HL⁴

| Atomes | L ³ | | HL ⁴ | |
|--------|----------------|---------|-----------------|---------|
| | Calculé | Trouvé | Calculé | Trouvé |
| C | 63.61 % | 62.53 % | 61.35 % | 60.44 % |
| H | 4.18 % | 4.09 % | 4.03 % | 3.90 % |
| N | 9.35 % | 9.05 % | 18.66 % | 18.45 % |

Un point de fusion a pu être déterminé pour L³ (194°C) et HL⁴ (221°C). Une décomposition des produits a été observée dans les deux cas.

2.4 COMPLEXES DERIVES LA BIS(2-PYRIDYLCARBONYL)AMINE

Une fois les ligands organiques synthétisés et caractérisés, la prochaine étape est la complexation de ceux-ci avec des métaux de transition. Un grand nombre ont ainsi pu être synthétisés et caractérisés par différentes techniques analytiques complémentaires : RMN, spectroscopies de masse, IR et UV-Vis, électrochimie, analyse de diffraction aux RX et diverses méthodes (AE et p.f).

2.4.1 Synthèses des complexes

Comme le but des complexations avec HL¹ était d'obtenir des complexes semblables à ceux synthétisés par Folgado et al.^[57-58], le même type de synthèse a été utilisé pour les complexes Fe(L¹)₂, Ni(L¹)₂, Cu(L¹)₂, Zn(L¹)₂ et [Co(L¹)₂][NO₃] (fig.22). Ainsi, HL¹ a été chauffé à 65°C, durant 2h, en présence d'un sel métallique, dans un mélange acétone:eau 2:1 (v/v). Après refroidissement de la solution à température ambiante, le pH (environ de 2) a été amené à 8 et l'acétone de la solution a été évaporé de

sorte que le complexe puisse être filtré plus facilement. Celui-ci a encore été lavé avec de l'eau (pour éliminer un éventuel excès de sel métallique) et avec un peu d'acétone (pour éliminer du HL¹ qui n'aurait pas réagi).

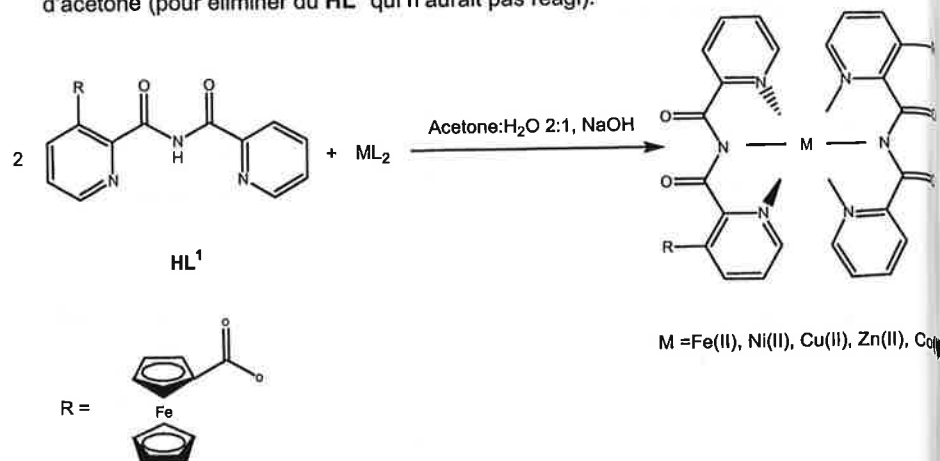


Fig.21 : Schéma de synthèse des complexes Fe(L¹)₂, Ni(L¹)₂, Cu(L¹)₂, Zn(L¹)₂ et [Co(L¹)₂][NO₃]

Les complexes de la figure 21 peuvent se présenter sous deux formes énantiomériques comme le ligand n'est pas symétrique (fig.22)^[59].

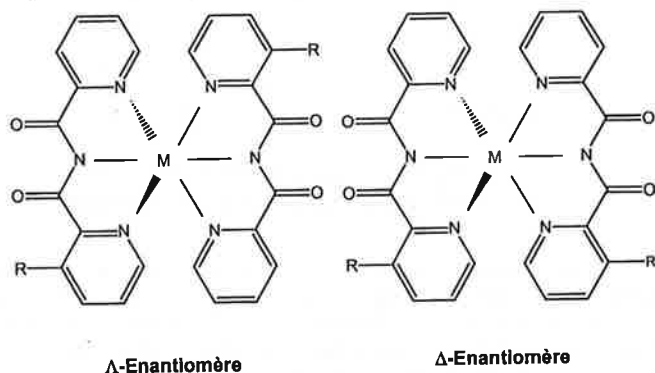


Fig.22 : Schéma des 2 énantiomères

La même procédure de synthèse a été utilisée pour [Cu(L¹)(H₂O)][Cl] et Cu(L¹)(H₂O) sauf que stoechiométriquement seul un équivalent de ligand a été ajouté de sorte que des structures telles décrites à la figure 23 soient obtenues.

Le but des complexations avec H₂L² était d'obtenir des structures similaires à celles décrites par Ziessel et al. dans une publication récente avec un ligand relativement proche au nôtre (un complexe de Cu(II) dans ce cas-là) (fig.24)^[60].

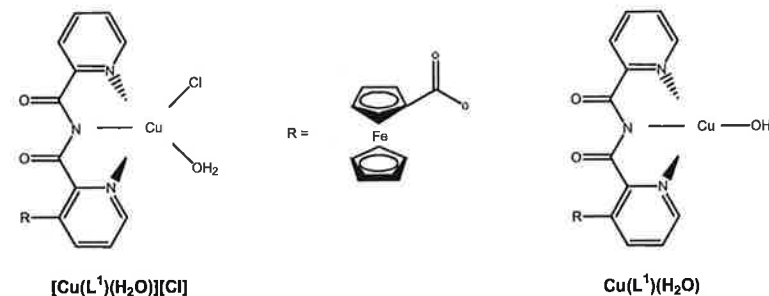


Fig.23 : Structures souhaitées de [Cu(L¹)(H₂O)][Cl] et Cu(L¹)(H₂O)

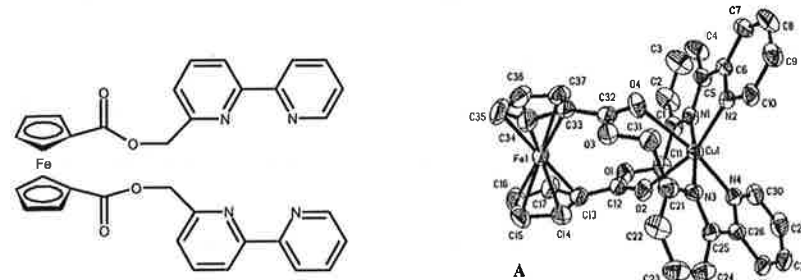


Fig.24 : ligand de Ziessel avec la structure RX de son complexe de Cu(II)

Dans cette optique, les synthèses des complexes avec H₂L² ont été effectuées avec une stoechiométrie Métal:Ligand 1:1. Les conditions réactionnelles utilisées ont été les mêmes que celles pour les complexes avec HL¹ sauf que la réaction a été chauffée à 65°C durant 4h au lieu de 2h comme H₂L² était moins soluble dans l'acétone que son homologue monosubstitué. De cette manière, 5 complexes de H₂L² ont pu être obtenus : NiL², FeL², ZnL², CuL² et [CoL²][NO₃].

Dans les tableaux 12 et 13 sont résumés les 12 complexes formés avec HL¹ et H₂L². Il est également noté les couleurs des complexes obtenus comme celles-ci diffèrent d'un complexe à l'autre.

Tableau 12 : Présentation des complexes obtenus avec HL¹

| Formule | Sel métallique | Stoechiométrie M:L | Couleur du complexe |
|---|--|--------------------|---------------------|
| Fe(L ¹) ₂ | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 1:2 | violet-noir |
| Ni(L ¹) ₂ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 1:2 | orange |
| Cu(L ¹) ₂ | Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 1:2 | brun foncé |
| Zn(L ¹) ₂ | Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 1:2 | brun |
| [Co(L ¹) ₂][NO ₃] | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 1:2 | jaune-brun |
| [Cu(L ¹)(H ₂ O)][Cl] | CuCl ₂ ·3H ₂ O | 1:1 | vert militaire |
| Cu(L ¹)(H ₂ O) | CuI | 1:1 | vert militaire |

Tableau 13 : Présentation des complexes obtenus avec H₂L²

| Code | Sel métallique | Stoechiométrie M:L | Couleur du complexe |
|---------------------------------------|--|--------------------|---------------------|
| NiL ² | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 1:1 | orange |
| FeL ² | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 1:1 | violet-noir |
| ZnL ² | Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 1:1 | brun clair |
| CuL ² | Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 1:1 | brun |
| [CoL ²][NO ₃] | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 1:1 | orange |

Les complexes de cobalt obtenus sont des complexes de Co(III) malgré qu'ils aient été synthétisés avec du Co(II). Pour s'en convaincre, il suffit de voir le chapitre 2.4.2.2. consacré à la RMN des complexes. Il est clair que des essais avec d'autres métaux de transition ont été tentés mais ils se sont tous révélés infructueux.

Les rendements des complexations sont présentés dans les tableaux 14 et 15. On remarque très clairement qu'ils sont bons, voir très bons pour les complexes avec HL¹ et qu'ils sont satisfaisants ou même parfois médiocres pour ceux avec H₂L².

Tableau 14 : Présentation des rendements obtenus pour la synthèse des complexes avec HL¹

| Formule | Rendements |
|---|------------|
| Fe(L ¹) ₂ | 86 % |
| Ni(L ¹) ₂ | 80 % |
| Cu(L ¹) ₂ | 48 % |
| Zn(L ¹) ₂ | 47 % |
| [Co(L ¹) ₂][NO ₃] | 53 % |
| [Cu(L ¹)(H ₂ O)][Cl] | 94 % |
| Cu(L ¹)(H ₂ O) | 97 % |

Tableau 15 : Présentation des rendements obtenus pour la synthèse des complexes avec H₂L²

| Formule | Rendements |
|---------------------------------------|------------|
| NiL ² | 51 % |
| FeL ² | 51 % |
| ZnL ² | 38 % |
| CuL ² | 38 % |
| [CoL ²][NO ₃] | 12 % |

2.4.2 Caractérisation des complexes

2.4.2.1 Etudes cristallographiques

Tous les complexes obtenus avec les ligands HL¹ et H₂L² ont fait l'objet d'intenses recherches de cristallisation dans l'espoir de confirmer de manière certaine les

structures supposées. Malheureusement, aucune méthode n'a permis de former des cristaux analysables pour la diffraction aux RX.

Toutefois, au cours d'un essai de diffusion d'une solution de CuI dans de l'acétonitrile dans une solution du ligand HL¹ dans du dichlorométhane, des cristaux verts ([Cu₂L¹][I]₂) ont été obtenus. Ceux-ci ont permis une analyse aux RX et la structure cristallographique où les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté est présentée à la figure 25.

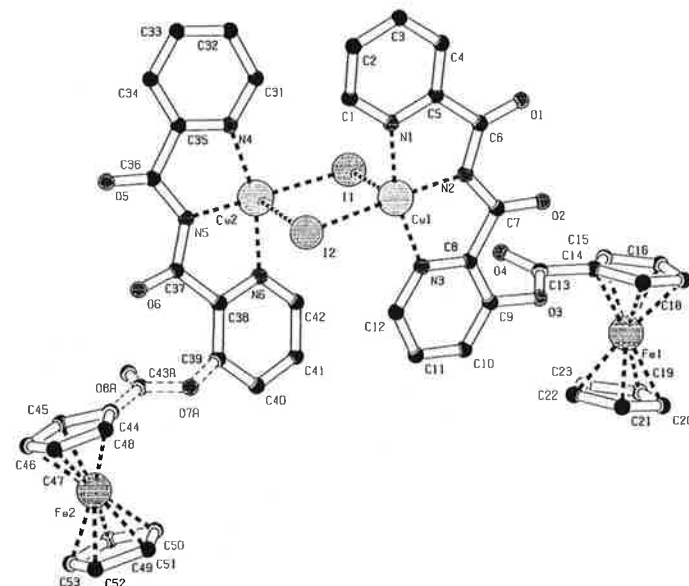


Fig.25 : Structure cristallographique de [Cu₂L¹][I]₂

Ce composé a cristallisé dans une maille monoclinique (P 2₁/a). La formule du complexe est C₆₀H₄₄Cu₂Fe₂I₂N₁₀O₈. Les instructions SQUEEZE dans PLATON02^[61] ont été utilisées pour calculer le volume accessible pour le solvant potentiel restant dans la maille élémentaire. 252.2 Å³ ont ainsi été calculés contenant environ 85 électrons. C'est pourquoi 4 molécules d'acétonitrile (4x22) par maille élémentaire (1 par unité par asymétrique) ont été incluses dans le reste des calculs. Il est à remarquer qu'une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant MULABS (PLATON02^[61], T_{min}=0.269, T_{max}=0.720). Il est aussi intéressant de souligner qu'une des deux fonctions ester a été définie sur deux positions, chacune d'entre elle ayant une occupation de 50%.

Structurellement parlant, il s'agit d'un complexe qui se présente sous la forme d'un dimère de HL¹ lié par un pseudo-pont Cu-I₂-Cu. La fonction imide de chaque HL¹ est déprotonée et un ion Cu s'est inséré dans la cavité de la bpca à la place du proton. Le cation cuivre est lié à deux anions I⁻ pour former le pont. Toutefois, comme la molécule n'est pas symétrique, 4 longueurs de liaisons Cu-I sont présentes. 2 sont relativement courtes, Cu1-I2 et Cu2-I1, avec des longueurs de liaison de l'ordre de

2.591 Å et 2.577 Å, une autre moyenne Cu1-I1 d'environ 3.122 Å et une dernière très longue Cu2-I2 d'environ 3.400 Å. Ainsi, l'environnement autour de l'ion cuivre est une pyramide à base carrée déformée. Cette géométrie où un cation Cu est lié à trois atomes d'azote (bpca) en plus de former une unité Cu₂I₂ est simplement unique. A notre connaissance, aucun exemple de complexes présentant de telles caractéristiques n'a été publié dans la littérature jusqu'à présent. Il est aussi intéressant de souligner que les 2 entités ferrocènes du dimère sont placées du «même côté» du complexe alors qu'on aurait plus facilement attendu à ce qu'elles s'opposent.

Pour des questions de neutralité électrique, les ions cuivre doivent être chargés deux fois positivement. Pourtant, c'est bien du Cu(I) qui a été utilisé lors de la diffusion qui s'est d'ailleurs faite sous azote et avec des solvants préalablement séchés. Ainsi, cela signifierait que le Cu(I) a été oxydé en Cu(II) sûrement à cause de la présence inopinée d'eau ou d'air dans le tube de cristallisation. Toutefois, une autre possibilité pourrait être envisagée. Ce serait que ce soit bel et bien du Cu(I) mais que le ferrocène ait été oxydé en ferricinium. Cette tentative d'explication a été écartée pour trois raisons :

- 1) Premièrement, il est montré au chapitre 2.4.2.6 que c'est le Cu(I) qui est oxydé avant le ferrocène.
- 2) Deuxièmement, les longueurs de liaisons ne sont pas suffisamment significatives pour pouvoir affirmer que c'est une liaison Cu(I)-I et non une Cu(II)-I. En effet, Steel^[62a], Turbull^[62b] ou Fujita^[62c], par exemple, ont déjà obtenu de tels ponts Cu-I₂-Cu. Leurs complexes étaient tous de Cu(I) et les longueurs variaient entre 2.63 et 2.76 Å, soit des longueurs plus grandes que celles obtenues dans notre complexe. Toutefois, leurs ponts étaient symétriques. De plus, dans les très rares exemples de complexes structurellement caractérisés avec de l'iode coordonné au Cu(II) (même s'ils ne forment pas un pont Cu-I₂-Cu), lui-même lié à un ligand à 3 atomes d'azote donneurs, les longueurs de liaisons Cu-I reportées sont relativement similaires à celles trouvées dans nos laboratoires. En effet, Hogdson et al.^[63] avait trouvé des longueurs de liaison de 2.58, 3.32 et 3.37 Å et Pelizzi et al.^[64] des de 2.53 et 2.97 Å.
- 3) Troisièmement, la géométrie entourant l'ion Cu n'est pas tétraédrique comme dans tous les cas de complexes ayant un pont Cu-I₂-Cu répertoriés dans la littérature. La géométrie est très clairement une pyramide à base carrée déformée. Même si l'on supposait qu'il n'y a pas de liaison entre le Cu2-I2, la géométrie du Cu ne serait pas tétraédrique mais plan carré.

Suivant le même protocole (diffusion de CuI dans de l'acétonitrile dans une solution de ligand dans du dichlorométhane), des cristaux rouges foncés ($[(Cu_2L^2)I]_2)_n$) ont été obtenus, avec le ligand H₂L² cette fois-ci, et, sa structure cristallographique où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % et où les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté est montrée à la figure 26.

Ce composé a cristallisé dans une maille monoclinique (C 2/c). La formule du complexe est (C₃₆H₂₃Cu₂FeI₂N₆O₈)(CH₃CN)_{1.75}. Les instructions SQUEEZE dans Platon02^[61] ont été utilisées pour calculer le volume accessible pour le solvant potentiel restant dans la maille élémentaire. 404.5 Å³ ont ainsi été calculés contenant

environ 157 électrons. C'est pourquoi 7 molécules d'acétonitrile (7x22) par maille élémentaire (1.75 par unité par asymétrique) ont été incluses dans le reste des calculs. Il est à remarquer qu'une correction d'absorption empirique a été appliquée en utilisant DIFABS (PLATON02^[61], T_{min}=0.269, T_{max}=0.720).

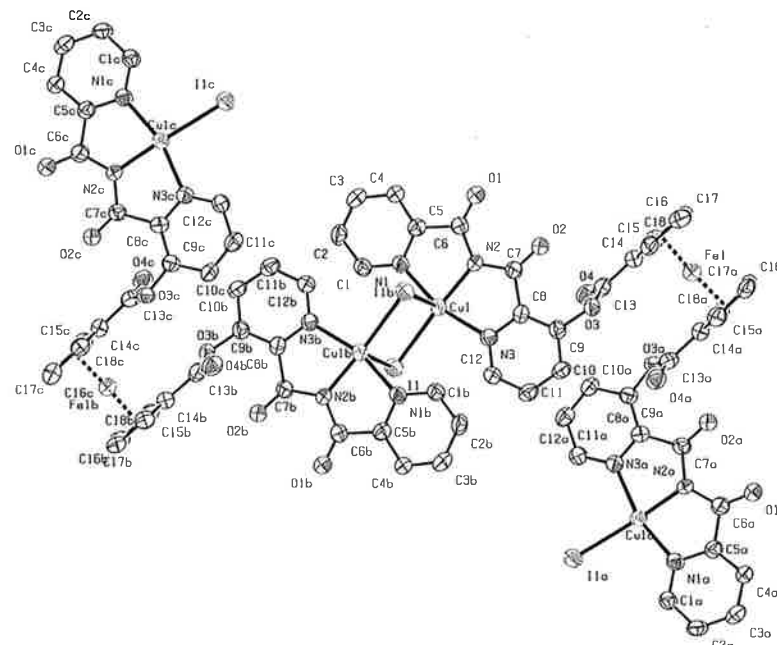


Fig.26 : Structure cristallographique de $[(Cu_2L^2)I]_2)_n$

La structure du complexe ($[(Cu_2L^2)I]_2)_n$) est relativement similaire à celle de $[Cu_2L^2]I_2$. Il ne s'agit certes plus d'un dimère mais d'un polymère unidimensionnel où le pont Cu-I₂-Cu est toujours présent. Les deux atomes d'azote des fonctions imides de chaque molécule de H₂L² sont déprotonées et un ion cuivre s'est inséré dans chaque cavité de la bpca à la place du proton. Le cation cuivre est lié à deux anions I⁻ pour former le pont. Une liaison courte Cu1-I1 (et Cu1b-I1b respectivement) d'environ 2.589 Å et une autre longue Cu1-I1b (et Cu1b-I1 respectivement) d'environ 3.204 Å sont présentes ce qui fait que l'environnement autour de l'ion Cu est une pyramide à base carrée déformée. Contrairement à $[Cu_2L^2]I_2$, le pont Cu-I₂-Cu est symétrique. De manière relativement surprenante par contre, les 2 bras du ligand H₂L² (unités bpca) ne se sont pas écartés (les 2 carbones des Cp qui lient les bras sont quasi éclipsés si l'on faisait une sorte de projection de Newman sur le groupe ferrocène) comme on aurait pu s'y attendre pour des raisons stériques et comme on l'avait trouvé dans la structure cristallographique de H₂L² (cf. chapitre 2.2.2.1).

Comme pour $[Cu_2L^2]I_2$, pour des questions de neutralité électrique du complexe, il a fallu se rendre à l'évidence que les ions Cu(I) avaient été oxydés en Cu(II). Les mêmes raisons nous ont poussé à penser qu'il s'agissait bien d'une oxydation du Cu(I) et non pas du Fe(II) du ferrocène.

2.4.2.2 RMN

Les complexes de Fe(II) et Zn(II) ($Fe(L^1)_2$ et $Zn(L^1)_2$ respectivement) ont pu être étudiés par RMN. Leurs spectres sont comparés dans les figures 27, 28 et 29 avec celui du ligand HL^1 .

Il est clair que la résonance du proton imide du ligand (à 12.94 ppm) disparaît lorsque la complexation a lieu. Ceci est confirmé puisque lors de l'addition de NaOH à la fin de chaque réaction de complexation, le pH passe d'environ 2 à 8.

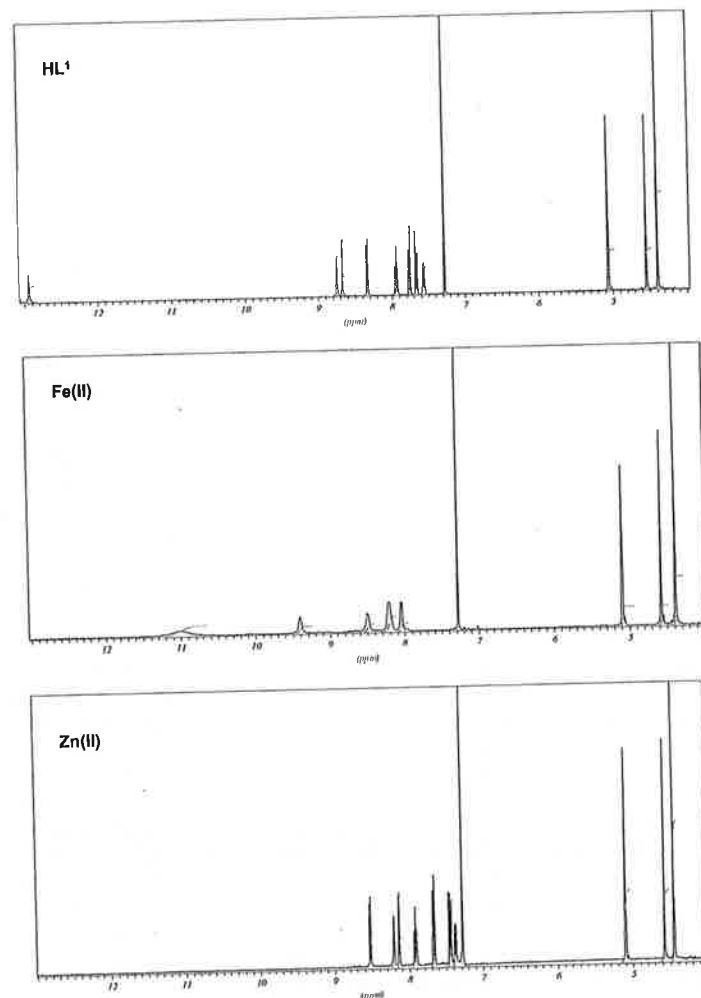


Fig.27 : Comparaison entre les spectres RMN du ligand HL^1 et ses complexes de Fe(II) et Zn(II) (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le $CDCl_3$

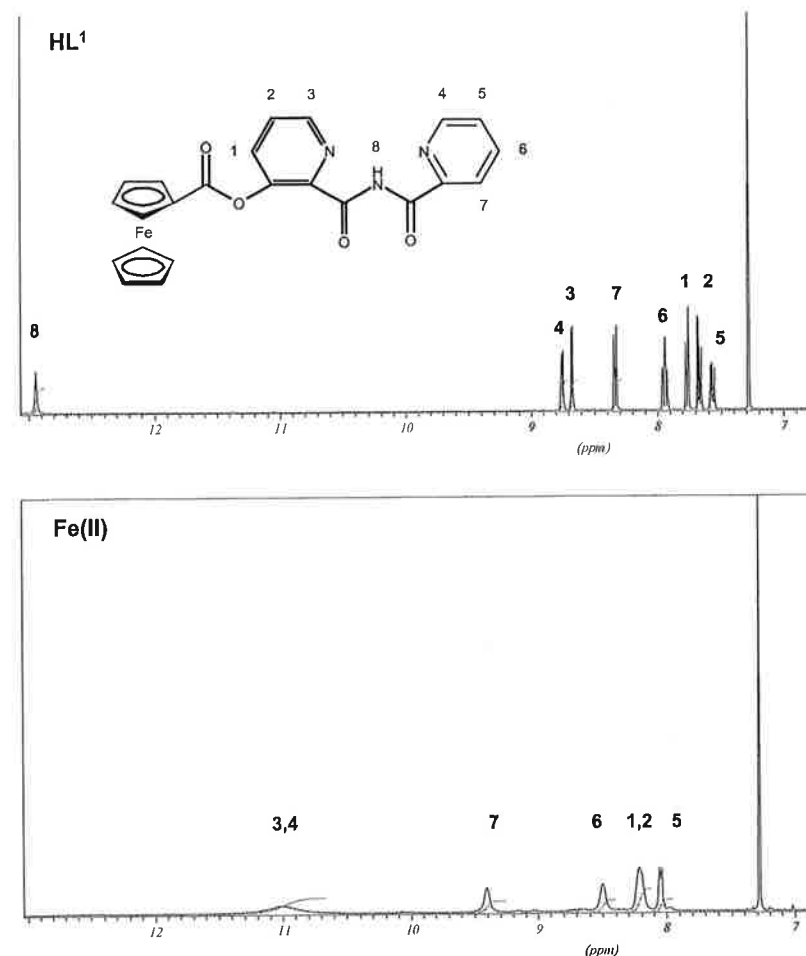


Fig.28 : Comparaison entre les spectres RMN du ligand HL^1 et son complexe de Fe(II) entre $\delta=7$ et 13 ppm (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le $CDCl_3$

Les changements dans la résonance des protons correspondant à l'unité bis(2-pyridylcarbonyl)amine sont différents entre les deux complexes. Contrairement au complexe de Fe(II), un blindage des protons 3 et 4 est observé pour le complexe de Zn(II). Ceux-ci sont directement affectés par la complexation car ce sont les protons qui sont le plus rapproché des atomes d'azote coordonnés au cation métallique. D'autre part, le fait que les pics du spectre du complexe de Fe(II) soient très larges indique qu'une substance paramagnétique est présente. Deux hypothèses ont été envisagées : la présence de Fe(III) ou celle d'un complexe High-Spin. Pour écarter la première hypothèse, une 1H -RMN du complexe en présence d'acide ascorbique (vitamine C) a été effectuée. Celui-ci aurait réduit le Fe(III) éventuellement présent,

mais aucun changement n'a été observé dans le spectre ^1H -RMN. Pour prouver la seconde hypothèse, une ^1H -RMN a été effectuée à -30°C , ce qui nous a permis d'observer un affinement et un déplacement des pics comparativement à ceux observés à température ambiante. Ceci montrerait qu'il y a un équilibre High Spin-Low Spin à basse température. Des mesures magnétiques sont actuellement en cours d'investigation pour confirmer ce postulat.

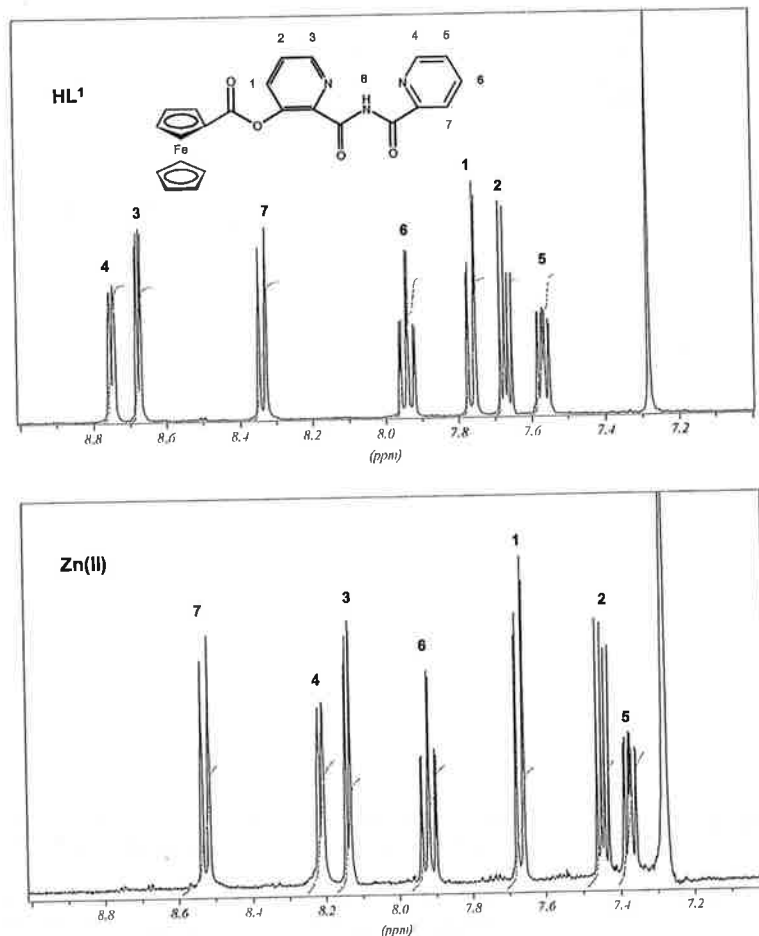


Fig.29 : Comparaison entre les spectres RMN du ligand HL^1 et son complexe de Zn(II) entre $\delta=7$ et 9 ppm (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le CDCl_3

Il vaut aussi la peine de voir comment les résonances des protons du ferrocène changent par complexation (fig.30). Contrairement aux observations faites pour l'unité bis(2-pyridylcarbonyl)amine, un blindage est observé pour le complexe de Fe(II) alors qu'un tout petit changement est remarqué pour le complexe de Zn(II) .

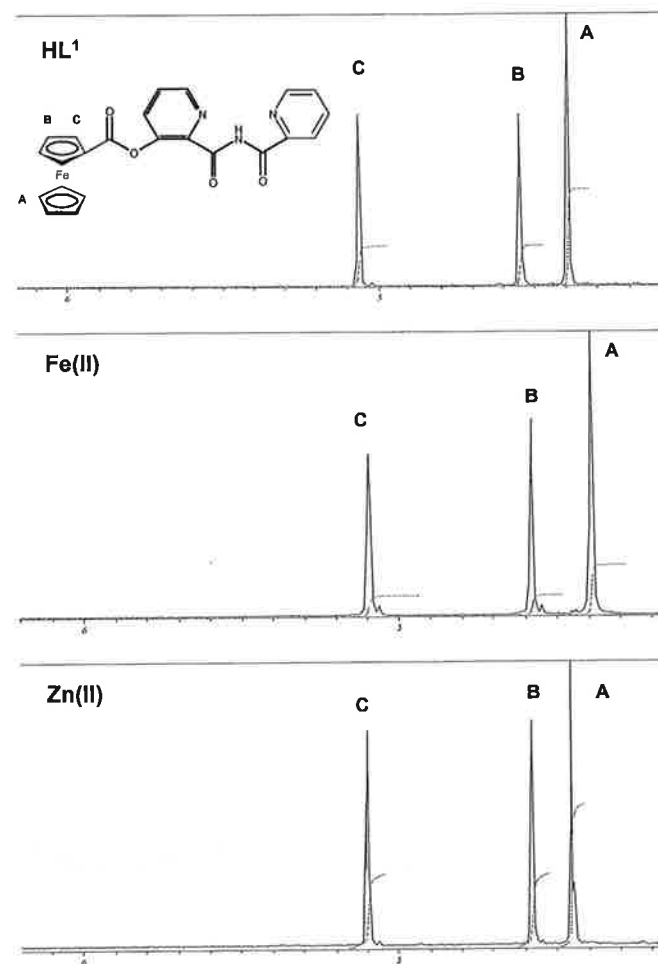


Fig.30 : Comparaison entre les spectres RMN du ligand HL^1 et ses complexes de Fe(II) et Zn(II) entre $\delta=4$ et 6 ppm (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le CDCl_3

Pour bien confirmer que $\text{Cu(L}^1\text{)(H}_2\text{O)}$ était bien un complexe de Cu(I) et non de Cu(II) comme $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2][\text{I}]_2$, il a suffi de faire une RMN. Comme celle-ci a pu être réalisée, cela indiquait qu'un complexe diamagnétique était présent en solution. Ainsi, des déplacements significatifs des pics du ferrocène ont été observés comme le montre le tableau 16. Il a aussi été possible, de cette manière, de prouver que le complexe de cobalt avec HL^1 étaient bien un complexe de Co(III) et non de Co(II) (le complexe $[\text{Co(L}^2\text{)}][\text{NO}_3]$ n'était pas assez soluble pour qu'une RMN puisse être réalisée).

Tableau 16 : Comparaison des déplacements des protons du ferrocène entre le ligand HL¹ et le complexe de Cu(I) Cu(L¹)(H₂O) et de Co(III) [Co(L¹)₂][NO₃].

| δ du ferrocène | HL ¹ | Cu(L ¹)(H ₂ O) | [Co(L ¹) ₂][NO ₃] |
|----------------|-----------------|---------------------------------------|---|
| δA / ppm | 4.39 | 4.24 | 4.39 |
| δB / ppm | 4.54 | 4.50 | 4.58 |
| δC / ppm | 5.06 | 4.85 | 5.07 |

Les complexes de Fe(II) et Zn(II) (FeL² et ZnL² respectivement) ont pu aussi être étudiés par RMN. Ils sont comparés dans les figures 31 et 32 avec le ligand H₂L².

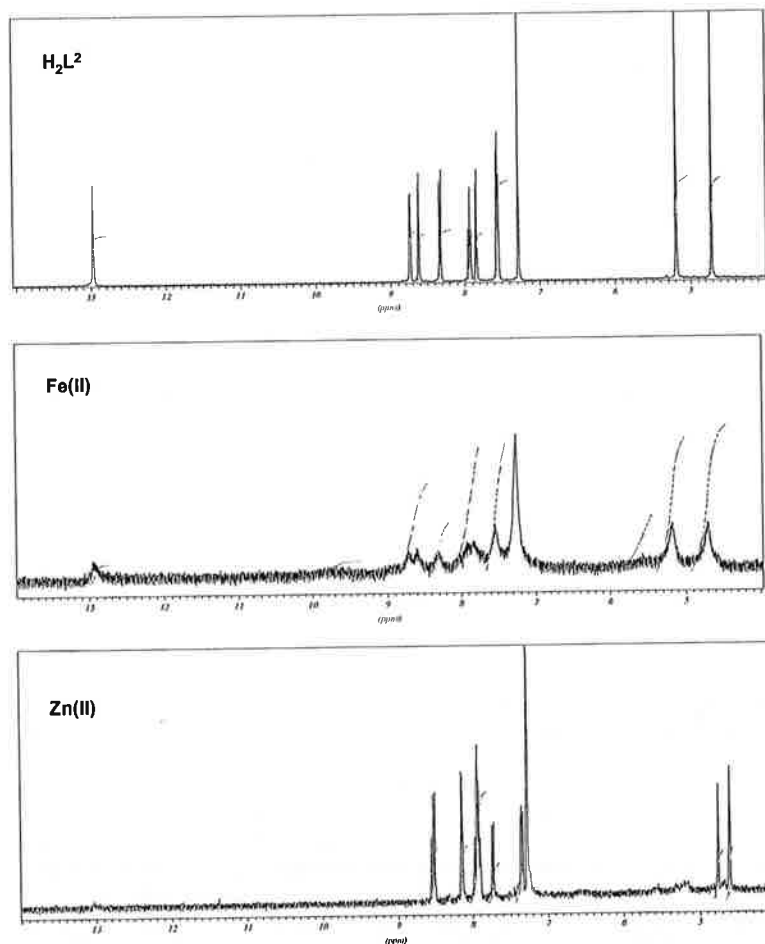


Fig.31 : Comparaison entre les spectres RMN du ligand H₂L² et ses complexes de Fe(II) et Zn(II) (stoechiométrie 1:1 Ligand:Métal) dans le CDCl₃

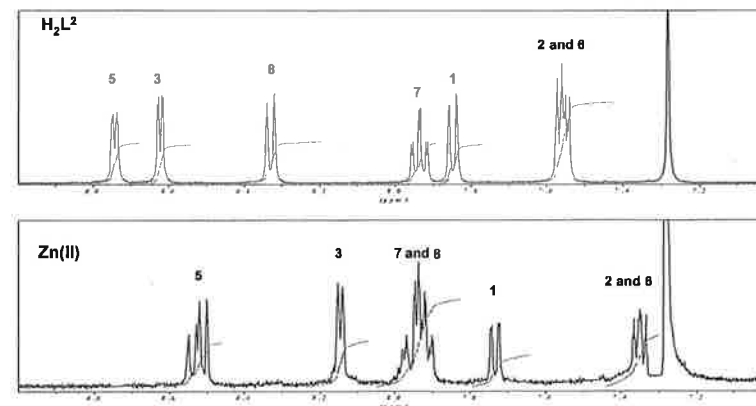
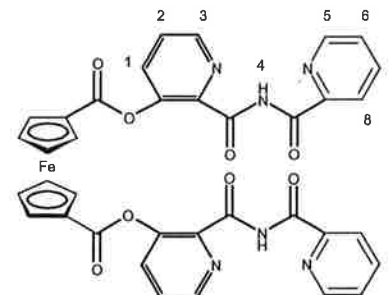


Fig.32 : Comparaison entre les spectres RMN du ligand H₂L² et du complexe de Zn(II) (stoechiométrie 1:1 Ligand:Métal) dans le CDCl₃

Il est clair que le spectre du complexe de Fe(II) semble contenir une très grande quantité de ligand non complexé... Comme différents résultats ont été obtenus par MS, IR et UV spectroscopies (cf. chapitres suivants), cela pourrait signifier que le complexe de Fe(II) est un complexe High-Spin. Ceci expliquerait deux choses :

- 1) Pourquoi un spectre large a été obtenu. Comme 4 électrons dans le complexe ne sont pas appariés, il est difficile d'obtenir un bon spectre.
- 2) Pourquoi le spectre du ligand non complexé a été obtenu. Comme un complexe High-Spin a des interactions plus faibles qu'un complexe Low-Spin, il est possible qu'il y ait seulement une petite quantité de complexe présente en solution du fait d'un échange rapide (à l'échelle de temps de la RMN) avec le ligand non complexé. Ainsi, l'équilibre décrit à la figure 33 serait présent en solution (les H⁺ devraient provenir du solvant deutéré (CDCl₃)).



Fig.33 : Equilibre supposé en solution

D'autre part, pour être certain que FeL^2 ne soit pas détruit dans le CDCl_3 , des RMN ont été effectuées dans le CD_2Cl_2 et ont confirmé nos premiers résultats, écartant ainsi cette hypothèse. Des mesures magnétiques sont actuellement en cours d'investigation pour confirmer la présence de cet équilibre High Spin–Low Spin.

La comparaison des spectres de H_2L^2 avec le complexe de Zn(II) entre 7 et 9 ppm (fig.32) permet d'observer un blindage général des résonances des protons sauf 7 et 8 dont le déplacement reste inchangé.

2.4.2.3 Spectroscopie de Masse

La spectroscopie de masse ESI a permis de caractériser tous les complexes de HL^1 . Il est intéressant de souligner que les pics moléculaires correspondaient à $[\text{MM}+\text{H}]^+$ ou $[\text{MM}+\text{Na}]^+$. Parfois, les deux étaient présents. Un exemple du spectre du complexe de Co(III) ($[\text{Co}(\text{L}^1)_2][\text{NO}_3]$) est montré à la figure 34 où le pic à 967 correspond dans ce cas-là à $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]^+$.

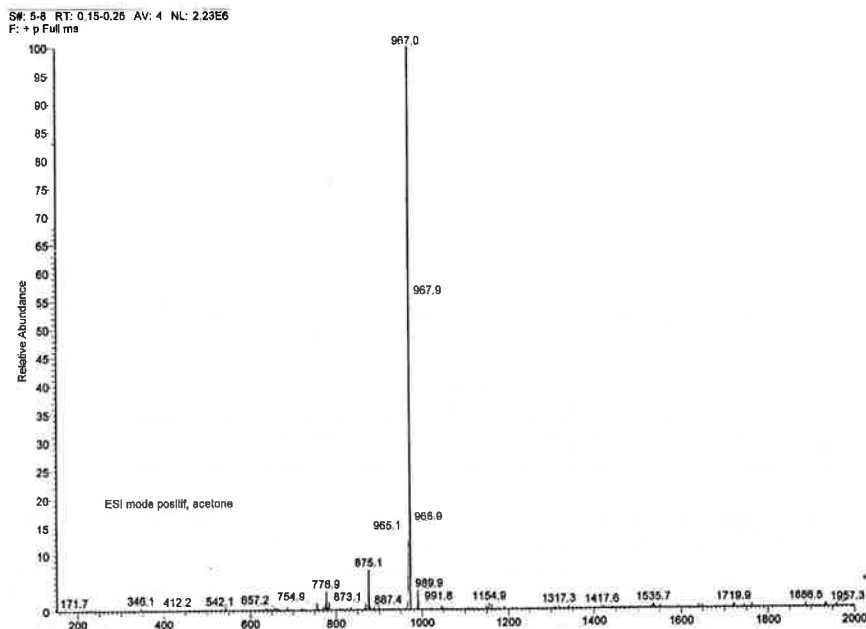


Fig.34 : Spectre de masse ESI du complexe de Co(III) avec HL^1

Il est très intéressant de souligner que la spectroscopie de masse de $\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})$ a confirmé la structure supposée à la figure 23. En effet, un pic moléculaire à 518 correspondant à $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ a été observé.

De plus, la spectroscopie de masse sur les cristaux verts obtenus par diffusion et qui ont permis une analyse aux RX ($[\text{Cu}_2\text{L}^1_2][\text{I}]_2$) (cf chapitre 2.4.2.1) a confirmé la structure trouvée. En effet, un pic à 1162 correspondant à $[\text{MM}-\text{I}]^+$ a été observé.

Comme pour HL^1 , la spectroscopie de masse ESI a permis de caractériser tous les complexes de H_2L^2 où les pics moléculaires correspondaient à $[\text{MM}+\text{H}]^+$ ou $[\text{MM}+\text{Na}]^+$. Parfois, les deux étaient présents. Un exemple du spectre du complexe de Cu(II) (CuL^2) est montré à la figure 35 où le pic à 809 correspond, dans ce cas-là, à $[\text{MM}+\text{Na}]^+$. Un pic à 747 est également présent et correspond à $[\text{MM}(\text{ligand})+\text{Na}]^+$. Une destruction partielle du complexe à cause de conditions trop fortes utilisées pour analyser notre échantillon est envisageable et expliquerait cette présence.

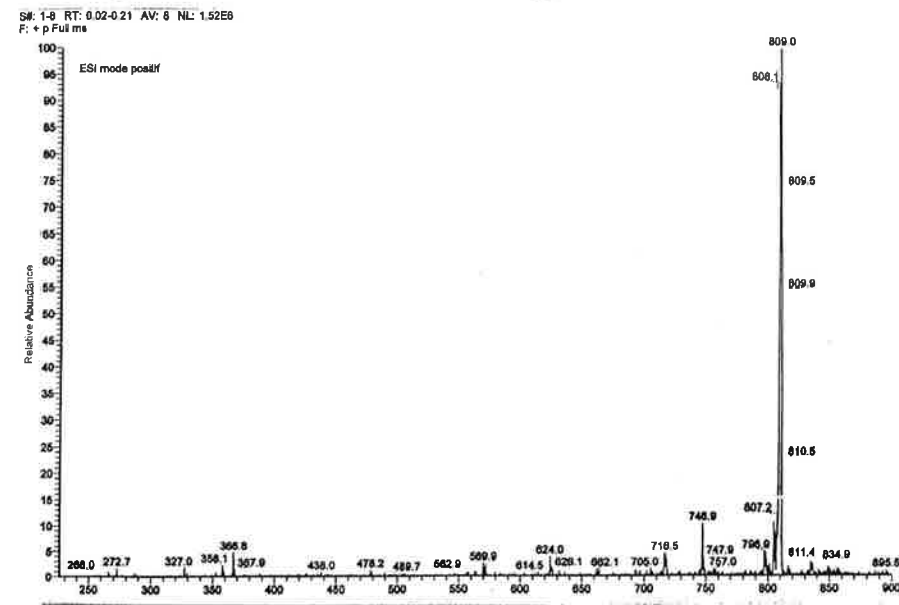


Fig.35 : Spectre de masse ESI du complexe de CuL^2

2.4.2.4 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR a également permis de confirmer la complexation des ligands comme des déplacements significatifs des vibrations $\nu\text{C}=\text{O}$ (imide) et $\nu\text{C}=\text{O}$ (ester) ont notamment été observés (fig. 36 et 37). Ceux-ci sont d'environ -15 cm^{-1} pour la fonction ester et -40 cm^{-1} pour la fonction imide. Les carbonyles de la fonction imide étant bien plus impliqués dans la complexation, il est normal que leurs déplacements soient plus grands. Le fait qu'ils soient négatifs est expliqué par le fait que les liaisons carbonyles sont allongées pendant la complexation puisque l'atome d'hydrogène de la fonction imide est enlevé, entraînant par conséquent une plus grande délocalisation des électrons autour de cette fonction et donc un allongement des liaisons.

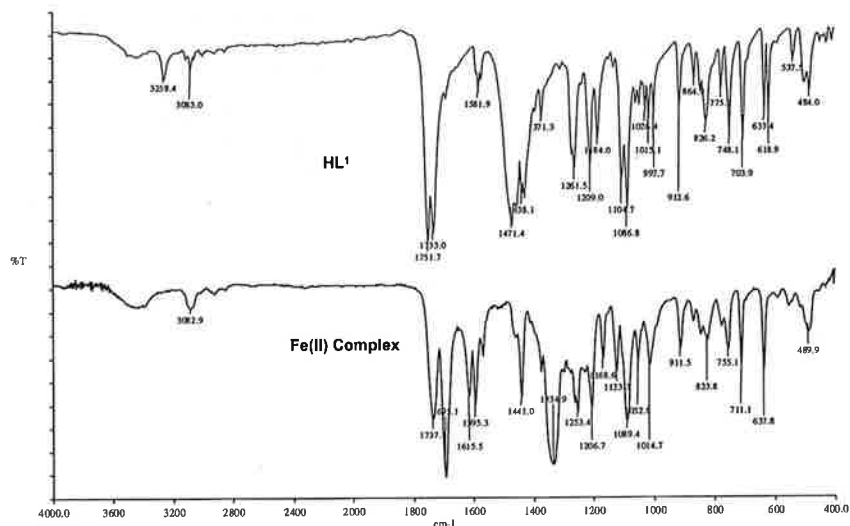


Fig.36 : Spectres IR de HL¹ et de son complexe de Fe(II)

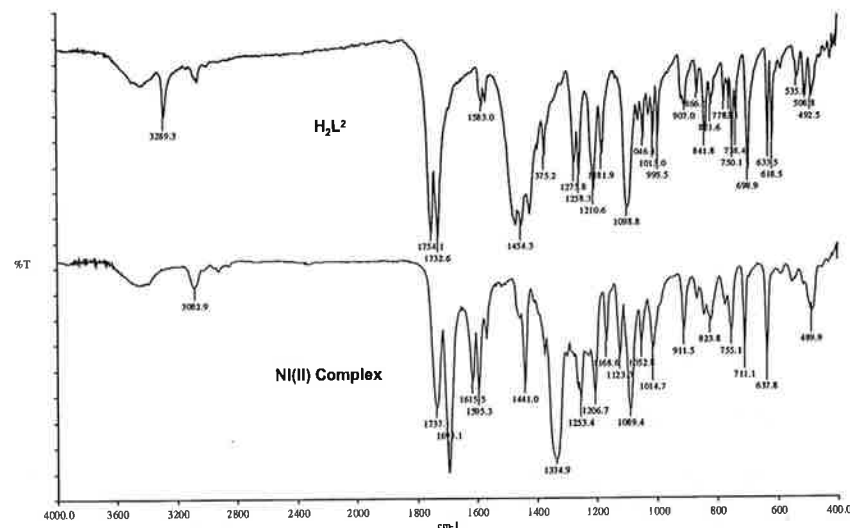


Fig.37 : Spectres IR de H₂L² et de son complexe de Ni(II)

Le tableau 17 récapitule les vibrations νC=O(imide) et νC=O(ester) des ligands HL¹ et H₂L² et de leurs complexes respectifs.

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des vibrations νC=O(imide) et νC=O(ester) des ligands HL¹ et H₂L² et de leurs complexes respectifs

| Composé | νC=O(ester) / cm ⁻¹ | νC=O(imide) / cm ⁻¹ |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| HL ¹ | 1751 | 1732 |
| Fe(L ¹) ₂ | 1737 | 1693 |
| Ni(L ¹) ₂ | 1737 | 1695 |
| Cu(L ¹) ₂ | 1735 | 1694 |
| Zn(L ¹) ₂ | 1735 | 1696 |
| [Co(L ¹) ₂][NO ₃] | 1737 | 1717 |
| [Cu(L ¹)(H ₂ O)][Cl] | 1725 | 1706 |
| Cu(L ¹)(H ₂ O) | 1720 | 1697 |
| H ₂ L ² | 1754 | 1732 |
| NiL ² | 1740 | 1695 |
| FeL ² | 1740 | 1695 |
| ZnL ² | 1740 | 1695 |
| CuL ² | 1741 | 1695 |
| [CoL ²][NO ₃] | 1726 | 1695 |

D'autre part, la spectroscopie IR a aussi permis de prouver la formation de complexe de Co(III). En effet, la présence de l'anion NO₃⁻ a pu être certifiée grâce à la présence de la vibration ν(O-NO₂) st as à 1647 et 1648 cm⁻¹ pour respectivement les complexes [Co(L¹)₂][NO₃] et [CoL²][NO₃].

2.4.2.5 Spectroscopie UV-Vis

La complexation de cations peut avoir un effet sur les propriétés chromogènes des ligands dérivés du ferrocène^[65]. En effet, ceux-ci ont une bande visible dans leur spectre électronique entre 400 et 500 nm qui est caractéristique de la «lowest energy spin-allowed d-d band»^[66]. Lors de l'adjonction d'un cation à une solution de ligand, cette bande peut, à la fois, augmenter en intensité et être décalée. Dans cette perspective, des études ont été menées entre 350 et 600 nm, dans un mélange CH₃CN :CH₂Cl₂ 1:1 par volume, pour observer un éventuel déplacement du λ_{max} et de l'absorbance ε à cette longueur d'onde λ_{max}. Les spectres UV-Vis des ligands HL¹ et H₂L² et de leurs complexes sont présentés aux figures 38 et 39 et leurs déplacements de λ_{max} et de l'absorbance ε dans les tableaux 18 et 19.

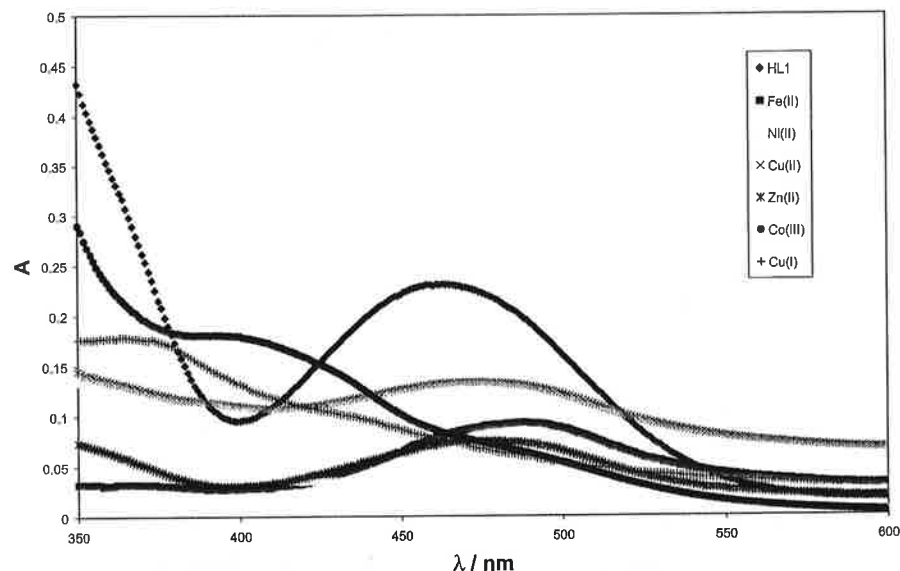


Fig.38 : Spectres UV-Vis de HL1 et de ses complexes dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 v/v à 293 K

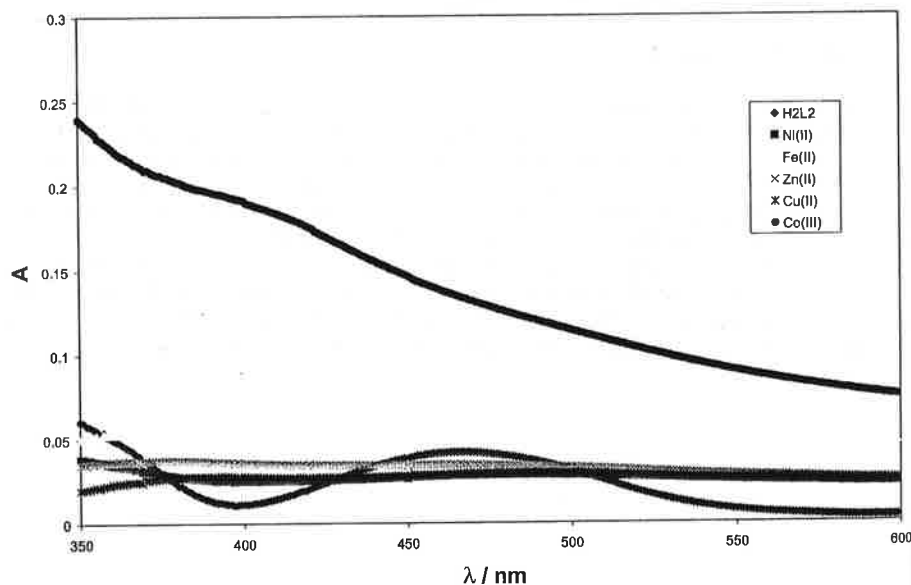


Fig.39 : Spectres UV-Vis de H_2L^2 et de ses complexes dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 v/v à 293 K

Tableau 18 : Déplacements des λ_{max} et de l'absorbance ϵ après complexation du ligand HL^1 avec des cations métalliques

| | HL^1 |
|---|---------------|
| $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | 463 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 369 |
| Déplacement du λ_{max} de $\text{Fe}(\text{L}^1)_2 / \text{nm}$ | +25 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 9322 |
| Déplacement du λ_{max} de $\text{Ni}(\text{L}^1)_2 / \text{nm}$ | -17 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1437 |
| Déplacement du λ_{max} de $\text{Cu}(\text{L}^1)_2 / \text{nm}$ | +11 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 2607 |
| Déplacement du λ_{max} de $\text{Zn}(\text{L}^1)_2 / \text{nm}$ | +18 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1448 |
| Déplacement du λ_{max} de $[\text{Co}(\text{L}^1)_2][\text{NO}_3] / \text{nm}$ | -63 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3428 |
| Déplacement du λ_{max} de $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cl}] / \text{nm}$ | * |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | * |
| Déplacement du λ_{max} de $\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O}) / \text{nm}$ | -88 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3680 |

* précipitation du complexe

Les déplacements bathochromes de la bande d-d observés pour $\text{Fe}(\text{L}^1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ et $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$ en comparaison avec le λ_{max} du ligand sont ceux attendus^[67,68]. Cependant, il est surprenant de ne pas observer un tel changement pour le complexe $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$. Il est toutefois à remarquer que le pic a été très difficilement identifiable. Une raison pourrait être que la bande d-d soit cachée par une bande plus haute en énergie^[65b].

Les spectres de $[\text{Co}(\text{L}^1)_2][\text{NO}_3]$ et $\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})$ sont très similaires dans la région étudiée (350-600 nm) et présentent, les deux, un déplacement hypsochrome important (de -63, respectivement -88 nm). Ceci est le résultat d'un mode différent de complexation des 2 complexes, une stoechiométrie 1:1 pour $\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})$ et la présence d'un contre-anion pour $[\text{Co}(\text{L}^1)_2][\text{NO}_3]$.

Comme on s'y attendait, NiL^2 , FeL^2 et CuL^2 ont montré un déplacement bathochrome de leur bande d-d par rapport au λ_{max} du ligand. Toutefois, il a été très difficile d'analyser les pics car ceux-ci n'étaient pas clairement définis comme le révèle la figure 39. Un déplacement hypsochrome de ZnL^2 a été observé. Toutefois, comme pour les autres complexes, l'analyse des pics n'a pas été aisée et ces résultats doivent être pris avec prudence.

Tableau 19 : Déplacements des λ_{\max} et de l'absorbance ϵ après complexation du ligand H_2L^2 avec des cations métalliques

| | H_2L^2 |
|--|----------|
| $\lambda_{\max} / \text{nm}$ | 466 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 420 |
| Déplacement du λ_{\max} de HL^1 / nm | +18 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1120 |
| Déplacement du λ_{\max} de FeL^2 / nm | +30 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3512 |
| Déplacement du λ_{\max} de ZnL^2 / nm | -15 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1400 |
| Déplacement du λ_{\max} de CuL^2 / nm | +16 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1239 |
| Déplacement du λ_{\max} de $[CoL^2][NO_3] / \text{nm}$ | * |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | * |

*aucun pic observé

Le complexe de $[CoL^2][NO_3]$ a montré un comportement spectroscopique différent par rapport aux autres complexes de H_2L^2 . Un autre mode de complexation (présence d'un contre-anion) ou une bande plus haute en énergie qui cacherait celle de d-d cachée pourraient en être la cause^[65b].

Par contre, pour tous les complexes, une augmentation importante de ϵ a été clairement mise en évidence.

2.4.2.6 Etudes électrochimiques

Dans l'optique de savoir si nos composés pouvaient être utilisés comme senseurs redox pour cations métalliques, des études électrochimiques ont été menées pour observer un éventuel déplacement du potentiel redox formel du couple ferrocène/ferricinium $E^\circ(Fc/Fc^+)$ de nos complexes en comparaison avec celui du ligand libre [qui a été tout d'abord mesuré et qui est comparé au ferrocène (fig.40)]. Les potentiels redox formels du couple $M/M^+ E^\circ_{M/M^+}$ ont également été mesurés lorsque c'était possible. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 20 et 21. Toutes les conditions expérimentales utilisées au cours de nos essais sont décrites au chapitre 5.2.2. Il est à noter que toutes les mesures des complexes de H_2L^2 ont été mesurées par DPV (Differential Pulse Voltametry) en raison de la très faible solubilité de ceux-ci.

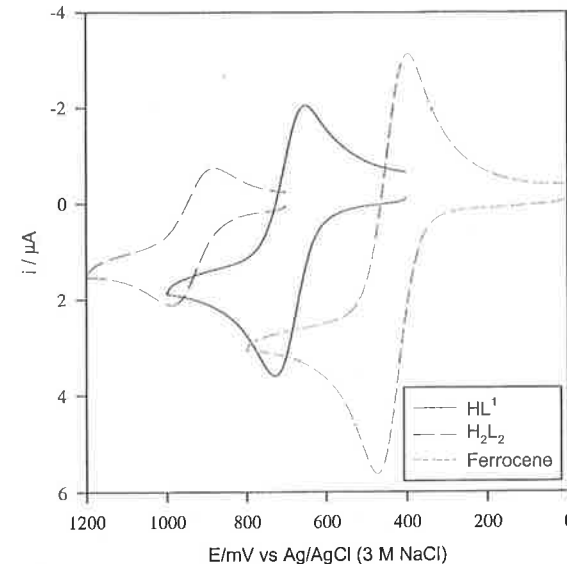


Fig.40 : Comparaison des CV de HL^1 et de H_2L^2 avec celle du ferrocène

Le comportement électrochimique des ligands libres est caractérisé par une vague réversible d'un électron qui peut être attribué au couple redox ferrocène/ferricinium (one-wave behaviour). Ainsi,

$$\Delta E^\circ(Fc/Fc^+_{HL1}) = +258.0 (\pm 10) \text{ mV vs } Fc/Fc^+$$

$$\Delta E^\circ(Fc/Fc^+_{H2L2}) = +492.0 (\pm 10) \text{ mV vs } Fc/Fc^+$$

Tableau 20 : Présentation des déplacements des potentiels redox formels du couple ferrocène/ferricinium $\Delta E^\circ(Fc/Fc^+)$ entre ceux des complexes et celui de HL^1 , ainsi que des potentiels redox formels du couple $M/M^+ E^\circ_{M/M^+}$

| Complexes | $\Delta E^\circ(Fc/Fc^+) / \text{mV vs } Fc/Fc^+_{HL1}$ | $E^\circ(M/M^+) / \text{mV vs } Ag/AgCl (3M NaCl)$ |
|-----------------------|---|--|
| $Fe(L^1)_2$ | +29.0 ± 10 | +363.5 ± 10 |
| $Ni(L^1)_2$ | -12.5 ± 10 | +1028.9 ± 10 |
| $Cu(L^1)_2$ | +13.0 ± 10 | |
| $Zn(L^1)_2$ | -6.5 ± 10 | |
| $[Co(L^1)_2][NO_3]$ | -22.0 ± 10 | |
| $[Cu(L^1)(H_2O)][Cl]$ | +25.5 ± 10* | |
| $Cu(L^1)(H_2O)$ | -5.5 ± 10 | +365.4 ± 10** |

* obtenu par DPV en raison de la solubilité très faible du complexe

** réaction chimiquement irréversible

Tableau 21 : Présentation des déplacements des potentiels redox formels du ferrocène $\Delta E^{\circ}(Fc/Fc^+)$ entre ceux des complexes et celui de H_2L^2 , ainsi que des potentiels redox formels des cations E°_{M/M^+}

| Complexes | $\Delta E^{\circ} / mV$ vs $Fc/Fc^+_{H_2L^2}$ | $E^{\circ}_{M/M^+} / mV$ vs $Ag/AgCl$ (3M NaCl) |
|-----------------|---|---|
| NiL^2 | $+22.0 \pm 10^*$ | $+1099.0 \pm 10^*$ |
| FeL^2 | $+8.0 \pm 10^*$ | $+371.0 \pm 10^*$ |
| ZnL^2 | $+24.0 \pm 10^*$ | |
| CuL^2 | $+42.0 \pm 10^*$ | |
| $[CoL^2][NO_3]$ | $+37.0 \pm 10^*$ | |

* obtenu par DPV en raison de la solubilité très faible du complexe

En général, l'addition d'un cation métallique donné à une solution d'un ligand dérivé du ferrocène peut causer deux effets :

Premièrement, la complexation par le cation peut induire un déplacement graduel positif du potentiel redox Fc/Fc^+ dû à la répulsion électrostatique entre le cation et la charge positive générée sur l'unité ferrocenyle oxydée. Ceci conduit à une diminution de la constante de liaison K_s avec le ligand oxydé et à une déstabilisation du complexe résultant^[69]. Par conséquent, ΔE° reflète la balance des interactions entre le ligand neutre et chargé (dans sa forme oxydée) avec le cation métallique.

Deuxièmement, il est possible d'observer la naissance d'une deuxième vague (two-wave behaviour) au dépend de la vague original du ligand libre. Ce type de comportement électrochimique dépend de la constante d'association K_s pour les interactions ligand neutre-cation et de la constante K_{SE} pour les interactions ligand réduit-cation (fig.41). En effet, Kaifer et al. ont montré que ce comportement était seulement observé lorsque la constante initiale de liaison du cation est grande et que la vague déplacée résulte d'une interaction cation-ligand plus faible^[70]. En d'autres termes, le rapport K_{SE}/K_s doit être grand. Celui-ci est déterminé par l'équation suivante :

$$K_{SE}/K_s = \exp\{-nF(E_f^{\circ} - E_c^{\circ}) / RT\}$$

où

- n = Nombre d'électrons transférés
- F = Constante de Faraday
- R = Constante des gaz parfaits
- T = Température
- E_f° = Potentiel redox formel du ligand
- E_c° = Potentiel redox formel du complexe

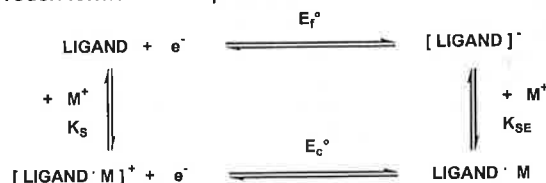


Fig.41 : Schéma d'un système redox

Toutefois, un «two-wave behaviour» peut aussi, en partie, être dû à un effet structural. Par exemple, la complexation du centre de coordination peut conduire à la non-coplanarité des cycles cyclopentadiényles (Cp) dans le complexe ce qui résulte dans un déplacement positif du potentiel redox dans des ferrocenophanes complexés^[69,71] ou tendus^[72]. Un exemple de «two-wave behaviour» est montré à la figure 42 où des quantités de Ba^{2+} sont ajoutées à un ligand ferrocenophane. On voit alors très bien l'apparition d'une deuxième vague jusqu'à l'obtention totale du complexe après l'ajout d'un équivalent du cation métallique.

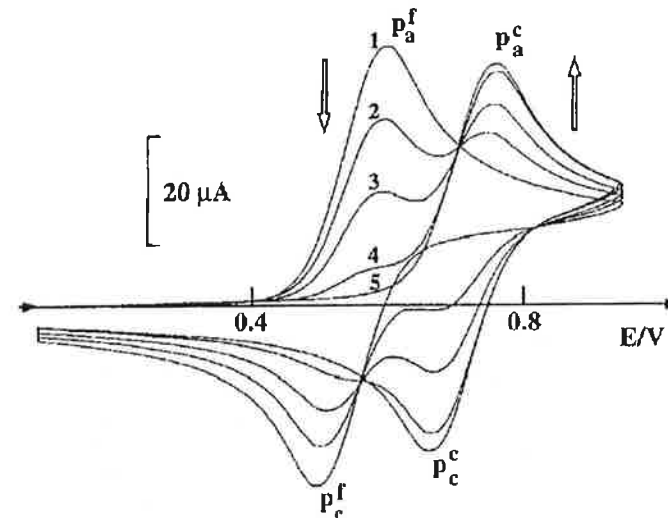


Fig.42 : Exemple d'une CV «two-wave behaviour» d'un ligand ferrocenophane (1) ligand libre (2) 0.28 équivalent de Ba^{2+} (3) 0.56 équivalent de Ba^{2+} (4) 0.84 équivalent de Ba^{2+} (5) 1 équivalent de Ba^{2+}

Toutes nos CV des complexes obtenus avec les ligands HL^1 et H_2L^2 ont montré un one-wave behaviour, autrement dit un changement graduel du potentiel redox lors de l'adjonction de cations métalliques.

Le CV du complexe de Fe(II) présenté à la figure 43 est très intéressant car il permet non seulement d'observer un déplacement du potentiel du couple ferrocène/ferricinium par rapport au ligand libre ($+29.0 \pm 10$), mais aussi de mesurer un potentiel formel pour le couple $Fe(II)/Fe(III)$ (à 363.5 ± 10 mV vs $Ag/AgCl$) et de confirmer la stoechiométrie. En effet, l'aire sous les vagues est proportionnelle au nombre d'électrons échangé (n) durant la réaction. Ainsi, comme seul un électron est échangé dans les deux cas ($Fe(II)/Fe(III)$ pour le ferrocène et $Fe(II)/Fe(III)$ pour le cation métallique), une stoechiométrie Ligand:Métal 2:1 est bien présente comme un complexe est formé de deux groupes ferrocènes et d'un cation métallique.

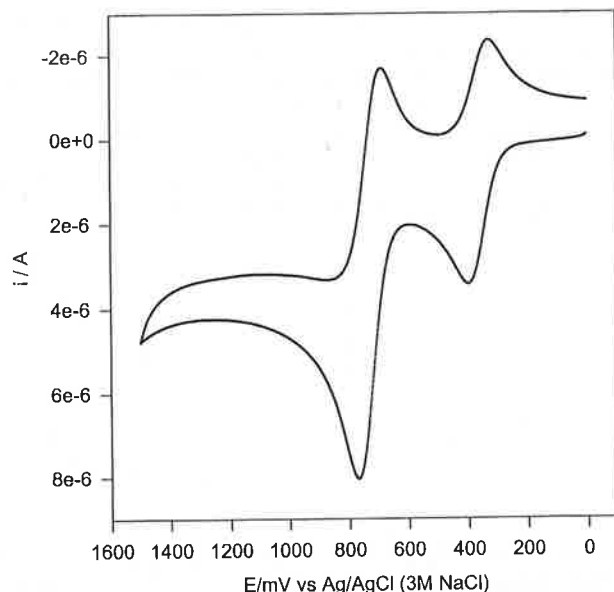


Fig.43 : Voltamogramme cyclique de $Fe(L)^2$

L'analyse de la CV du complexe de Cu(I) $Cu(L^1)(H_2O)$ montre que nous sommes en présence d'une réaction chimiquement irréversible commela vague-retour correspondant à la réduction du couple $Cu(II)/Cu(I)$ est absente (fig.44). Cela n'empêche pas de calculer le potentiel redox formel du couple $Cu(I)/Cu(II)$ ($+365.4 \pm 10$ mV vs Ag/AgCl) grâce à l'équation décrite dans la partie expérimentale au chapitre 5.2.2. De plus, le potentiel du couple ferrocène/ferricinium a pu, lui aussi, être mesuré (-5.5 ± 10 mV par rapport au ligand).

Pour être certain de la présence d'un complexe de Cu(I) et non pas d'un de Cu(II) (qui aurait été formé à cause de la présence d'air durant la réaction par exemple), le reste du potentiel de la solution (par un circuit ouvert) a été mesuré. Le résultat (204.0 mV) confirme bien que c'est un complexe de Cu(I). En effet, comme ce potentiel est inférieur au $E^{\circ}_{Cu(I)/Cu(II)}$ trouvé, cela prouve que la majorité des espèces en solution sont du type Cu(I) et non pas Cu(II).

La figure 45 présente la DPV du complexe FeL^2 . Celle-ci est très intéressante car elle permet non seulement d'observer un déplacement du potentiel du couple ferrocène/ferricinium par rapport au ligand libre ($+8.0 \pm 10$ mV), mais aussi de mesurer un potentiel formel pour le couple $Fe(II)/Fe(III)$ (à 371.0 ± 10 mV vs Ag/AgCl). Toutefois, l'aire sous les vagues ne confirme pas la stoechiométrie attendue (Métal:Ligand 1:1). Mais, comme l'expliquait Ziessel^[60], la confirmation d'une stoechiométrie ne peut être faite que lorsque le complexe est très stable. Les analyses par RMN avaient déjà montré la présence d'un complexe High-Spin et d'un équilibre entre le ligand libre et le complexe en solution. Ainsi, la non-confirmation de la stoechiométrie pourrait être expliquée par l'instabilité du complexe.

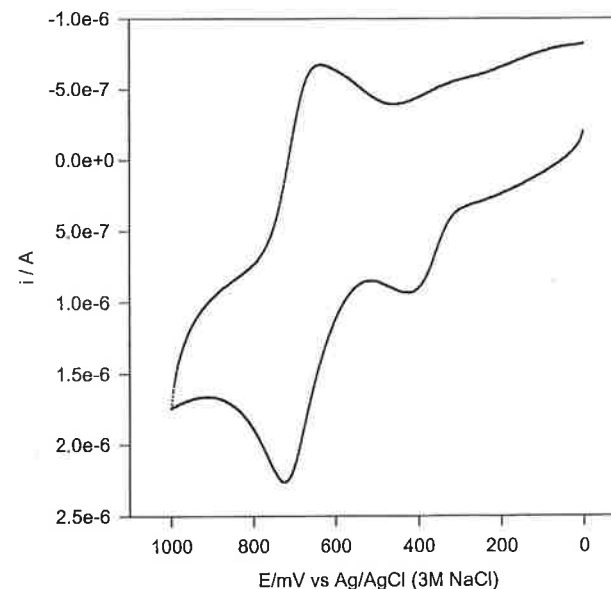


Fig.44 : Voltamogramme cyclique de $Cu(L^1)(H_2O)$

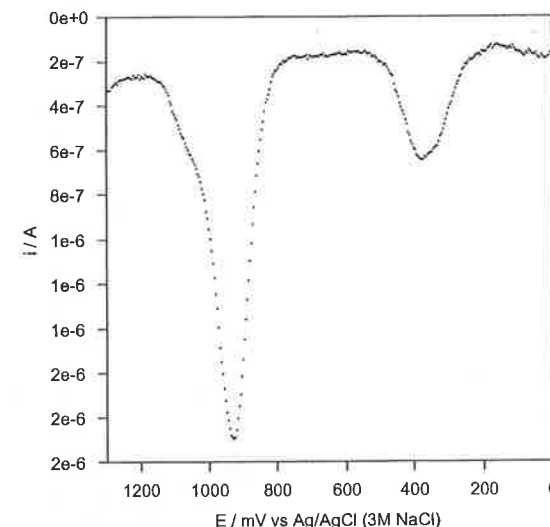


Fig.45 : DPV de FeL^2

La comparaison des $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ trouvés lors de nos expériences avec ceux de Ziessel et al. durant leurs études avec des ligands dérivés de la 2,2'-bipyridine, ligands similaires à HL^1 (Z1) et à H_2L^2 (Z2) et décrits à la figure 46 est intéressante [60]. Les tableaux 22 et 23 présentent ces comparaisons. Toutefois, il a été impossible de comparer les $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ des complexes de H_2L^2 avec ceux de Ziessel et al. car, contrairement à nous, ils ont eu un two-wave behaviour. Ainsi, seul le $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ du ligand a été comparé.

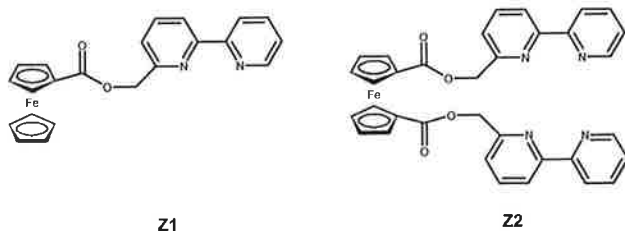


Fig.46 : Ligands de Ziessel et al. (Z1 et Z2)

Tableau 22 : Comparaison des potentiels redox formels du couple ferrocène/ferricinium $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ des complexes de HL^1 trouvés dans nos laboratoires avec ceux de Ziessel et al.

| | $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) / \text{mV vs Fc}/\text{Fc}^+$ | ligand ou ferrocène |
|---|---|---------------------|
| HL^1 | +258 ± 10 | |
| Z1 | +330 | |
| $\text{HL}^1 + 2 \text{ Eq. Fe(II) (Fe(L}^1\text{)}_2)$ | +29.0 ± 10 | |
| Z1 + 2 Eq. Fe(II) | +40 | |
| $\text{HL}^1 + 2 \text{ Eq. Ni(II) (Ni(L}^1\text{)}_2)$ | -12.5 ± 10 | |
| Z1 + 2 Eq. Ni(II) | +60 | |

Remarque : nos complexes étaient dissous dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 alors que ceux de Ziessel et al. dans le CH_3CN .

Tableau 23 : Comparaison des potentiels redox formels du couple ferrocène/ferricinium $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ du ligand H_2L^2 trouvés dans nos laboratoires avec ceux de Ziessel et al.

| | $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) / \text{mV vs Fc}/\text{Fc}^+$ | ligand ou ferrocène |
|------------------------|---|---------------------|
| H_2L^2 | +492 ± 10 | |
| Z2 | +560 | |

Remarque : notre ligand était dissous dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 alors que celui de Ziessel et al. dans le CH_3CN .

On remarque que les résultats sont relativement similaires pour les ligands et pour le complexe de Fe(II). Par contre, celui de Ni(II) est plus surprenant puisque l'on obtient un léger déplacement négatif alors qu'un grand déplacement positif était attendu. Une explication est que dans le cas de leurs complexes, un cation métallique ne remplace pas deux protons. Ainsi, leurs complexes étant chargés alors que les nôtres pas, leurs complexes sont plus difficiles à oxyder à cause de répulsions électrostatiques, entraînant par conséquent un plus grand déplacement du potentiel.

Ceci explique les faibles déplacements obtenus en général pour nos complexes alors que ceux des ligands sont comparables.

2.4.2.7 Analyses diverses

Les résultats des analyses élémentaires des complexes de HL^1 sont très proches de ce que l'on attendait et ont confirmé nos suppositions de structures. Un exemple de résultat (celui du complexe de Zn(II)) est d'ailleurs présenté à la figure 47. Les analyses élémentaires des complexes avec H_2L^2 n'ont pas montré la corrélation exacte souhaitée, sauf celui de Ni(II) (fig.48). Toutefois, cela ne remet pas en cause nos suppositions de structures puisque toutes les autres analyses les ont confirmées.

SECTION DE PHARMACIE
SERVICE DE MICROANALYSE
30, Quai Ernest Ansermet
CH-1211 Genève 4
Tél. 022 / 702 65 83
E-mail : hanjorg.eder@pharm.unige.ch



Dr. Hanjorg EDER

G. Gasser / Prof. H. Stöckli-Evans

RESULTATS DES ANALYSES

| Subst No: C4 (Zn) | | Formule : | | | | | |
|-------------------|--------|-----------|------|---------|------|------|--|
| 12-12-15 | Trouvé | | | Calculé | | | |
| Mg subst | %C | %H | %N | %C | %H | %N | |
| 1.2261 | 55.34 | 3.75 | 8.36 | 55.70 | 3.45 | 8.47 | |

Fig.47 : Résultat de l'analyse élémentaire du complexe de Zn(II) avec HL^1

SECTION DE PHARMACIE
SERVICE DE MICROANALYSE
30, Quai Ernest Ansermet
CH-1211 Genève 4
Tél. 022 / 702 65 83
E-mail : hanjorg.eder@pharm.unige.ch



Dr. Hanjorg EDER

G. Gasser / Prof. H. Stöckli-Evans

RESULTATS DES ANALYSES

| Subst No: C 10 | | Formule : | | | | | |
|----------------|--------|-----------|-------|---------|------|-------|--|
| 6-2-15 | Trouvé | | | Calculé | | | |
| Mg subst | %C | %H | %N | %C | %H | %N | |
| 2.809 | 53.96 | 3.65 | 10.06 | 54.10 | 3.03 | 10.51 | |

Fig.48 : Résultat de l'analyse élémentaire du complexe de Ni(II) avec H_2L^2

Aucun point de fusion n'a pu être déterminé pour les complexes de HL¹ et H₂L² comme ceux-ci étaient tous situés à plus de 300°C.

2.5 COMPLEXES DERIVES DE LA 3,5-DI-PYRIDIN-2-YL-[1,2,4]TRIAZOL-4-YLAMINE

Le but de ces complexations était d'obtenir des grids similaires à ceux qu'avait obtenus Youinou et al.^[73] avec un ligand, la 3,6-bis(2'-pyridyl)pyridazine, très similaire aux nôtres, mais sans unité ferrocène. La figure 49 présente le ligand que Youinou et al. avait utilisé ainsi qu'un schéma du complexe obtenu avec du Cu(I).

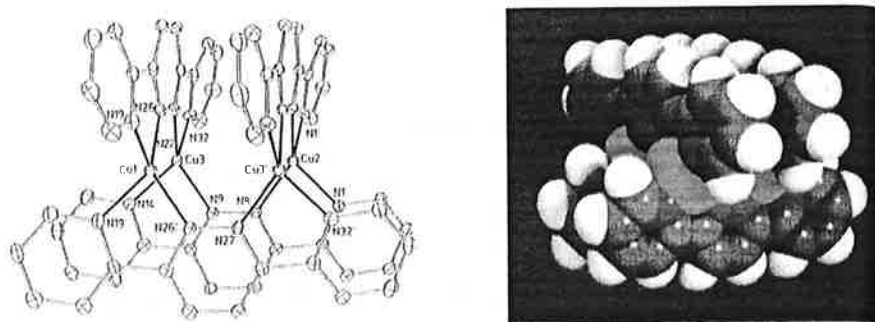
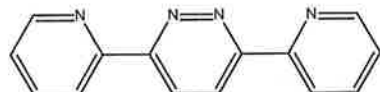


Fig.49 : Structure de la 3,6-bis(2'-pyridyl)pyridazine ainsi qu'une représentation de son complexe de Cu(I)

Ainsi, la formation de grids pourrait être, pour la première fois, suivie par électrochimie puisqu'un déplacement du potentiel du couple ferrocène/ferricinium est attendu après complexation avec un cation métallique. Dans ce but, des essais avec 4 cations métalliques ont été tentés : Cu(I), Ag(I), Zn(II) et Cd(II). Cette fois-ci, seuls des cations métalliques ayant une préférence pour une géométrie tétraédrique ont été choisis. La formation des complexes a pu être vérifiée par un grand nombre de techniques analytiques : RMN, spectroscopies de masse, IR et UV-Vis et électrochimie.

Comme il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux de ces complexes formés qui soient analysables par diffraction aux RX, la structure souhaitée (grids) n'a pas pu être confirmée de manière certaine. Il serait donc possible, par exemple, que des polymères en escalier soient formés comme montrer à la figure 50. Ceci est d'autant plus difficile à vérifier que la stoechiométrie est identique (Métal:Ligand 1:1) à celle des grids.

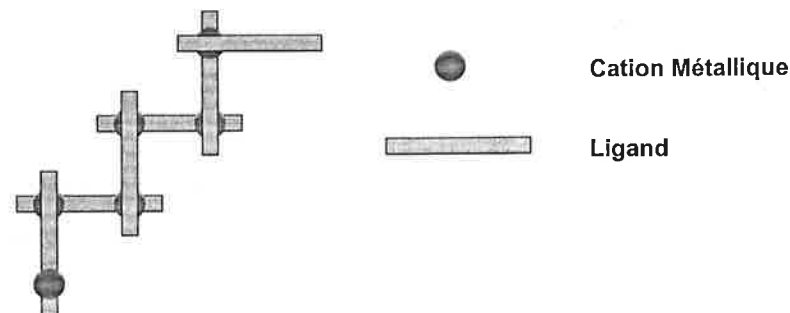


Fig.50 : Polymère en escalier

Une autre possibilité de complexation est présentée à la figure 51; un complexe de Ni(II) obtenu par Reedijk et al. avec comme ligand la DPTA^[31]. Il s'agit dans ce cas-là toujours d'une stoechiométrie 1:1.

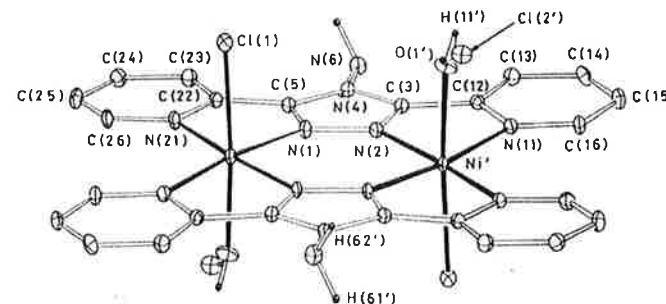


Fig.51 : Structure d'un complexe de Ni(II) obtenu avec DPTA

On voit que dans cet exemple-ci, le contre-anion (en l'occurrence du chlorure) joue un rôle crucial dans la complexation, ce qui semble ne pas être le cas pour nos complexes comme il le sera démontré dans les chapitres suivants.

2.5.1 Synthèses des complexes

Les complexes de L³ et HL₄ ont été synthétisés chaque fois de manière in situ, à savoir en mélangeant 1.1 équivalent de sel métallique avec 1 équivalent de ligand dans de l'acétonitrile. Les sels suivants ont été utilisés : Zn(CF₃SO₃)₂, AgPF₆, CuPF₆·4CH₃CN et CdBr₂, et ceci en raison de leur relative bonne solubilité dans l'acétonitrile. Il est intéressant de souligner que tous les complexes formés avec L³ ont présenté un changement de couleur (d'orange à rouge-bordeaux) alors que ceux de HL⁴ sont restés oranges.

2.5.2 Caractérisation des complexes

2.5.2.1 RMN

La première expérience a été de vérifier que le contre-anion ne jouait pas un rôle dans la complexation. Pour ce faire, 0.3 mL d'une solution 20 mM de L^3 dans du CD_3CN et 0.3 mL d'une solution 20 mM de sel de Zn^{2+} (CF_3SO_3 , $ClO_4 \cdot 6H_2O$ et $NO_3 \cdot 6H_2O$) dans du CD_3CN ont été mélangés dans un tube RMN pour établir si des déplacements différents étaient observés suivant le contre-anion. Ce ne fut pas le cas, et ainsi, les résultats des analyses faites sur les complexes avec les différents cations métalliques pourront être comparés malgré le fait que les contre-anions sont différents.

A la figure 52 sont présentés les spectres 1H -RMN de L^3 et de ses complexes. Il a été impossible d'obtenir un meilleur spectre du complexe de $Cu(I)$ car celui-ci précipitait très rapidement. Toutefois, un déplacement significatif de la résonance des protons du ferrocène a été observé, comme d'ailleurs pour tous les autres complexes.

Pour tous les complexes, un déblindage de tous les protons a été observé. La seule exception est le proton imine du complexe de $Ag(I)$, qui subit un léger blindage. Cependant, tous les protons de ce complexe ont un déplacement plus petit par rapport à ceux des autres complexes. Ceci pourrait signifier que ce complexe est moins stable, peut-être parce son cation n'est chargé qu'une fois positivement.

Les spectres 1H -RMN de HL^4 et de ses complexes sont présentés à la figure 53. Il a été impossible d'obtenir un bon spectre pour le complexe de $Cd(II)$ car celui-ci précipitait très rapidement. Toutefois, comme pour le complexe de $Cu(I)$ avec L^3 , un déplacement significatif des protons du ferrocène a été observé.

Des résultats similaires à ceux obtenus pour le ligand L^3 ont été observés. Cependant, le déblindage des protons des groupes pyridines est moins grand qu'avec L^3 . Un fait intéressant est le déplacement du proton de l'amide. Un déplacement de 1.50 ppm est observé pour le complexe d' $Ag(I)$, un autre de 0.50 ppm pour celui $Zn(II)$ et finalement un de 0.45 ppm pour celui $Cu(I)$. Cette nette différence de déplacements est difficilement explicable sans structures aux RX. Une explication serait que le proton du groupe amide joue un rôle différent dans la complexation avec $Ag(I)$ que celui des autres complexes. Par exemple, il pourrait être lié par liaison hydrogène à l'atome d'azote d'une des 2 pyridines.

Il est aussi intéressant de souligner que les plus grands déplacements dans la résonance des protons des groupes pyridines et ferrocènes ont été observés, comme pour L^3 , avec le cation Zn^{2+} , cation plus chargé que ceux de $Ag(I)$ et $Cu(I)$.

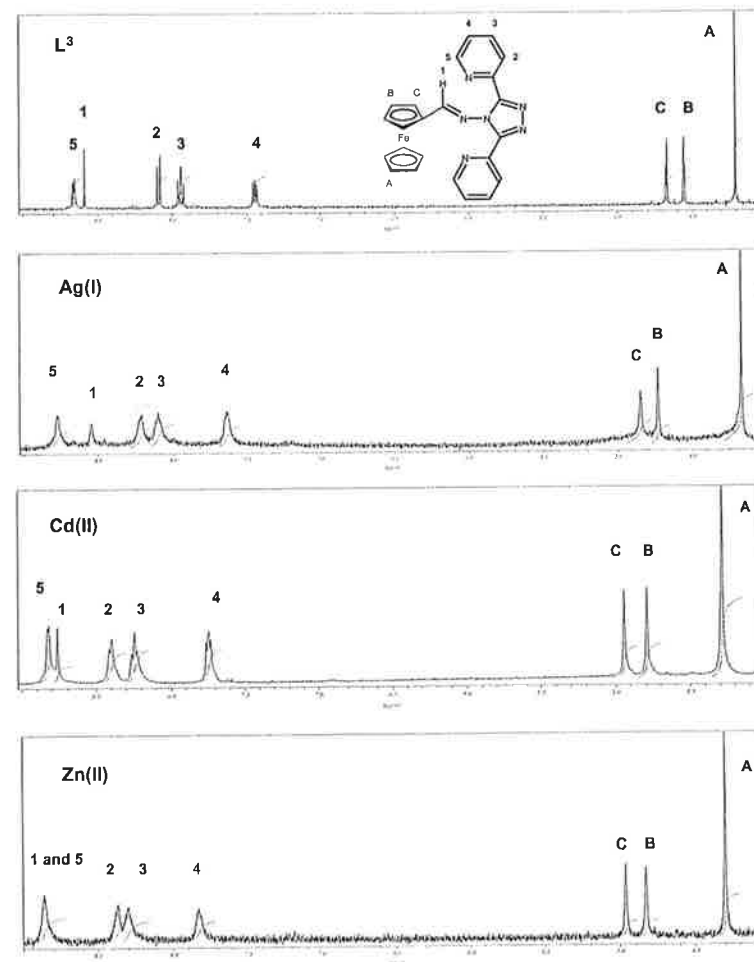


Fig.52 : Spectres 1H -RMN de L^3 et de ses complexes (stoechiométrie 1:1 Ligand :Métal) dans le CD_3CN (concentration 10 mM)

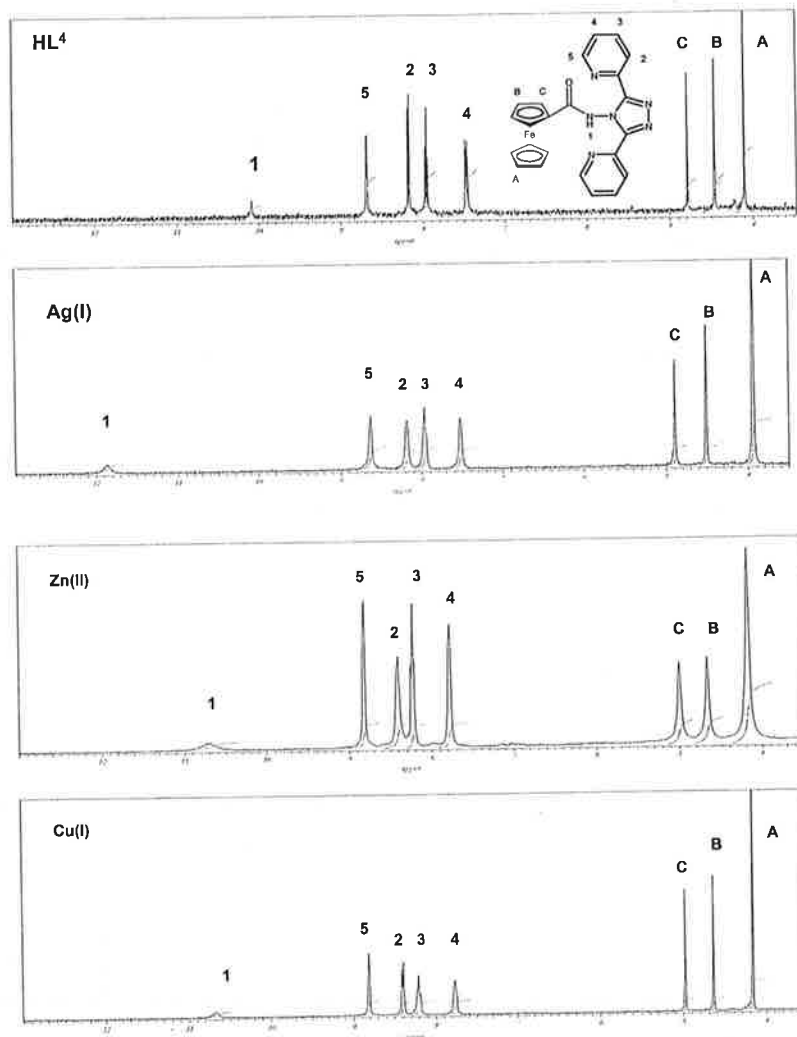


Fig.53 : Spectres ¹H-RMN de HL⁴ et de ses complexes (stoechiométrie 1:1 Ligand :Métal) dans le CD₃CN (concentration 10 mM)

Pour confirmer la stoechiométrie Métal:Ligand 1:1, des titrations RMN ont été effectuées. Pour ce faire, le déplacement du proton du ferrocène le plus déblindé a été suivi par RMN lors de l'ajout de quantités définies de cations métalliques à une solution de ligand. Ainsi, 4 graphes de titrations sont présentés dans les figures 54

à 57. Tous ces tests ont confirmé de manière très claire la stoechiométrie souhaitée et ceci pour les 2 ligands. Toutefois, la forme des courbes avec le cation Zn(II) ne sont pas aussi parfaites que celles obtenues avec Cu(I). En effet, la pente des courbes avec Zn(II) est trop «raide». Une explication pourrait être qu'un complexe stable avec une stoechiométrie Métal:Ligand 1:2 soit premièrement formé après l'addition de 0.5 équivalent, et qu'un autre avec une stoechiométrie Métal:Ligand 1:1 le soit après l'addition d'un autre 0.5 équivalent. La raison pour laquelle ceci se passerait uniquement avec Zn(II) serait que Zn(II) peut former facilement des complexes avec un nombre de coordination plus élevé (6 comme dans les complexes avec HL¹ et H₂L²). Ainsi, il se pourrait que l'atome d'azote de la liaison imine joue un rôle dans la complexation après l'addition de 0.5 équivalent de cation métallique.

De plus, le fait que le contre-anion ne joue pas de rôle dans la complexation a également été confirmé puisque les titrations réalisées avec Zn(ClO₄)₂·6H₂O et Zn(NO₃)₂·6H₂O ont donné les mêmes résultats (fig.54 et 55).

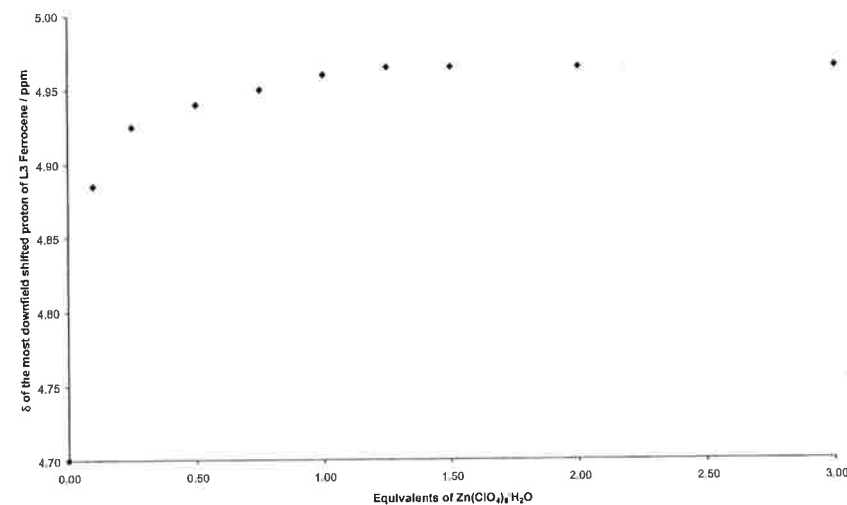


Fig.54 : δ en ppm du proton du ferrocène le plus déblindé pour le complexe de L³ avec Zn(ClO₄)₂·6H₂O (concentration initiale de 5mM dans le CD₃CN)

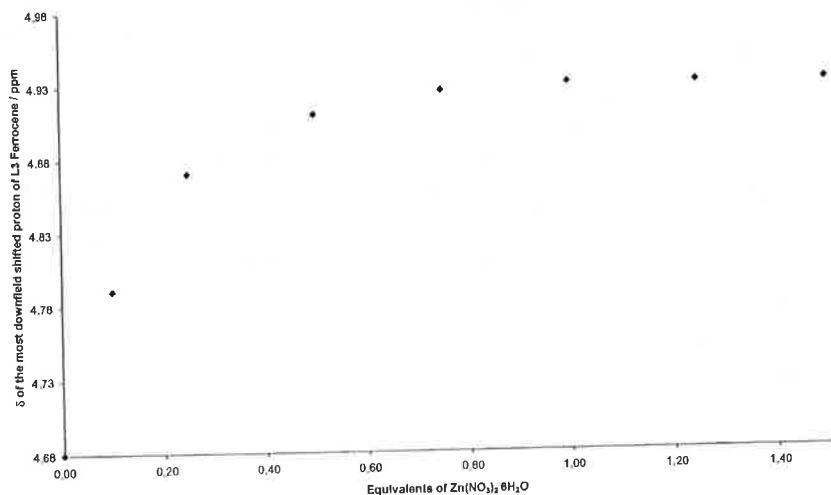


Fig.55 : δ en ppm du proton du ferrocène le plus déblindé pour le complexe de L³ avec Zn(NO₃)₂·6H₂O (concentration initiale de 5mM dans le CD₃CN)

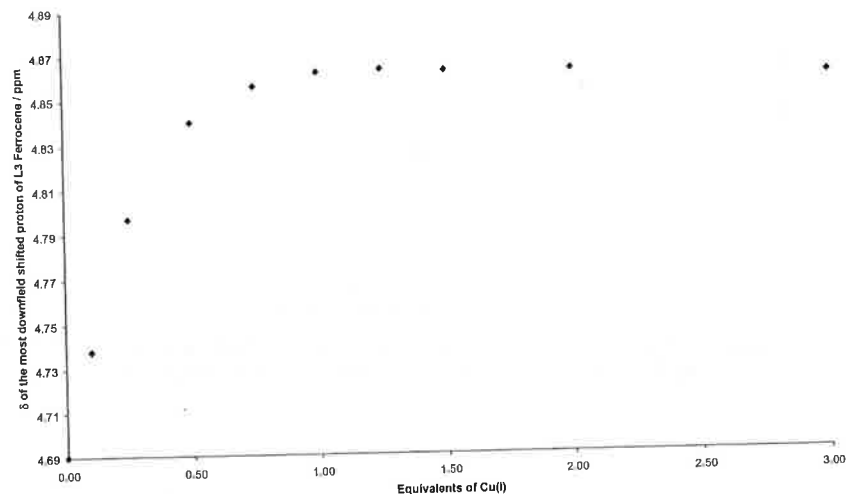


Fig.56 : δ en ppm du proton du ferrocène le plus déblindé pour le complexe de L³ avec CuPF₆·4CH₃CN (concentration initiale de 5mM dans le CD₃CN)

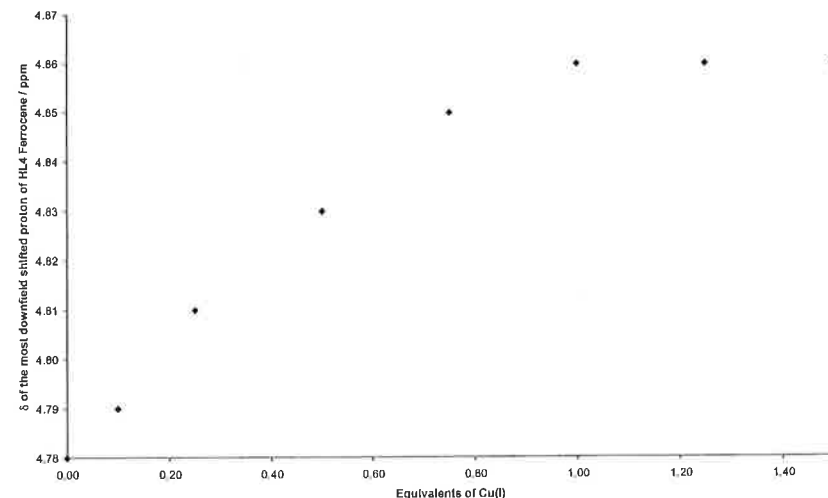


Fig.57 : δ en ppm du proton du ferrocène le plus déblindé pour le complexe de HL⁴ avec CuPF₆·4CH₃CN (concentration initiale de 5mM dans le CD₃CN)

2.5.2.2 Spectroscopie de Masse

La spectroscopie de masse n'a pas permis de confirmer ou d'infirmer la formation de grids. Certes, aucun pic moléculaire de grids n'a été observé à la fois pour L³ et HL⁴, mais ceci n'est pas à proprement parlé une surprise car ces complexes sont très souvent détruits lors de telles mesures analytiques. Toutefois, les pics observés correspondent à des fragments qui pourraient être le résultat d'une fragmentation de grids, tout comme celui d'une fragmentation de polymère en escalier... Les figures 58 et 59 donnent une explication aux fragments obtenus pour les complexes de Zn²⁺ avec L³ et HL⁴. Les mêmes observations ont été faites pour les complexes avec les autres cations métalliques. On remarque que pour HL⁴, le ligand peut perdre facilement un H⁺ qui doit sûrement être celui de la fonction amide.

Deux arguments qui feraient pencher la balance en faveur de la formation de grids et non pas celle de polymères en escalier serait que seuls de petits fragments (inférieurs à la MM des grids) ont été observés (on aurait pu envisagé d'avoir des fragments avec des masses supérieures à 3000 par exemple) et que ces complexes sont solubles dans l'acétonitrile. Normalement, même si ce n'est pas une règle générale, les polymères sont souvent insolubles.

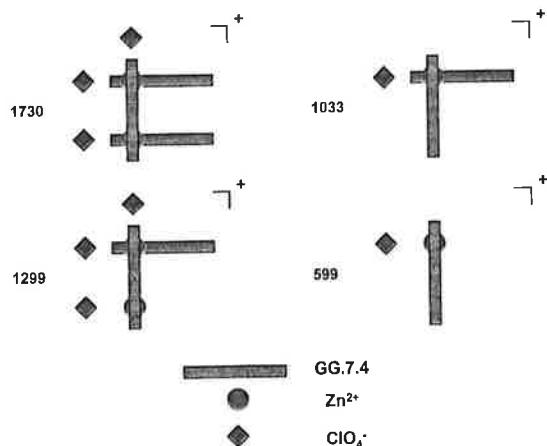


Fig.58 : Explications aux fragments obtenus pour le complexe de Zn^{2+} avec L^3

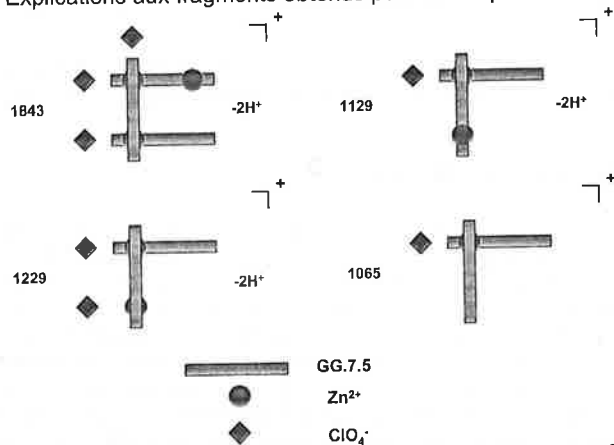


Fig.59 : Explications aux fragments obtenus pour le complexe de Zn^{2+} avec HL^4

2.5.2.3 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR aurait pu nous indiquer un éventuel déplacement des vibrations ν_{N-H} ou $\nu_{C=O}$ après complexation. Malheureusement, la présence d'acétonitrile signifie que la vibration ν_{N-H} est cachée. Cependant, une comparaison des groupes carbonyles a été possible mais aucun déplacement n'a été observé. Ceci montrerait que le carbonyle du groupe amide de HL^4 ne joue pas un rôle dans la complexation.

2.5.2.4 Spectroscopie UV-Vis

Comme pour HL^1 et H_2L^2 , des études UV-Vis ont été réalisées dans un mélange $CH_3CN:CH_2Cl_2$ 1:1 par volume pour observer un éventuel déplacement du λ_{max} de la «lowest energy spin-allowed d-d band» de l'unité ferrocène ainsi que d'un changement dans l'absorbance ϵ à cause de la complexation des ligands par les cations métalliques. Les spectres UV-Vis des ligands L^3 et HL^4 et de leurs complexes sont présentés aux figures 60 et 61 et leurs déplacements de λ_{max} et de l'absorbance ϵ dans le tableau 25.

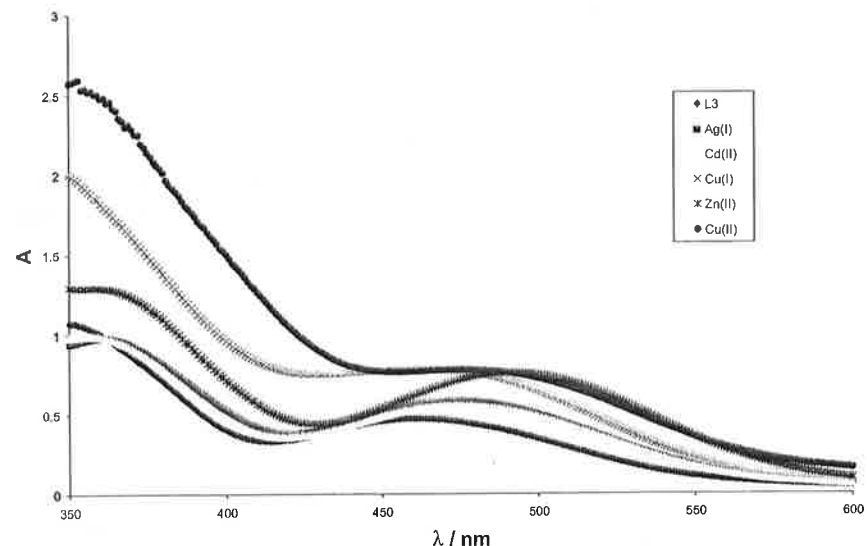


Fig.60 : Spectres UV-Vis de L^3 et de ses complexes [concentration de 0.5 mM dans un mélange $CH_3CN:CH_2Cl_2$ 1:1 v/v à 293 K]

On remarque qu'il n'y a pas de changements significatifs des λ_{max} lors des complexations de HL^4 alors qu'un déplacement bathochrome est mis en évidence avec L^3 , notamment avec les cations $Zn(II)$, $Cd(II)$ et $Ag(I)$. Une explication à ce phénomène pourrait être la plus grande délocalisation possible des électrons du ligand L^3 (fonction imine). Ceux-ci peuvent se délocaliser jusque sur le Cp, contrairement à ceux de HL^4 qui sont stoppés à la fonction amide. Cette explication est renforcée par le fait que la couleur des complexes de HL^4 (orange) était identique à celle du ligand, contrairement à ceux de L^3 où une coloration rouge est observée.

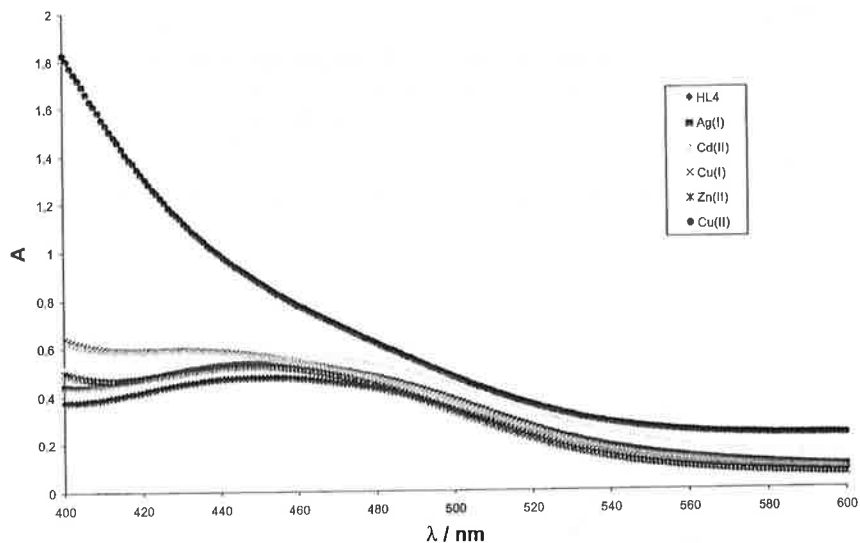


Fig.61 : Spectres UV-Vis de HL⁴ et de ses complexes [concentration de 0.5 mM dans un mélange CH₃CN:CH₂Cl₂ 1:1 v/v dans un mélange CH₃CN:CH₂Cl₂ 1:1 v/v à 293 K]

Tableau 24 : Déplacements des λ_{max} et de l'absorbance ε après complexation des ligands L³ et HL⁴ avec des cations métalliques

| | L ³ | HL ⁴ |
|--|----------------|-----------------|
| λ _{max} / nm | 461 | 453 |
| ε / dm ³ ·mol ⁻¹ | 961 | 416 |
| Déplacement du λ _{max} après addition de 1.2 Eq. de Zn(II) / nm | +30 | -5 |
| ε / dm ³ ·mol ⁻¹ | 1541 | 499 |
| Déplacement du λ _{max} après addition de 1.2 Eq. de Cd(II) / nm | +13 | 0 |
| ε / dm ³ ·mol ⁻¹ | 1123 | 546 |
| Déplacement du λ _{max} après addition de 1.2 Eq. de Cu(I) / nm | +2 | -20 |
| ε / dm ³ ·mol ⁻¹ | 1588 | 564 |
| Déplacement du λ _{max} après addition de 1.2 Eq. de Ag(I) / nm | +11 | 0 |
| ε / dm ³ ·mol ⁻¹ | 1186 | 511 |
| Déplacement du λ _{max} après addition de 1.2 Eq. de Cu(II) / nm | +14 | pas de pic |
| ε / dm ³ ·mol ⁻¹ | 1580 | pas de pic |

Pour montrer que l'obtention de grids avec les ligands L³ et HL⁴ n'était possible qu'avec des cations métalliques ayant une affinité pour la coordination tétraédrique, un spectre avec du Cu(II) a également été réalisé. Les figures 60 et 61 confirment nos hypothèses comme celui-ci est différent des autres.

Une titration de L³ avec Cu(I) a été réalisée à 461 nm (λ le proche du λ_{max} du ligand et du complexe) pour vérifier la stoechiométrie Métal:Ligand 1:1 des complexes (fig.62). En effet, l'absorbance du complexe ne devrait plus changer après l'ajout d'un équivalent de cation métallique.

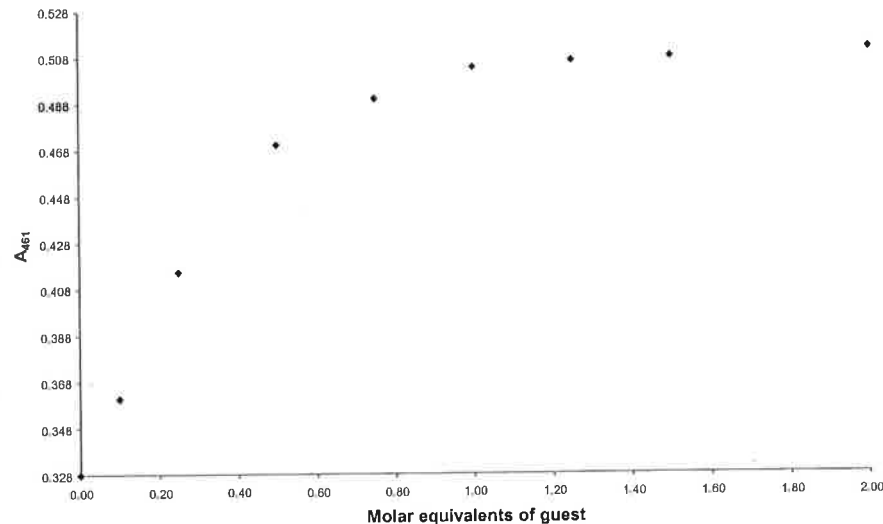


Fig.62 : Titration UV-Vis montrant le changement de l'absorbance de la bande d-d à 461 nm pour L³ après addition de Cu(I) dans un mélange de CH₃CN:CH₂Cl₂ 1:1 v/v à 293 K (concentration initiale du ligand : 0.333 mM)

Ce graphe confirme la stoechiométrie espérée. Un essai similaire a été réalisé avec HL⁴ et le graphe est présenté à la figure 63.

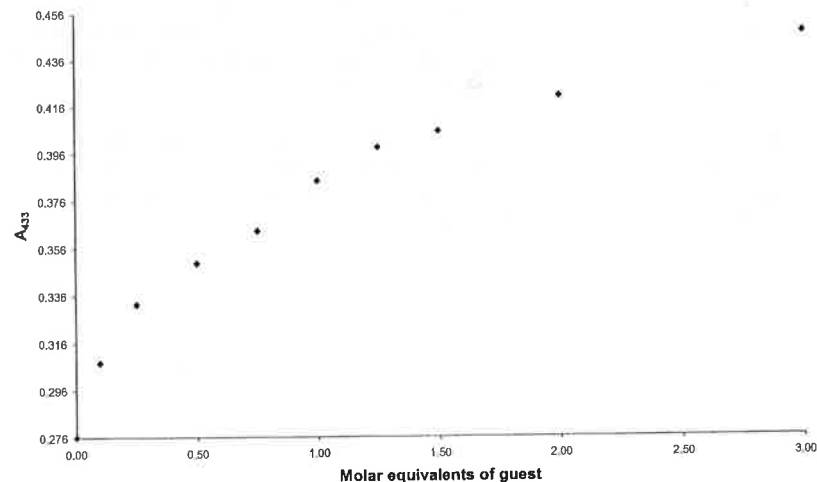


Fig.63 : Titration UV-Vis montrant le changement de l'absorbance de la bande d-d à 433 nm pour HL⁴ après addition de Cu(I) dans un mélange de CH₃CN:CH₂Cl₂ 1:1 v/v à 293 K (concentration initiale du ligand : 0.666 mM)

De manière très surprenante, la stoechiométrie Métal:Ligand 1:1 n'est pas confirmée avec HL⁴. Un autre essai avec un cation différent (en l'occurrence Ag(I)) a montré le même comportement (fig.64).

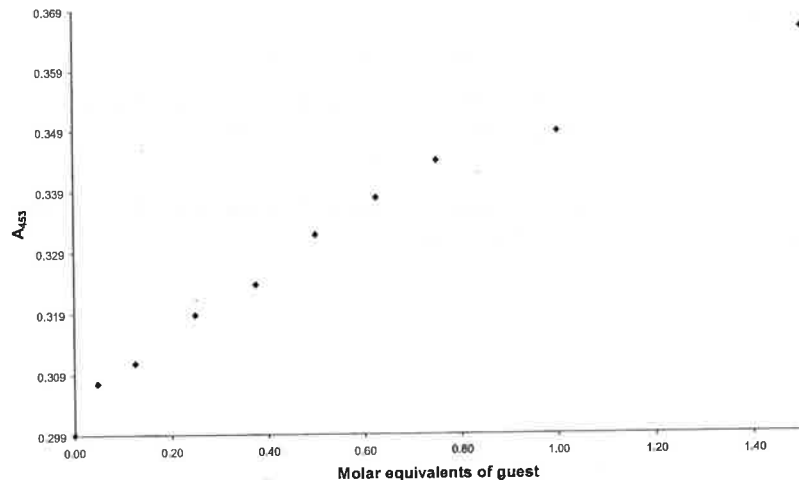


Fig.64 : Titration UV-Vis montrant le changement de l'absorbance de la bande d-d à 453 nm pour HL⁴ après addition de Ag(I) dans un mélange de CH₃CN:CH₂Cl₂ 1:1 v/v à 293 K (concentration initiale du ligand : 0.666 mM)

Une explication à ce comportement surprenant, comme les titrations RMN (cf. chapitre 2.5.2.1) et les études électrochimiques (cf. chapitre 2.5.2.5) ont confirmé la stoechiométrie attendue, pourrait être que la différence entre le coefficient d'absorption du ligand et du complexe est trop petite (environ 0.05 en comparaison avec les 0.20 de L³).

2.5.2.5 Etudes électrochimiques

Pour savoir si la formation supposée de grids pouvait être suivie par CV, des études électrochimiques ont été entreprises (les conditions expérimentales utilisées sont décrites au chapitre 5.2.2). La figure 65 présente les CV des deux ligands avec le ferrocène comme référence. Le comportement électrochimique des ligands libres est caractérisé par une vague réversible d'un électron qui peut être attribuée au couple redox ferrocène/ferricinium (one-wave behaviour). Ainsi, les potentiels redox formels du couple ferrocène/ferricinium $\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ des ligands ont pu être calculés :

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+_{\text{L}^3}) &= +241.0 (\pm 10.0) \text{ mV vs Fc}/\text{Fc}^+ \\ \Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+_{\text{HL}^4}) &= +254.5 (\pm 10.0) \text{ mV vs Fc}/\text{Fc}^+\end{aligned}$$

Pour confirmer les résultats par RMN qui montraient que les contre-anions ne jouaient pas de rôle dans la complexation, 3 différents CV de complexes de Zn(II) avec L³ ont été effectués pour voir si des ΔE° différents étaient obtenus lorsque le contre-anion changeait (CF₃SO₃, ClO₄·6H₂O et NO₃·6H₂O). Ainsi,

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+_{1.1 \text{ Eq. Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2}) &= +48.5 (\pm 10.0) \text{ mV} \\ \Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+_{1.1 \text{ Eq. Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}) &= +54.5 (\pm 10.0) \text{ mV} \\ \Delta E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+_{1.1 \text{ Eq. Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}) &= +50.5 (\pm 10.0) \text{ mV}\end{aligned}$$

Ces résultats très concordants montrent à nouveau que les contre-anions ne jouent aucun rôle dans la complexation.

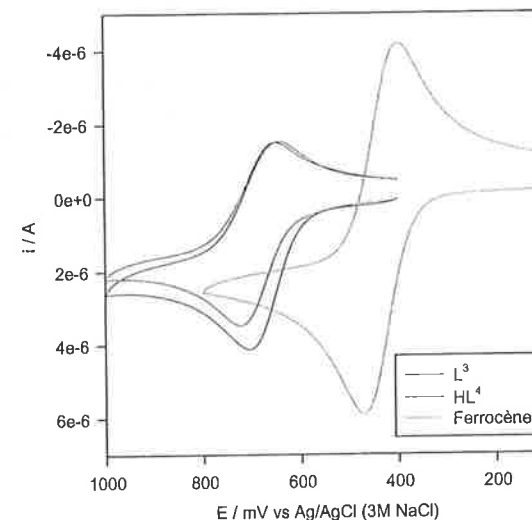


Fig.65 : CV de L³, HL⁴ et du ferrocène

Après avoir caractérisé les ligands, des études sur les complexes ont été entreprises. Ainsi, les tableaux 25 et 26 présentent les $\Delta E^{\circ}(Fc/Fc^{+} L_3)$ et $\Delta E^{\circ}(Fc/Fc^{+} HL_4)$ trouvés expérimentalement ainsi que les $E^{\circ}(M/M^{+} L_3)$ et $E^{\circ}(M/M^{+} HL_4)$ après l'addition de 1.1 équivalent de sels métalliques.

Tableau 25 : $\Delta E^{\circ}(Fc/Fc^{+} L_3)$ et $\Delta E^{\circ}(Fc/Fc^{+} HL_4)$ après l'addition de 1.1 équivalent de sels métalliques

| Métaux | $\Delta E^{\circ}(L^3)_{1.1 Eq} L_3 / mV$ | $\Delta E^{\circ}(HL^4)_{1.1 Eq} HL_4 / mV$ |
|--------|---|---|
| Zn(II) | +50.5 (± 10) | +52.5 (± 10) |
| Cu(I) | +40.5 (± 10) | +56.5 (± 10) |
| Ag(I) | +38.5 (± 10) | +31.5 (± 10) |
| Cd(II) | +44.5 (± 10) | +43.0 (± 10) |

Tableau 26 : $E^{\circ}(M/M^{+} L_3)$ et $E^{\circ}(M/M^{+} HL_4)$ après l'addition de 1.1 équivalent de sels métalliques

| Métaux | $E^{\circ}(M/M^{+} L_3) / mV vs Ag/AgCl (3M NaCl)$ | $E^{\circ}(M/M^{+} HL_4) / mV vs Ag/AgCl (3M NaCl)$ |
|--------|--|---|
| Cu(I) | +355.4 (± 10) | +476.4 (± 10) |
| Ag(I) | +359.4 (± 10) | +424.4 (± 10) |

Les résultats obtenus pour les deux ligands sont relativement similaires pour les couples ferrocène/ferricinium. En tenant compte de l'erreur expérimentale, le déplacement du potentiel trouvé avec un cation métallique est identique pour les 2 ligands. Toujours en tenant compte de l'erreur expérimentale, il n'est pas possible de différencier, entre eux, de manière certaine, les complexes obtenus en solution. Ainsi, l'électrochimie permet une reconnaissance de la formation des complexes par rapport au ligand libre mais pas des métaux dont ils sont composés.

Par contre, les résultats sont bien différents pour les couples des cations métalliques puisqu'il y a une différence d'environ 100 mV entre les ligands pour le même cation. Il est difficile de trouver une explication au fait qu'il soit plus difficile d'oxyder du Cu(I) ou du Ag(I) lorsqu'il est complexé avec HL^4 qu'avec L^3 .

Toutes les CV des complexes obtenus avec les ligands L^3 et HL^4 ont montré un one-wave behaviour, autrement dit un changement graduel du potentiel redox lors de l'adjonction de cations métalliques. Ceci peut être constaté à la figure 66 où le CV du complexe de Cu(I) avec HL^4 est présenté.

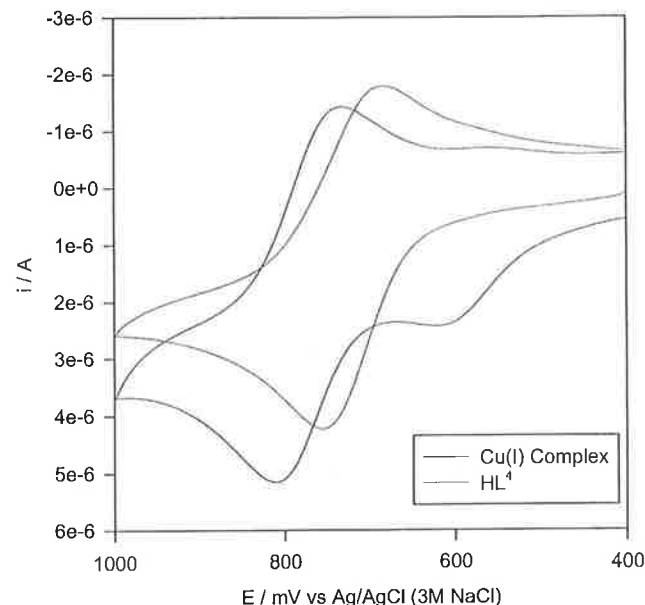


Fig.66 : CV du complexe de Cu(I) avec HL^4 et du ligand HL^4

L'analyse de la CV du complexe de Cu(I) avec HL^4 montre la présence d'une réaction chimiquement irréversible. En effet, la vague-retour correspondant à la réduction du couple Cu(II)/Cu(I) est absente. Cela n'empêche pas de calculer le potentiel redox formel du couple Cu(I)/Cu(II) (+476.4 ± 10 mV vs Ag/AgCl) grâce à l'équation décrite dans la partie expérimentale au chapitre 5.2.2. De plus, le potentiel du couple ferrocène/ferricinium a pu, lui aussi, être mesuré (+56.55 ± 10 mV par rapport au ligand).

Pour montrer la différence de complexation entre les métaux ayant une affinité pour la géométrie tétraédrique et les autres préférant une autre géométrie (octaédrique ou trigonale bipyramidale par exemple), des essais avec des sels de Cu(II) ont été réalisés. Le tableau 27 montre les différences des déplacements de potentiel du couple ferrocène/ferricinium en comparaison avec ceux du complexe de Cu(I).

Tableau 27 : $\Delta E^{\circ} L_3$ et $\Delta E^{\circ} HL_4$ après l'addition de 1.1 et 4.0 équivalents de sels métalliques de Cu(II) et de Cu(I)

| | $\Delta E^{\circ} L_3 / mV$ | $\Delta E^{\circ} HL_4 / mV$ |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1.1 Eq of $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | +46.5 (± 10) | +57.5 (± 10) |
| 4.0 Eq of $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | * | * |
| 1.1 Eq of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | +68.5 (± 10) | +53.5 (± 10) |
| 4.0 Eq of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | -56.0 (± 10) | -68.5 (± 10) |
| 1.1 Eq of Cu(I) | +40.5 (± 10) | +40.5 (± 10) |
| 4.0 Eq of Cu(I) | +52.5 (± 10) | +56.5 (± 10) |

*mesures impossibles à cause de la précipitation du complexe

Ces résultats montrent que la complexation avec le cation Cu(II) est différente. En effet, même si après l'ajout de 1.1 équivalent de sel métallique, les ΔE^o sont très similaires, un ajout d'un excès provoque soit la précipitation d'un complexe $(Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ ou le changement radical du ΔE^o $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$, montrant ainsi que cet ajout entre d'une façon ou d'une autre dans la complexation. Ceci est également une autre preuve de la formation de grids. Une fois formé, ceux-ci ne réagissent plus à l'ajout d'un excès de sel métallique.

2.6 RESULTATS DIVERS

Dans les chapitres suivants, divers résultats de projets moins conséquents que ceux précédemment présentés sont exposés.

2.6.1 Synthèses de complexes trinocléaires

Les complexes obtenus avec HL^1 ont toujours des fonctions carbonyles libres qui peuvent être utilisées dans une complexation comme l'avait publié le groupe d'Ito dans des travaux sur la bis(2-pyridylcarbonyl)amine ($Hbpc_a$)^[74-76]. Celui avait montré que les complexes de $Ni(bpc_a)_2$ ou de $Fe(bpc_a)_2$ pouvaient être utilisés comme bloc de construction pour construire des assemblages de complexes métalliques. Ceux-ci, grâce des interactions coopératives entre les ions métalliques, peuvent présenter des propriétés de magnétisme, de conduction et de photoactivité. Il a aussi montré que l'utilisation d'un complexe comme composant de construction est non seulement efficace pour construire des structures complexes mais aussi pour dessiner des arrangements spatiaux d'ions métalliques dans le but d'amplifier des interactions métal-métal.

La représentation schématique de la figure 67 montre les différentes structures possibles obtenables suivant le nombre d'équivalents d'ions $Fe(II)$ ajoutés par rapport au complexe $Ni(bpc_a)_2$. Ainsi, avec une stoechiométrie $Ni(bpc_a)_2:Fe(II)$ 2:1, le complexe **CT2** peut être obtenu, avec $Ni(bpc_a)_2:Fe(II)$ 1:2, le complexe **CT1** et finalement un complexe en forme de ruche d'abeille **CT3** en enlevant $\frac{1}{2}$ complexe $Ni(bpc_a)_2$ du complexe **CT2**.

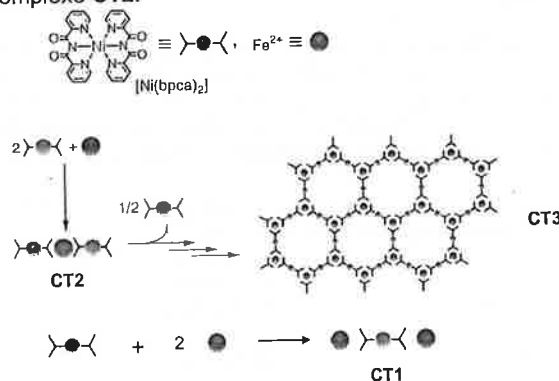


Fig.67 : Représentation schématique de la formation de complexes avec différentes stoechiométries de complexes et de cations $Fe(II)$

Dans le but d'obtenir des structures similaires, des essais ont été tentés en faisant réagir le complexe $Ni(L^1)_2$ (Complexe de $Ni(II)$ avec HL^1) avec du $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Ces assemblages de complexes moléculaires présenteraient l'avantage que leur formation pourrait être contrôlée par électrochimie. Ainsi, avec une stoechiométrie $Ni(L^1)_2:Fe(II)$ 1:2, nous espérons obtenir une structure similaire à **CT1**, avec 4 anions perchlorates qui permettraient d'équilibrer les charges du complexe trinocléaire **CT1**. Comme aucun cristal analysable pour la diffraction aux RX n'a pu être obtenu durant tous nos essais, ce qui nous aurait permis ainsi d'avoir la structure 3D, d'autres techniques analytiques ont été employées pour détecter la présence des complexes attendus et envisager leur structure. Ainsi par ESI-MS, la présence d'un complexe similaire à **CT1** a pu être envisagée comme le montre la figure 68.

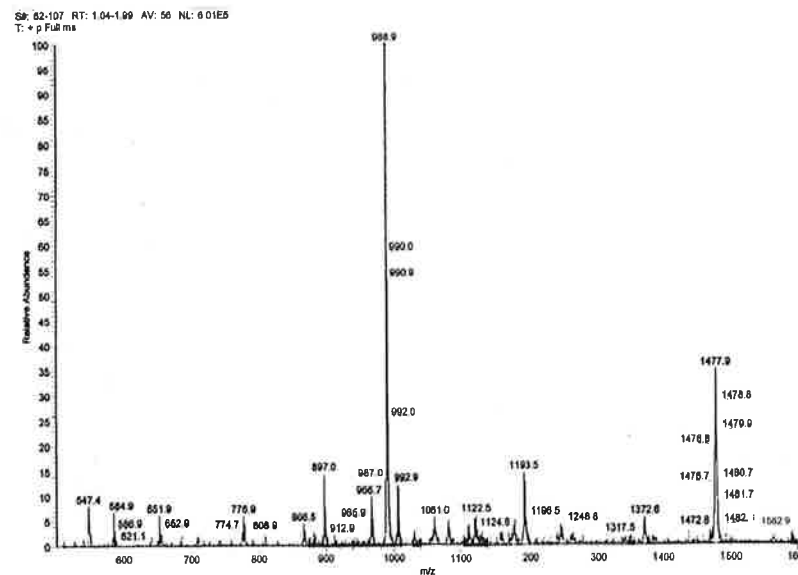


Fig.68 : ESI-MS du complexe **CT1**

En effet, en plus d'un pic à 989 correspondant à $[Ni(L^1)_2+Na]^+$, un autre sort à 1478 qui pourrait correspondre à $[Ni(L^1)_2+2Fe(ClO_4)_2+H_2O+H]^+$. Ceci pourrait prouver la formation de **CT1**.

D'autre part, des mesures UV-Vis ont été effectuées pour observer un éventuel déplacement de la bande d-d du ferrocène lors de l'addition de $Fe(ClO_4)_2$ à une solution de $Ni(L^1)_2$. Ces graphes sont présentés à la figure 69.

Un changement clair est observé après addition de Fe^{2+} . Toutefois, plus de changement visible après l'addition de 2 équivalents molaires de Fe^{2+} n'a été noté, signifiant que toutes les fonctions carbonyles sont complexées. Un léger décroissement de l'absorption est même observé après l'addition de plus de 2 équivalents molaires de Fe^{2+} .

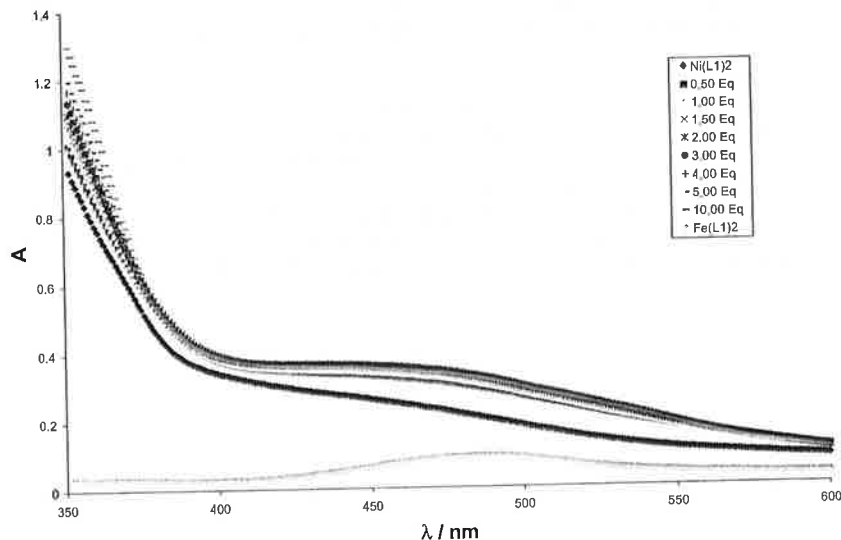


Fig.69 : Graphes UV/Vis montrant le changement dans l'absorbance de Ni(L¹)₂ lors de l'addition de Fe(ClO₄)₂·6H₂O, dans un mélange CH₃CN:CH₂Cl₂ 1:1 v/v à 293 K (concentration initiale du ligand : 0.1 mM)

Pour être certain qu'il n'y avait pas de compétition entre les cations Ni(II) et Fe(II) (Fe(II) remplaçant Ni(II) pour former le complexe Fe(L¹)₂), le spectre de Fe(L¹)₂ a été ajouté à la figure 71. Il est montré que ce n'est pas le cas.

Toujours dans l'optique de confirmer, des études électrochimiques ont été menées pour voir un éventuel déplacement du potentiel du couple ferrocène/ferricinium lors de l'addition de Fe²⁺ à une solution de Ni(L¹)₂. Les résultats sont présentés dans le tableau 28.

Tableau 28 : ΔE^o après l'addition de 0.5 à 5.0 équivalents de Fe(ClO₄)₂·6H₂O à une solution de Ni(L¹)₂.

| Nombre d'équivalents de Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O | ΔE ^o (Fc/Fc ⁺) / mV |
|---|--|
| 0.5 | +58.0 ± 10.0 |
| 1.0 | +55.5 ± 10.0 |
| 2.0 | +53.5 ± 10.0 |
| 5.0 | +44.0 ± 10.0 |

Des déplacements significatifs ont été observés lors de l'addition de Fe(ClO₄)₂·6H₂O, signifiant une possible complexation des carbonyles de la fonction imide par les cations Fe(II). Toutefois, il n'est pas possible, par électrochimie, d'avoir une idée du nombre d'équivalent de sel métallique ajouté comme les ΔE^o trouvés sont très similaires.

Des études par spectroscopie IR ont également été faites avec comme objectif de voir un éventuel déplacement de la vibration ν_{C=O} de la fonction imide comme l'avait constaté le groupe d'Ito (Δν = -30 cm⁻¹) [74-76]. En effet, par complexation des groupes carbonyles, la distance C=O s'est allongée ce qui résulte dans un déplacement de la vibration vers des fréquences plus basses. Malheureusement, aucun déplacement significatif n'a pu être observé durant nos essais.

Des essais de complexation avec une stoechiométrie Ni(L¹)₂:Fe(II) 2:1 dans le but d'obtenir un complexe du même type que CT2^[75] (fig.70) ont aussi été tentés.

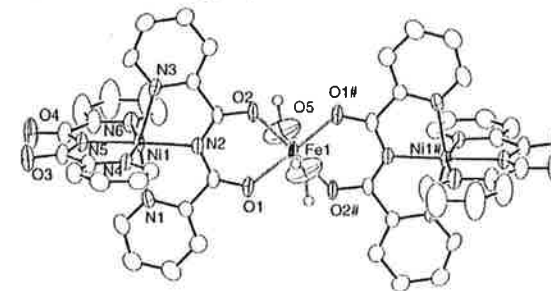


Fig.70 : Structure de CT2, complexe avec une stoechiométrie Ni(bpca)₂:Fe(II) 2:1, les anions perchlorates sont omis par clarté

La présence du complexe CT2 peut être envisagée par ESI-MS comme le pic à 2089 correspond à [MM-ClO₄]⁺ (fig.71).

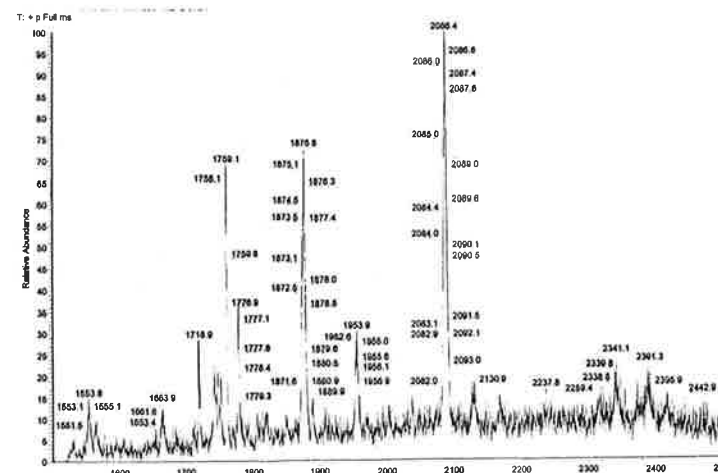


Fig.71 : ESI-MS de CT2

Comme pour CT1, aucun déplacement de ν_{C=O} n'a été observé.

Un dernier essai de complexation avec une stoechiométrie $\text{Ni}(\text{L}^1)_2:\text{Fe}(\text{II})$ 1:1 dans le but d'obtenir un complexe (CT3) du type polymère a été tenté. La présence du complexe polymère a pu être envisagée par ESI-MS (fig.72). En effet, tous les pics peuvent être expliqués comme étant des fragments du polymère : $966=[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]^+$; $990=[\text{Ni}(\text{L}^1)_2+\text{Na}]^+$, $1478=[\text{Ni}(\text{L}^1)_2+2\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$, $1499=[\text{Ni}(\text{L}^1)_2+2\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$, $1954=[2\text{Ni}(\text{L}^1)_2+\text{Na}]^+$, $2087=[2\text{Ni}(\text{L}^1)_2+\text{Fe}+\text{ClO}_4]^+$, $2990=[3\text{Ni}(\text{L}^1)_2]^+$.

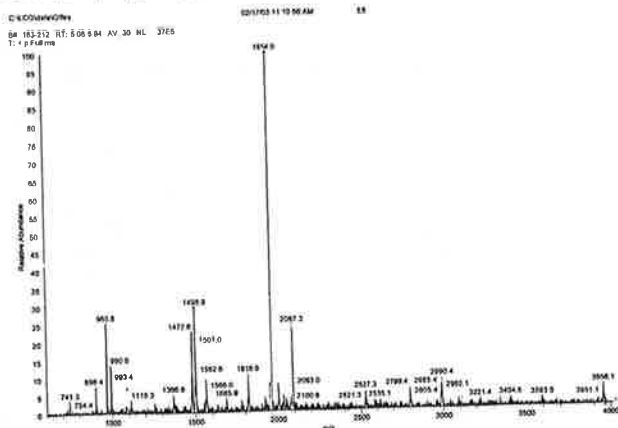


Fig.72 : ESI-MS de CT3

Aucun déplacement de $\nu_{\text{C=O}}$ n'a, par contre, été observé en spectroscopie IR.

Les preuves de la présence des complexes CT1, CT2 et CT3 par ESI-MS, spectroscopie UV-Vis et électrochimie ne sont pas suffisantes pour prouver l'existence de ces complexes. L'obtention de cristaux qui permettent une analyse aux RX aurait levé ses points d'interrogation.

2.6.2 Complexation de H_2L^2 avec des molécules neutres

Comme l'a publié Tucker^[77,78], les trois molécules neutres que sont l'éthylène urée, la triméthylène urée ou le barbital (fig.73) sont des composés de choix qui peuvent se lier, par liaisons hydrogènes, à des récepteurs, qui peuvent être, eux-mêmes, liés à du ferrocène, formant ainsi un senseur électrochimique (cf. introduction). L'intérêt dans le développement de ce type de senseurs pour barbiturates croît en raison de l'importance qu'ont les barbiturates comme sédatifs ou anti-convulsants. Le développement de senseurs pour urées est aussi un sujet très étudié en raison d'une possible application en dialyse.



Fig.73 : Structures de l'éthylène urée, de la triméthylène urée ou du barbital

Suivant ces considérations, des essais de complexation de H_2L^2 avec ces trois molécules neutres ont été tentés et ceux-ci ont été suivis par RMN dans le CDCl_3 . Le but était que les protons des atomes d'azote des urées ou du barbital forment des liaisons hydrogènes avec les carbonyles des fonctions imides. Malheureusement, aucun déplacement d'un proton du «senseur» H_2L^2 n'a pu être observé même lors de l'addition d'un excès de «guest» (plus de 10 équivalents molaires).

2.6.3 Résultats inattendus dans la synthèse des ligands

Lors de la synthèse des 4 ligands dérivés du ferrocène, des produits non désirés ou des produits secondaires ont été isolés et caractérisés. Ce chapitre explique leur isolation et leur caractérisation.

2.6.3.1 Synthèse de FCAFPE

La première idée de synthèse de HL^1 avait été de faire réagir stoechiométriquement la 3-hydroxypicolinamide avec le ferrocenecarboxylique en présence de DCC, DMAP et 4-PPy dans le but de former l'ester du ferrocène et avoir toujours une amide, prête à réagir pour former une fonction imide. Malheureusement, on a remarqué que la fonction amide réagissait aussi avec le ferrocenecarboxylique activé. Ainsi le ferrocène carboxylique 2-ferrocénylaminocarbonyl-pyridine-3-yl ester (FCAFPE) a été formé (fig.74).

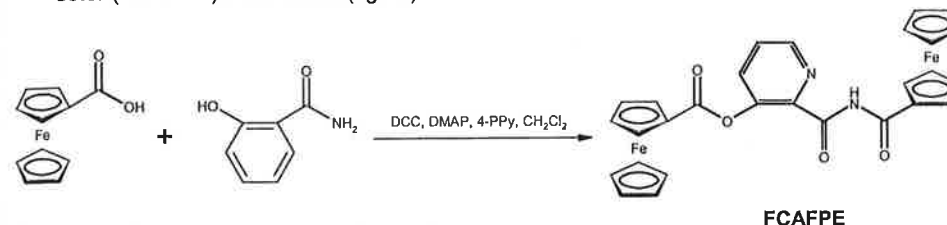


Fig.74 : Réaction de la formation de FCAFPE

Par évaporation lente d'une solution pure de FCAFPE dans l'acétone, des cristaux oranges avec une forme rectangulaire ont été obtenus. Ainsi, une analyse par diffraction aux RX a pu être réalisée.

La structure cristallographique de FCAFPE où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % est montrée à la figure 75. Elle présente une maille triclinique de groupe spatial P-1 et résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 5.48\%$ ($wR_2 = 0.1381$). Une molécule d'eau qui devait être présente dans l'acétone, solvant de cristallisation, s'est insérée dans la structure. Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[29].

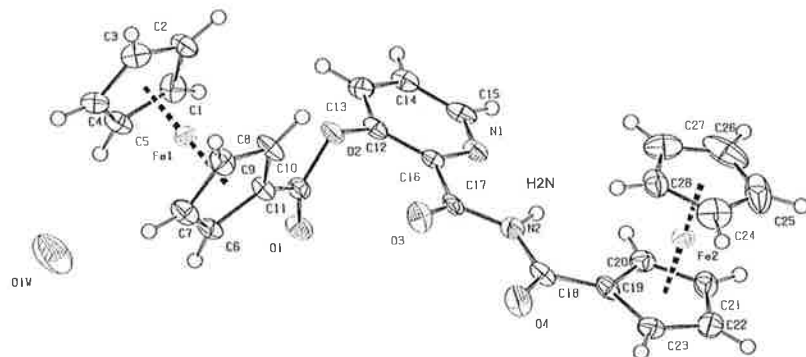


Fig.75 : Structure cristallographique de FCAFPE

Une liaison hydrogène entre l'atome d'azote N1 et l'atome d'hydrogène H2N est observée comme décrit dans le tableau 29.

Tableau 29 : Distances (Å) et angles (°) formés par le pont hydrogène pour FCAFPE

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|-------------|------|-------|----------|----------|
| N2-H2N...N1 | 1.02 | 2.12 | 2.601(8) | 106.8 |

2.6.3.2 Synthèse de BACPE

Toujours dans le but de former une liaison ester sur la 3-hydroxypicolinamide et de garder sa fonction amide libre, un essai de déprotonation de la fonction alcool par NaH, suivie d'une attaque nucléophile de l'alcoolate formé sur du benzoyle chlorure a réussi et ceci de manière quantitative (fig.76). Ainsi, le benzoic acid 2-carbamoyl-pyridin-3-yl ester (BACPE) a été synthétisé. Le benzoyle chlorure avait été utilisé à la place du chlorure d'acide du ferrocène en raison du coût élevé du ferrocenecarboxylic acid.

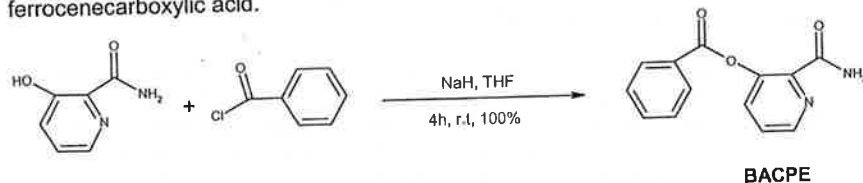


Fig.76 : Réaction de la formation de BACPE

Des cristaux incolores avec une forme rectangulaire permettant une analyse par diffraction aux RX ont été obtenus par évaporation lente d'une solution pure de BACPE dans l'acétone.

Sa structure cristallographique où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 % est montrée à la figure 77. Elle présente une maille triclinique de groupe spatial P1 et résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 5.75\%$ ($wR_2 = 0.1616$). 2 molécules de BACPE sont présentes par unité asymétrique ce qu'il fait qu'il y a 8 molécules par maille élémentaire. Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[29].

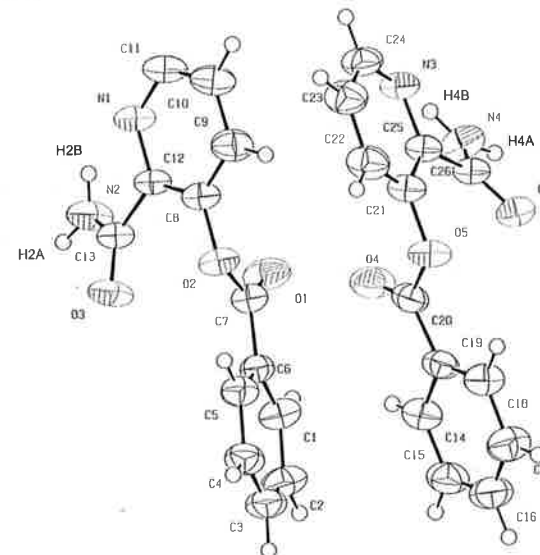


Fig.77 : Structure cristallographique de BACPE

Des liaisons hydrogènes ont été observées dans la structure. Elles sont présentées dans le tableau 30.

Tableau 30 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour BACPE

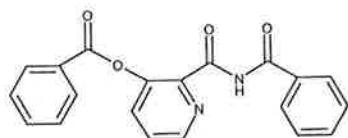
| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|---------------|------|-------|----------|----------|
| N2-H2A...O6#1 | 0.92 | 2.14 | 2.923(2) | 143.1 |
| N2-H2B...N3#2 | 0.86 | 2.29 | 3.065(3) | 149.9 |
| N4-H4A...O1#3 | 0.93 | 2.02 | 2.907(2) | 158.1 |
| N4-H4B...N1#2 | 0.92 | 2.18 | 3.019(3) | 152.5 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

- #1 $x-1, y-1, z$
- #2 $-x, -y-1, -z$
- #3 $-x+1, -y-1, -z$

2.6.3.3 Synthèse de BABPE

Le benzoic acid 2-benzoylaminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (BABPE) (fig.78) a été isolé par flash chromatographie lors d'un essai de synthèse de BACPE.



BABPE

Fig.78 : Structure de benzoic acid 2-benzoylamino-carbonyl-pyridin-3-yl ester (BABPE)

Malheureusement, aucun cristal permettant une analyse aux RX n'a pu être obtenu.

2.6.3.4 Synthèse de DPTIA

La 3,5-di-pyridin-2-yl-[1,2,4]triazol-4-yl)-isopropylidene-amine (DPTIA) (fig.79) est un produit inattendu formé lors d'un essai de purification de DPTA par colonne chromatographie sur oxyde d'aluminium dans un mélange acétone:dichlorométhane 1:11. En effet, la DPTA a réagi avec l'acétone pour former une fonction imine. L'aluminium oxyde a sûrement dû jouer un rôle de base de Lewis.

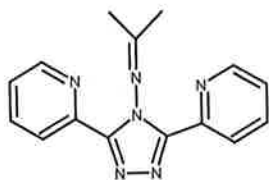


Fig.79 : Structure de 3,5-di-pyridin-2-yl-[1,2,4]triazol-4-yl)-isopropylidene-amine (DPTIA)

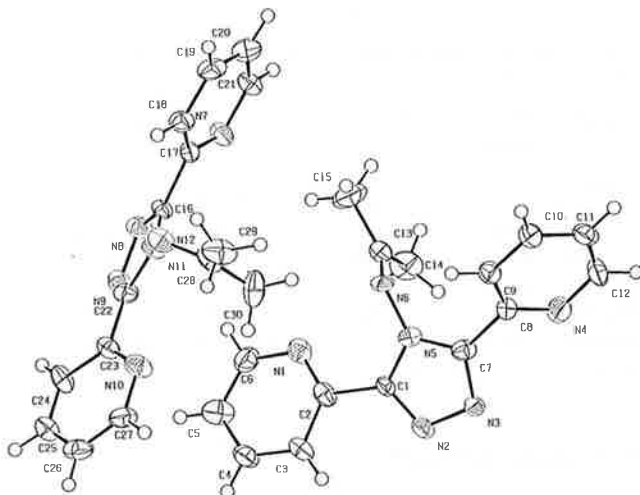


Fig.80 : Structure cristallographique de DPTIA

Des cristaux incolores avec une forme rectangulaire permettant une analyse par diffraction aux RX ont été obtenus par évaporation lente d'une solution pure de DPTIA dans l'acétone. Sa structure cristallographique où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % est montrée à la figure 80. Elle présente une maille orthorhombique de groupe spatial $P2_12_12_1$ et résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 11.91\%$ ($wR_2 = 0.3151$). 2 molécules de DPTIA sont présentes par unité asymétrique ce qu'il fait qu'il y a 8 molécules par maille élémentaire. Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[29].

2.6.4 Synthèse d'un ligand modèle

Ce chapitre présente l'historique de la synthèse de HL¹ et H₂L². Toujours dans le but de synthétiser des grilles moléculaires dont la formation pourrait être contrôlée par électrochimie, des essais de synthèse d'un ligand modèle (LM) (fig.81) qui pourrait remplir ces 2 fonctions (formation éventuelle de grilles par complexation et contrôle possible par électrochimie) ont été effectués. Par mesure d'économie, les groupements ferrocenyls ont été remplacés par des groupes benzoyles.

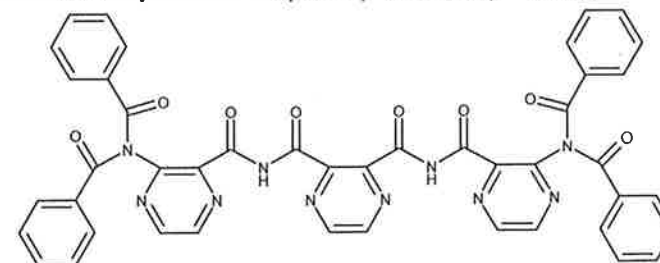


Fig.81 : Schéma du ligand modèle désiré (LM)

La figure 82 présente la voie de synthèse envisagée pour obtenir LM.

Les deux premières étapes, déjà décrites dans la littérature, n'ont posé aucun problème^[79,80]. Mieux, les 2 molécules 3-amino-2-pyrazine-carboxylic acid methyl ester (APCAME) et 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester (DPCAME) ont pu être cristallisées, permettant une analyse aux RX.

Ainsi, la structure cristallographique de APCAME montrée à la figure 83 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % présente une maille orthorhombique de groupe spatial $Pca2_1$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 5.21\%$ ($wR_2 = 0.1312$).

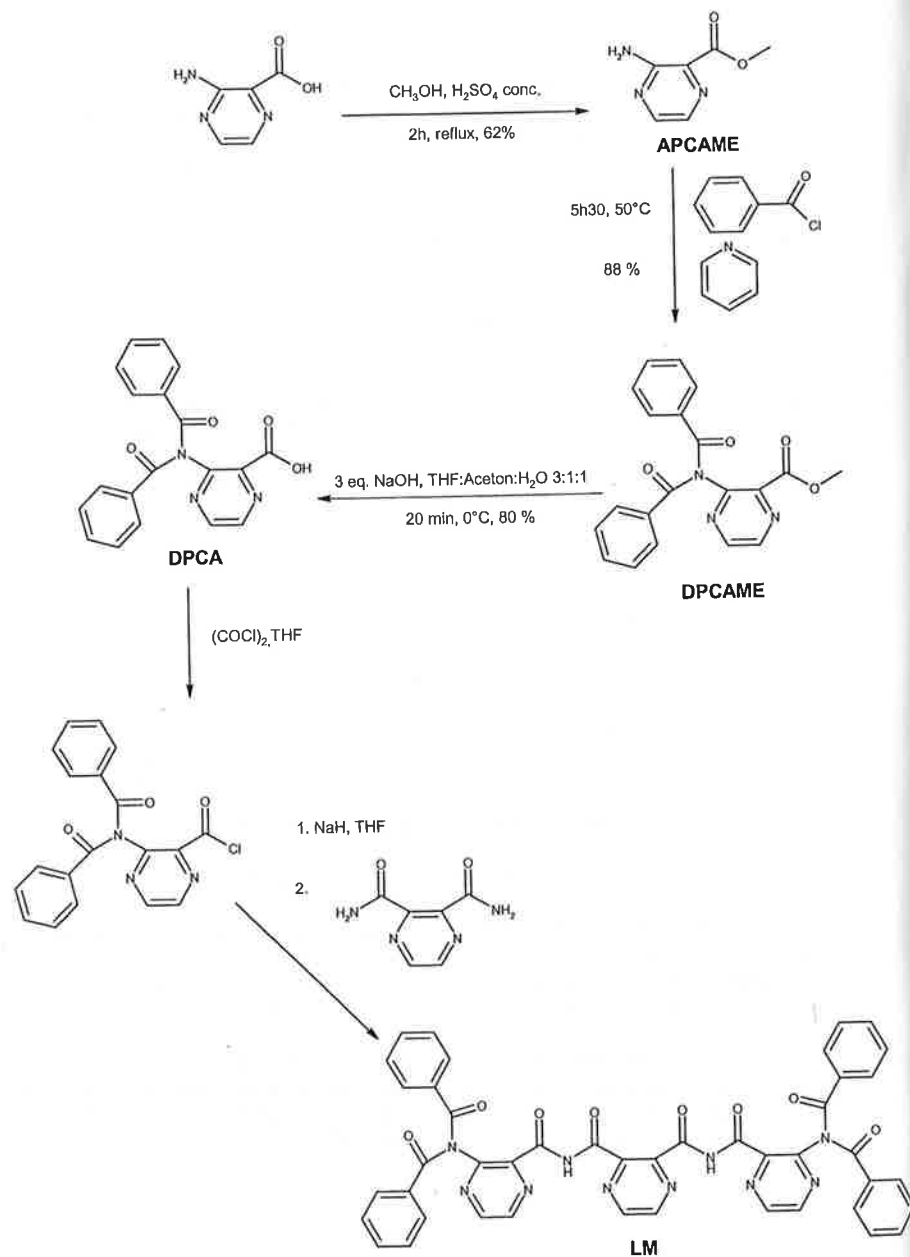


Fig.82 : Voie de synthèse envisagée pour obtenir LM

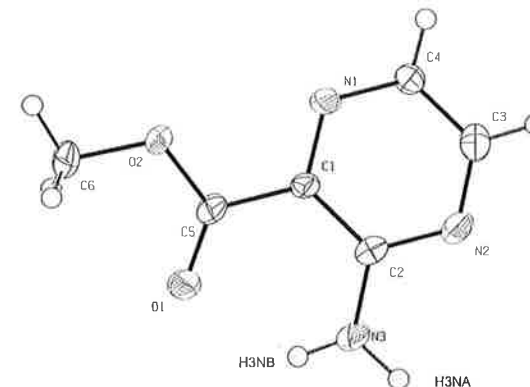


Fig.83 : Structure cristallographique de APCAME

Des liaisons hydrogènes ont été observées dans la structure. Elles sont présentées dans le tableau 31.

Tableau 31 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour APCAME

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|----------------|------|-------|----------|-------|
| N3-H3NA...N1#1 | 0.97 | 2.10 | 3.030(3) | 159.1 |
| N3-H2NB...O1 | 0.94 | 2.07 | 2.709(3) | 123.8 |

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents :
 #1 x,y-1,z

La structure cristallographique de DPCAME montrée à la figure 84 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 % présente une maille monoclinique de groupe spatial P2₁/c et a été résolue avec un facteur résiduel R₁ = 3.42 % (wR₂ = 0.0726).

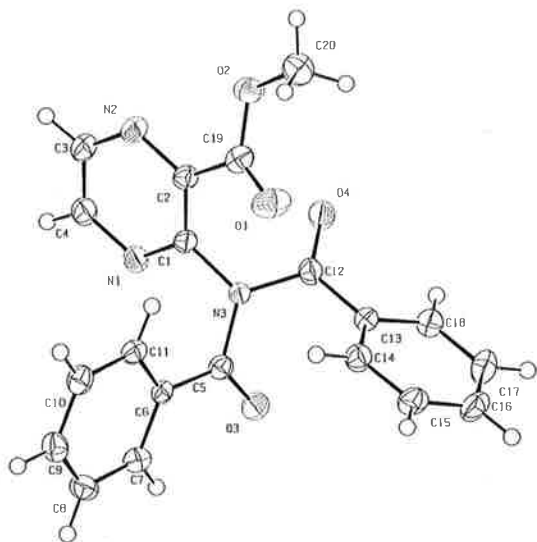


Fig.84 : Structure cristallographique de DPCAME

Le 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (DPCA) a pu être synthétisé par simple saponification de DPCAME en présence de NaOH et ceci, dans un rendement acceptable (80 %). Comme des cristaux ont pu être obtenus, une analyse aux RX a pu être effectuée.

La structure cristallographique de cette molécule montrée à la figure 85 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % présente une maille monoclinique de groupe spatial $P 2_1/n$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 3.08 \%$ ($wR_2 = 0.0515$). 2 molécules de DPCA sont présentes par unité asymétrique ce qu'il fait qu'il y a 8 molécules par maille élémentaire. Les distances interatomiques et les angles de torsion sont tout à fait classiques pour le type de liaisons en présence^[29].

Des liaisons hydrogènes ont été observées dans la structure. Elles sont présentées dans le tableau 32.

Tableau 32 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour DPCA

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|---------------|------|-------|----------|-------|
| O1-H1A...O7#1 | 1.00 | 2.01 | 2.848(3) | 139.6 |
| O1-H1A...N1 | 1.00 | 2.09 | 2.622(3) | 111.6 |
| O5-H5A...O4#2 | 1.04 | 2.00 | 2.893(3) | 142.6 |
| O5-H5A...N4 | 1.04 | 2.05 | 2.609(3) | 111.2 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :
 #1 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ #2 $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$

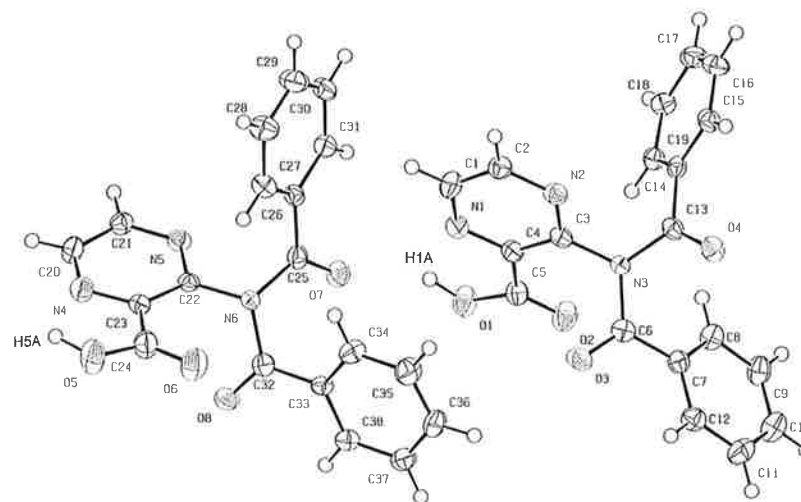


Fig.85 : Structure cristallographique de DPCA

Durant nos essais de synthèse de DPCA à partir de DPCAME, le 3-benzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (BAPCA) (fig.86) a été isolé et caractérisé. En effet, celui-ci est formé lorsque la réaction est effectuée à température ambiante pendant 30 minutes au lieu de 0°C pendant 20 minutes. Ainsi, en plus de la saponification, une déacylation de l'amide a eu lieu.

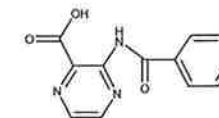


Fig.86 : 3-acetylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (BAPCA)

Il est à signaler que le 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester (DPCAEE) (fig.87) a été obtenu «accidentellement». En effet, une transesterification de DPCAME s'est produite au cours d'un essai de synthèse en présence d'éthylate de sodium. DPCAEE a, tout de même, été isolé puis caractérisé. Une structure aux RX a aussi été réalisée.

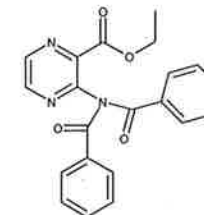


Fig.87 : 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester (DPCAEE)

La structure cristallographique de cette molécule montrée à la figure 88 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % présente une maille tétragonale de groupe spatial P 41/a et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 4.13\%$ ($wR_2 = 0.0935$).

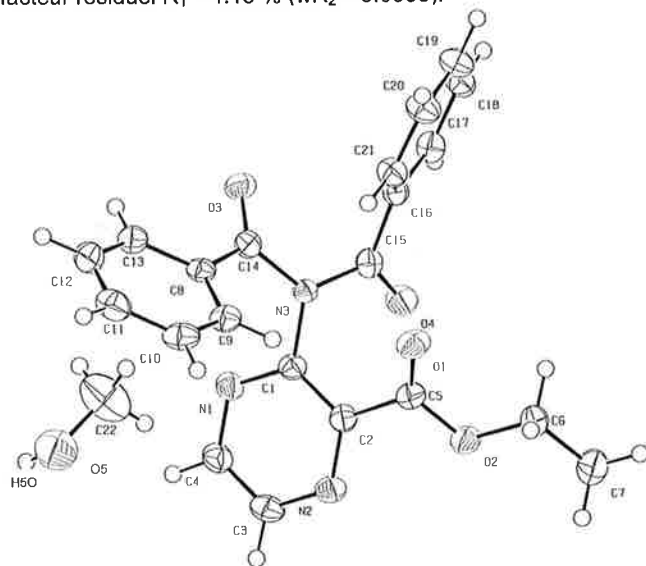


Fig.88 : Structure cristallographique de DPCAEE·CH₃OH

Une liaison hydrogène a été observée dans la structure. Elle est présentée dans le tableau 33.

Tableau 33 : Distances (Å) et angles (°) formés par le pont hydrogène pour DPCAEE·CH₃OH

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|---------------|------|-------|----------|-------|
| O5-H5O...O5#1 | 0.84 | 1.92 | 2.684(2) | 150.4 |

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents :
#1 -y+1/4,x-1/4,z-1/4

La synthèse du chlorure d'acide à partir de DPCA n'a posé aucun problème. Une méthode classique avec du chlorure d'oxalyl dans du CH₂Cl₂ a été utilisée. Ce produit n'a pas été isolé car le but était de le faire réagir directement avec la 2,3-pyrazinedicarboxamide. Malheureusement, tous nos tentatives sont demeurées infructueuses. En effet, à la fin de tous nos essais, nous récupérons soit la diamide et DPCA, soit des produits dégradés. Pour voir s'il s'agissait d'un problème lié au chlorure d'acide ou à la diamide, des essais de réaction entre le benzoyl chlorure et la 2,3-pyrazinedicarboxamide ont été effectués. Comme précédemment, aucun autres produits que ceux de départ n'ont pu être isolés. Toujours dans la même optique, le chlorure d'acide de BAPCA a lui aussi été synthétisé pour le faire réagir avec la 2,3-pyrazinedicarboxamide. De manière involontaire, la 2-phenyl-3-oxa-1,5,8-

triazina-naphtalene-4-one (POTN) a été formée au cours de cet essai décrit dans la figure 89. La diamide a été récupérée à la fin de la réaction confirmant sa non-réactivité.

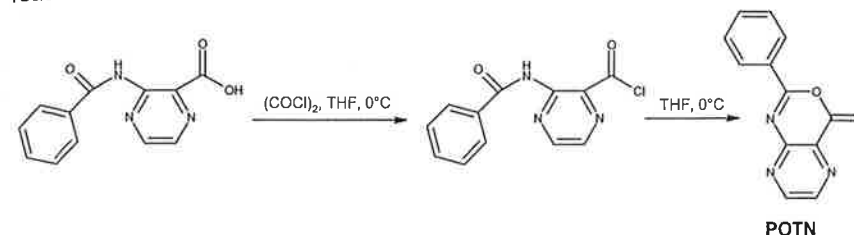


Fig.89 : Synthèse de la 2-phenyl-3-oxa-1,5,8-triazina-naphtalene-4-one (POTN)

POTN avait déjà été synthétisée, mais pas de la même manière^[80]. Par évaporation d'une solution de produit pur dans du dichlorométhane, sa structure 3D a pu être déterminée par cristallographie aux RX.

La structure cristallographique de cette molécule montrée à la figure 90 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % présente une maille monoclinique de groupe spatial P 2₁/c et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 4.96\%$ ($wR_2 = 0.1094$).

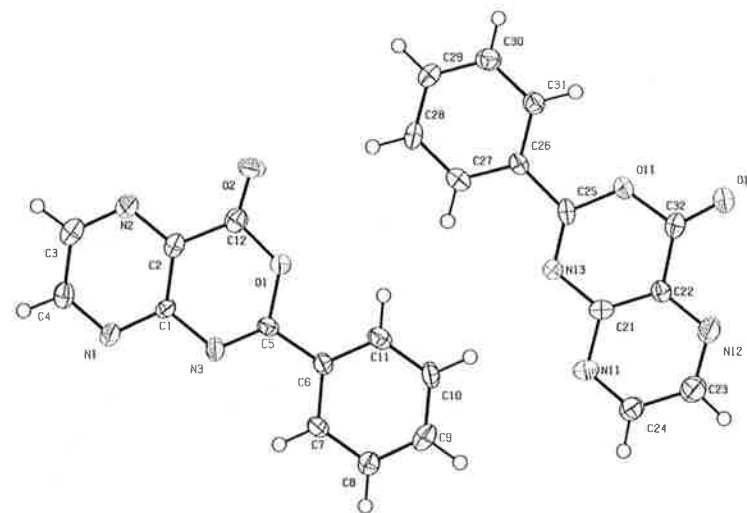


Fig.90 : Structure cristallographique de POTN

Après ces observations, il a semblé évident que la synthèse de LM était tout bonnement irréalizable de cette manière. D'autres essais pour obtenir LM ont été

tentés en partant de la 2,3-pyrazinedicarboxylic acid, malheureusement, sans succès aussi.

Dans la perspective de savoir s'il était quand même possible de former un noyau du type bis(2-pyridylcarbonyl)amine (**Hbpca**) par réaction entre le chlorure d'acide de **DPCA** et la picolinamide, des essais de synthèse entre la picolinamide justement et le benzoyl chloride ont été réalisés, ceci dans un but d'éviter de gaspiller du **DPCA**. Ainsi, la N-benzoyl-picolinamide (**BPA**) et la N-dibenzoyl-picolinamide (**DPA**) ont pu être synthétisées, montrant que la picolinamide était réactive (fig.91).

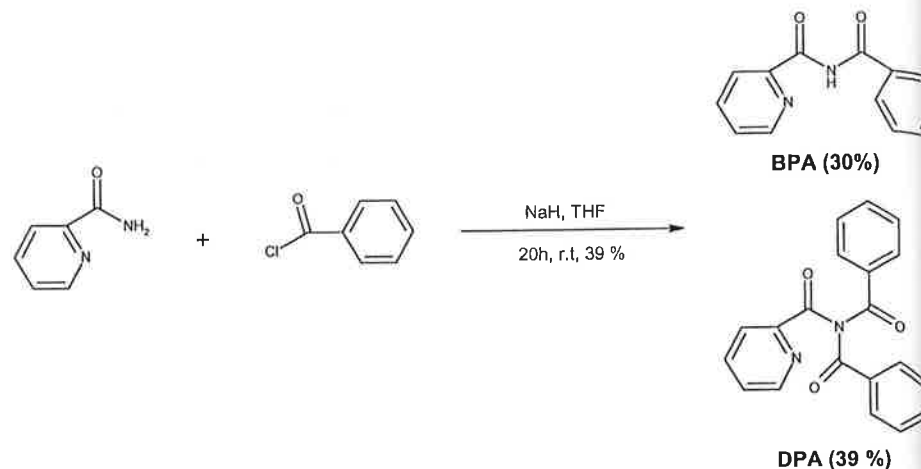


Fig.91 : Produits formés lors de la réaction entre la picolinamide et le benzoyl chlorid

BPA et **DPA** ont pu aussi être cristallisés. Leurs données structurales sont présentées dans les figures 92 et 93 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 %.

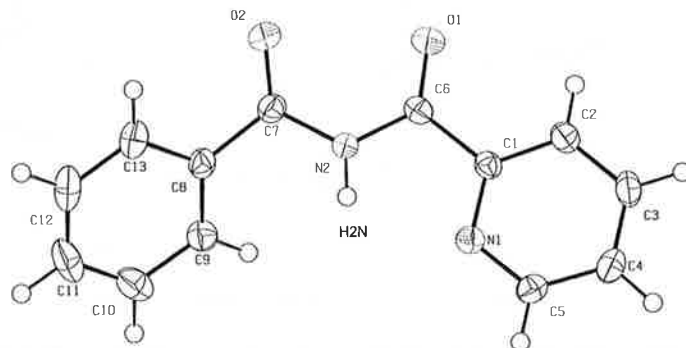


Fig.92 : Structure cristallographique de **BPA**

La structure cristallographique de **BPA** présente une maille monoclinique de groupe spatial $P 2_1/c$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 3.17\%$ ($wR_2 = 0.0795$). Une liaison hydrogène a aussi été observée dans la structure. Elle est présentée dans le tableau 34.

Tableau 34 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour **BPA**

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|-------------|------|-------|------------|----------|
| N2-H2N...N1 | 0.88 | 2.20 | 2.6587(15) | 112.0 |

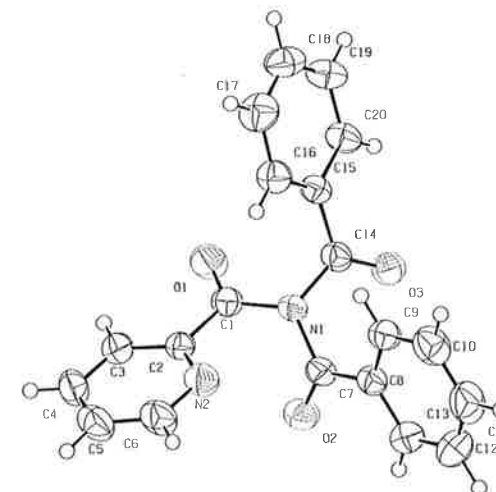


Fig.93 : Structure cristallographique de **DPA**

La structure cristallographique de **DPA** présente une maille monoclinique de groupe spatial $P 2_1/n$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 4.63\%$ ($wR_2 = 0.1235$).

Comme la picolinamide était réactive, la prochaine étape était de remplacer les groupes benzoyles par des unités ferrocènes pour former l'analogue de **DPCA**. Ainsi, le chlorure d'acide du ferrocène a été synthétisé et laissé réagir avec **DPCAME** de la même manière qu'avait été synthétisé **DPCA**. Mais, de manière surprenante, il n'a pas été possible de le former, malgré que la température de réaction ou la stoechiométrie aient été changées. C'est d'autant plus surprenant que le rendement obtenu avec le benzoyl chloride était excellent et laissait présager une issue favorable à cette recherche. Une explication plausible serait des raisons stériques qui empêcheraient la formation du diamide.

Finalement, la solution à nos problèmes est venue par la réactivité surprenante de la 3-hydroxypicolinamide, substance très peu étudiée jusque là (seulement 5 citations dans Beilstein par exemple et où aucune estérification ou imidification n'avait été décrite à partir de ce produit) et qui est pourtant commercial. Celle-ci a permis la formation de **Hbpca-OH**, molécule qui nous a permis d'incorporer les unités ferrocènes et ainsi synthétiser les 2 ligands HL^1 et H_2L^2 .

2.6.5 Synthèses de dérivés du 2,3,5,6-tetrakis(bromométhyl)-pyrazine

Un autre projet étudié, durant ce travail, a été d'essayer de synthétiser le 1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène, un analogue azoté au ligand 2,5-dithia[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane (fig.94) préparé par Assoumatine^[81].



2,5-dithia[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène

Fig.94 : Structures du 2,5-dithia[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane d'Assoumatine et 1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène

Le produit de départ des synthèses est un composé connu, le 2,3,5,6-tetrakis(bromométhyl)pyrazine (TBr) (fig.95), produit qui permet de substituer les atomes de brome par un autre groupe nucléophile grâce à une réaction nucléophile du type S_N2 ^[81-83].

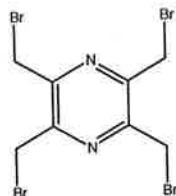


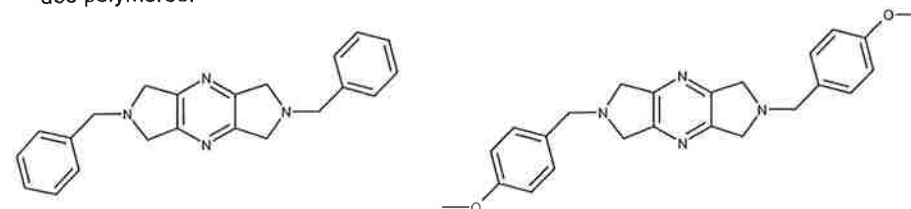
Fig.95 : Structure du 2,3,5,6-tetrakis(bromométhyl)pyrazine (TBr)

Le but était d'obtenir après la synthèse du ligand, des complexes polymères qui pourraient présenter des propriétés magnétiques. L'avantage par rapport au ligand d'Assoumatine est que notre ligand pourrait être déprotonné. Ainsi, les complexes formés n'auraient pas besoin de contre-anions pour équilibrer les charges (pour autant que le cation soit bivalent et qu'il s'agisse d'un polymère unidimensionnel ou que le cation soit tétravalent et qu'il s'agisse d'un polymère bidimensionnel). Par conséquent, les polymères bidimensionnels formés pourraient contenir des cavités vides ce qui rendrait intéressant des études d'absorption de petites molécules gazeuses.

Les premiers essais pour synthétiser notre ligand ont consisté à faire réagir le TBr avec de l'ammoniaque. Des essais à l'état gazeux et en solution ont été tentés. Malheureusement, même en travaillant en milieu très dilué, seuls des polymères ont été obtenus^[84a].

Puis, une autre voie a été tentée. Le but était de synthétiser, toujours à partir du TBr, des produits avec des amines protégées qui pourraient être déprotégées par simple hydrogénation. Ainsi, dans cette perspective, deux composés, la 2,6-di-benzyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène (DBHTAI) et la 2,6-bis-(4-

methoxy-benzyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène (DMBHTAI) (fig.96) ont été obtenus. Ils l'ont été par réaction entre le TBr et la benzylamine (DBHTAI) ou la 4-méthoxybenzylamine (DMBHTAI), et ceci, avec des rendements acceptables (respectivement 13% et 27%) compte tenu de la probabilité d'obtenir des polymères.



GG.1.1

GG.1.3

Fig.96 : Structures de la 2,6-di-benzyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène (DBHTAI) et la 2,6-bis-(4-méthoxy-benzyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacène (DMBHTAI)

Ces 2 composés ont pu être cristallisés par évaporation lente d'une solution de produit pur dans le chloroforme ce qui a permis une analyse aux RX^[84b]. Les détails structurels sont présentés dans les figures 97 et 98.

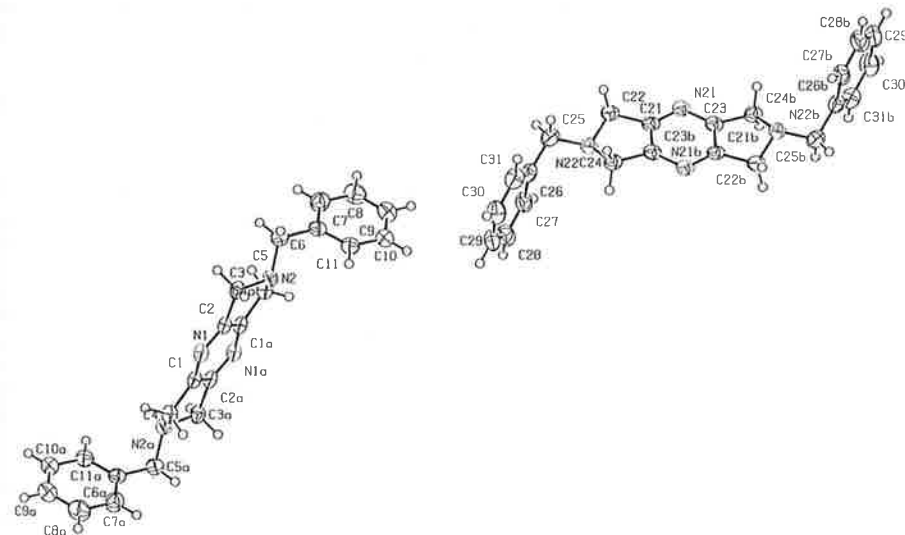


Fig.97 : Structure cristallographique de DBHTAI

La structure cristallographique de DBHTAI présente une maille monoclinique de groupe spatial $P 2_1/n$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 6.86 \%$ ($wR_2 = 0.1922$).

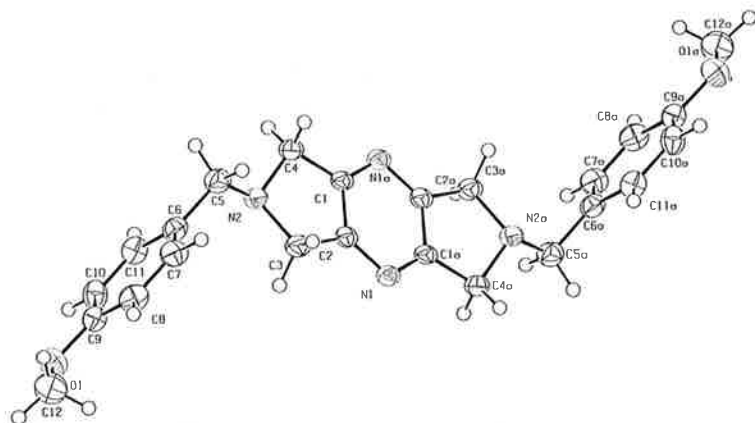


Fig.98 : Structure cristallographique de DMBHTAI

La structure cristallographique de DMBHTAI présente une maille monoclinique de groupe spatial $P 2_1/c$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 3.04 \%$ ($wR_2 = 0.0718$).

Une fois DBHTAI et DMBHTAI caractérisés, des essais de déprotection des diamines ont été menés avec différentes méthodes. Une liste non exhaustive des plus de 50 essais est décrite dans le tableau 35.

Tableau 35 : Tableau représentant les méthodes utilisées pour tenter de déprotéger les diamines DBHTAI et DMBHTAI

| Essai | Catalyseurs | Conditions | Température | Solvant | Temps | Résultats |
|-------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------|--|--------|-------------------|
| 1 | 10% Pd/C 10% | 4 Bars H ₂ | R.T | CH ₂ Cl ₂ /MeOH 10 : 1 | 21h | Produit de départ |
| 2 | 10% Pd/C 10% | 20 Bars H ₂ | 40°C | CHCl ₃ /MeOH 3:2 | 21h | Polymère |
| 3 | 10 % Pd/C 10% | 10 Bars H ₂ | R.T | CH ₂ Cl ₂ /MeOH 3:2 | 21h | Polymère |
| 4 | 10 % Pd/C 10% | 10 Bars H ₂ | R.T | CHCl ₃ | 22h | Polymère |
| 5 | 10 % Pd/C 10% | 10 Eq. Ammonium formiate - | Reflux | CHCl ₃ /MeOH 1:1 | 1h30 | Polymère |
| 6 | CAN | - | 0°C | CH ₃ CN/H ₂ O 2:1 | 35 min | Polymère |
| 7 | DDQ | - | R.T | CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O 10:1 | 3h | Polymère |
| 8 | DDQ | - | 36°C | CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O 10:1 | 5h | Polymère |
| 9 | DDQ | - | R.T | CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O 10:1 | 3h | Polymère |
| 10 | 10% Pd/C 10% | 5 Bars H ₂ | 40°C | CHCl ₃ /MeOH 1 : 1 | 7h | Polymère |
| 11 | 10% Pd/C 10% | 5 Bars H ₂ | R.T | CHCl ₃ /MeOH 2 : 1 | 7h | Polymère |
| 12 | 10% Pd/C 10% | 5 Bars H ₂ | R.T | CHCl ₃ | 7h | Polymère |
| 13 | 10% Pd/C 10% | 1-2 Bars H ₂ | R.T | CHCl ₃ /MeOH 1:2 | 2h | Polymère |
| 14 | 20% Pd(OH) ₂ /C 20% | 1-2 Bars H ₂ , cyclohexène | R.T | CHCl ₃ /MeOH 1:2 | 2h | Polymère |

Malheureusement, le produit désiré n'a jamais été isolé. En effet, soit le produit de départ était obtenu à la fin de la réaction, soit il s'agissait d'un produit dégradé du type polymère. Et pourtant, de nombreux catalyseurs différents ont été essayés comme du Pd/C^[85], Pd/C en présence d'ammonium formiate^[86], ceric ammonium nitrate (CAN)^[87], 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ)^[88], ou Pd(OH)₂/C en présence de cyclohexène^[89]. Une explication à ces observations pourrait être que le produit désiré ne soit pas stable et polymérise directement après sa formation.

2.6.6 Synthèses de complexes de Cu(II) avec des ligands à azote donneurs

Le dernier projet réalisé a été inspiré par le travail de diplôme effectué par Lyman^[90]. Celui-ci avait réussi à synthétiser le complexe perchlorate de l'aqua[tétrakis(α-pyridil)pyrazine]Cu(II) trihydrate, [Tppz(H₂O)Cu(II)](ClO₄)₂·3H₂O ou TppzClO₄. L'analyse aux RX avait, jadis, posé problème car les cristaux obtenus n'étaient pas de très bonne qualité. Toutefois, cela avait quand même permis de voir qu'une géométrie sans précédent était présente. En effet, un anion perchlorate liait par 3 de ses atomes d'oxygène 3 cations de Cu(II), eux-mêmes liés au ligand tppz et à un anion chlorure. Ces résultats nous ont incité à continuer dans cette voie de recherche, d'autant plus que des propriétés magnétiques intéressantes pouvaient être obtenues. Dans cette perspective, des essais avec les anions PO₄³⁻ et SO₄²⁻ ont été menés pour voir si des structures similaires étaient obtenues. De plus, pour voir l'effet du ligand sur la complexation, des essais identiques avec les 3 mêmes anions ont été entrepris mais avec de la 2,2':6',2''-terpyridine ou terpyridine (terpy).

2.6.6.1 Etudes Cristallographiques

2.6.6.1.1 TppzClO₄

Par de nouveaux essais de cristallisation de TppzClO₄, des cristaux de meilleure qualité ont été obtenus ce qui a permis une analyse aux RX adéquate. Cette structure où les atomes d'hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté est présentée à la figure 99.

Il s'agit bien d'un complexe où un anion perchlorate, avec une position centrale, lie par l'intermédiaire de 3 de ses 4 atomes d'oxygène 3 cations Cu(II). Ceux-ci sont eux-mêmes lié à un anion chlorure et à un tppz. La sphère de coordination du métal est une pyramide à base carrée déformée. Comme 5 molécules d'eau sont présentes par maille élémentaire, la formule du complexe est $\{[CuCl(C_{24}H_{16}N_6)]_3ClO_4\}(ClO_4)_2(H_2O)_5$.

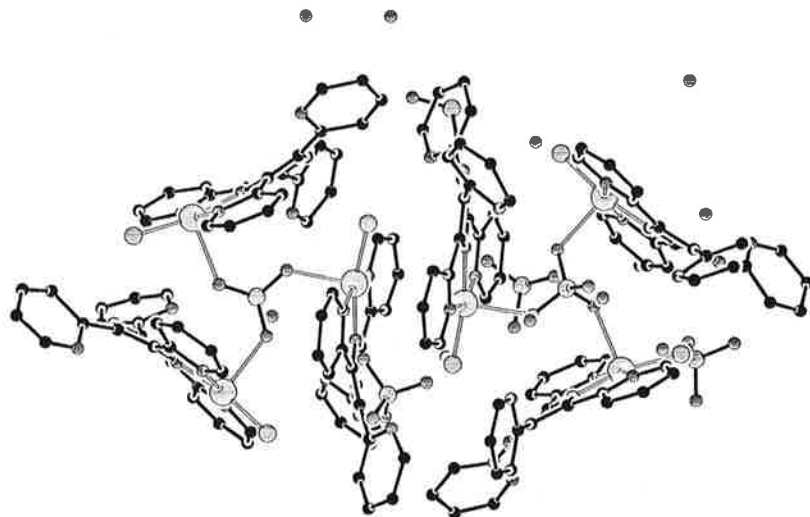


Fig.99 : Structure cristallographique de **TppzClO₄**

Ce type de structure est totalement sans précédent. Certes, un anion perchlorate avec une position centrale et 3 « complexes » autour avait déjà été décrit par Zehnder et al.^[91] comme montré à la figure 100. Toutefois, dans ce dernier cas, chacun des 3 atomes d'oxygène de l'anion perchlorate impliqué dans la complexation liait deux ions Ba(II) et non pas comme dans notre cas seulement un ion Cu(II)

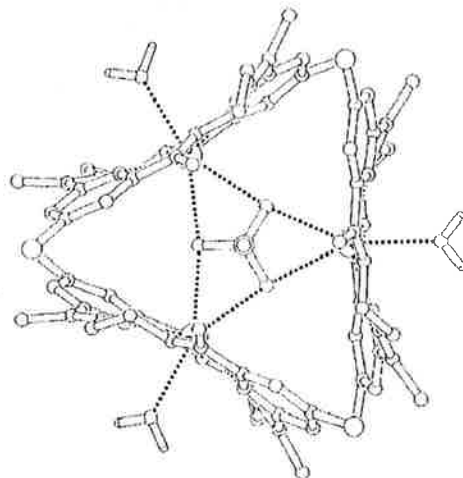


Fig.100 : Vue du complexe de Zehnder et al. $\{[BaL][ClO_4]_2 \cdot H_2O\}_3$ où un anion perchlorate et les atomes d'hydrogène sont omis pour des questions de clarté

2.6.6.1.2 TppzSO₄

Lors d'un mode opératoire identique à celui de **TppzClO₄** (à l'exception près que c'est du Na₂SO₄ qui a été ajouté), des cristaux verts foncés ont été obtenus. Après analyse par diffraction aux RX, il s'est avéré que le complexe **TppzSO₄** avait été synthétisé. Sa structure cristallographique est présentée à la figure 101 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 %. Il s'agit d'un complexe dinucléaire avec un ligand coordonné de façon bis-tridenté. Comme 5 molécules d'eau sont présentes par maille élémentaire, la formule du complexe est $[Cu_2(tppz)Cl_4] \cdot 5H_2O$.

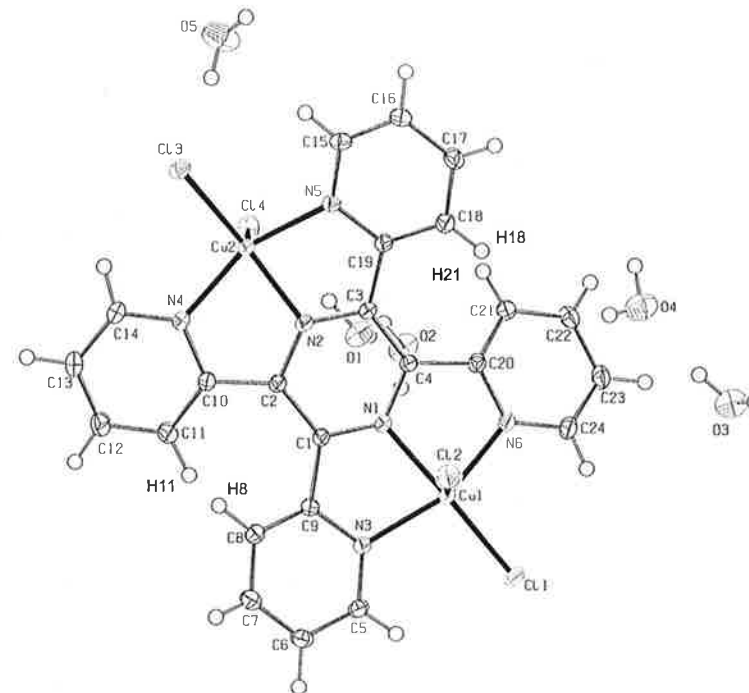


Fig.101 : Structure cristallographique de **TppzSO₄**

Ce complexe avait déjà été obtenu par Graf en 1995^[92]. Cette formation est très surprenante car un autre mode opératoire, avec des conditions bien plus drastiques, avait été utilisé. En effet, Marion Graf avait dû ajouter un grand excès de CuCl₂·2H₂O (6 équivalents) et chauffé sa solution de **tppz** et CuCl₂·2H₂O dans l'eau à 90°C durant 4h30 pour obtenir ce complexe. En effet, pour permettre la complexation des 2 atomes d'azote de la pyrazine, le ligand est obligé de se tordre de façon à ce que les atomes d'hydrogènes H8, H11, H18 et H21 ne se recouvrent pas.

Nos conditions expérimentales furent bien plus douces que celles de Graf : 0.5 équivalent de CuCl₂·2H₂O, 1 heure de chauffage à 80°C et ajout de Na₂SO₄, suivi d'une recristallisation dans l'eau ont suffi pour obtenir **TppzSO₄**. Comme seul un côté

de la pyrazine de la **tppz** est complexé en présence de moins de 2 équivalents de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[93], cela signifie que Na_2SO_4 joue un rôle capital et que donc sa présence est nécessaire à la synthèse du complexe.

2.6.6.1.3 **TppzPO₄**

Lors d'un mode opératoire identique à celui de **TppzClO₄** (à l'exception près que c'est du $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ qui a été ajouté), un précipité gris-violet est apparu directement lors de l'ajout du $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ce précipité était insoluble dans tous les solvants courants et a été par conséquent impossible à analyser. Par contre, lorsqu'une quantité moindre de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté (0,4 équivalent au lieu de 4 équivalents), des cristaux verts foncés ont été obtenus. Ceux-ci ont été analysés par diffraction aux RX et le complexe **TppzPO₄** a été isolé. Sa structure cristallographique est présentée à la figure 102 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 %, où les atomes d'hydrogènes et où les 25 molécules d'eau ont été omis pour des questions de clarté. Il s'agit d'un complexe qui contient deux cations Cu(II) liés à un anion chlorure et ponté à un atome d'oxygène d'un anion phosphate qui fait office de pont avec un autre cation cuivre. La sphère de coordination du métal trigonale bipyramidale est complétée par la coordination du ligand tridenté **tppz**. Comme 25 molécules d'eau sont présentes par maille élémentaire, la formule du complexe est $\{[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{PO}_4\}(\text{H}_2\text{O})_{25}$. Il est à souligner que le complexe est partiellement désordonné ce qui fait qu'il n'y a pas qu'une position possible pour l'anion phosphate central mais deux. C'est pour cela que sur la figure 102, chaque fois deux sphères sont présentes pour chaque atome (P1A et P1B, O1A et O2B, etc...). Chacune d'entre elle a une probabilité de 50%. C'est la même chose pour les anions chlorures entourant le cation Cu(II) .

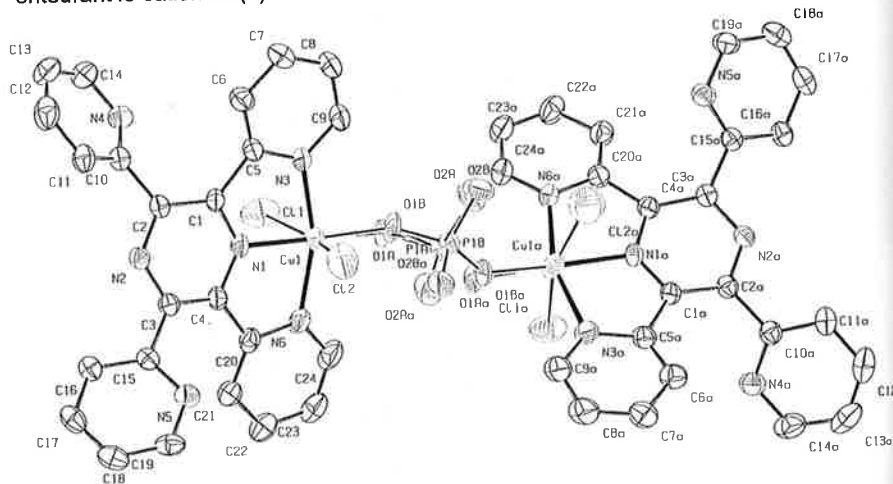


Fig.102 : Structure cristallographique de **TppzPO₄**

Cet enchaînement Cu-O-P-O-Cu n'est pas nouveau. Pas moins de 39 structures sont recensées dans Cambridge Crystallographic Data Base le comprenant^[94].

2.6.6.1.4 **TerpyClO₄**

Après un mode opératoire identique à celui de **TppzClO₄** à l'exception que c'est de la terpyridine (**terpy**) qui a été ajoutée au lieu de la **tppz**, des aiguilles bleues ont été obtenues. Après analyse par diffraction aux RX, la structure cristallographique du complexe **TerpyClO₄** a été déterminée et est présentée à la figure 103 où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 %^[95].

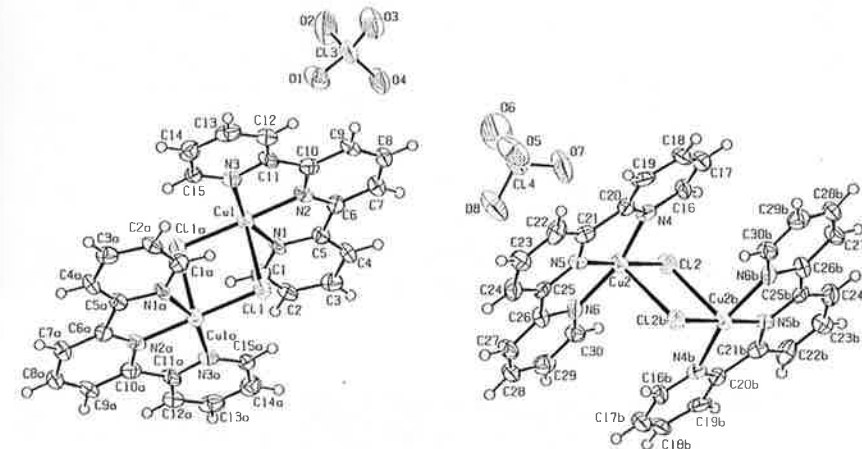


Fig.103 : Structure cristallographique de **TerpyClO₄**

Il s'agit d'un polymorphe à la structure obtenue par Valdés-Martinez et al.^[96]. Ceux-ci avaient synthétisé leur complexe de manière différente en faisant réagir directement le NaClO_4 avec la **terpy** et le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange d'acétonitrile et eau à température ambiante. Notre polymorphe a été synthétisé dans l'eau uniquement et, de plus, le NaClO_4 a été ajouté après que la **terpy** et le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aient été chauffés à reflux 1h.

Le nouveau polymorphe a une maille triclinique, comparativement à Valdés-Martinez et al. qui ont obtenu une maille monoclinique. Toutefois, les différences structurales ne sont pas très grandes. Les deux complexes contiennent deux cations Cu(II) pontés par deux anions chlorures. La sphère de coordination du métal pyramidale à base carrée est complétée par la coordination du ligand tridenté terpyridine. Les atomes de N et l'anion non-apical Cl^- connectés à chaque métal forment une géométrie pseudo-planaire. Les distances Cu-N ($\text{N1-Cu1} = 2.018(8)\text{Å}$, $\text{N2-Cu1} = 1.941(8)\text{Å}$, $\text{N3-Cu1} = 2.020(9)\text{Å}$, $\text{N4-Cu2} = 2.018(9)\text{Å}$, $\text{N5-Cu2} = 1.928(9)\text{Å}$ et $\text{N6-Cu2} = 2.041(9)\text{Å}$) et les angles N-Cu-N sont comparables à ceux trouvés par Valdés-Martinez et al. Les principales différences entre les deux polymorphes sont les distances Cu-Cl (apical) qui sont légèrement plus longues dans notre polymorphe avec 2.745(3) et 2.749(3)Å que dans le leur 2.698(2)Å. En plus, les angles $\text{N2-Cu1-Cl1}(-x+2, -y+1, -z+1)$ et N5-Cu2-Cl2 sont respectivement de $179.0(3)^\circ$ et $178.7(3)^\circ$, alors que les mêmes angles dans leur polymorphe sont de $174.9(2)^\circ$.

Notre composé cristallise avec deux molécules par unité asymétrique, chacun possédant une symétrie C_1 . C'est pourquoi, les 2 molécules de ligand dans le complexe sont coplanaires (fig.103 et 104). En comparaison avec le polymorphe connu où une orientation parallèle des ligands terpyridyls entre les molécules voisines est observée, les molécules de notre cristal ne sont pas coplanaires. Elles sont décalées par un angle de $17.96(38)^\circ$ l'une par rapport à l'autre (fig.104 et 105).

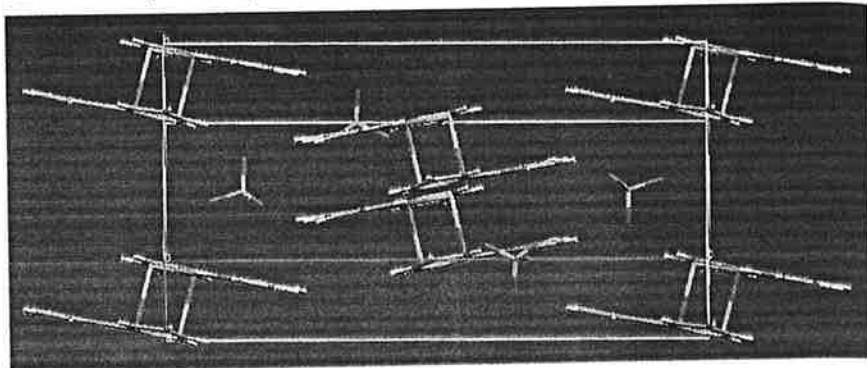


Fig.104 : Packing de **TerpyClO₄**, avec une vue depuis le bas de l'axe réciproque a^* de la maille, c'est-à-dire perpendiculaire au plan bc

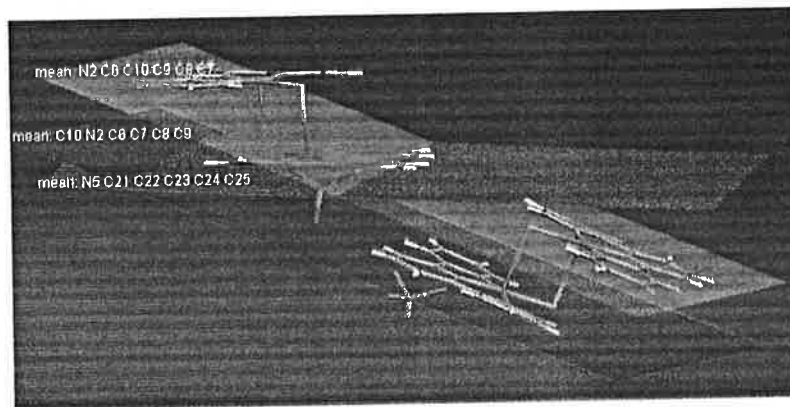


Fig.105 : Dans la structure cristallographique de **TerpyClO₄**, les cycles pyridines contenant N2 et N5 forment des plans avec une angle de $17.96(38)^\circ$, alors que les cycles contenant N2 et N2a sont parallèles [Code de symétrie : (a) $-x+2, -y+1, -z+1$]

2.6.6.1.5 TerpySO₄

Des cristaux verts de **TerpySO₄** ont été obtenus après un mode opératoire analogue à celui de **TerpyClO₄** sauf que c'est du Na_2SO_4 qui a été ajouté à la place du $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Après analyse par diffraction aux RX, il s'est avéré que la structure était celle qu'avait obtenu Rojo et al. en 1983^[97]. Celle-ci est présentée à la figure 106.

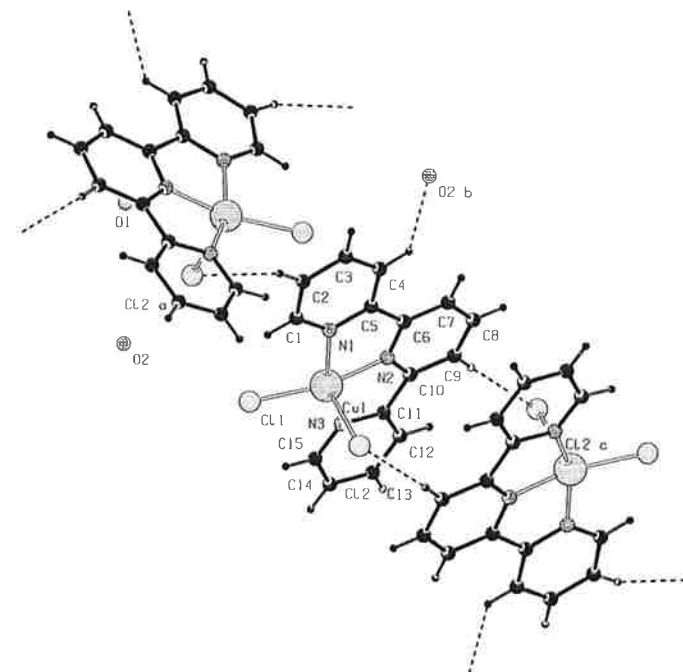


Fig.106 : Structure cristallographique de **TerpySO₄**

Il s'agit d'un complexe monomère avec une stéréochimie pentacoordinée autour de l'ion Cu^{2+} . Celui-ci est lié à la terpyridine qui est quasiment plane et à deux anions chlorure. Une molécule d'eau est aussi présente dans la maille élémentaire ce qui fait que la formule brute est $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.6.6.1.6 TerpyPO₄

Lors de l'analyse par diffraction aux RX de cristaux verts foncés synthétisés avec un mode opératoire identique à celui de **TerpyClO₄** (à l'exception que c'est du $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ qui a été ajouté), la structure présentée à la figure 107 a été obtenue.

Il s'agit d'une structure très proche à celle décrite à la figure 106 (**TerpySO₄**) à l'exception qu'il n'y a pas de molécule d'eau présente dans la maille élémentaire ce qui fait que la formule brute du complexe est $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)\text{Cl}_2]$. Cette structure avait déjà été décrite par Henke et al. en 1983^[98].

Comme pour **TerpySO₄**, l'ajout d'un sel de sodium n'a pas permis de faire intervenir un anion dans la structure. Toutefois, il est intéressant qu'un complexe différent à celui de **TerpySO₄** a tout de même été obtenu.

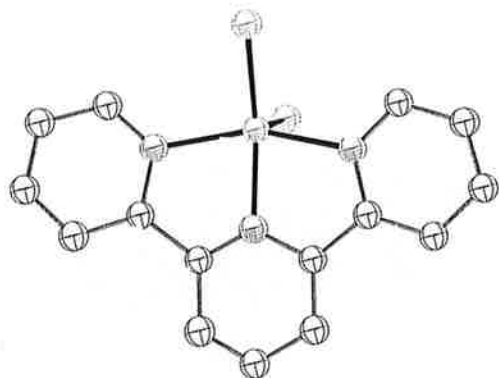


Fig.107 : Structure cristallographique de TerpyPO₄

2.6.6.2 Etudes magnétiques

2.6.6.2.1 TppzClO₄

Les propriétés magnétiques du complexe **TppzClO₄** représentées par le graphe $\chi_M T$ vs T plot (χ_M est la susceptibilité molaire magnétique pour deux cations Cu(II)) et la magnétisation réduite ($M/N\beta$ vs H) sont montrées dans la figure 108. La valeur de $\chi_M T$ à 300 K est de $1.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ce qui est un résultat attendu pour trois doublets de spins magnétiquement quasi isolés ($g > 2.00$). Les valeurs de $\chi_M T$ sont pratiquement constantes, depuis la température ambiante jusqu'à 50 K. En dessous de cette température, elles décroissent rapidement jusqu'à $0.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2 K. Ceci est caractéristique de faibles interactions antiferromagnétiques. La magnétisation molaire réduite à 2 K (Figure 109, inset) corrobore clairement avec le fait que le couplage antiferromagnétique est petit. La valeur de $M/N\beta$ à 5 T est proche de $1.0 N\beta$, mais la courbe ne suit pas la loi de Brillouin.

TppzClO₄ est un complexe tri-nucléaire de Cu(II). Le raffinement des données de la susceptibilité a été effectué en appliquant la formule donnée par Kahn dans son livre^[99a]. Avec ces raffinements, toutes les valeurs de J doivent être considérées comme identiques compte tenu des petites différences dans les angles et distances. Les meilleurs paramètres obtenus sont $J = -0.7 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.13 \pm 0.01$ et $R = 3.2 \times 10^{-4}$.

La petite valeur antiferromagnétique J peut être interprétée comme la conséquence du recouvrement quasi nul entre les deux cations Cu(II) à travers le pont perchlorate comme la coordination est équatoriale(courte)-axiale(longue). Le couplage n'est toutefois pas nul car le paramètre de distorsion τ des cations Cu(II) n'est pas 0 mais varie de 0.12 à 0.185 (0 indique une géométrie pyramidale carrée et 1 une géométrie bipyramidale)^[99b].

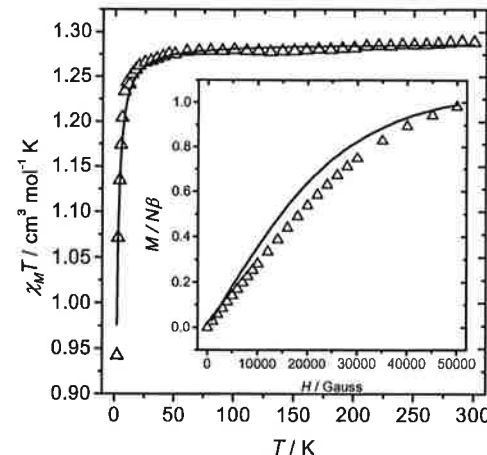


Fig. 108 : Graphe de $\chi_M T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (inset) du complexe **TppzClO₄**

Le spectre EPR ne change pas avec la température et ne montre pas la courbe classique d'un électron non apparié localisé principalement dans l'orbitale x^2-y^2 : $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.00$ (figure 109). Au contraire, seule une grande bande est montrée avec $g_{\text{moyenne}} = 2.10$, en bon accord avec les valeurs calculées par les mesures de la susceptibilité.

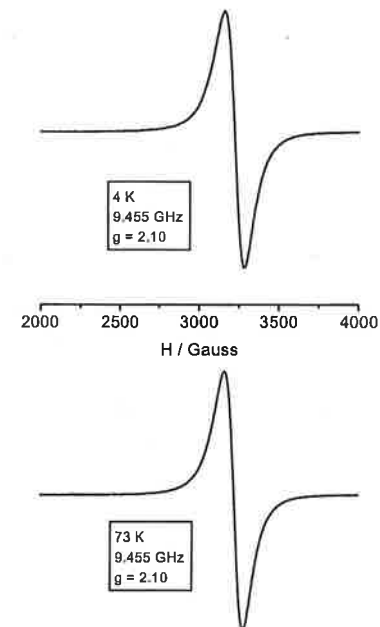


Fig.109 : Spectre « Powder X-band EPR » de **TerpyClO₄** à température ambiante.

2.6.6.2.2 TppzPO₄

Les mesures magnétiques effectuées sur ce complexe se sont avérées difficile en raison de la petite quantité de produit obtenu. Toutefois, la valeur de J trouvée avec l'affinement de la susceptibilité est de -1.81 cm^{-1} avec un g calculé de 2.1. La valeur calculée avec la magnétisation est de -2.02 cm^{-1} avec un g fixé de 2.13. Dans tous les cas, un léger couplage antiferromagnétique a donc été trouvé.

2.6.6.2.3 TerpyClO₄

Les propriétés magnétiques du complexe **TerpyClO₄** représentées par le graphe $\chi_M T$ vs T plot (χ_M est la susceptibilité molaire magnétique pour deux cations Cu(II)) et la magnétisation réduite ($M/N\beta$ vs H) sont montrées dans la figure 110. La valeur de $\chi_M T$ à 300 K est de $0.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ce qui est un résultat attendu pour deux doublets de spins magnétiquement quasi isolés ($g > 2.00$). Les valeurs de $\chi_M T$ sont pratiquement constantes depuis la température ambiante jusqu'à 50 K. En dessous de cette température, elles décroissent rapidement jusqu'à $0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2 K. Ceci est caractéristique de faibles interactions antiferromagnétiques. La magnétisation molaire réduite à 2 K (Figure 110, inset) corrobore clairement avec le fait que le couplage antiferromagnétique est petit. La valeur de $M/N\beta$ à 5 T est proche de $1.8 N\beta$, mais la courbe ne suit pas la loi de Brillouin.

TerpyClO₄ est un complexe dinucléaire de Cu(II). Le raffinement des données de la susceptibilité a été effectué en appliquant la formule de Bleaney-Bowers^[99a]. Les paramètres obtenus sont $J = -2.3 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10 \pm 0.01$ et $R = 8.7 \times 10^{-6}$. Des valeurs J et g très similaires ont été obtenues par une méthode « full-diagonalization » de la courbe de magnétisation à 2 K. Dans ce cas, le meilleur raffinement des paramètres obtenus est $J = -2.4 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10 \pm 0.01$ et $R = 5.1 \times 10^{-6}$. Ainsi, on remarque que les deux méthodes donnent des résultats quasi identiques.

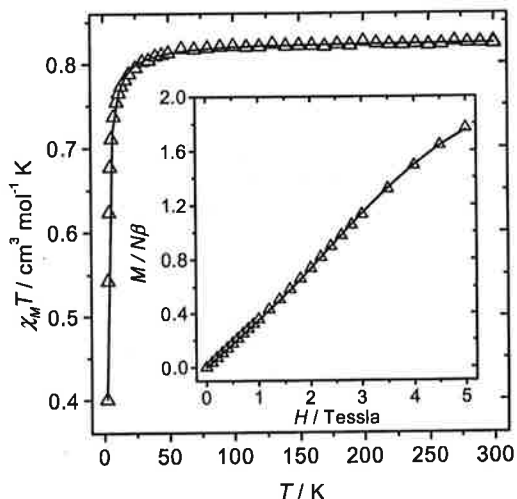


Fig. 110 : Graphe de $\chi_M T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (inset) du complexe **TerpyClO₄**

La petite valeur J peut être interprétée comme la conséquence du recouvrement quasi nul entre les deux cations Cu(II) à travers les ponts chlorures comme la coordination est équatoriale(courte)-axiale(longue). Le couplage n'est toutefois pas nul car le paramètre de distorsion τ des cations Cu(II) n'est pas 0 mais respectivement 0.32 et 0.31.

Le spectre EPR ne change pas avec la température. Ainsi, la courbe classique d'un électron non apparié localisé principalement dans l'orbitale x^2-y^2 est obtenue : $g_{||} (2.21) > g_{\perp} (2.05) > 2.00$. $g_{\text{moyenne}} = 2.10$ (fig. 111).

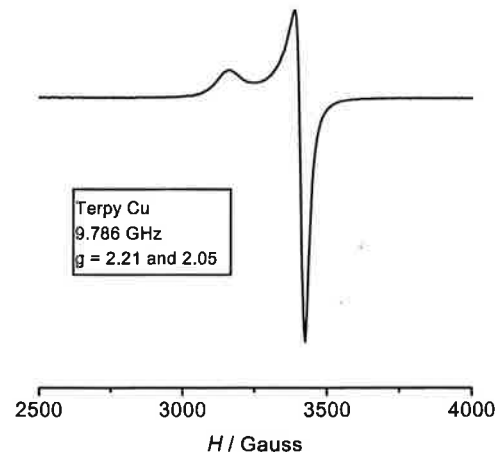


Fig.111 : Spectre « Powder X-band EPR » de **TerpyClO₄** à température ambiante.

2.6.7 Synthèses de complexes avec la pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide

Dans le but de voir si une complexation similaire ou différente de celle observée pour les ligands HL¹ et H₂L² s'opérait avec **Hbpca-OH**, des essais de complexation de **Hbpca-OH** ont été effectués. Il a aussi été possible de comparer nos complexes obtenus avec ceux décrits dans la littérature avec un ligand très similaire, la bis(2-pyridylcarbonyl)amine (**Hbpca**)^[3,57,58].

Il est à noter qu'il n'a jamais été possible de cristalliser **Hbpca-OH** malgré de nombreuses et différentes tentatives. Toutefois, au cours d'un essai de diffusion d'une solution de Ni(ClO₄)₂·6H₂O dans de l'acétonitrile, dans du **Hbpca-OH** dissous dans du chloroforme, des cristaux incolores de [H₃bpca-OH][ClO₄]₂ ont été obtenus. Ainsi, une analyse par diffraction aux RX a pu être réalisée.

La structure cristallographique de [H₃bpca-OH][ClO₄]₂ où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermales dont la probabilité est de 50 % est montrée à la figure 112. Elle présente une maille monoclinique de groupe spatial P2₁/c et résolue avec un facteur résiduel R₁ = 7.47 % (wR₂ = 21.31 %). Il est à souligner que la structure est un peu désordonnée ce qui fait qu'il n'y a pas qu'une

position possible pour l'atome d'oxygène de la liaison hydroxyde mais deux. C'est pour cela que sur la figure 112, deux ellipsoïdes représentant les atomes d'oxygène (O1A et O1B) sont présentes dans la molécule. Chacune d'entre elle a une probabilité de 50%.

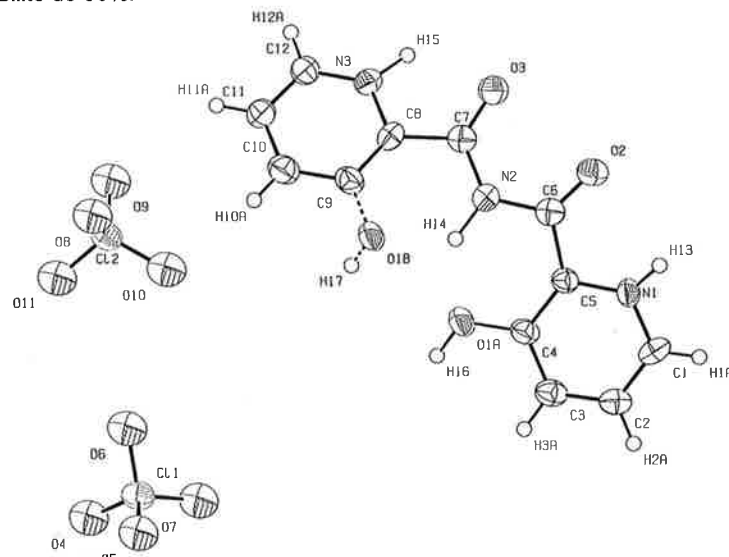


Fig.112 : Structure cristallographique de $[H_3bpca-OH][ClO_4]_2$

On remarque que les 2 atomes d'azote N1 et N3 des cycles pyridines sont protonés (la solution était acide comme des cations métalliques Ni^{2+} étaient présents). De plus, les cycles sont orientés de façon opposée à ce que l'on avait obtenu pour les ligands HL^1 et H_2L^2 où les atomes d'azote faisaient partie de la cavité centrale de la bpca. Ils y étaient maintenus par des liaisons hydrogènes avec le proton imide. De plus, pour des raisons de neutralité électrique, 2 anions perchlorates sont présents par maille élémentaire.

La structure contient des liaisons hydrogènes qui sont décrites dans le tableau 36.

Tableau 36 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour $[H_3bpca-OH][ClO_4]_2$

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|----------------------|------|-------|-----------|-------|
| N(1)-H(13)...O(11)#1 | 0.94 | 1.91 | 2.822(9) | 162.7 |
| N(2)-H(14)...O(1A) | 1.08 | 1.75 | 2.665(10) | 139.2 |
| N(2)-H(14)...O(1B) | 1.08 | 1.89 | 2.59(2) | 119.1 |
| N(3)-H(15)...O(6) | 1.13 | 1.75 | 2.782(9) | 148.9 |
| O(1A)-H(16)...O(8)#2 | 1.07 | 1.66 | 2.709(10) | 163.4 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

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

2.6.7.1 Synthèses des complexes

Deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour obtenir des complexes de **Hbpca-OH** avec des métaux de transition : la méthode par diffusion et la méthode par mélange réactionnel. Ainsi, la première a consisté à faire diffuser une solution de sel métallique dans de l'acétonitrile dans une solution de **Hbpca-OH** dans du chloroforme. La deuxième était d'effectuer un mode opératoire semblable à celui utilisé pour les complexes de HL^1 et H_2L^2 , à savoir de chauffer à 65°C, pendant 2h, une solution de **Hbpca-OH** et de sel métallique (stœchiométries 2:1 ou 1:1) dans un mélange H_2O :Acétone 1:2, puis d'amener le pH de la solution d'environ 2.5 à 8.0 avec une solution de NaOH 0.1N.

Dans ces conditions, 5 complexes ont pu être obtenus par diffusion et 8 par mélange réactionnel. Ceux-ci sont présentés dans les tableaux 37 et 38 (seuls les complexes qui ont pu être caractérisés formellement sont présentés).

Tableau 37 : Présentation des complexes obtenus avec **Hbpca-OH** par la méthode de diffusion

| Formule du complexe | Sel métallique | Stoéchiométrie M:L | Couleur du complexe |
|--|---------------------------|--------------------|---------------------|
| $[Fe(bpca-OH)_2][ClO_4](CH_3CN)_{1.5}CHCl_3$ | $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 2:1 | orange-brun |
| $[Fe(bpca-OH)_2][ClO_4](CHCl_3)_{0.75}$ | $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 2:1 | orange-brun |
| $[Fe(bpca-OH)_2][ClO_4](CH_3CN)_2$ | $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 2:1 | orange-brun |
| $[Co(bpca-OH)_2][ClO_4]$ | $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 2:1 | orange |
| $\{[Cu(bpca-OH)][ClO_4]\}_n$ | $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 1:1 | bleu clair |

Tableau 38 : Présentation des complexes obtenus avec **Hbpca-OH** par la méthode de mélange réactionnel

| Formule du complexe | Sel métallique | Stoéchiométrie M:L | Couleur du complexe | Rendements |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|------------|
| $[Fe(bpca-OH)_2]$ | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 2:1 | brun-noir | 92 % |
| $[Ni(bpca-OH)_2]$ | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 2:1 | jaune-brun | 31 % |
| $[Cu(bpca-OH)_2]$ | $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 2:1 | vert | 31 % |
| $[Zn(bpca-OH)_2]$ | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 2:1 | jaune | 39 % |
| $[Co(bpca-OH)_2][ClO_4]$ | $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 2:1 | orange | 83 % |
| $[Mn(bpca-OH)_2]$ | $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 2:1 | orange-rouge | 87 % |
| $[Cu(bpca-OH)(H_2O)_2][Cl]$ | $CuCl_2 \cdot 3H_2O$ | 1:1 | vert foncé | 85 % |
| $[Cu(bpca-OH)(H_2O)]$ | CuI | 1:1 | vert | 71 % |

Ainsi, il a pu être montré que des complexes différents étaient obtenus suivant la méthode de synthèse qui était utilisée. Une première observation a été de constater qu'une oxydation des cations Co(II) et Fe(II) avait lieu par la méthode de diffusion, entraînant la formation de complexes de Co(III) et Fe(III). Ceci n'est pas une surprise puisqu'il est connu que de tels ligands permettent d'obtenir des complexes de Co(III) ou Fe(III), grâce à la présence d'oxygène, même si ce sont des sels de Co(II) ou Fe(II) qui sont utilisés^[100-102]. Toutefois, il est à noter que c'est bien un complexe de Fe(II) qui a été caractérisé par la méthode de mélange réactionnel. Par contre, c'est

un complexe de Co(III) qui a été isolé par cette même méthode alors qu'un sel de Co(II) avait été utilisé.

2.6.7.2 Caractérisation des complexes obtenus par diffusion

2.6.7.2.1 Etudes cristallographiques

Plusieurs structures cristallographiques des complexes obtenus par diffusion ont pu être déterminées par analyses par diffraction aux RX.

Ainsi, 3 différentes structures du complexe $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4]$ ont pu être cristallisés. Ce sont des structures pseudo-polymorphes comme un nombre différent ou d'autres molécules de solvant ont co-cristallisé avec le complexe $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4]$. Les structures cristallographiques des 3 complexes où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 % sont présentées dans les figures 113, 114 et 115.

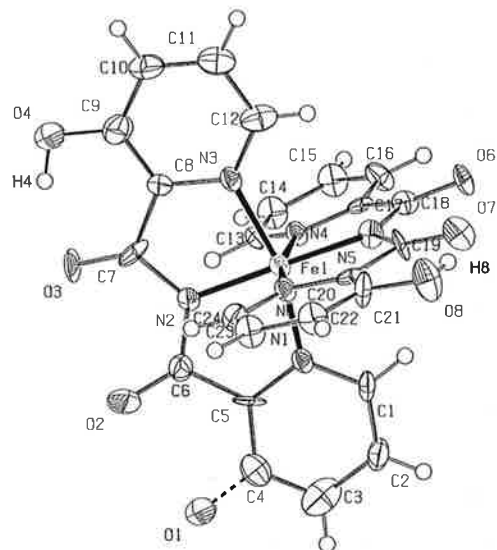


Fig.113 : Structure cristallographique de $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_{1.5}\cdot\text{CHCl}_3$ (les molécules de solvants ont été omises pour des raisons de clareté)

Dans le premier cas, la structure cristallographique présente une maille orthorhombique de groupe spatial $Pnma$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 5.46\%$ ($wR_2 = 13.66\%$). Des liaisons hydrogènes sont également présentes dans le complexe et sont résumées dans le tableau 39.

Tableau 39 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_{1.5}\cdot\text{CHCl}_3$

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|--------------------|------|-------|-----------|----------|
| O(4)-H(4)...O(3) | 0.91 | 1.78 | 2.63(2) | 156.0 |
| O(8)-H(8)...O(7) | 0.83 | 1.91 | 2.686(14) | 155.5 |
| O(8)-H(8)...N(7)#3 | 0.83 | 2.61 | 2.99(3) | 110.2 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :
 #1 $x, -y+5/2, z$ #2 $x, -y+3/2, z$ #3 $x-1/2, y, -z+1/2$

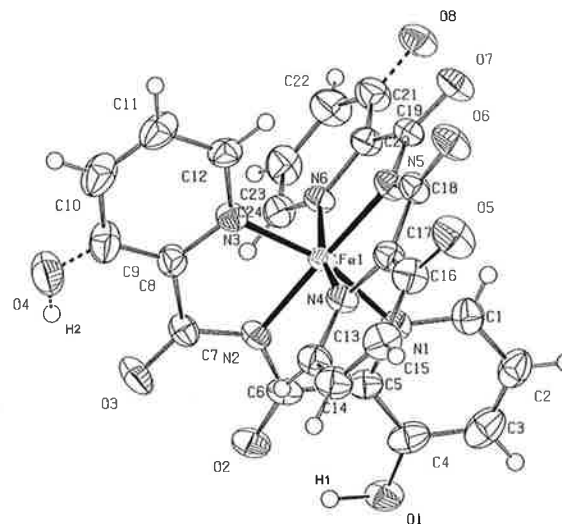


Fig.114 : Structure cristallographique de $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CHCl}_3)_{0.75}$ (les molécules de solvants ont été omises pour des raisons de clareté)

Dans le deuxième cas, la structure cristallographique présente une maille triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 14.74\%$ ($wR_2 = 37.80\%$). 2 liaisons hydrogènes sont présentes dans le complexe et sont répertoriées dans le tableau 40.

Tableau 40 : Distances (Å) et angles (°) formés par les ponts hydrogènes pour $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CHCl}_3)_{0.75}$

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|------------------|------|-------|-----------|----------|
| O(1)-H(1)...O(2) | 1.06 | 1.81 | 2.724(8) | 142.1 |
| O(4)-H(2)...O(3) | 0.95 | 2.04 | 2.793(10) | 134.4 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :
 #1 $-x, -y+1, -z-1$

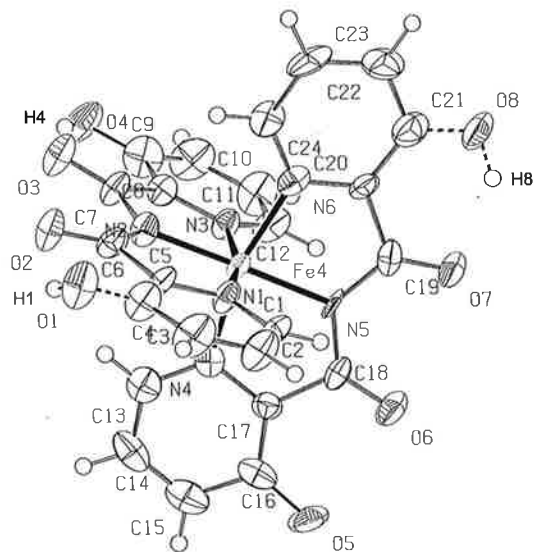


Fig.113 : Structure cristallographique de $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_2$ (les molécules de solvants ont été omises pour des raisons de clareté)

Dans le troisième cas, la structure cristallographique présente aussi une maille triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 20.59\%$ ($wR_2 = 27.85\%$). Les liaisons hydrogènes présentes dans le complexe sont résumées dans le tableau 41.

Tableau 41 : Distances (Å) et angles ($^\circ$) formés par les ponts hydrogènes pour $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_2$

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|------------------|------|-------|-----------|----------|
| O(1)-H(1)...O(2) | 0.92 | 1.98 | 2.689(16) | 132.9 |
| O(4)-H(4)...O(7) | 0.71 | 2.02 | 2.672(16) | 154.3 |
| O(8)-H(8)...O(7) | 0.94 | 2.06 | 2.77(2) | 130.4 |

Un complexe de Co(III) a lui aussi pu être cristallisé. Sa structure cristallographique où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermals dont la probabilité est de 50 % est présentée à la figure 116.

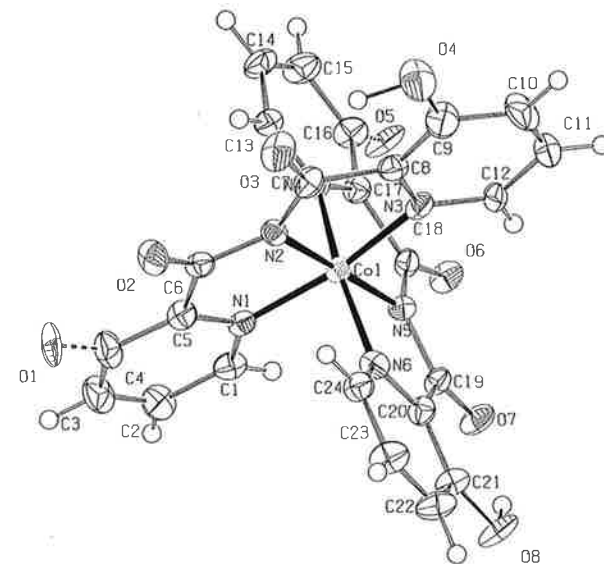


Fig.116 : Structure cristallographique de $[\text{Co}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_{1.5}(\text{CHCl}_3)$ (les molécules de solvants ont été omises pour des raisons de clareté)

Sa structure cristallographique présente une maille orthorhombique de groupe spatial $Pnma$ et a été résolue avec un facteur résiduel $R_1 = 7.73\%$ ($wR_2 = 22.26\%$). 3 liaisons hydrogènes sont présentes dans le complexe et sont répertoriées dans le tableau 42.

Tableau 42 : Distances (Å) et angles ($^\circ$) formés par les ponts hydrogènes pour $[\text{Co}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_{1.5}(\text{CHCl}_3)$

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|--------------------|------|-------|-----------|----------|
| O(4)-H(4)...O(3) | 0.92 | 1.72 | 2.673(10) | 146.7 |
| O(8)-H(8)...O(7) | 0.84 | 1.89 | 2.665(16) | 153.0 |
| O(8)-H(8)...N(7)#3 | 0.84 | 2.59 | 3.029(13) | 113.7 |

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :
 #1 $-x, -y+5/2, z$ #2 $x, -y+3/2, z$ #3 $x-1/2, y, -z+1/2$

Un dernier complexe a lui aussi pu être analysé par diffraction aux RX, mais non pas par analyse sur un cristal mais par analyse sur une poudre cristalline. Ainsi, un polymère de Cu(II) a pu être isolé comme montrer à la figure 117 où les atomes d'hydrogènes sont omis pour des raisons de clareté. Le packing du polymère est aussi présenté à la figure 118

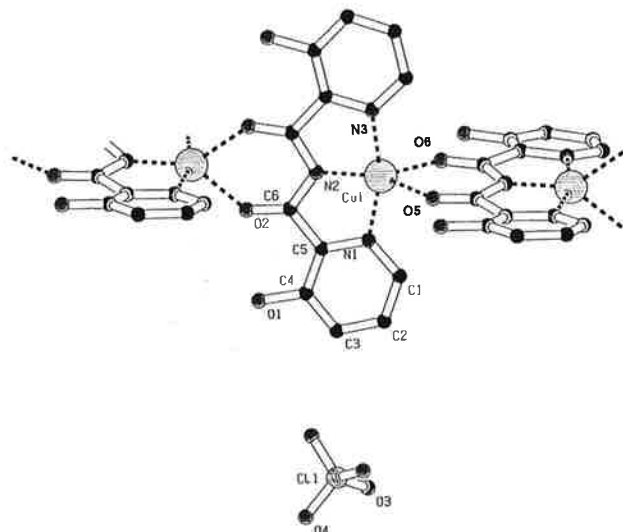


Fig.117 : Structure cristallographique de $\{[Cu(bpca-OH)][ClO_4]\}_n$

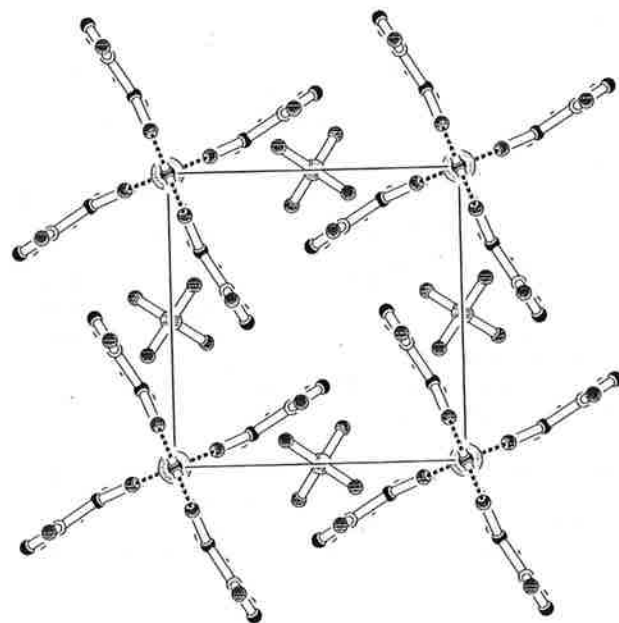


Fig.118 : Schéma du packing de $\{[Cu(bpca-OH)][ClO_4]\}_n$

On remarque ainsi que pour la première fois dans nos complexes, les 2 carbonyles de la fonction imide sont directement impliqués dans la complexation. En effet, un cation Cu^{2+} est lié à la fois à la cavité formée des 2 atomes d'azote (N1 et N3) des cycles pyridines et de l'atome d'azote de la fonction imide (N2), mais aussi aux 2 atomes d'oxygènes (O5 et O6) des fonctions carbonyles. Ceci donne ainsi naissance à un polymère unidimensionnel où les cations Cu^{2+} ont un arrangement trigonal bipyramidal. Les contre-anions perchlorates ne jouent aucun rôle dans la complexation si ce n'est de permettre la neutralité électrique du complexe.

Il est à noter qu'une structure très similaire à la nôtre avait déjà été publiée par Cantarero et al. avec le ligand **Hbpca**^[3].

2.6.7.2.2 RMN

Un autre moyen de prouver l'existence du complexe de Co(III) a été la RMN. En effet, il n'est pas possible d'obtenir un spectre RMN s'il s'agit d'un complexe de Co(II) comme celui est paramagnétique. Aux figures 119 et 120 sont comparés les spectres ¹H-RMN du ligand **Hbpca-OH** avec le complexe $[Co(bpca-OH)_2][ClO_4](CH_3CN)_{1.5}(CHCl_3)$.

Le spectre très bien défini du complexe de Co(III) présente quelques croisements dans l'attribution des pics. Un léger blindage d'environ 0.40 ppm des protons les plus proches du centre métallique (5 et 14) est observé après complexation. Le proton du groupe imide n'apparaît plus dans le spectre ¹H-RMN du complexe puisqu'il a été remplacé par un cation métallique.

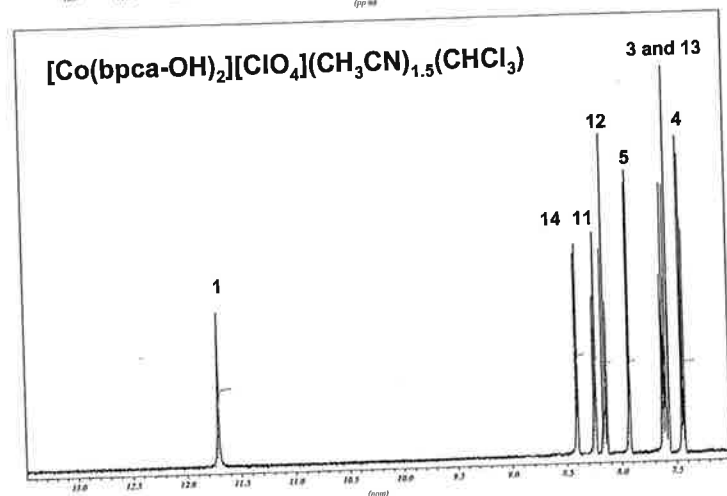
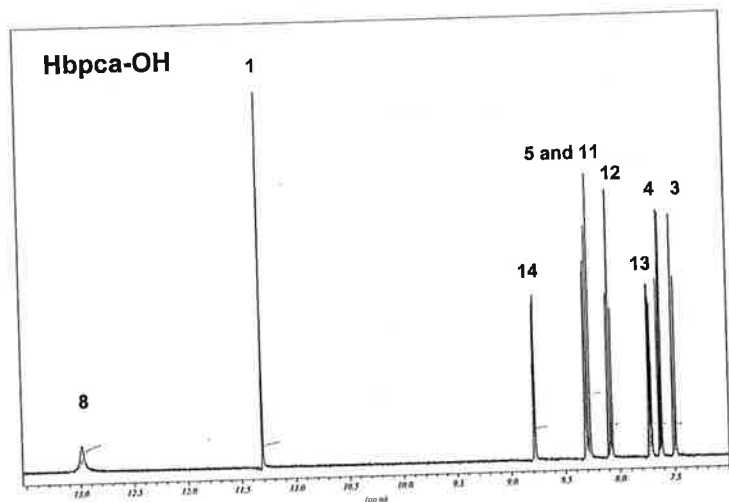
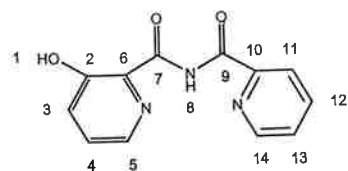


Fig.119 : Comparaison entre les spectres ^1H -RMN du ligand **Hbpca-OH** et le complexe $[\text{Co}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_{1.5}(\text{CHCl}_3)$ dans le CD_3CN entre 7 et 13.5 ppm

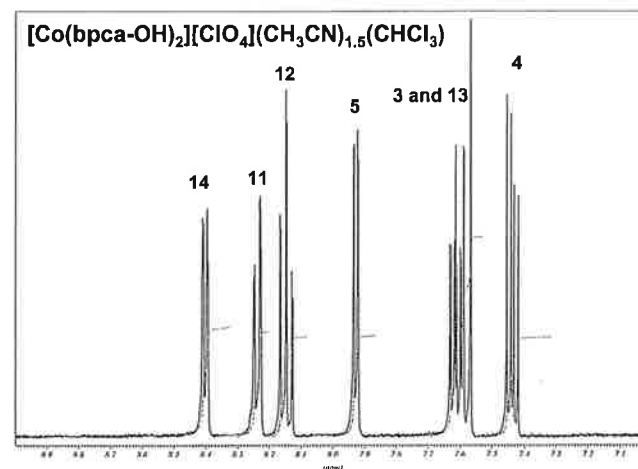
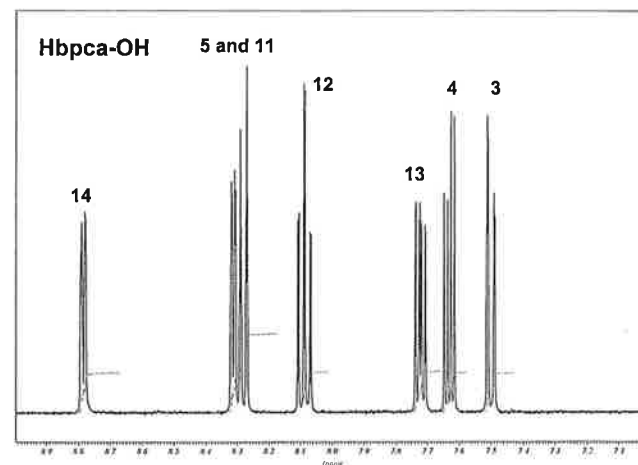
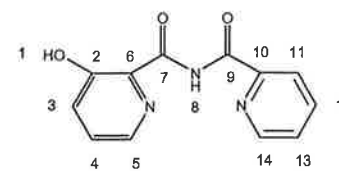


Fig.120 : Comparaison entre les spectres ^1H -RMN du ligand **Hbpca-OH** et le complexe $[\text{Co}(\text{bpca-OH})_2][\text{ClO}_4](\text{CH}_3\text{CN})_{1.5}(\text{CHCl}_3)$ dans le CD_3CN entre 7 et 9 ppm

2.6.7.2.3 Spectroscopie de Masse

Tous les complexes de Hbpca-OH obtenus par diffusion ont pu être caractérisés par spectroscopie de masse ESI. Dans les cas où le cation est bivalent, les pics moléculaires correspondent à $[MM+Na]^+$. Et lorsque le cation est trivalent, le pic moléculaire correspond $[MM]^+$, comme il est d'ailleurs montré à la figure 121 pour le complexe $[Fe(bpca-OH)_3][ClO_4]$.

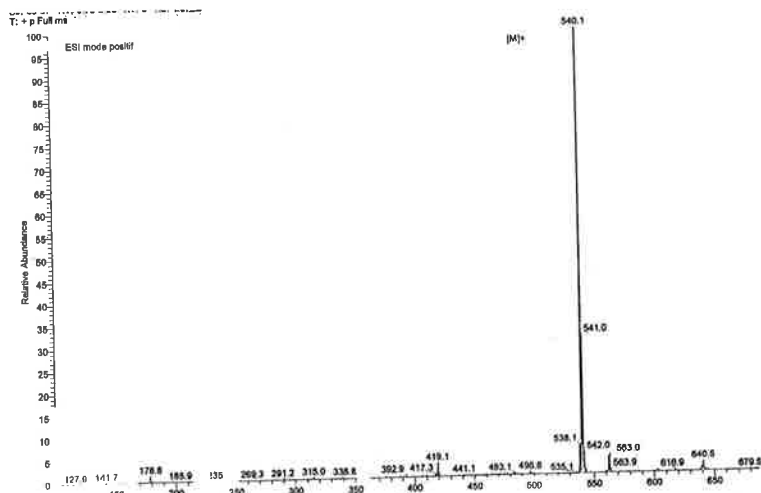


Fig.121 : Spectre de masse ESI du complexe $[Fe(bpca-OH)_3][ClO_4]$

De plus, il est intéressant d'observer attentivement le spectre de masse du polymère de Cu(II) $\{[Cu(bpca-OH)][ClO_4]\}_n$ présenté à la figure 122.

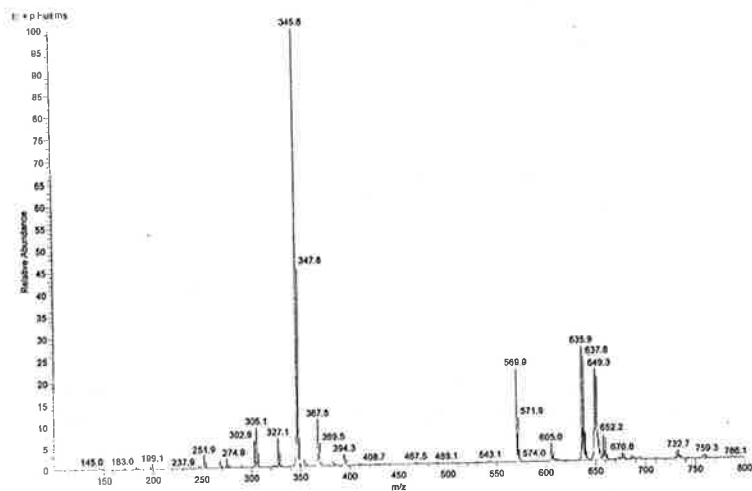


Fig.122 : Spectre de masse ESI du polymère $\{[Cu(bpca-OH)][ClO_4]\}_n$

Premièrement, on voit qu'il est clairement différent de celui du complexe de Fe(III) présenté à la figure 121. Cela montre bien que ce composé est différent des complexes de Fe(III) ou Co(III) alors que la synthèse avait été pourtant la même. D'autre part, il permet de confirmer la structure proposée par analyse radiocristallographique aux RX sur poudre cristalline (chapitre 2.6.7.2.1). En effet, tous les pics ont pu être interprétés comme étant des fragments du polymère : 649 ($[2bpca-OH+Cu+ClO_4]^+$), 635 ($[Cu+2bpca-OH+CH_3CN+2Na]^+$), 570 ($[Cu+2bpca-OH+Na]^+$ ou $[2Cu+bpca-OH+2ClO_4]^+$), 369 ($[Cu+bpca-OH+CH_3CN+Na]^+$), 346 ($[Cu+bpca-OH+CH_3CN+H]^+$), 305 ($[Cu+bpca-OH]$).

2.6.7.2.4 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR a permis de mettre en évidence un déplacement significatif de la vibration $\nu C=O$ (imide) (en moyenne 35 cm^{-1} pour les complexes avec des cations trivalents et 86 cm^{-1} pour le polymère de Cu(II)) comme montré aux figures 123 et 124 avec les complexes $[Fe(bpca-OH)_2][ClO_4]$ et $\{[Cu(bpca-OH)][ClO_4]\}_n$.

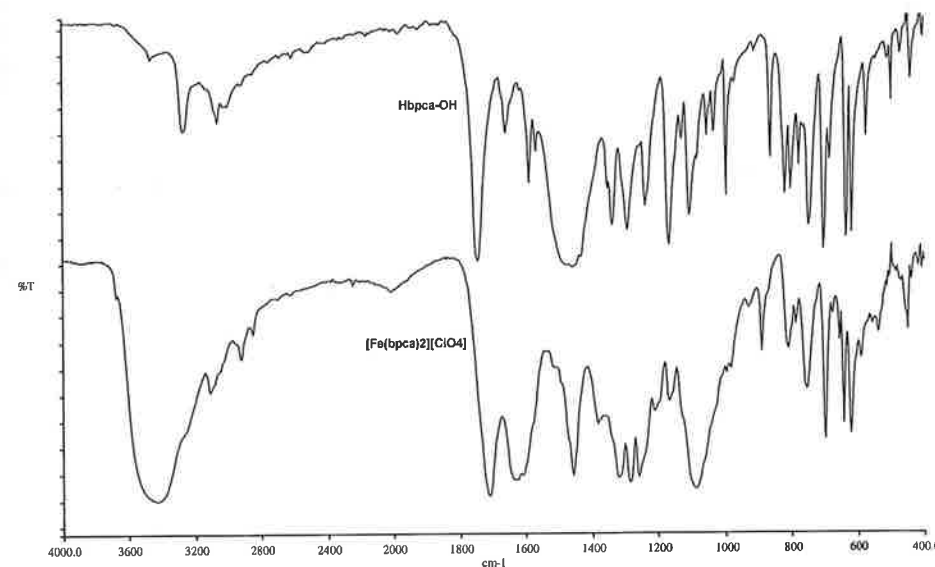


Fig.123 : Spectres IR de Hbpca-OH et de son complexe de Fe(III)

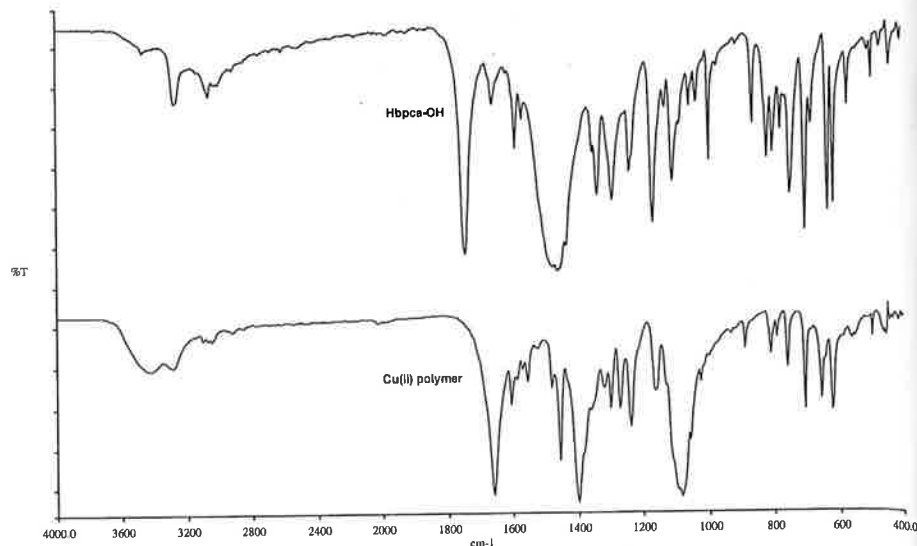


Fig.124 : Spectres IR de Hbpca-OH et de son complexe de Cu(II)

Le tableau 43 récapitule les vibrations $\nu_{C=O}$ (imide) du ligand Hbpca-OH et de ses complexes obtenus par diffusion

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des vibrations $\nu_{C=O}$ (imide) du ligand Hbpca-OH et de ses complexes obtenus par diffusion

| Composé | $\nu_{C=O}$ (imide) / cm^{-1} |
|---|---------------------------------|
| Hbpca-OH | 1746 |
| [Fe(bpca-OH) ₂][ClO ₄] | 1712 |
| [Co(bpca-OH) ₂][ClO ₄] | 1710 |
| [[Cu(bpca-OH)]][ClO ₄] _n | 1660 |

2.6.7.3 Caractérisation des complexes obtenus par mélange réactionnel

2.6.7.3.1 Etudes cristallographiques

Seul un complexe obtenu par la méthode de mélange réactionnel a pu être caractérisé par diffraction aux RX. Sa structure cristallographique où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes thermale dont la probabilité est de 50 % est présentée à la figure 125. Il s'agit du complexe de Fe(II) $\{[Fe(bpca-OH)_2](CHCl_3)_2\}$ dont les cristaux bruns en forme de plaquette ont présenté une maille monoclinique de groupe spatial P2₁/c et résolue avec un facteur résiduel R₁ = 6.41 % (wR₂ = 19.01 %).

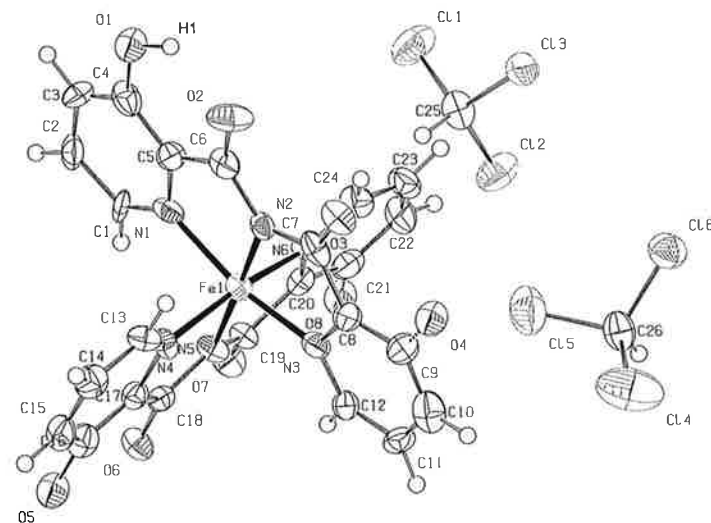


Fig.125 : Structure cristallographique de $\{[Fe(bpca-OH)_2](CHCl_3)_2\}$

La liaison hydrogène présente dans le complexe est décrite dans le tableau 44.

Tableau 44 : Distance (Å) et angle (°) formés par le pont hydrogène pour $\{[Fe(bpca-OH)_2](CHCl_3)_2\}$

| D-H...A | D-H | H...A | D...A | θ |
|------------------|------|-------|-----------|-------|
| O(1)-H(1)...O(2) | 0.93 | 1.86 | 2.602(16) | 135.8 |

2.6.7.3.2 RMN

Les complexes de Fe(II), Zn(II) et Co(III) ont pu être analysés par RMN. Cette technique analytique a aussi permis de prouver la formation des complexes souhaités. Les spectres ¹H-RMN du ligand Hbpca-OH et de ses complexes de Fe(II), Zn(II) et Co(III) (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) sont comparés dans les figures 126 à 129.

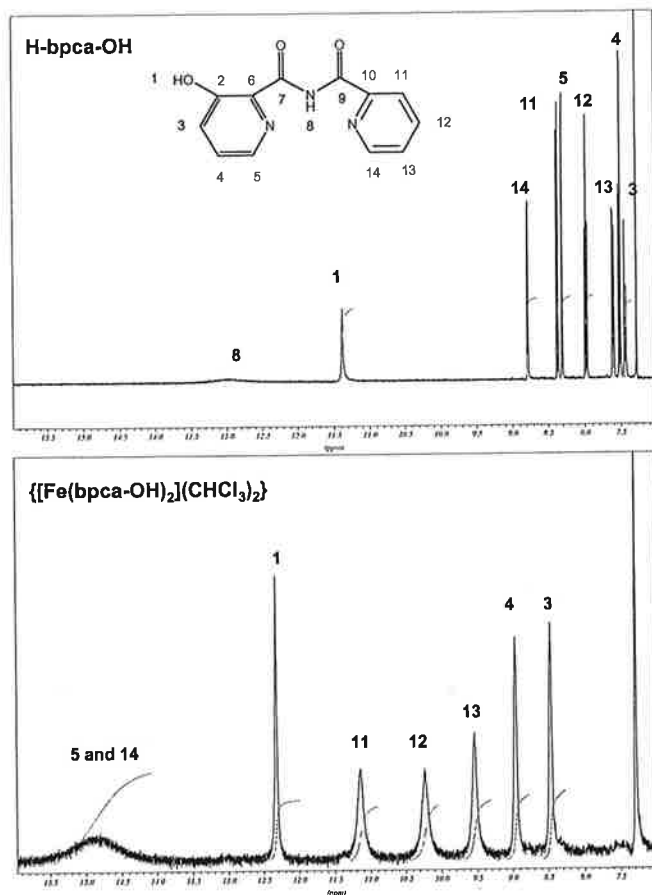


Fig.126 : Comparaison entre les spectres ¹H-RMN du ligand Hbpca-OH et son complexe de Fe(II) (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le CDCl₃ entre 7 et 16 ppm

La première chose à mettre en évidence est l'étalement significatif des pics des protons pyridines du complexe de Fe(II) puisque ceux-ci vont de 8.46 à 14.79 ppm (étalement de 6.33 ppm) alors que pour le ligand, seul un étalement de 1.36 ppm (de 7.40 à 8.76 ppm) a été constaté. Ceci n'est pas une surprise puisque de tels déplacements avaient déjà été observés avec le complexe Fe(L¹)₂ (fig.28). Comme tous les pics sont apparus sous forme de singulets larges, il a été difficile de pouvoir les identifier de manière irréfutable et il a fallu s'inspirer des constatations effectuées précédemment pour le complexe Fe(L¹)₂. Ainsi, un déblindage très significatif (plus de 6 ppm...) des protons les plus « proches » du centre métallique (5 et 14) a été mis en évidence. Le proton du groupe hydroxyle (environ 1 ppm), tout comme les autres protons des cycles pyridines ont subi un déblindage conséquent.

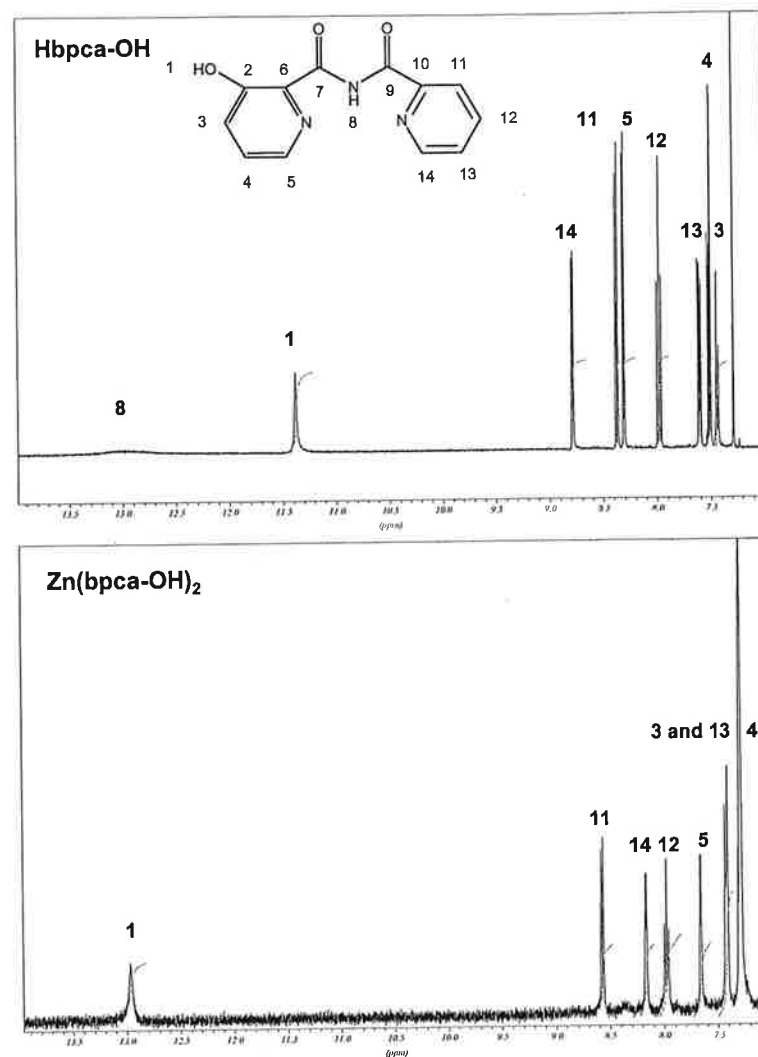


Fig.127 : Comparaison entre les spectres ¹H-RMN du ligand Hbpca-OH et son complexe de Zn(II) (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le CDCl₃ entre 7 et 14 ppm

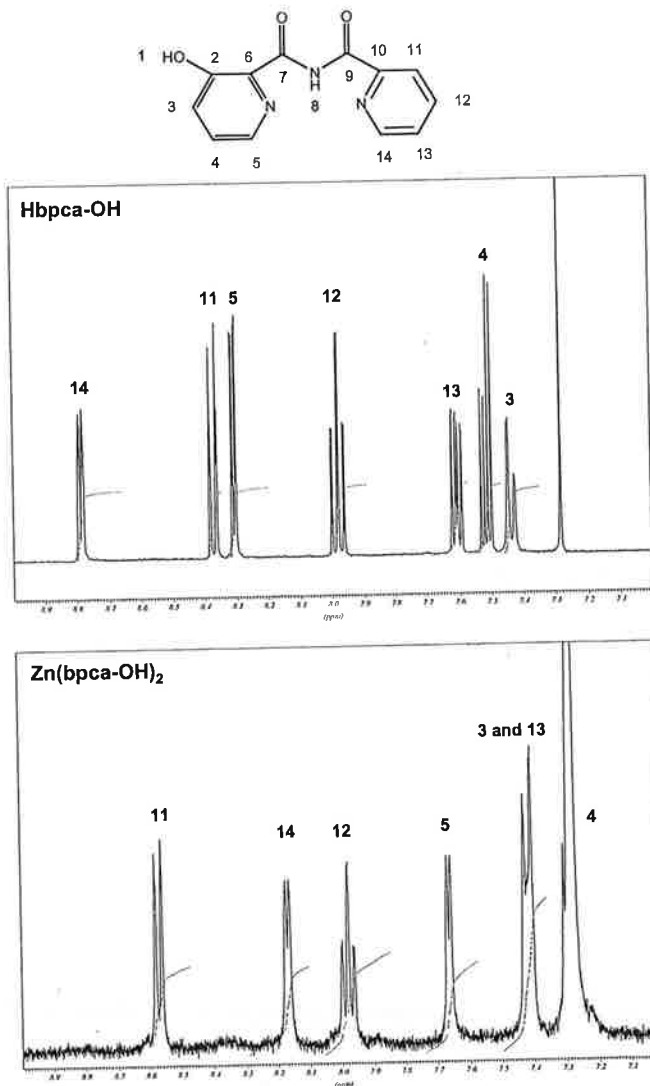


Fig.128 : Comparaison entre les spectres ^1H -RMN du ligand **Hbpca-OH** et son complexe de Zn(II) (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le CDCl_3 entre 7 et 9 ppm

On remarque en premier lieu que le proton hydroxyle subit un fort déblindage (1.60 ppm) après complexation. Par contre, il n'y a pas d'étalement des pics des protons des cycles pyridines dans le complexe de Zn(II) contrairement à celui de Fe(II) . Un léger déblindage de tous les déplacements des protons sont aussi observés. Des croisements dans les déplacements des protons sont aussi observés

après complexation (14-11, 5-12, 3-4). Ceux-ci ressemblent, sans surprise, à ceux constatés dans le complexe $\text{Zn(L}^1)_2$ (fig.29).

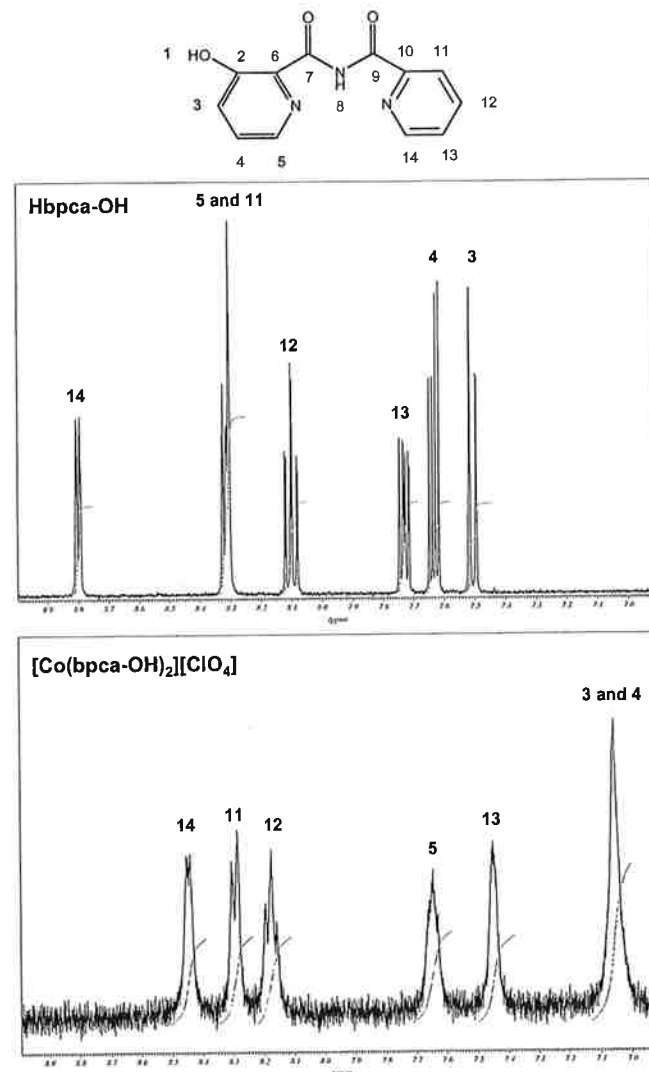


Fig.129 : Comparaison entre les spectres ^1H -RMN du ligand **Hbpca-OH** et son complexe de Co(III) (stoechiométrie 2:1 Ligand:Métal) dans le CD_3OD entre 6.8 et 9 ppm

Dans le méthanol, le proton de la fonction alcool n'est pas observable, et ceci en raison de l'échange rapide avec le proton du solvant. Il a été difficile d'attribuer les

pics du complexe de Co(III) comme peu de couplages ont pu être mesurés [pics larges contrairement au spectre du complexe de Co(III) obtenu par diffusion (fig.119 et 120)]. Par conséquent, l'attribution s'est faite en s'inspirant des autres spectres et notamment celui du complexe de Zn(II). Le spectre n'est presque pas élargi après complexation. En effet, pour le ligand **Hbpca-OH**, le spectre va de 7.49 à 8.80 ppm (1.31 ppm) alors que pour le complexe de 7.05 à 8.43 ppm (1.38 ppm d'intervalle).

2.6.7.3.3 Spectroscopie de Masse

La spectroscopie de masse ESI a permis de caractériser de manière certaine tous les complexes de **Hbpca-OH**. Dans les cas où le cation est bivalent, les pics moléculaires correspondent à $[MM+Na]^+$. Un exemple du spectre du complexe de Mn(II) est d'ailleurs montré à la figure 130 Dans le cas où le cation est trivalent (complexe de Co(III)), le pic moléculaire correspond $[MM]^+$.

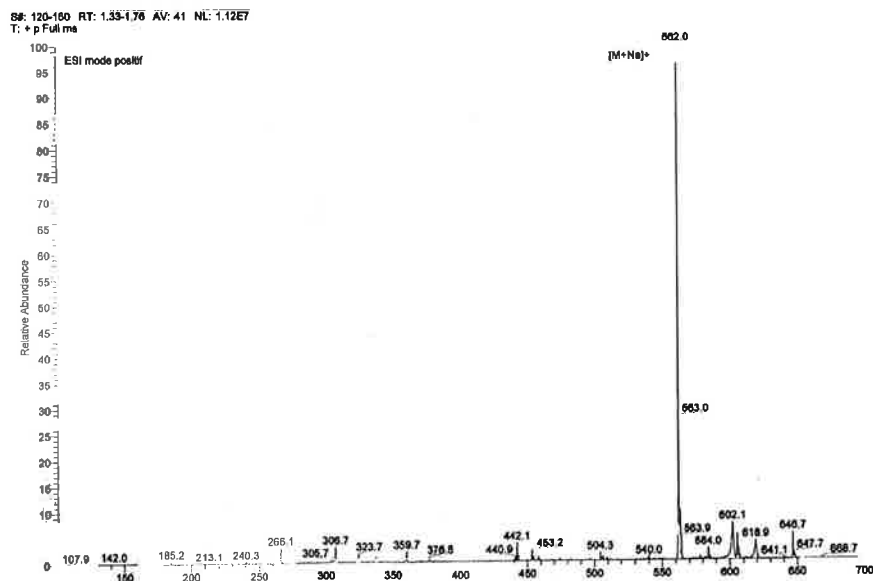


Fig.130 : Spectre de masse ESI du complexe $[Mn(bpca-OH)_2]$

L'analyse par spectroscopie de masse de $[Cu(bpca-OH)(H_2O)_2][Cl]$ pourrait prouver l'existence ce complexe comme trois pics qui pourraient correspondre à des fragments du complexe ont été observés, à savoir 401 ($[M+Na]^+$), 378 ($[M+H]^+$) et 363 ($[M-HCl+Na]^+$).

Dans la même logique, des pics qui pourraient prouver la présence du complexe $[Cu(bpca-OH)(H_2O)]$ ont été mis en évidence par spectroscopie de masse, à savoir, 570 ($[Cu(bpca-OH)_2]+Na]^+$), 366 ($[M-H_2O+CH_3CN+H]^+$) et 327 ($[M-H_2O+Na]^+$).

2.6.7.3.4 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR a permis de mettre en évidence un déplacement significatif de la vibration $\nu C=O$ (imide) (en moyenne de 58 cm^{-1}) comme montré à la figure 131 avec le complexe $[Fe(bpca-OH)_2]$.

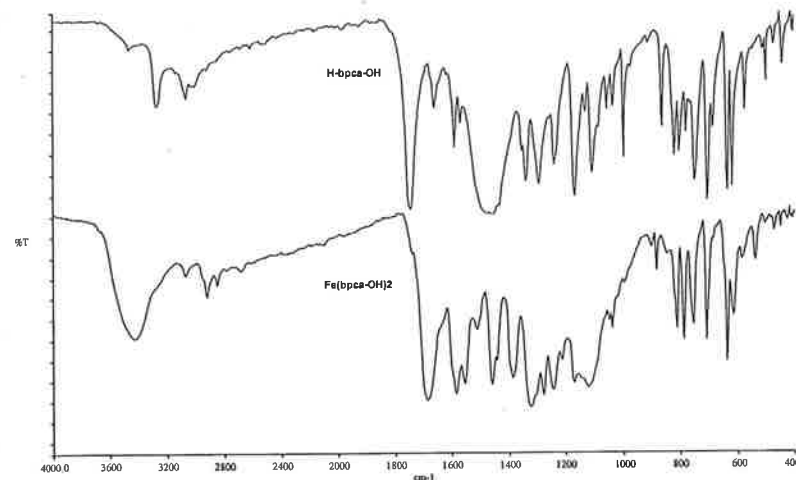


Fig.131 : Spectres IR de **Hbpca-OH** et de son complexe de Fe(II)

Le tableau 45 récapitule les vibrations $\nu C=O$ (imide) du ligand **Hbpca-OH** et de ses complexes obtenus par mélange réactionnel.

Tableau 45 : Tableau récapitulatif des vibrations $\nu C=O$ (imide) du ligand **Hbpca-OH** et de ses complexes obtenus par mélange réactionnel

| Composé | $\nu C=O$ (imide) / cm^{-1} |
|---------------------------|--------------------------------------|
| Hbpca-OH | 1746 |
| $[Fe(bpca-OH)_2]$ | 1686 |
| $[Ni(bpca-OH)_2]$ | 1689 |
| $[Cu(bpca-OH)_2]$ | 1693 |
| $[Zn(bpca-OH)_2]$ | 1689 |
| $[Co(bpca-OH)_2][ClO_4]$ | 1696 |
| $[Mn(bpca-OH)_2]$ | 1679 |
| $[Cu(bpca-OH)(H_2O)_2Cl]$ | 1683 |
| $[Cu(bpca-OH)(H_2O)]$ | 1688 |

Les différences de déplacements observés en IR suivant que le cation métallique soit bivalent, trivalent ou que l'on ait à faire à un polymère peuvent être expliquées. La figure 132 présente l'équilibre tautomère de la fonction imide de $[bpca-OH]$. Lors de la complexation classique (quand le cation métallique occupe la cavité formée des azotes des deux cycles pyridines et de la fonction imide), la structure-limite II est clairement celle qui « ressemble » le plus à la réalité comme la charge négative est

la plus proche du centre métallique chargé positivement. Ainsi, c'est dans ce cas-là que les carbonyles ont le plus un caractère de double liaison et que donc la fréquence de vibration $\nu_{C=O}$ (imide) est la plus élevée (la liaison C=O est la plus courte). Il est à noter que lorsqu'un complexe est formé d'un cation trivalent, $\nu_{C=O}$ (imide) est plus élevée que lorsqu'il s'agit d'un complexe formé d'un cation bivalent. Ceci s'explique simplement par le fait que la charge négative sera encore « plus proche » du cation métallique trivalent que lorsqu'il s'agit d'un cation bivalent (cf tableau 46)

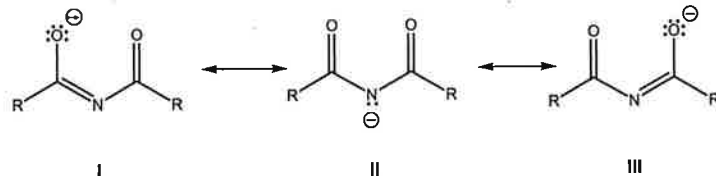


Fig.132 : Equilibre tautomère de la fonction imide de [bpca-OH]

La comparaison des longueurs de liaisons moyennes des carbonyles observées par analyse radiocristallographique aux RX aux fréquences de vibration $\nu_{C=O}$ (imide) va dans le sens de cette hypothèse, malgré une déviation standard importante sur les longueurs de liaison (tableau 46). Plus la liaison est courte, plus la fréquence est grande.

Tableau 46 : Tableau récapitulatif des longueurs de liaisons moyennes des C=O et des vibrations $\nu_{C=O}$ (imide) des complexes de Hbpca-OH ainsi que des ligands HL¹ et H₂L²

| Composé | Longueurs de liaison moyennes des C=O / Å | $\nu_{C=O}$ (imide) / cm ⁻¹ |
|---|---|--|
| [Fe(bpca-OH) ₂][ClO ₄](CH ₃ CN) ₂ | 1.223(10) | 1712 |
| [Co(bpca-OH) ₂][ClO ₄] | 1.224(7) | 1710 |
| {[Cu(bpca-OH)]}[ClO ₄] _n | 1.217(3) | 1660 |
| [Fe(bpca-OH) ₂] | 1.247(13) | 1686 |
| HL ¹ | 1.209(4) | 1732 |
| H ₂ L ² | 1.203(4) | 1732 |

D'autre part, la fréquence bien plus basse du polymère de Cu(II) s'explique aussi grâce à l'équilibre tautomère de la fonction imide du ligand Hbpca-OH. En effet, dans ce cas-ci, les cations métalliques Cu²⁺ sont à la fois liés aux azotes des deux cycles pyridines et de la fonction imide mais aussi aux carbonyles (cf fig.117). Ceci entraîne que la charge négative est cette fois-ci répartie sur les 5 atomes de la fonction imide comme montré à la figure 132. Par conséquent, c'est dans ce cas présent que les carbonyles ont le moins le caractère de double liaison et que par conséquent les longueurs de liaison C=O devraient être les plus élevées. Malheureusement, ce n'est pas ce qui a été constaté (tableau 46) puisque les longueurs de liaison des carbonyles du polymère sont plus courtes que ce qui était attendu. Une raison pourrait être que la précision de ces longueurs de liaison est inférieure dans les structures résolues à partir d'une poudre que d'un cristal.

2.6.7.4 Etudes magnétiques

2.6.7.4.1 {[Cu(bpca-OH)]}[ClO₄]_n

Les propriétés magnétiques du complexe {[Cu(bpca-OH)]}[ClO₄]_n représentées par les graphes χ_M (inset) et $\chi_M T$ vs T plot (χ_M est la susceptibilité molaire magnétique pour un cation Cu(II)) et la magnétisation réduite ($M/N\beta$ vs H) sont montrées aux figures 133 et 134. La valeur de $\chi_M T$ à 300 K est de 0.40 cm³mol⁻¹K, ce qui est un résultat attendu pour un doublet de spins magnétiquement quasi isolés ($g > 2.00$). Les valeurs de $\chi_M T$ sont pratiquement constantes, depuis la température ambiante jusqu'à 50 K. En dessous de cette température, elles décroissent rapidement jusqu'à 0.02 cm³mol⁻¹K à 2 K. A température ambiante, la courbe part de 0.0013 cm³mol⁻¹, augmente d'une manière uniforme à 0.127 cm³mol⁻¹ à 13 K et décroît à 0.01 cm³mol⁻¹ à 2 K. Ceci est caractéristique de remarquables interactions antiferromagnétiques. La magnétisation molaire réduite à 2 K indique clairement que le couplage antiferromagnétique est significatif (figure 133, inset). La valeur de $M/N\beta$ à 5 T et 2 K est seulement de 0.1 N β (au lieu de 1 N β pour un cation Cu(II)) et la courbe ne suit absolument pas la loi de Brillouin. Les spectres EPR ne varient pas avec la température : ils consistent en une bande isotrope centrée à $g = 2.11$, une valeur typique pour des ions Cu(II).

{[Cu(bpca-OH)]}[ClO₄]_n est un polymère unidimensionnel de Cu(II), dans lequel chaque cation Cu(II) est lié à ces voisins par l'intermédiaire du ligand pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide. Ceci donne un système uniforme $S=1/2$. Le raffinement des données de la susceptibilité a été effectué en appliquant la formule donnée par Kahn pour ce genre de chaîne uniforme antiferromagnétique $S=1/2$ ^[99a]. Les meilleurs paramètres obtenus sont $J = -12.5 \pm 0.1$ cm⁻¹, $g = 2.10 \pm 0.01$ et $R = 1.1 \times 10^{-5}$.

La valeur remarquable de J peut être interprétée comme la conséquence du pseudo *syn-anti* carboxylato « pathway » (N-C-O au lieu de O-C-O). Pour des complexes carboxylato Cu(II) *syn-anti*, de petites interactions ferro- ou antiferromagnétiques ont été reportées^[103]. Dans le complexe {[Cu(bpca-OH)]}[ClO₄]_n, il y a deux ponts identiques qui lient deux cations Cu(II) et les distances Cu-O et Cu-N sont petites (1.86 et 1.91 Å respectivement). De plus, en supposant qu'il s'agisse d'une géométrie pyramidale à base carrée, le facteur de distorsion τ est de 0.14. Par conséquent, ces 3 facteurs (les deux ponts, les faibles distances et la distorsion considérable) sont, sans aucun doute, à l'origine de la valeur de J (-12.5 cm⁻¹). En plus, l'électronégativité de l'atome d'azote comparée à celui d'oxygène peu créer un plus grand couplage anti-ferromagnétique dans le mode *syn-anti* N-C-O que dans la simple coordination *syn-anti* carboxylato (O-C-O).

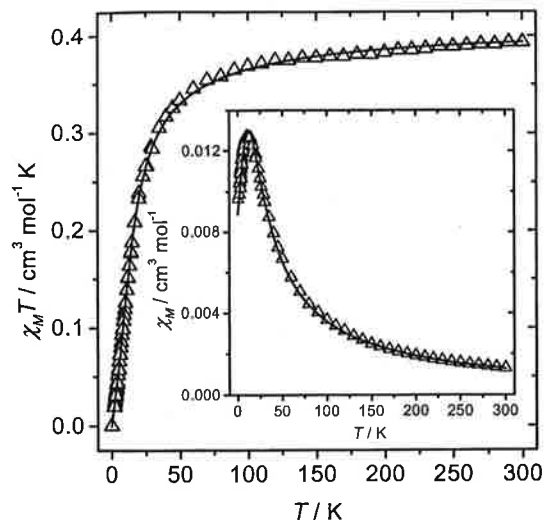


Fig. 133 : Graphe de $\chi_M T$ vs T et $M/N\beta$ vs T (inset) du complexe $\{[\text{Cu}(\text{bpca-OH})][\text{ClO}_4]\}_n$

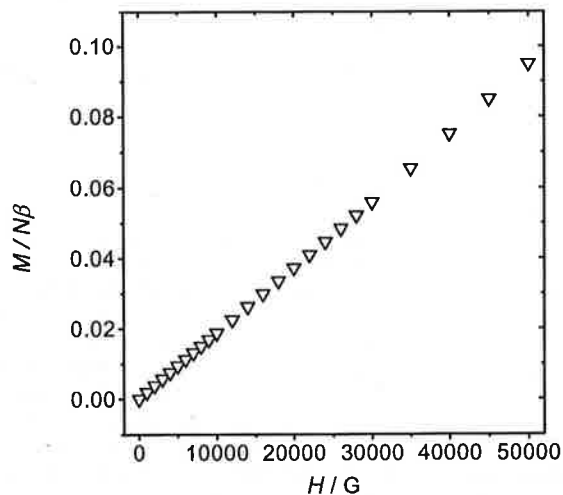


Fig. 134 : Graphe de $M/N\beta$ vs H du complexe $\{[\text{Cu}(\text{bpca-OH})][\text{ClO}_4]\}_n$

2.6.7.4.2 $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1_2][\text{I}]\}_n$

Les propriétés magnétiques du complexe $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1_2][\text{I}]\}_n$ ont également été étudiées comme ils contiennent aussi une unité Hbpca-OH . Ces propriétés représentées par les graphes $\chi_M T$ vs T plot (χ_M est la susceptibilité molaire magnétique pour deux cations Cu(II)) et la magnétisation réduite ($M/N\beta$ vs H) sont montrées à la figure 135.

La valeur de $\chi_M T$ à 300 K est de $0.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ce qui est un résultat attendu pour deux doublets de spins magnétiquement quasi isolés ($g > 2.00$). Les valeurs de $\chi_M T$ sont pratiquement constantes, depuis la température ambiante jusqu'à 50 K. En dessous de cette température, elles décroissent rapidement jusqu'à $0.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2 K. Ceci est caractéristique de faibles interactions antiferromagnétiques. La magnétisation molaire réduite à 2 K (figure 135, inset) corrobore clairement avec le fait que le couplage antiferromagnétique est petit. La valeur de $M/N\beta$ à 5 T est proche de $2.0 N\beta$.

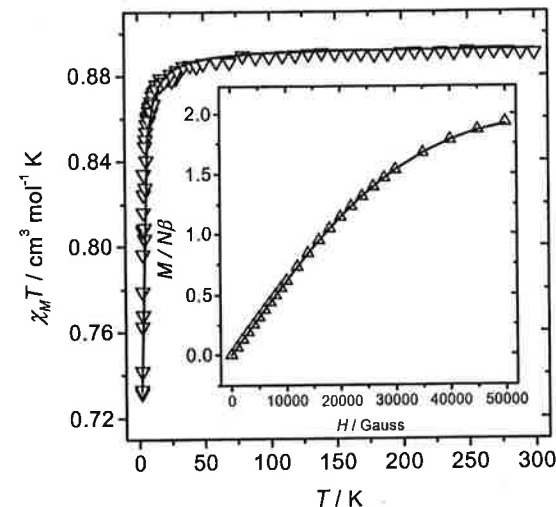


Fig. 135 : Graphe de $\chi_M T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (inset) du complexe $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1_2][\text{I}]\}_n$

$\{[\text{Cu}_2\text{L}^1_2][\text{I}]\}_n$ peut être considéré comme une entité dinucléaire avec deux cations Cu(II) lié par une unité ferrocène (Fe(II) low-spin, diamagnétique). Ainsi, à travers le possible « pathway » magnétique, le couplage doit être à peu près de zéro. Un autre « pathway » possible pourrait être à travers les ligands iodures qui forment une pseudo-entité dinucléaire, mais avec de longues distances (2.6 et 3.2 Å). En considérant la distance Cu(II)-I de 2.6 Å comme équatoriale-« normale », la distance Cu(II)-I de 3.2 Å serait alors axiale. Ainsi, la coordination des Cu(II) est une pyramide carrée distordue ($\tau = 0.141$). Avec cette hypothèse, le couplage magnétique sera aussi très petit, comme trouvé dans tous les modes de coordination axiale-équatoriale. Suivant ces considérations, le raffinement des données de la susceptibilité a été effectué en appliquant la formule de Bleaney-Bowers^[99a]. Les meilleurs paramètres obtenus sont $J = -0.8 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.16 \pm 0.01$ et $R = 3.3 \times 10^{-4}$. Pour un complexe dinucléaire avec un très petit couplage, le raffinement de la courbe de magnétisation, par la méthode de « full-diagonalization » est plus sensible. Avec cette méthode, les paramètres ont été de $J = -0.68$, $g = 2.1$ et $R = 1.2 \times 10^{-6}$. Les valeurs de J et g sont très similaires mais le facteur de précision, R, est meilleur avec le raffinement de la magnétisation.

La petite valeur antiferromagnétique J peut être interprétée comme la conséquence du recouvrement quasi nul entre les deux cations Cu(II). Que ce soit à travers le pont

iodures à cause des longues distances (comme commenté précédemment) ou que ce soit à travers le pont ferrocène, le « pathway » chimique est trop long, empêchant ainsi un quelconque couplage magnétique. En fait, les deux « pathways » peuvent être envisagés, mais, considérant les facteurs structurels, l'entité Cu_2I_2 semble être plus appropriée pour le faible « pathway » magnétique.

Les spectres EPR ne changent pas avec la température, montrant une bande large centrée à $g = 2.11$ (figure 136), ce qui est en accord avec les valeurs de g obtenues par les mesures de la susceptibilité et de la magnétisation.

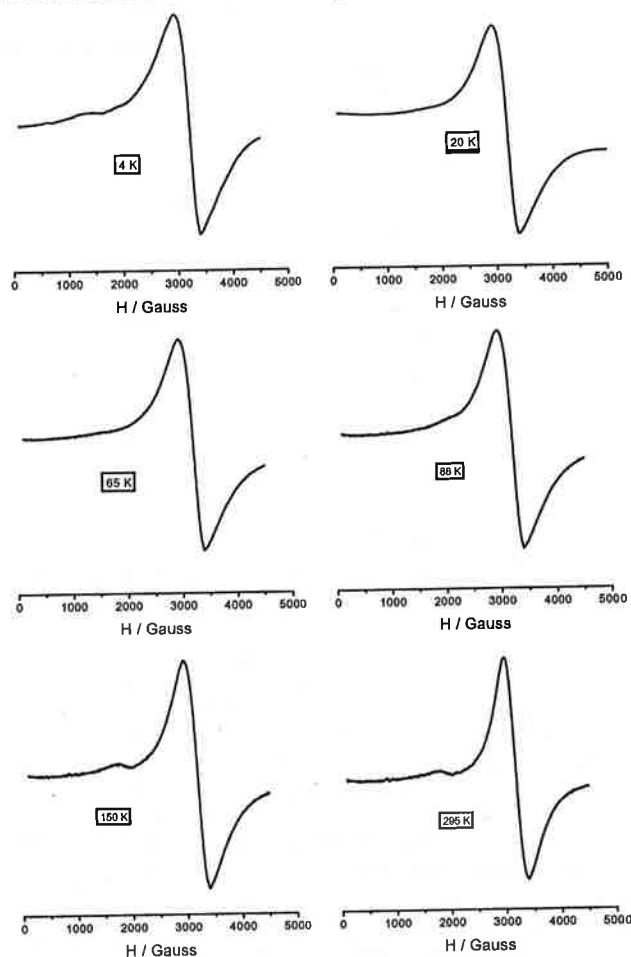


Fig. 136 : Spectres EPR du complexe $[[\text{Cu}_2\text{L}_2][\text{I}]]_n$ à différentes températures

2.7 RÉFÉRENCES

- [1] I. Castro, M.L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, G. Seitz and K. Mann, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4680.
- [2] T. Kajiwara and T. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 230.
- [3] A. Cantanerero, J. M. Amigo, J. Faus, M. Julve and T. Debaerdemaeker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2033.
- [4] J.-V. Folgado, E. Coronado, D. Beltran-Porter, R. Burriel, A. Fuertes and C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 3041.
- [5] P. Paul, B. Tyagi, A.K. Bilakhiya, M.M. Bhadbhade and E. Suresh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2009.
- [6] T. Kajiwara and T. Ito, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **2000**, 56, 22.
- [7] J. Faus, M. Julve, J.M. Arrigo and T. Debaerdemaeker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1681.
- [8] J.-V. Folgado, E. Martinez-Tamayo, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, A. Fuertes and C. Miravittles, *Polyhedron*, **1989**, 8, 3041.
- [9] G. Madariaga, F.-J. Zuniga, T. Rojo and J.-V. Folgado, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1991**, 47, 1632.
- [10] I. Castro, J. Faus, Y. Journaux and J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2533.
- [11] S. Wocadlo, W. Massa and J.-V. Folgado, *Inorg. Chim. Acta.*, **1993**, 207, 199.
- [12] P. Paul, B. Tyagi, M.M. Bhadbhade and E. Suresh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2273.
- [13] I. Castro, J. Sletten, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Lloret and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1889.
- [14] J. Cano, G. De Munno, J.L. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus and M. Julve, *An. Quim.*, **1997**, 93, 174.
- [15] J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, I. Castro, G. Seitz and K. Mann, **1996**, *Inorg. Chim. Acta*, 250, 219.
- [16] I. Castro, J. Faus, M. Julve, J.M. Amigo and T. Debaerdemaeker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 891.
- [17] D. Marcos, R. Martinez-Manez, J.-V. Folgado, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter and A. Fuertes, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 159, 11.
- [18] P. Paul, B. Tyagi, A.K. Bilakhiya, M.M. Bhadbhade, E. Suresh and G. Ramachandran, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5733.
- [19] I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Mollar, A. Monge and E. Gutierrez-Puebla, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 161, 97.
- [20] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara and T. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3130.
- [21] D.H. Rich, J. Singh, *Peptides*, **1979**, 1, 241.
- [22] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 194-196.
- [23] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 228-230.
- [24] A. Hassner, L. Krepski, V. Alexanian, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2069-2076.
- [25] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 46, 4475-4478.
- [26] E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 129-16.
- [27] C. M. Thomas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 12, 3005-3008.
- [28] J. Clayden, N. Greevens, S. Warren and P. Wothers, *Organic Chemistry*, **2001**, Oxford, University Press.

- [29] The International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography*, version 5.1, vol. C, Ed. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Germany), 1995.
- [30] M.P. Garcia, J.A. Manero, L.A. Oro, M.C. Aprea and F.H. Cano, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 122, 235.
- [31] F.S. Keji, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot and J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2093.
- [32] N. Moliner, M.C. Munnoz, P.J. Koningsbruggen and J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 274, 1.
- [33] C. Faulmann, P.J. Koningsbruggen, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot and J. Reedijk, *Acta Crystallogr., Sect C (Cr. Str. Comm.)*, **1990**, 46, 2357.
- [34] A.L. Rheingold, P. Saisuvan and N.C. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 214, 41.
- [35] G. Giuffrida, V. Ricevuto, G. Guglielmo and S. Campagna, M. Ciano, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 194, 23.
- [36] G. Calogero, G. Giuffrida, S. Serroni, V. Ricevuto and S. Campagna, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 541.
- [37] P.J. Koningsbruggen, D. Gatteschi, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk and G. Zanchini, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5175.
- [38] P.J. Koningsbruggen, K. van Coubitz, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, and J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 274, 37.
- [39] P.J. Kunkeler, P.J. Koningsbruggen, J. P. Cornellissen, A.N. van der Andre, A.M. van der Kraan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2190.
- [40] U. Hartmann, J. Vahrenkan, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 239, 13.
- [41] J.F. Geldard, F. Lions, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 318.
- [42] M.A. Withersby, A.J. Blake, N.R. Champness, P.A. Cooke, P. Hubberstey, W.-A. Li and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2259.
- [43] M.R. Caira, R.G.F. Giles, L.R. Nassimbeni, G.M. Sheldrick and R.G. Hazell, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 1476.
- [44] L.-S. Liou, P.-S. Chen, C.-H. Sun and J.-C. Wang, *Acta Cryst.*, **1996**, C52, 1841.
- [45] F.H. Case, *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, 7, 1001.
- [46] Z. Xu, L.K. Thompson and D.O. Miller, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3985.
- [47] J.A. Armstrong, J.C. Barnes, T.J.R. Weakley
- [48] J.D. Carr, *PhD Thesis*, University of Exeter, Exeter, **1997**.
- [49] G. Zhao, F. Xue, Z.-Y. Zhang and T.C.W. Mak, *Organometallics*, **1997**, 16, 4023.
- [50] G. Zhao, Q.-G. Wang and T.C.W. Mak, *Organometallics*, **1998**, 17, 3471.
- [51] A. Houlton, N. Jasim, R.M.G. Roberts, J. Silver and D. Cunningham, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **1992**, 2235.
- [52] K.J. Wallace, R. Daari, W.J. Belcher, L.O. Abouderbala, M.G. Boutelle, J.W. Steed, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 666, 63.
- [53] C.N. Myer and C.W. Allen, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 60.
- [54] X.-B. Xia, C.Y. Duan, L.-G. Zhu, X.Z. You, Y. Yang, H.-Q. Wang, *Polyhedron*, **1992**, 11, 1917.
- [55] C.M. Asselin, G.C. Fraser, H.K.Jr. Hall, W.E. Lindsell, A.B. Padias, P.N. Preston, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **1997**, 3765.
- [56] R. Deschenaux, I. Kosztics and B. Nicolet, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 2291.
- [57] S. Wocadlo, W. Massa, J.-V. Folgado, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 207, 199-206.
- [58] D. Marcos, R. Martinez-Manez, J.-V. Folgado, A. Beltran-Porter, A. Fuertes, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 159, 11-18.
- [59] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, **1996**, Wiley Edition.
- [60] A. Ion, M. Buda, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, I. Gautier-Luneau, M. Bonin and R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1357.
- [61] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7.
- [62] a) D.A. McMorran and P.J. Steel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3321; b) P.L. Caradoc-Davies, D.H. Gregory, L.R. Hanton and J.M. Turnbull, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1574 c) K. Biradha, M. Aogagy and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2397.
- [63] D.J. Hodgson, D.K. Towle and W.E. Hatfield, *Inorganica Chimica Acta*, **1991**, 179, 275-280.
- [64] M. Ferrari Belicchi, G. Gasparri Fava and C. Pelizzi, *Acta Cryst.*, **1981**, B37, 924-926.
- [65] a) J.D. Carr, S. J. Coles, W.W. Hassan, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik and J.H.R. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 57; b) J.D. Carr, S. J. Coles, M.B. Hursthouse and J.H.R. Tucker, *J. Organometallic Chemistry*, **2001**, 637-639, 304-310.
- [66] Y.S. Sohn, D. N. Hendrickson and H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3603.
- [67] P.D. Beer and D.K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 417.
- [68] A. Chesney, M.R. Bryce, A.S. Batsvanov, J.A.K. Howard and L.M. Goldenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 677.
- [69] J.C. Medina, T.T. Goodnow, M.T. Rojas, J.L. Atwood, A. E. Kaifer, G.K. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10583.
- [70] S.R. Miller, D. A Gutowski, Z.H. Chen, G.K. Gokel, L. Echegoyen, A.E. Kaifer, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2021.
- [71] I. Ion, J.-C. Moutet, A. Popescu, L. Tomazeswski, I. Gauthier-Luneau, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 440, 145.
- [72] H. Schöll, K. Sochaj, *Electrochim. Acta*, **1991**, 36, 689.
- [73] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer and J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 6, 733
- [74] T. Kajiwara and T. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 230.
- [75] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara and T. Ito, *Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3130.
- [76] T. Kajiwara and T. Ito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3351.
- [77] S.R. Collinson, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse and J.H.R. Tucker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2001**, 555.
- [78] J. Westwook, S.J. Coles, S.J. Collinson, G. Gasser, S.J. Green, M.B. Hursthouse, M.E. Light and J.H.R. Tucker, *Organometallics*, **2003**, 23, 946.
- [79] A. Kato, J. Ohkanda, H. Sato, T. Sakamoto and K. Mitsunashi, *Heterocycles*, **1993**, 35, 2, 949.
- [80] H. Warmhoff and W. Kroth, *Synthesis*, **1994**, 4, 405.
- [81] T. Assoumatine, *PhD Thesis*, University of Neuchâtel, Neuchâtel, **1999**.
- [82] M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1549.
- [83] Jessica Pacifico, *PhD Thesis*, University of Neuchâtel, Neuchâtel, **2003**
- [84] a) Gilles Gasser, *Travail de Diplôme*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **2000**; b) Gilles Gasser, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst.*, **2004**, C59, accepted.

- [85] T. Birkofer, *Chem. Ber.*, **1942**, 75, 429, 437
 [86] S. Ram and L.D. Spicen, *Tetrahedron Letters*, **1984**, 28,5, 515.
 [87] M. Ihara, Y. Haga, M. Yonekura, T. Ohsawa, T. Fukumoto and T. Kametami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 25, 7345.
 [88] K. Horita, T. Yoshioka, T. Tanaka, Y. Oikawa and O. Yonemitsu, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 11, 3021.
 [89] S. Hanessian, T.J. Liak and B. Vanasse, *Synthesis*, **1981**, 396
 [90] M. Lymann, *Travail de Diplôme*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1988**.
 [91] R.A. Fallahpour, M. Neuburger, M. Zehnder, *Inorganica Chemistry Communication*, **1998**, 90.
 [92] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, 257, 89.
 [93] Marion Graf, *PhD thesis*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **1995**.
 [94] Par exemple, K. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7106; W.S. Sheldrick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 460; R. Finn, J. Zubietta, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2000**, 1321; L. Spiccia, B. Graham, M.t.W Hearn, G. Lazarev, B. Moubararaki, K.S. Murry, E.R.T Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4089.
 [95] G. Gasser, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst.*, **2004**, E60, m244.
 [96] J. Valdés-Martinez, D. Salazar-Mendoza and Rubén A. Toscano, *Acta Cryst.*, **2002**, E58, m712.
 [97] T. Rojo, M. Vlasse and D. Beltran-Porter, *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 194.
 [98] W. Henke, S. Kremer and D. Reinen, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2858.
 [99] a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**; b) A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
 [100] A. Cabort, A. Michel, B. Therrien, H. Stoeckli-Evans, K. Bernauer, G. Süss-Fink, A.F. Williams and G. Stupka, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 350 193-200.
 [101] K. Bernauer, D. Hugi-Cleary, H.J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, N. Brügger and C. Kressl, *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, 275-276, 1-8.
 [102] C. Boskovic, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans and H.U. Güdel, *Inorganica Chemistry Communications*, **2002**, 5, 881-886.
 [103] a) S. Bandyopadhyay, A. Das, G. N. Mukherjee, A. Cantoni, G. Bocelli, S. Chaudhuri and J. Ribas, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1081 and ref. therein; b) Colacio, E.; Ghazi, M.; Kivekas, R.; Moreno, J. M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2882; c) Ruiz-Pérez, C.; Hernández-Molina, M.; Lorenzo-Luis, P.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3845.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

3.1 CONCLUSIONS

Ce travail a, entre autre, permis de synthétiser et de caractériser 4 nouveaux ligands dérivés du ferrocène dont les structures sont rappelées à la figure 1.

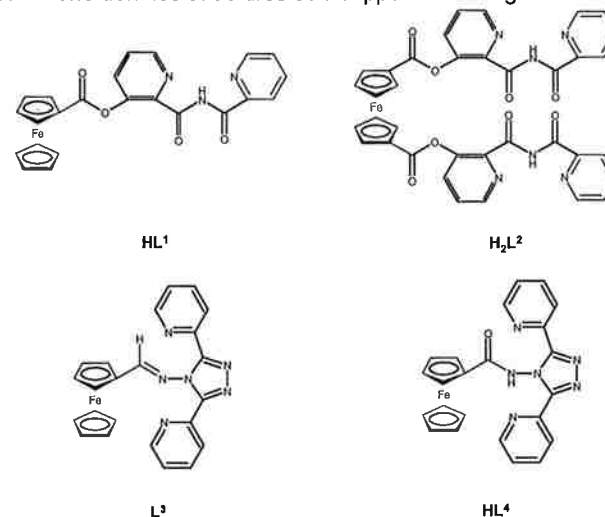


Fig.1 : Ligands synthétisés durant ce travail

Des structures cristallographiques ont pu être déterminées pour tous les ligands. Dans le cas de HL⁴, deux structures polymorphes ont été obtenues.

Ces 4 ligands ont pu être complexés avec des cations métalliques. Un résumé des complexes formés est présenté aux figures 2 et 3.

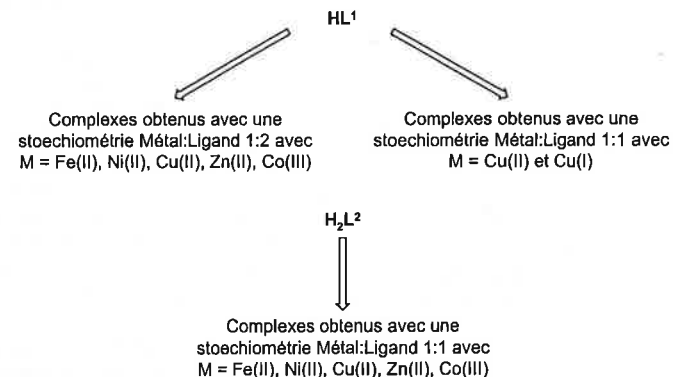


Fig.2 : Résumé des complexes obtenus avec HL¹ et H₂L²

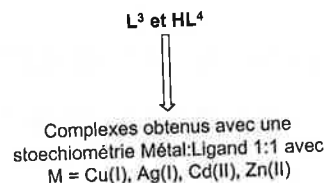


Fig.3 : Résumé des complexes obtenus avec L³ et HL⁴

Comme aucune analyse cristallographique aux RX n'a pu être effectuée sur les complexes souhaités, la structure n'a pas pu être établie avec certitude. Toutefois, comme tous ont pu être caractérisés par différentes méthodes analytiques (spectroscopies de masse, IR et UV-Vis, RMN, électrochimie, analyses élémentaires) et que des titrations RMN et UV-Vis ainsi que des études électrochimiques ont confirmé les stoechiométries souhaitées, des suppositions de structures des complexes ont pu être effectuées. En tenant aussi compte de structures préalablement décrites dans la littérature avec des ligands similaires, la formation de grids pour les ligands L³ et HL⁴ a été jugée fortement probable. Les structures envisagées pour HL¹ et H₂L² sont présentées à la figure 4. Pour HL¹ (stoechiométrie Métal:Ligand 1:2), il s'agirait d'un complexe avec une forme octaédrique alors que pour H₂L², il s'agirait d'un complexe où les bras du ligand s'enrouleraient autour du cation métallique comme l'a trouvé Ziessel et al. avec un ligand similaire dérivé de la 2,2'-bipyridine^[1].

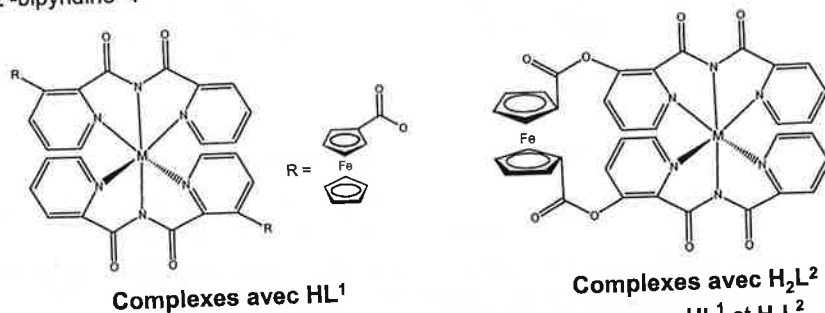


Fig.4 : Suppositions des structures des complexes obtenus avec HL¹ et H₂L²

Pour les complexes de HL₁ avec une stoechiométrie Métal:Ligand 1:1, une structure proche de celle proposée à la figure 4 a été envisagée sauf que l'un des ligands serait remplacé par une molécule d'eau dans le cas du Cu(I) et par un anion chlorure avec Cu(II).

Toutefois, deux structures cristallographiques de complexes de Cu(II), une avec HL¹ et une autre avec H₂L², ont été établies. Les structures obtenues par diffusion d'une solution de sel métallique dans une autre de ligand (et non pas par cristallisation du complexe lui-même préalablement synthétisé) n'ont pas été celles attendues mais ont montré la capacité de ces ligands à former des complexes.

Dans le but de savoir si ces ligands pouvaient être utilisés comme senseurs pour cations métalliques, des études électrochimiques et par spectroscopie UV-Vis ont été

menées pour voir si une éventuelle détection des complexes grâce à des propriétés redox et/ou optiques étaient possibles. Les tableaux 1, 2 et 3 résument les résultats électrochimiques alors que les tableaux 4 et 5 les résultats par spectroscopie UV-Vis. Toutes les CV effectuées sur les complexes obtenus avec les 4 ligands ont montré un one-wave behaviour, autrement dit un changement graduel du potentiel redox lors de l'adjonction de cation métallique.

Tableau 1 : Déplacements des potentiels redox formels du ferrocène ΔE°(Fc/Fc⁺) entre ceux des complexes et celui de HL¹

| Formule du complexe | ΔE° / mV vs Fc/Fc ⁺ _{HL1} |
|---|---|
| Fe(L ¹) ₂ | +29.0 (± 10) |
| Ni(L ¹) ₂ | -12.5 (± 10) |
| Cu(L ¹) ₂ | +13.0 (± 10) |
| Zn(L ¹) ₂ | -6.5 (± 10) |
| [Co(L ¹) ₂][NO ₃] | -22.0 (± 10) |
| [Cu(L ¹)(H ₂ O)][Cl] | +25.5 (± 10)* |
| Cu(L ¹)(H ₂ O) | -5.5 (± 10) |

* obtenu par DPV en raison de la solubilité très faible du complexe

Tableau 2 : Déplacements des potentiels redox formels du ferrocène ΔE°(Fc/Fc⁺) entre ceux des complexes et celui de H₂L²

| Formule du complexe | ΔE° / mV vs Fc/Fc ⁺ _{H2L2} |
|---------------------------------------|--|
| NiL ² | +22.0 (± 10)* |
| FeL ² | +8.0 (± 10)* |
| CuL ² | +24.0 (± 10)* |
| ZnL ² | +42.0 (± 10)* |
| [CoL ²][NO ₃] | +37.0 (± 10)* |

* obtenu par DPV en raison de la solubilité très faible du complexe

Tableau 3 : ΔE°(Fc/Fc⁺_{L3}) et ΔE°(Fc/Fc⁺_{HL4}) après l'addition de 1.1 équivalent de sels métalliques

| Metals | ΔE°(L ³) _{1.1 Eq} / mV | ΔE°(HL ⁴) _{1.1 Eq} / mV |
|--------|---|--|
| Zn(II) | +50.5 (± 10) | +52.5 (± 10) |
| Cu(I) | +40.5 (± 10) | +56.5 (± 10) |
| Ag(I) | +38.5 (± 10) | +31.5 (± 10) |
| Cd(II) | +44.5 (± 10) | +43.0 (± 10) |

Les ΔE° obtenus pour HL¹ ne sont pas assez significatifs (à l'exception de Fe(L¹)₂ et [Cu(L¹)(H₂O)][Cl]) pour permettre une reconnaissance cationique de façon certaine. Ceux trouvés pour H₂L² permettraient une telle reconnaissance (à l'exception du complexe de Fe(II)). Toutefois, il serait impossible de déterminer de quels cations est formé un complexe en raison de l'incertitude liée à l'erreur expérimentale.

L'électrochimie de L₃ et HL⁴ et de leurs complexes respectifs a permis de montrer qu'une reconnaissance de la formation des complexes était possible. Par contre, il est impossible d'établir de quels métaux ces complexes sont composés. En effet, si

l'on tient compte de l'erreur expérimentale, tous les déplacements des potentiels trouvés pourraient être identiques, et ceci avec les deux ligands. Une explication au fait que les ΔE^0 obtenus pour les complexes de HL^1 et H_2L^2 soient moins significatifs que ceux de L^3 et HL^4 est que, pour ces derniers, un cation métallique ne remplace pas deux protons entraînant que les complexes de L^3 et HL^4 sont chargés contrairement à ceux de HL^1 et H_2L^2 . Par conséquent, les complexes de L^3 et HL^4 sont plus difficiles à oxyder à cause de répulsions électrostatiques entraînant donc un plus grand déplacement du potentiel. Ceci explique les faibles déplacements obtenus en général pour HL^1 et H_2L^2 .

Tableau 4 : Déplacements des λ_{max} et de l'absorbance ϵ après complexation du ligand HL^1 avec des cations métalliques

| | HL^1 |
|--|--------|
| λ_{max} / nm | 463 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 369 |
| Déplacement du λ_{max} de $Fe(L^1)_2 / nm$ | +25 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 9322 |
| Déplacement du λ_{max} de $Ni(L^1)_2 / nm$ | -17 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 1437 |
| Déplacement du λ_{max} de $Cu(L^1)_2 / nm$ | +11 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 2607 |
| Déplacement du λ_{max} de $Zn(L^1)_2 / nm$ | +18 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 1448 |
| Déplacement du λ_{max} de $[Co(L^1)_2][NO_3] / nm$ | -63 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 3428 |
| Déplacement du λ_{max} de $[Cu(L^1)(H_2O)]Cl / nm$ | * |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | * |
| Déplacement du λ_{max} de $Cu(L^1)(H_2O) / nm$ | -88 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 3680 |

* précipitation du complexe

Les déplacements bathochromes de la bande d-d observés pour $Fe(L^1)_2$, $Cu(L^1)_2$ et $Zn(L^1)_2$ en comparaison avec le λ_{max} du ligand étaient ceux attendus. Le léger déplacement hypsochrome du complexe de $Ni(L^1)_2$ pourraient être attribué au fait que la bande d-d soit cachée par une bande plus haute en énergie.

Les spectres de $[Co(L^1)_2][NO_3]$ et $Cu(L^1)(H_2O)$ sont très différents des autres complexes (déplacements hypsochromes importants de -63, respectivement -88 nm). Ceci est le résultat d'un mode différent de complexation des 2 complexes ; une

stoechiométrie 1:1 pour $Cu(L^1)(H_2O)$ et la présence d'un contre-anion pour $[Co(L^1)_2][NO_3]$.

Tableau 5 : Déplacements des λ_{max} et de l'absorbance ϵ après complexation du ligand H_2L^2 avec des cations métalliques

| | H_2L^2 |
|--|----------|
| λ_{max} / nm | 466 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 420 |
| Déplacement du λ_{max} de NiL^2 / nm | +18 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 1120 |
| Déplacement du λ_{max} de FeL^2 / nm | +30 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 3512 |
| Déplacement du λ_{max} de ZnL^2 / nm | -15 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 1400 |
| Déplacement du λ_{max} de CuL^2 / nm | +16 |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | 1239 |
| Déplacement du λ_{max} de $[CoL^2][NO_3] / nm$ | * |
| $\epsilon / dm^3 \cdot mol^{-1}$ | * |

* Aucun pic observé

Comme on s'y attendait, NiL^2 , FeL^2 et CuL^2 ont montré un déplacement bathochrome de leur bande d-d par rapport au λ_{max} du ligand. Un faible déplacement hypsochrome du complexe ZnL^2 a été observé. Ceci pourrait être dû à la difficulté d'analyser les pics en raison de la solubilité très faible des complexes. Le complexe de $[CoL^2][NO_3]$ a montré un comportement spectroscopique différent par rapport aux autres complexes de H_2L^2 . Un autre mode de complexation (présence d'un contre-anion) ou une bande plus haute en énergie qui cacherait celle d-d pourraient en être la cause.

Par contre, pour tous les complexes de HL^1 et H_2L^2 , une augmentation importante de ϵ a été clairement mise en évidence, notamment pour les complexes $Fe(L^1)_2$ et FeL^2 . Ceci rendrait possible l'utilisation de ces ligands comme senseurs optiques.

Aucun changements significatifs des λ_{max} n'a été observé lors des complexations de HL^4 contrairement pour L^3 où un déplacement bathochrome a été mis en évidence, notamment avec les cations $Zn(II)$, $Cd(II)$ et $Ag(I)$. Une explication à ce phénomène pourrait être la plus grande délocalisation possible des électrons du ligand L^3 (fonction imine). Ceux-ci peuvent en effet se délocaliser jusque sur le Cp contrairement à ceux de HL^4 qui sont stoppés à la fonction amide. Cette explication est renforcée par le fait que la couleur des complexes de HL^4 (orange) était identique à celle du ligand, contrairement à ceux de L^3 où une coloration rouge est observée.

Tableau 6 : Déplacements des λ_{\max} et de l'absorbance ϵ après complexation des ligands L3 et HL⁴ avec des cations métalliques

| | L ³ | HL ⁴ |
|--|----------------|-----------------|
| $\lambda_{\max} / \text{nm}$ | 461 | 453 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 961 | 416 |
| Déplacement du λ_{\max} après addition de 1.2 Eq. de Zn(II) / nm | +30 | -5 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1541 | 499 |
| Déplacement du λ_{\max} après addition de 1.2 Eq. de Cd(II) / nm | +13 | 0 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1123 | 546 |
| Déplacement du λ_{\max} après addition de 1.2 Eq. de Cu(I) / nm | +2 | -20 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1588 | 564 |
| Déplacement du λ_{\max} après addition de 1.2 Eq. de Ag(I) / nm | +11 | 0 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1186 | 511 |

3.2 PERSPECTIVES

Les perspectives résultantes de ce travail sont énormes et surtout prometteuses. La prochaine étape de cette recherche serait certainement la synthèse de senseur métallique à l'état solide. Ce domaine de recherche est actuellement en pleine expansion^[2-5]. Dans ce but, l'introduction d'une autre unité à nos senseurs est nécessaire. Deux possibilités sont présentées ci-dessous : les nanotubes de carbone fonctionnalisés «single wall» (Fc-SWNT) et la déposition sur une électrode d'or de ligands sulfurés par auto assemblage de monocouches (SAM).

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbones (CNTs) ont connu un intérêt considérable à cause de leurs propriétés chimiques et physiques uniques (l'électrocatalyse est par exemple une des méthodes les plus efficaces pour l'amplification de la détection d'un signal). Ceci pourrait mener à la fabrication de senseurs chimiques ou de biosenseurs. Par exemple, Prato et al. ont réussi à lier une unité amidoferrocenyle à des CNTs comme présenté à la figure 5. Ceci les rend soluble dans la plupart des solvants organiques communs et permet une détection efficace par voltamétrie cyclique de H_2PO_4^- (un déplacement du potentiel du ferrocène est observé en raison des liaisons hydrogènes entre le groupe amide conjugué au ferrocène et l'anion H_2PO_4^- comme montré dans la figure 6. On remarque une stabilisation de l'unité ferricinium qui est liée à l'anion pour des raisons électrostatiques.

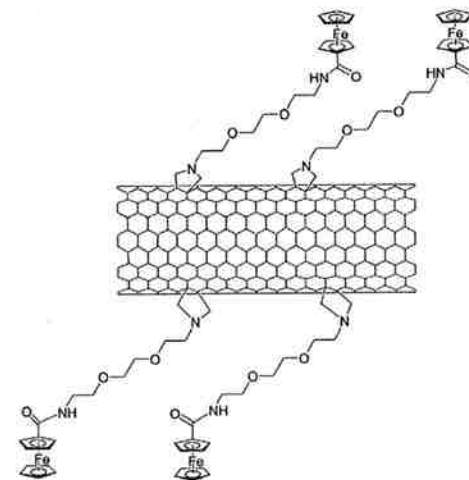


Fig.5 : Schéma d'un nanotube de carbone «single wall» fonctionnalisé avec une unité amidoferrocenyle (Fc-SWNT)

En tenant compte de ces considérations, il pourrait être envisagé de lier d'autres unités ferrocenyles à des CNTs en vue de détecter des espèces comme des cations ou des molécules neutres. La synthèse de tels matériaux pourrait dériver du travail de Prato et al.^[6]. Un exemple d'un éventuel senseur à cations avec une proposition de synthèse est présenté à la figure 7.

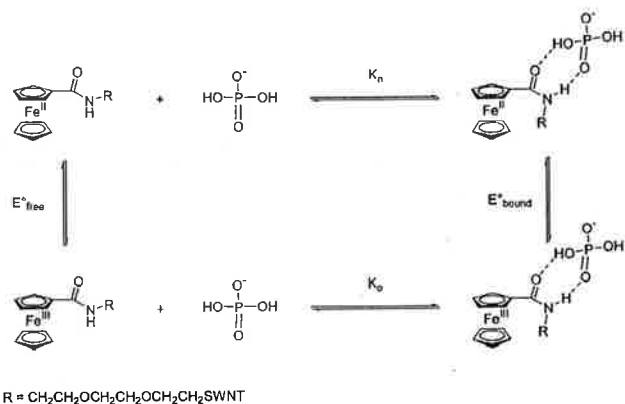


Fig.6 : Schéma de la liaison de H_2PO_4^- avec le senseur Fc-SWNT

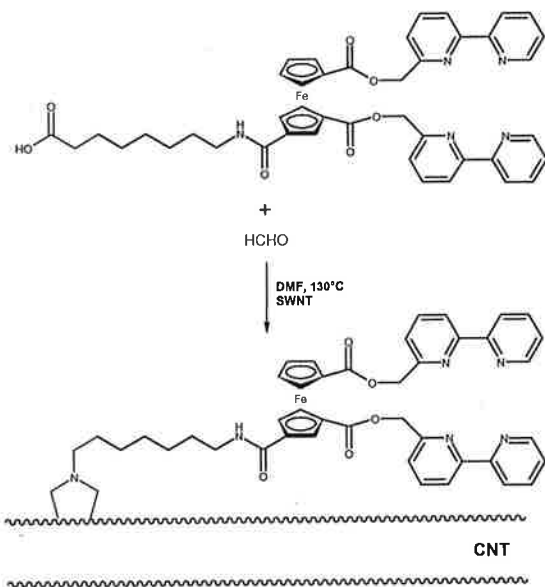


Fig. 7 : Proposition d'une synthèse d'un senseur à cation dérivé de CNTs

L'autre idée serait la synthèse de ligands modifiés par rapport à ceux présentés dans ce travail et dans l'introduction. L'incorporation sur le ferrocène d'une chaîne avec un groupe S-H en terminaison rendrait possible la déposition par auto assemblage de monocouche (SAM) sur des électrodes d'or^[10-12]. De cette manière, un senseur métallique à l'état solide pour anions, cations ou molécules neutres pourrait être créé

comme celui présenté dans la figure 8 pour Cu^{2+} grâce à un ligand dérivé d'un peptide^[13].

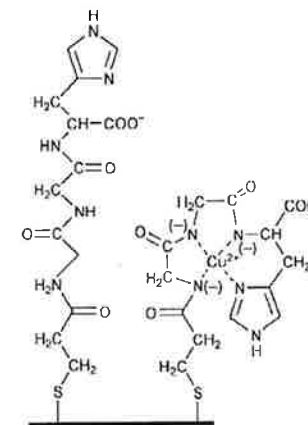


Fig.8 : Schéma d'une électrode avec un ligand modifié Gly-Gly-His complexé et non avec Cu^{2+}

Dans ce cas, le potentiel mesuré a été attribué à la demi-cellule $\text{Au}|\text{Cu(II)}_{\text{complexe}}, \text{Cu(I)}_{\text{complexe}}$. Mais, au cas où le métal serait difficile à oxyder, l'introduction d'une unité ferrocène pourrait permettre de surmonter cette difficulté comme le potentiel mesuré serait cette fois-ci le couple Fc/Fc^+ .

Des propositions de ligands avec les espèces qu'ils pourraient potentiellement détecter sont présentées à la figure 9.

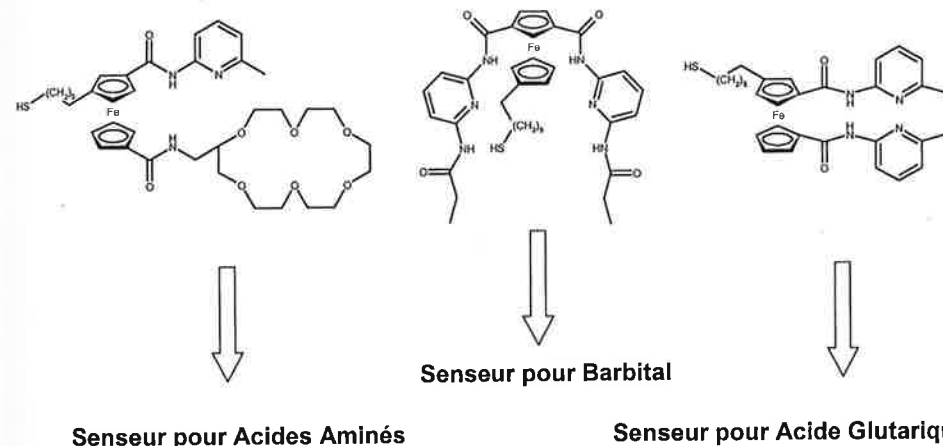


Fig.9 : Propositions de ligands avec les espèces qu'ils pourraient potentiellement détecter

Des synthèses de ligands dérivés du ferrocène et contenant des unités S-H en vue de leur déposition par SAM sur des électrodes d'or ont déjà été publiées^[14-17]. La figure 10 présente un schéma d'une possible synthèse d'un senseur potentiel pour acide glutarique.

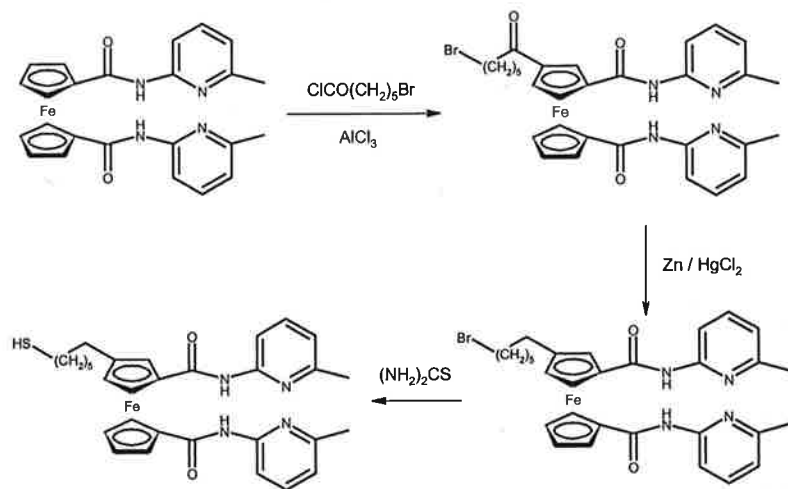


Fig.10 : Schéma de la synthèse d'un senseur potentiel pour acide glutarique

CONCLUSIONS AND FURTHER INVESTIGATIONS

3.3. CONCLUSIONS

This work has enabled us to synthesize and characterize 4 new ligands, derivatives of ferrocene, described in figure 1.

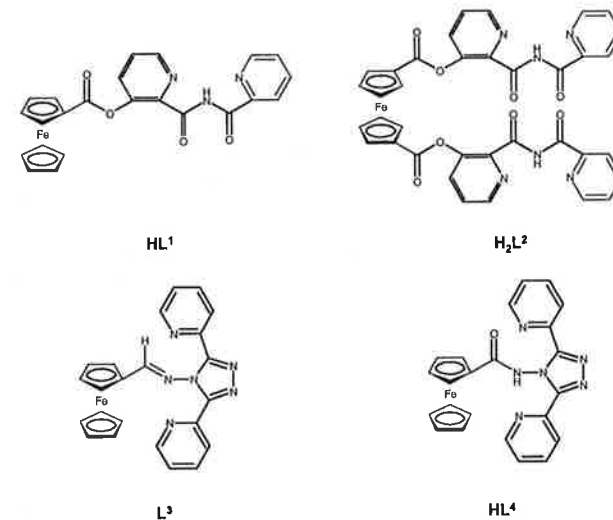


Fig.1 : Ligands synthesized during this work

The crystal structures of all four ligands have been examined. For **HL⁴**, two polymorph structures were obtained.

These 4 ligands have been shown to complex metal ions and a summary of the complexes formed is presented in figures 2 and 3.

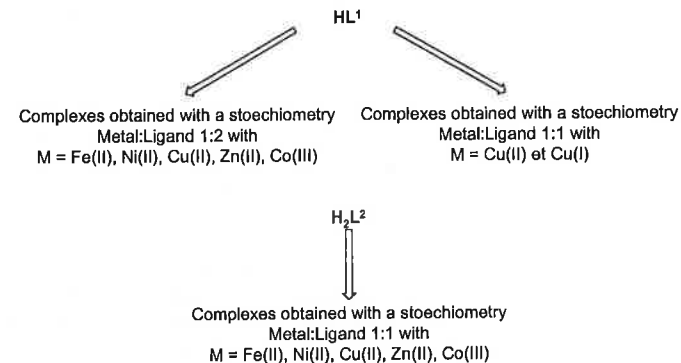


Fig.2 : Summary of complexes obtained with **HL¹** and **H₂L²**

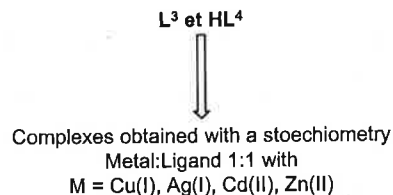


Fig.3 : Summary of complexes obtained with L^3 and HL^4

As no X-Ray crystallographic analysis could be carried out on the complexes, their structures have not been established with certitude. However, as all have been characterized by different analytic methods (Mass, IR and UV-Vis spectroscopies, NMR, electrochemistry, elementary analysis) and NMR and UV-Vis titrations and electrochemical studies have confirmed the expected stoichiometries. Knowing the structures of similar ligands previously described in the literature, grids formation was taken as strongly probable. The envisaged structures for complexes with HL^1 and H_2L^2 are presented in figure 4. For HL^1 (stoichiometry Metal:Ligand 1:2), it should be a complex with an octahedral geometry. For H_2L^2 a complex where the ligand's arms would wrap around the metallic cation is envisaged, as Ziessel et al. found with a similar ligand, a derivative of 2,2'-bipyridine⁽¹⁾.

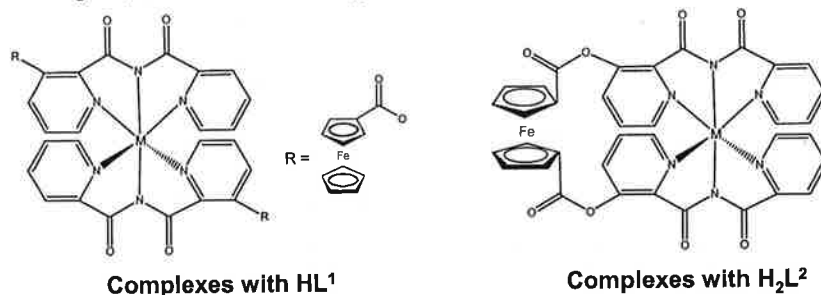


Fig.4 : Proposed structures of the complexes obtained with HL^1 et H_2L^2

For the HL^1 complexes, with a stoichiometry Metal:Ligand 1:1, a structure close to that proposed in the figure 4, except that one of the ligands would be replaced by a water molecule in the case of Cu(I) and a chloride anion for Cu(II).

However, two crystallographic structures of Cu(II) complexes, one with HL^1 and another one with H_2L^2 , were obtained by diffusion of the metallic salt solution into a solution of the ligand (and not by recrystallization of a previously synthesized complex). The structures obtained were not the ones expected but it does show the ability of these ligands to complex metal ions.

In order to know if the ligands could be used as sensors for metallic cations, electrochemical and UV-Vis spectroscopy studies were carried out to see if an eventual detection of the complexes by redox and/or optical properties was possible. Tables 1, 2 and 3 summarize the electrochemical results and tables 4, 5 and 6 the UV-Vis spectroscopic results.

All the CV results, which have been carried out on complexes obtained with the 4 ligands, showed a one-wave behaviour; in other words a gradual change of redox potential during addition of metallic cations was observed.

Table 1 : Shifts of formal redox potentials of ferrocene $\Delta E^0(Fc/Fc^+)$ between that of the complexes and that of HL^1

| Complexes | $\Delta E^0 / \text{mV vs } Fc/Fc^+_{HL^1}$ |
|-----------------------|---|
| $Fe(L^1)_2$ | +29.0 (± 10) |
| $Ni(L^1)_2$ | -12.5 (± 10) |
| $Cu(L^1)_2$ | +13.0 (± 10) |
| $Zn(L^1)_2$ | -6.5 (± 10) |
| $[Co(L^1)_2][NO_3]$ | -22.0 (± 10) |
| $[Cu(L^1)(H_2O)][Cl]$ | +25.5 (± 10)* |
| $Cu(L^1)(H_2O)$ | -5.5 (± 10) |

* obtained by DPV because of the very low complex solubility

Table 2 : Shifts of formal redox potentials of ferrocene $\Delta E^0(Fc/Fc^+)$ between that of the complexes and that of H_2L^2

| Complexes | $\Delta E^0 / \text{mV vs } Fc/Fc^+_{H_2L^2}$ |
|-----------------|---|
| NiL^2 | +22.0 (± 10)* |
| FeL^2 | +8.0 (± 10)* |
| CuL^2 | +24.0 (± 10)* |
| ZnL^2 | +42.0 (± 10)* |
| $[CoL^2][NO_3]$ | +37.0 (± 10)* |

* obtained by DPV because of the very low complex solubility

Table 3 : $\Delta E^0(Fc/Fc^+ L^3)$ and $\Delta E^0(Fc/Fc^+ HL^4)$ after addition of 1.1 equivalent of metallic salts

| Metals | $\Delta E^0(L^3)_{1.1 \text{ Eq}} / \text{mV}$ | $\Delta E^0(HL^4)_{1.1 \text{ Eq}} / \text{mV}$ |
|--------|--|---|
| Zn(II) | +50.5 (± 10) | +52.5 (± 10) |
| Cu(I) | +40.5 (± 10) | +56.5 (± 10) |
| Ag(I) | +38.5 (± 10) | +31.5 (± 10) |
| Cd(II) | +44.5 (± 10) | +43.0 (± 10) |

ΔE^0 obtained for HL^1 are not significant enough (except for $Fe(L^1)_2$ and $[Cu(L^1)(H_2O)][Cl]$) to establish a cationic recognition with certainty. The values found for H_2L^2 would allow a such recognition (except for Fe(II) complex). However it would be impossible to determine which cation is present in the complex because of the incertitude due to the experimental error.

The electrochemistry of L^3 and HL^4 , and their respective complexes, showed that recognition of complex formation was possible. However, it was impossible to establish from which metal the complexes were composed. Indeed, within experimental error all the potential shifts found could be the same, and this for both ligands.

An explanation of why the ΔE^0 obtained for the HL^1 and H_2L^2 complexes are less significant than those for L^3 and HL^4 , is that for the latter a metallic cation does not replace two protons hence the L^3 and HL^4 complexes are charged, in contrast to those of HL^1 and H_2L^2 . Consequently, L^3 and HL^4 are more difficult to oxidize because of electrostatic repulsions leading to a larger potential shift. This explains why the shifts obtained are generally weak for HL^1 and H_2L^2 .

Table 4: Shifts of λ_{max} and absorbance ϵ upon complexation of ligands HL^1 with metal cations

| | HL^1 |
|---|--------|
| $\lambda_{max} / \text{nm}$ | 463 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 369 |
| Shift of λ_{max} of $Fe(L^1)_2 / \text{nm}$ | +25 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 9322 |
| Shift of λ_{max} of $Ni(L^1)_2 / \text{nm}$ | -17 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1437 |
| Shift of λ_{max} of $Cu(L^1)_2 / \text{nm}$ | +11 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 2607 |
| Shift of λ_{max} of $Zn(L^1)_2 / \text{nm}$ | +18 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1448 |
| Shift of λ_{max} of $[Co(L^1)_2][NO_3] / \text{nm}$ | -63 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3428 |
| Shift of λ_{max} of $[Cu(L^1)(H_2O)][Cl] / \text{nm}$ | * |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | * |
| Shift of λ of $Cu(L^1)(H_2O) / \text{nm}$ | -88 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3680 |

* complex precipitation

The bathochromic shifts of the d-d band observed for $Fe(L^1)_2$, $Cu(L^1)_2$ and $Zn(L^1)_2$ in comparison with λ_{max} of the ligand, were as expected. The slight hypsochromic shift for the Ni(II) complex $Ni(L^1)_2$ could be due to the fact that the d-d band is hidden by another band higher in energy.

Spectra of $[Co(L^1)_2][NO_3]$ and $Cu(L^1)(H_2O)$, which are very different to those of the other complexes, (important hypsochromic shifts of -63, respectively -88 nm) is the result of a different coordination mode (a stoichiometry 1:1 for $Cu(L^1)(H_2O)$ and the presence of a counter-anion for $[Co(L^1)_2][NO_3]$).

Table 5: Shifts of λ_{max} and absorbance ϵ upon complexation of ligands H_2L^2 with metallic cations

| | H_2L^2 |
|---|----------|
| $\lambda_{max} / \text{nm}$ | 466 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 420 |
| Shift of λ_{max} of NiL^2 / nm | +18 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1120 |
| Shift of λ_{max} of FeL^2 / nm | +30 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3512 |
| Shift of λ_{max} of ZnL^2 / nm | -15 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1400 |
| Shift of λ_{max} of CuL^2 / nm | +16 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1239 |
| Shift of λ_{max} of $[CoL^2][NO_3] / \text{nm}$ | * |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | * |

* no peak observed

As expected, NiL^2 , FeL^2 and CuL^2 showed a bathochromic shift of their d-d band in comparison with λ_{max} of ligand. A weak hypsochromic shift was observed for the Zn(II) complex ZnL^2 , which could be due to a different spectroscopic behavior in comparison with other complexes of H_2L^2 . $[CoL^2][NO_3]$ showed a very different spectroscopic behavior. Another complexation mode (presence of a counter-anion) or a band higher in energy, which could hide this d-d band, could be an explanation.

On the other hand, for all of the complexes with HL^1 and H_2L^2 , an important increase of ϵ was clearly observed, especially for Fe(II) complexes ($Fe(L^1)_2$ and FeL^2), which indicates that these ligands could be used as sensors.

No significant changes of λ_{max} have been observed upon complexation of HL^4 in contrast to L^3 , where a bathochromic shift has been detected, especially for the Zn(II), Cd(II) and Ag(I) cations. An explanation for this fact could be the larger electron delocalization possible in ligand L^3 (imine function), extending to the Cp groups, in contrast to that in HL^4 where delocalization is blocked at the amide function. This explanation is reinforced by the fact that the colour of the complexes of HL^4 (orange) is identical to that of the ligand, while for the L^3 complexes a red coloration was observed.

Table 6 : Shifts of λ_{\max} and absorbance ϵ upon complexation of ligands L^3 and HL^4 with metallic cations

| | L^3 | HL^4 |
|--|-------|--------|
| $\lambda_{\max} / \text{nm}$ | 461 | 453 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 961 | 416 |
| Shift of λ_{\max} after addition of 1.2 Eq. of Zn(II) / nm | +30 | -5 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1541 | 499 |
| Shift of λ_{\max} after addition of 1.2 Eq. de Cd(II) / nm | +13 | 0 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1123 | 546 |
| Shift of λ_{\max} after addition of 1.2 Eq. de Cu(I) / nm | +2 | -20 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1588 | 564 |
| Shift of λ_{\max} after addition of 1.2 Eq. de Ag(I) / nm | +11 | 0 |
| $\epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1186 | 511 |

3.4. FURTHER INVESTIGATIONS

The perspectives resulting from this work are enormous and promising. The next step in this research field would certainly be the synthesis of solid state metal sensors. This area of research is currently undergoing rapid development^[2-5]. With this aim in mind the introduction of another unit to our sensors is necessary. Two possibilities are presented here: Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes (Fc-SWNT) and deposition on a gold electrode by Self Assembled Monolayer (SAM) of sulfur ligands.

Since their discovery, carbon nanotubes (CNTs) have drawn a considerable interest owing to their unique chemical and physical properties (electrocatalysis is for example one of several very efficient methods of amplification of a detection signal). It could lead to the construction of chemical sensors and biosensors^[6-9]. For example, Prato et al. succeed in linking an amidoferrocenyl moiety to CNTs, as presented in figure 5. This made them soluble in most organic solvent and allowed a very efficient voltametric detection of H_2PO_4^- (a shift of potential is observed due to H-bonding of the H_2PO_4^- anions to the amido group conjugated to ferrocene, and to the ensuing stabilization of the oxidised ferricenium moieties in the bound state with respect to the free one, as shown in figure 6).

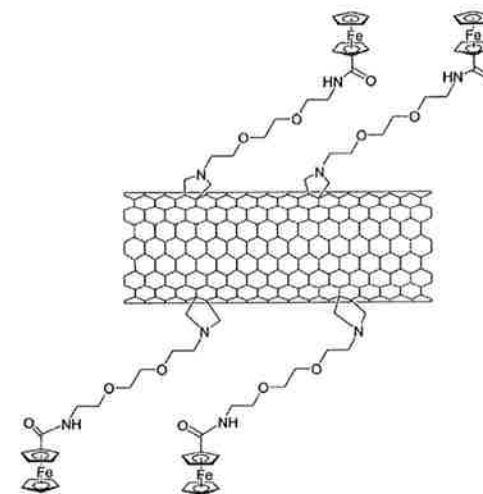


Fig.5 : Schematic of an amidoferrocenyl-functionalised single wall carbon nanotube (Fc-SWNT)

With these considerations in mind, it may be possible to link other ferrocenyl units to CNTs in order to sense species like cations or neutral molecules. The synthesis of such materials could be an extension of Prato et al's. work^[6]. An example of a possible cation sensor, with a proposition of its synthesis, is presented in figure 7.

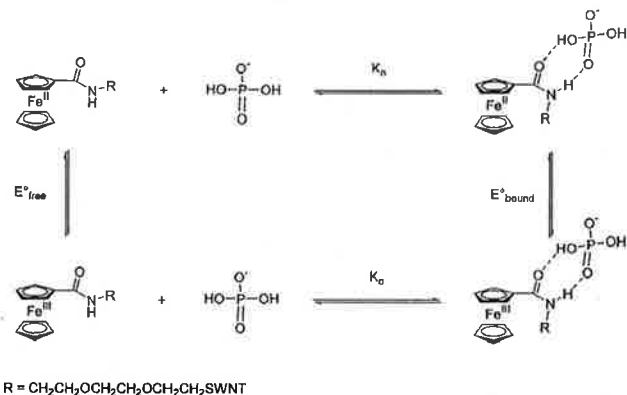


Fig.6 : Schematic of the binding of H_2PO_4^- with an Fc-SWNT sensor

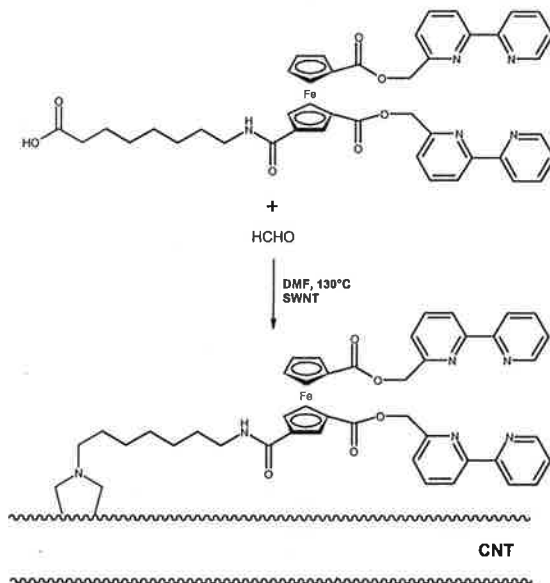


Fig. 7 : Proposition of the synthesis of a possible cation sensor, a derivative of CNTs

Another idea would be to synthesis of modified ligands of those presented in this work, and in the Introduction, by incorporating on the ferrocene a chain with a terminal S-H group, so that their depositions by Self Assembled Monolayer (SAM) on gold electrodes would be possible^[10-12]. In this way a solid state metal sensor for anions, cations or neutral molecules could be created, like the one presented in figure 8 for Cu^{2+} cations, which is composed of a modified peptide ligand^[13].

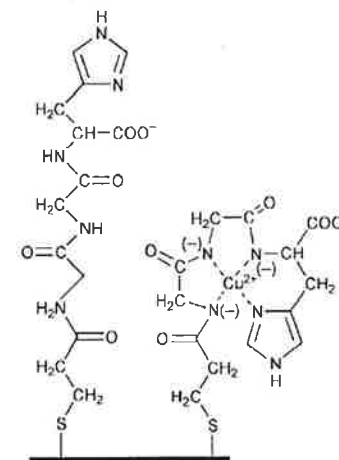
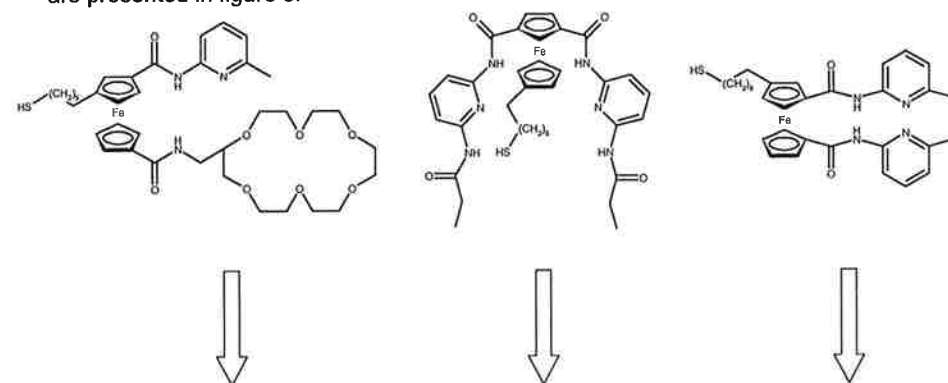


Fig.8 : Schematic of the Gly-Gly-His modified electrode with and without complexed Cu^{2+}

In this case, the potential measured was attributed to the half cell $\text{Au}|\text{Cu(II)}_{\text{complex}}, \text{Cu(I)}_{\text{complex}}$. However, in the case of it being difficult to oxidise the metal, the introduction of a ferrocene unit would allow one to overcome this difficulty because the potential measured would be this time the couple Fc/Fc^+ .

Propositions of three new ligands, and the potential species that they could detect, are presented in figure 8.



Sensor for Amino Acid

Sensor for Barbital

Sensor for Glutaric Acid

Fig.9 : Propositions of ligands and their potential species that they could detect

Syntheses of ligands derivatives of ferrocene and containing a sulfur unit, in view of SAM, have been published^[14-17]. Figure 10 presents the scheme of a possible synthesis of a potential sensor for glutaric acid.

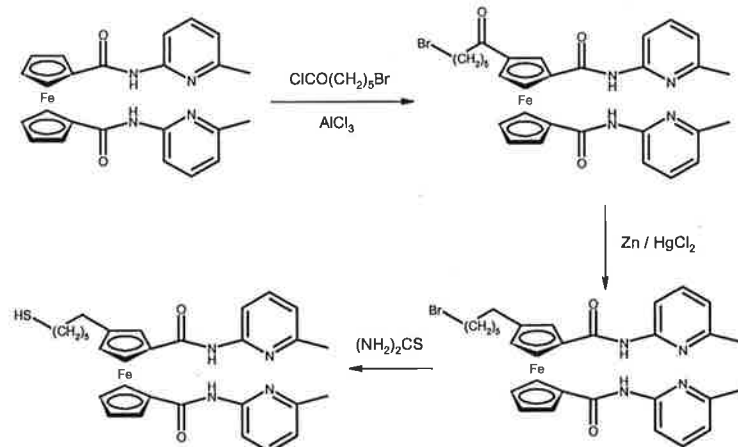


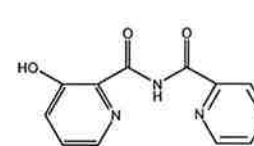
Fig.10 : Scheme of synthesis of a potential sensor for glutaric acid

3.5. REFERENCES

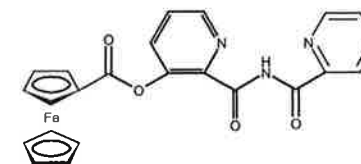
- [1] A. Ion, M. Buda, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, I. Gautier-Luneau, M. Bonin and R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1357.
- [2] J.J. Gooding, D.B. Hibbert and W. Yang, *Sensors*, **2001**, 1, 75.
- [3] J.J. Gooding, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 17, 1149.
- [4] W. Yang, M. Ozsoz, D.B. Hibbert, J.J. Gooding, *Electroanalysis*, **2001**, 14, 18, 1299.
- [5] M. Situmorang, J.J. Gooding, D.B. Hibbert and D. Barnett, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 18, 1469.
- [6] D.M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, W. Vasquez and M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4206.
- [7] A. Callegari, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, W. Vasquez and M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2003**, 2576.
- [8] J.J. Davis, K.S. Coleman, B.R. Azamian, C. B. Bagshaw and M.L. H. Green, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3732.
- [9] B.S. Sherigara, W. Kutner and F. D'Souza, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 9, 753.
- [10] J.J. Gooding, F. Mearns, W. Yang and J. Liu, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 2, 81.
- [11] J.J. Gooding, P. Erokhin and D.B. Hibbert, *Biosensors & Bioelectronics*, **2000**, 15, 229.
- [12] T. Kondo, M. Okamura and K. Uosaki, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 637, 841.
- [13] W. Yang, D. Jaramillo, J. J. Gooding, D.B. Hibbert, R. Zhang, G.D. Willet and K.J. Fisher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2001**, 1982.
- [14] T. Kondo, S. Horiuchi, I. Yagi and K. Uosaki, *JACS*, **1999**, 121, 391.
- [15] T. Kondo, T. Kanai and K. Uosaki, *Langmuir*, **2002**, 17, 6317.
- [16] M. Kazemkaite, A. Bulovas, V. Smirnovas, G. Niaura, E. Butkus and V. Razumas, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 7691.
- [17] V.T. Hoang, L.M. Rogers and F. D'Souza, *Electrochemistry Communications*, **2002**, 4, 50.

OVERVIEW OF SYNTHESISED PRODUCTS

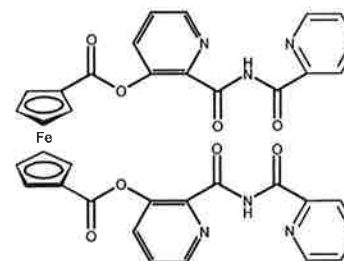
4.1 Organic Products



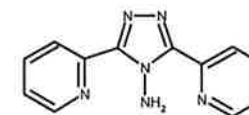
Hbpca-OH



HL¹



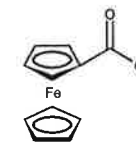
H₂L²



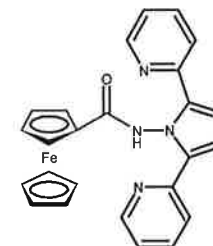
DPTA



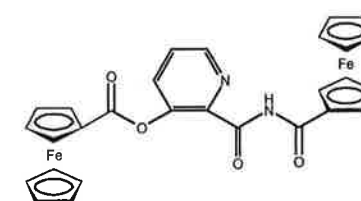
L³



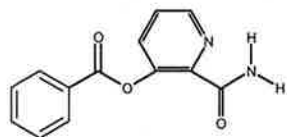
CCF



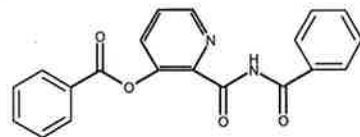
HL⁴



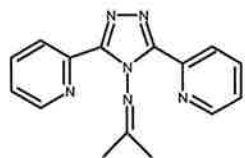
FCAFPE



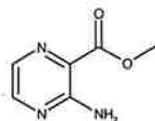
BACPE



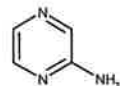
BABPE



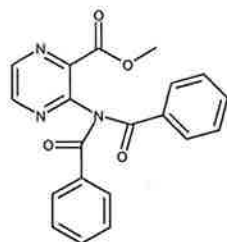
DPTIA



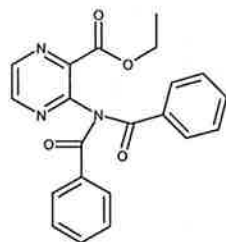
APCAME



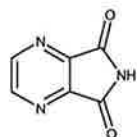
PA



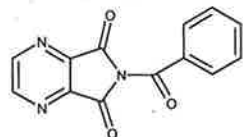
DBCAME



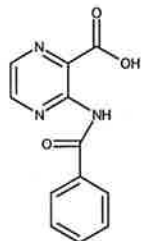
DBCAGE



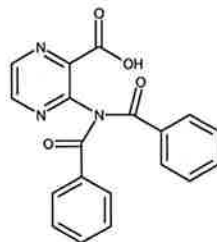
PPD



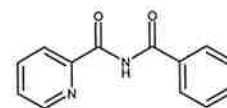
BPPD



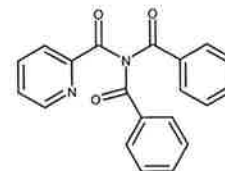
BAPCA



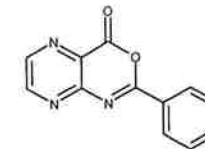
DPCA



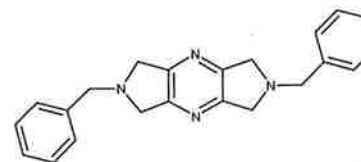
BPA



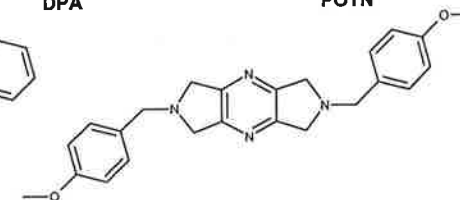
DPA



POTN

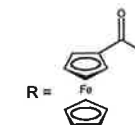
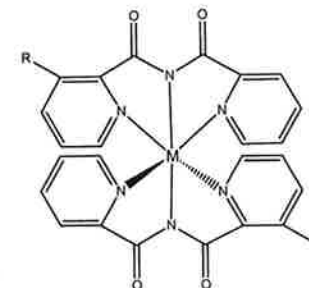


DBHTAI

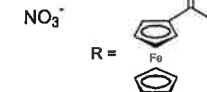
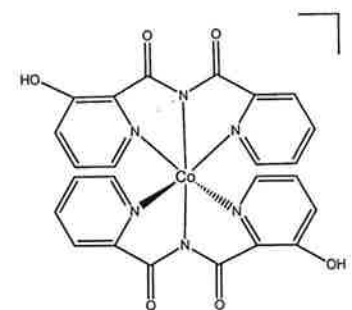


DMBHTAI

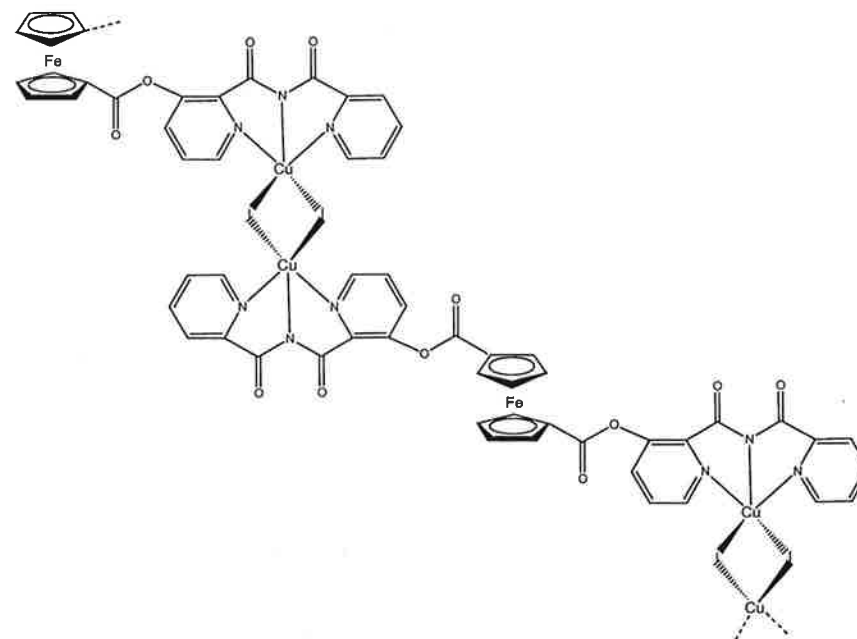
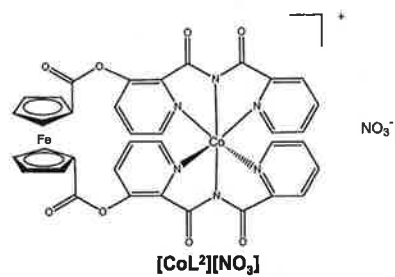
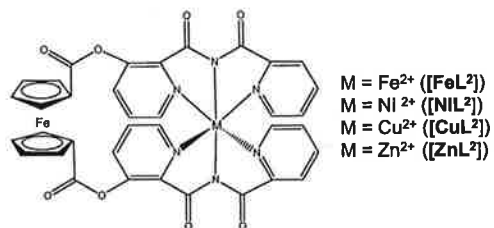
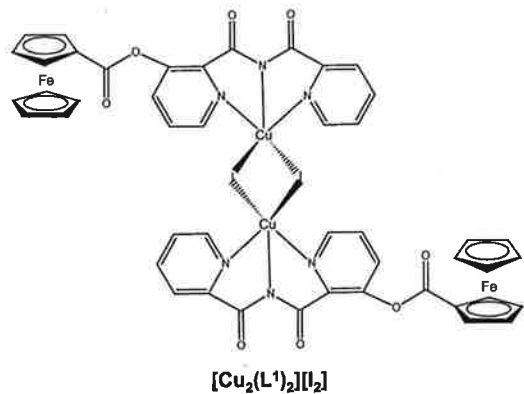
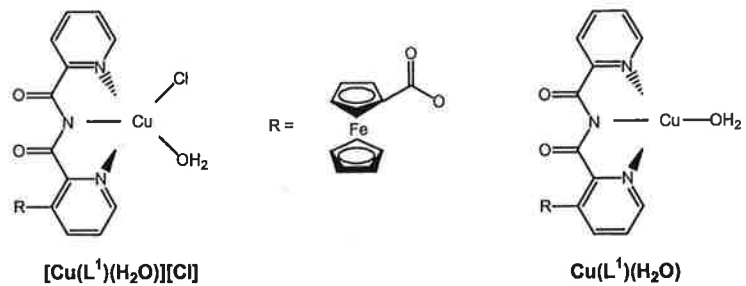
4.2 Complexes



M = Fe²⁺ (**[Fe(L¹)₂]**)
 M = Ni²⁺ (**[Ni(L¹)₂]**)
 M = Cu²⁺ (**[Cu(L¹)₂]**)
 M = Zn²⁺ (**[Zn(L¹)₂]**)

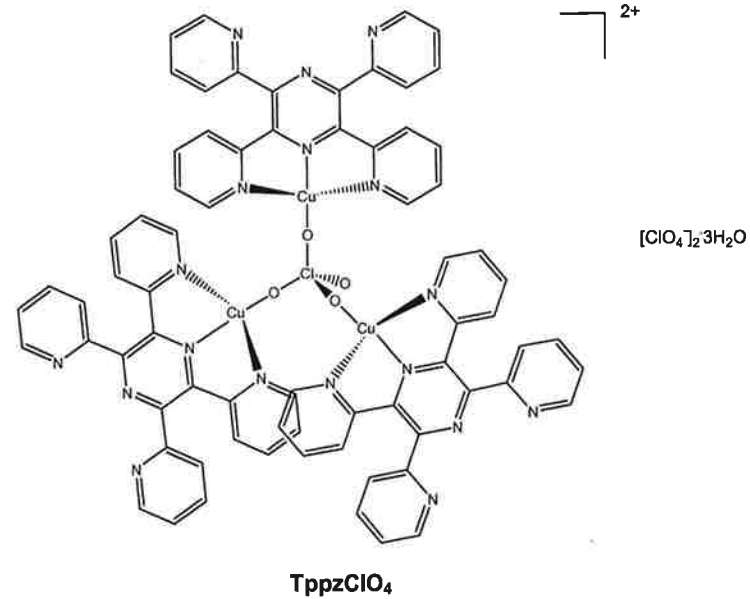


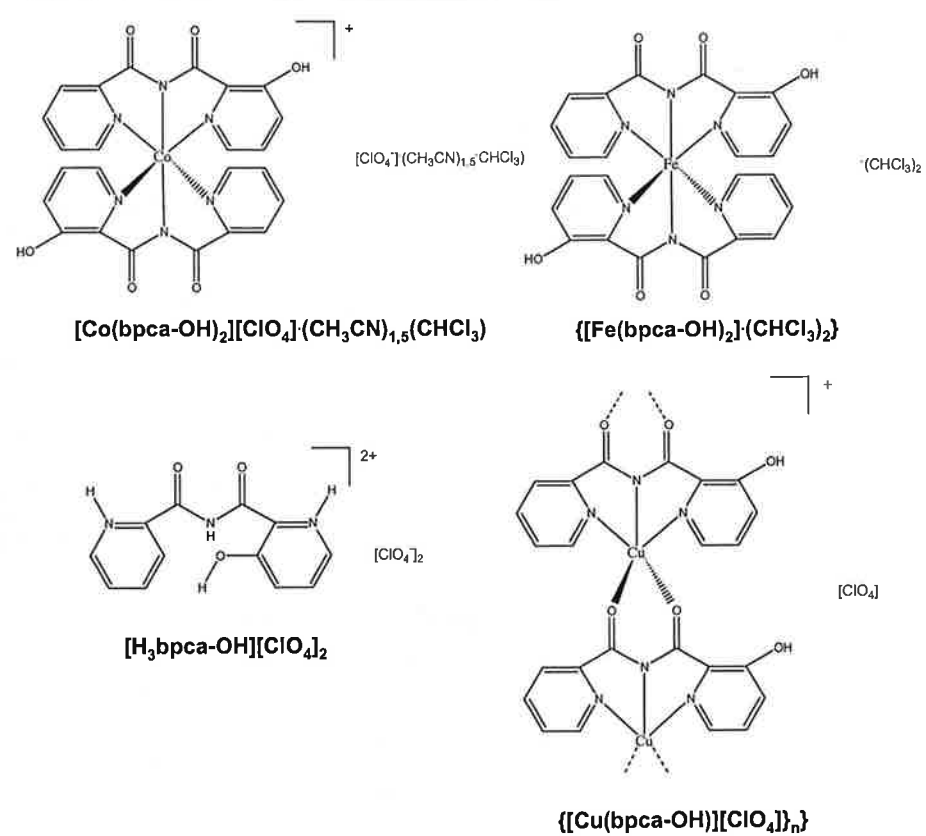
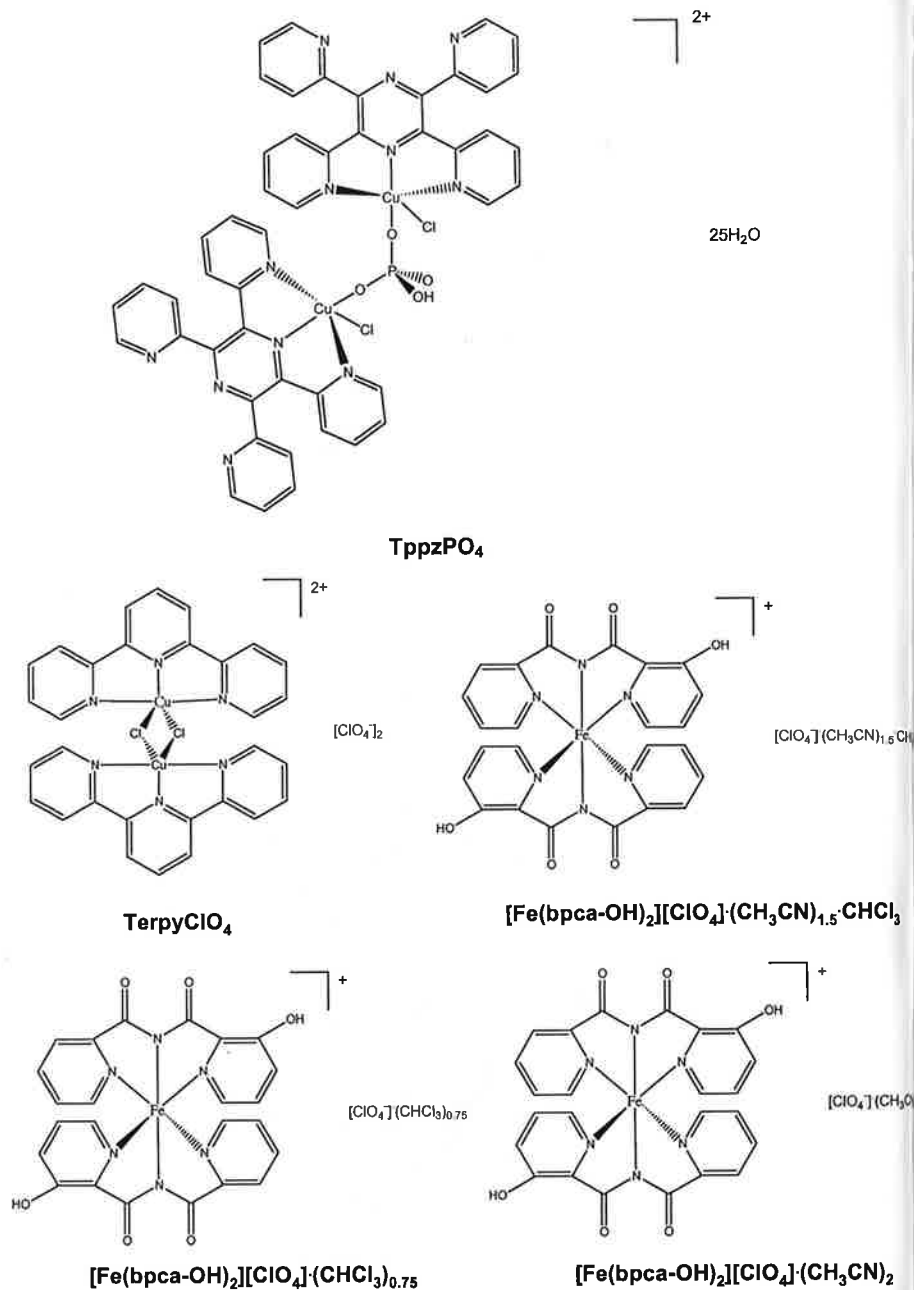
[[Co(L¹)₂][NO₃]]



$[\text{CuL}^2][\text{I}]_n$

2+





EXPERIMENTAL SECTION

5.1 Materials and precautions

All reagents were purchased from commercial suppliers (Fluka Chemie AG, Aldrich Chemicals Co., Merck and Acros) and used as received without further purification. Solvents were used with a technical purity for chromatography columns and reactions, or, when mentioned, purified by standard literature methods prior to use^[1]. Chromatography columns were performed on SDS silica gel (70-200 mesh) or on neutral activated Acros Aluminium oxide (50-200 micron). Thin-layer chromatography (TLC) analyses were obtained using aluminium plates (20 x 20 cm) coated with Merck silica gel F₂₅₄ (0.25 mm thickness). UV (254 nm) light was used to reveal the spots. Toxic volatile chloride solvents and MeCN were conveniently manipulated in a fume cupboard and liquid nitrogen was used to recover them during reduced pressure evaporation. Liquid reagents were picked up from their commercial flasks by using a syringe.

Caution : Although no problem were encountered in this work, metal perchlorate salts and complexes are potentially explosive. They must be handled with special care. For this reason, the melting points of compounds containing perchlorate ions were not measured.

5.2 MEASUREMENT INSTRUMENTS

Melting and decomposition points were taken on a Gallenkamp apparatus in open capillaries and are uncorrected. Elementary analyses were performed by the microanalysis service of the pharmaceutical and organic chemistry laboratory of Geneva and the Engineer School of Fribourg. Electron impact mass spectroscopy was recorded on a NERMAG RC30-10 system. The electron beam energy used to carry out the EI was 70 eV. ESI-Mass Spectrometry was carried out using a LCQ apparatus of Thermofinnigan, San José, California. The infrared spectra were obtained using a PERKIN-ELMER FT-IR 1720X spectrometer with potassium bromide disc containing a trace of the sample. The absorption frequency range studied was between 400-4000 cm⁻¹. Peaks were labelled with the following abbreviations: b (broad), s (strong), m (medium) and w (weak).

5.2.1 Nuclear Magnetic Resonance

The NMR spectra were recorded with a BRUCKER AMS 400 FTP spectrometer in Neuchâtel or on a Bruker Advance DRX 400 MHz spectrometer in Exeter with different kinds of deuterio solvents and the chemical shifts (δ) were reported in ppm values relative to tetramethylsilane as the internal standard. Coupling constants (J) are given in Hertz (Hz). The following abbreviations were used: s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet), b (broad).

Titration were carried out by adding aliquots of a stock solution of the particular guest to a solution of the ferrocene ligand, in the same solvent (CD₃CN).

5.2.2 Cyclic voltammetry

Cyclic voltammograms were recorded, unless specified, at 293 K using a BAS 50W Electrochemical Workstation. The cyclic voltammetry experiments were conducted in a dry, nitrogen-purged mixture 1:1 by volume CH₂Cl₂:Acetonitrile, with tetrabutylammoniumperchlorate (0.1 M) as supporting electrolyte. Pt wire was used as counter-electrode, with a BAS Pt disc working electrode (3 mm diameter) in combination with a BAS Ag/AgCl (3 M NaCl) reference electrode, separated from the main cell compartment by a salt bridge. The potential scan rate was 50 mV s⁻¹ for cyclic voltammetry and 25 mV s⁻¹ for differential pulse voltammetry.

For each ligand, a calibration of the reference electrode with a 1mM standard solution of sublimed ferrocene dissolved in a 0.1 M solution of tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) in a N₂ purged mixture of CH₂Cl₂:Acetonitrile 1:1 was performed. The calibration was repeated 3 times, polishing the working electrode using a 1 μ M diamond paste each time. Then the voltammetry of the ligand was also recorded 3 times, polishing the working electrode between each measurement. Finally, a new calibration of the reference with the ferrocene solution (cleaning always the working electrode after each measurement) was done to confirm that our results were reproducible and E^o for ligands and complexes could be quoted with respect to E^o Fc/Fc⁺. An experimental error of ± 10 mV between the starting and final standard solution was estimated.

For each complex, the procedure was the same except that after the calibration with the ferrocene solution, voltammetry was also done with a ligand solution after cleaning the working electrode in a similar manner.

Redox formal potentials, E^o, were referenced to an Ag/AgCl (3M NaCl) electrode where E^o=0.5(E_{pa}-E_{pc}). The confidence limit is ± 10 mV. Cyclic voltammetry experiments were conducted in a nitrogen purged mixture 1:1 by volume CH₂Cl₂:Acetonitrile, with tetrabutylammoniumperchlorate (0.1 M) as supporting electrolyte. Concentrations of ligands and complexes were 0.1mM as far as was possible. When, for solubility reasons, it was impossible to dissolve all the complexes, concentrations were decreased to 0.5mM.

The relevant equation for redox formal potentials, E^o, are quoted below:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

Where

- n : Number of electrons involved in the reaction
- R : Gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
- F : Faraday constant (96487 C mol⁻¹)
- a_o : Activity of the oxidant
- a_R : Activity of the reductant
- [O] : Concentration of the oxidized species
- [R] : Concentration of the reduced species

And

$$E^{o'} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_o}{\gamma_R}$$

Where

γ_o : Activity coefficient of the oxidant
 γ_R : Activity coefficient of the reductant

It is worth pointing out that $E_{1/2} - E^o$ because the equation for a stationary electrode (when the activities of O and R are quite similar) is

$$E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_o} \right)^{1/2}$$

Where

D_R : Diffusion coefficient of the reductant
 D_o : Diffusion coefficient of the oxidant

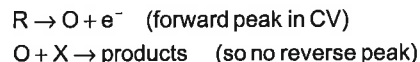
and as

$$\frac{D_R}{D_o} \cong 1$$

the simplification of $E_{1/2} - E^o$ is correct.

Here E^o is referenced to an Ag/AgCl (3M NaCl) electrode where $E^o = 0.5 (E_{pa} - E_{pc})$. E^o is also referenced to the average E^o ferrocene standard solution 0.1mM (before and after analysis of the complex). ΔE^o between the ligand and the complexes were calculated as the difference between E^o of the ligand and the complex taken relative to E^o Fc/Fc⁺.

It is also very important to point out that E^o of a chemically irreversible reaction is not the same as that for a chemically reversible reaction, hence it can not be compared with the other results. E.g., if the mechanism is



The product O is being removed, thus it is "easier to make" and the oxidation is shifted negatively (Le Chatelier Principle).

5.2.3 UV-Vis Spectroscopy

The spectra were recorded on a Varian Cary 50 Bio spectrometer. Titrations were carried out by adding aliquots of a stock solution of the particular guest to a solution of the ferrocene ligand, in the same mixture of solvent (acetonitrile:dichloromethane 1:1 by volume). The absorbance readings for the UV/Vis spectra were adjusted to take into account the dilution of the solution during the course of each experiment.

5.2.4 Single X-Ray Crystallography

Intensity data were collected using a STOE Image Plate Diffraction System with graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), normally at 153K. The structures were solved by Direct methods using the program SHELXS-97^[2]. The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-97^[3]. The H atoms were either located from difference Fourier maps and refined isotropically, or included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. When H-atoms of water molecules could be located from difference Fourier maps, they were included in the refinement and either refined isotropically without any constraints or refined with the O-H distance restrained to be 0.95 \AA . Weighted full-matrix least squares refinement on F^2 was used. Neutral atomic scattering factors were taken from International Tables for X-ray Crystallography^[4]. The values R1 and wR2 given in the tables (in annexe) have been calculated as follows:

$$R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

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

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

The goodness of fit ratio is given by:

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

with n = number of reflections, p = number of refined parameters. The figures are drawn using the programs PLUTO/PLATON^[5], ORTEP^[6] and Mercury^[7].

5.2.5 X-Ray Powder Diffraction

Compound $\{[\text{Cu}(\text{bpca-OH})][\text{ClO}_4]\}_n$ could only be obtained in micro-crystalline form. Therefore, X-ray powder diffraction data were measured in transmission mode (0.3 mm rotating capillary) on a high-resolution laboratory powder diffractometer (Stoe STADIP) using copper K α_1 radiation (1.5406 \AA) and a curved germanium

monochromator. Eight equivalent data sets were collected, each from 4 to 99.99° in 2θ with steps of 0.01° and a counting time of 12096.0 sec. per step using a linear position sensitive detector (PSD). No decomposition was observed during the measurement. The indexing procedure using ITO^[6] reveals a cubic unit cell with $a=8.0960$, $b=8.0960$, $c=10.7200$ Å and $\alpha=90$, $\beta=90$ and $\gamma=90^\circ$, $V=702.64$. A 3D model was built and energy minimised using the software PC Model^[9]. It was transferred to the program DASH^[10] which calculate the best position and conformation of the model in the unit cell. The obtained structural model was refined in GSAS^[11] using the profile over the range $4^\circ < 2\theta < 99.99^\circ$. After the initial refinement of the scale, background and unit cell constants, the atomic positions were refined using soft constraints consisting of C-C, C-N and C-O bond distances and bond angles. Hydrogen atoms were not included. Final refinement was carried out with low weighted soft constraints. The constraints could not be removed completely without reducing the stability of the refinement. All atoms were refined isotropically. In the final cycles of refinement the shifts in all parameters were less than their estimated standard deviations. Neutral scattering factors were used for all atoms.

5.2.6 Magnetic Measurements

Magnetic measurements were carried out in the "Servei de Magnetoquímica (Universitat de Barcelona)" on polycrystalline samples (20 mg) with a Quantum Design SQUID MPMS-XL susceptometer working in the 2-300 K range. The magnetic field was 0.1 T. The diamagnetic corrections were evaluated from Pascal's constants. EPR spectra were recorded on powder samples at X-band frequency with a BRUKER 300E automatic spectrometer, varying the temperature between 4–300 K.

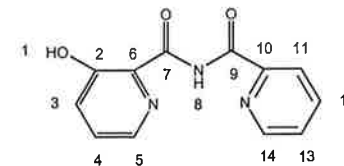
5.3 SYNTHESIS OF LIGANDS DERIVATIVES OF PYRIDINE-2-CARBOXYLIC ACID 3-HYDROXY-PYRIDINE-2-CARBONYL)-AMIDE

5.3.1 Synthesis of Pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide (Hbpca-OH)

2-Picolinic acid (0.79 g, 6.30 mmol), DCC (1.31 g, 6.40 mmol), DMAP (0.078 g, 0.63 mmol), 4-PPy (0.095 g, 0.63 mmol) and dried CH_2Cl_2 (90 ml) were, successively, introduced, under a nitrogen atmosphere, into a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. The mixture was stirred, for 20 minutes, at room temperature. 3-Hydroxypicolinamide (0.69 g, 4.92 mmol) was then added to the mixture, which was stirred at room temperature for 1h. The reaction was then heated to reflux for another 72h. The volume of solvent was then reduced to 10 ml and filtration on celite was carried out. The residual solid was washed with four portions of dichloromethane (10 ml) and the filtrate was evaporated to dryness. The slightly brown solid obtained was washed with water (4x20 ml) to remove the catalyst and the excess of 2-picolinic acid. A white solid, which still contained a small amount of DCU, was obtained in a quantitative manner.

Recrystallisation in ethanol gave a white solid suitable for elementary analysis.

Yield : 1.53 g (100 %)



¹H-RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=13.07$ (s, 1H, H⁸), $\delta=11.35$ (s, 1H, H¹), $\delta=8.76$ (ddd, 1H, ³J(14,13)=4.77 Hz, ⁴J(14,12)=1.68 Hz, ⁵J(14,11)=0.92 Hz, H¹⁴), $\delta=8.34$ (dd, 1H, ³J(11,12)=7.84 Hz, ⁴J(11,13)=1.10 Hz, H¹¹), $\delta=8.28$ (dd, 1H, ³J(5,4)=4.30 Hz, ⁴J(5,3)=1.39 Hz, H⁵), $\delta=7.96$ (ddd, 1H, ³J(12,11)=³J(12,13)=7.73 Hz, ⁴J(12,14)=1.68 Hz, H¹²), $\delta=7.58$ (ddd, 1H, ³J(13,12)=7.73 Hz, ³J(13,14)=4.77 Hz, ⁴J(13,11)=1.10 Hz, H¹³), $\delta=7.50$ (dd, 1H, ³J(4,3)=8.52 Hz, ⁴J(4,5)=4.30 Hz, H⁴), $\delta=7.40$ (dd, 1H, ³J(3,4)=8.52 Hz, ⁴J(3,5)=1.39 Hz, H¹³).

¹H-RMN (CD_3CN , 400 MHz) : $\delta=12.98$ (s, 1H, H⁸), $\delta=11.31$ (s, 1H, H¹), $\delta=8.78$ (ddd, 1H, ³J(14,13)=4.77 Hz, ⁴J(14,12)=1.68 Hz, ⁵J(14,11)=0.96 Hz, H¹⁴), $\delta=8.31$ (dd, 1H, ³J(5,4)=4.33 Hz, ⁴J(5,3)=1.22 Hz, H⁵), $\delta=8.27$ (ddd, 1H, ³J(11,12)=7.63 Hz, ⁴J(11,13)=1.23 Hz, ⁵J(11,14)=0.96 Hz, H¹¹), $\delta=8.08$ (ddd, 1H, ³J(12,11)=³J(12,13)=7.63 Hz, ⁴J(12,14)=1.68 Hz, H¹²), $\delta=7.72$ (ddd, 1H, ³J(13,12)=7.63 Hz, ³J(13,14)=4.77 Hz, ⁴J(13,11)=1.23 Hz, H¹³), $\delta=7.50$ (dd, 1H, ³J(4,3)=8.54 Hz, ⁴J(4,5)=4.33 Hz, H⁴), $\delta=7.40$ (dd, 1H, ³J(3,4)=8.54 Hz, ⁴J(3,5)=1.39 Hz, H¹³).

¹H-RMN (CD_3OD , 400 MHz) : $\delta=8.80$ (ddd, 1H, ³J(14,13)=4.76 Hz, ⁴J(14,12)=1.64 Hz, ⁵J(14,11)=0.90 Hz, H¹⁴), $\delta=8.31$ (m, 2H, H⁵ and H¹¹), $\delta=8.10$ (ddd, 1H, ³J(12,11)=³J(12,13)=7.62 Hz, ⁴J(12,14)=1.64 Hz, H¹²), $\delta=7.73$ (ddd, 1H, ³J(13,12)=7.62 Hz, ³J(13,14)=4.76 Hz, ⁴J(13,11)=1.19 Hz, H¹³), $\delta=7.63$ (dd, 1H, ³J(4,3)=8.56 Hz, ⁴J(4,5)=4.23 Hz, H⁴), $\delta=7.50$ (dd, 1H, ³J(3,4)=8.56 Hz, ⁴J(3,5)=1.34 Hz, H¹³).

¹³C-RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=168.29$ (1C, C⁷), $\delta=162.26$ (1C, C⁹), $\delta=159.18$ (1C, C²), $\delta=148.68$ (1C, C¹⁴), $\delta=148.57$ (1C, C⁶), $\delta=140.42$ (1C, C⁵), $\delta=137.75$ (1C, C¹²), $\delta=130.67$ (1C, C¹⁰), $\delta=130.18$ (1C, C⁴), $\delta=127.69$ (1C, C¹³), $\delta=126.75$ (1C, C³), $\delta=123.46$ (1C, C¹¹).

ESI MS m/z : 324 ($[\text{M}+\text{Na}+\text{Acetone}]^+$), 266 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

IR (KBR disc) : 3273(m), 3067(w), 2929(w), 2851(w), 1746(s), 1656(m), 1606(m), 1584(m), 1565(m), 1472(s), 1462(s), 1411(m), 1339(m), 1294(m), 1240(m), 1169(m), 1108(m), 1057(w), 1037(w), 998(m), 864(w), 821(m), 803(m), 779(w), 751(m), 706(s), 686(w), 636(m), 619(m), 574(w), 503(w), 411(w).

M.p : 185°C (decomp.)

TLC (Dichloromethane : Ether 9:1) : R_f = 0.27

Elementary analysis for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ (Mr=243.22 g mol^{-1})

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 59.26 | H : 3.73 | N : 17.28 |
| Found (%) : | C : 59.12 | H : 3.76 | N : 17.20 |

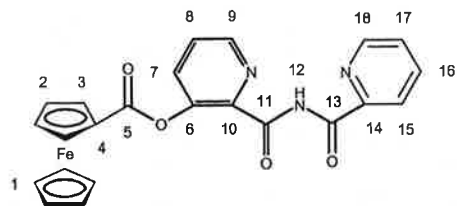
5.3.2 Synthesis of Ferrocenecarboxylic acid 2-(pyridine-2-carbonyl)-aminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (HL¹)

Ferrocenecarboxylic acid (0.50 g, 2.11 mmol), DCC (0.44 g, 2.11 mmol), DMAP (0.025 g, 0.211 mmol), 4-PPy (0.032 g, 0.211 mmol) and dried CH₂Cl₂ (10 ml) were, successively introduced, under a nitrogen atmosphere, into a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar. The mixture was stirred for 20 minutes at room temperature. Hbpca-OH (0.51 g, 2.11 mmol) was then added to the mixture, which was stirred, at room temperature, for another 22h. The reaction mixture was then filtered. The residual solid was washed with 4 portions of dichloromethane (5 ml) and the filtrate was evaporated to dryness. The residual orange-black solid was washed with acetone (5 ml) to remove the catalyst giving finally an orange solid.

Recrystallisation in toluene gave an orange solid suitable for elementary analysis.

The slow evaporation of a solution of pure HL¹ in acetone, in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 3 days orange crystals with a rectangular form.

Yield : 0.82 g (86 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=12.94 (s, 1H, H¹²), δ=8.75 (m, 1H, ³J(18,17)=4.80 Hz, ⁴J(18,16)=not calculated, ⁵J(18,15)=not calculated, H¹⁸), δ=8.66 (dd, 1H, ³J(9,8)=4.53 Hz, ⁴J(9,7)=1.40 Hz, H⁹), δ=8.33 (dd, 1H, ³J(15,16)=7.70 Hz, ⁴J(15,17)=not calculated, ⁵J(15,18)=0.89 Hz, H¹⁵), δ=7.94 (ddd, 1H, ³J(16,15)=³J(16,17)=7.70 Hz, ⁴J(16,18)=1.67 Hz, H¹⁶), δ=7.76 (dd, 1H, ³J(7,8)=8.25 Hz, ⁴J(7,9)=1.40 Hz, H⁷), δ=7.67 (dd, 1H, ³J(8,7)=8.25 Hz, ³J(8,9)=4.53 Hz, H⁸), δ=7.56 (ddd, 1H, ³J(17,16)=7.70 Hz, ³J(17,18)=4.80 Hz, ⁴J(17,15)=1.17 Hz, H¹⁷), δ=5.06 (m, 2H, H³), δ=4.54 (m, 2H, H²), δ=4.39 (s, 5H, H¹).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=169.96 (1C, C⁵), δ=162.40 (1C, C¹¹), δ=160.68 (1C, C¹³), δ=149.09 (1C, C¹⁴), δ=148.50 (1C, C¹⁸), δ=148.46 (1C, C¹⁰), δ=145.41 (1C, C⁹), δ=141.15 (1C, C⁶), δ=137.65 (1C, C¹⁶), δ=133.55 (1C, C⁷), δ=128.23 (1C, C⁸), δ=127.35 (1C, C¹⁷), δ=123.35 (1C, C¹⁵), δ=72.08 (1C, C³), δ=71.09 (1C, C²), δ=70.21 (1C, C¹), δ=69.45 (1C, C⁴).

ESI MS m/z : 478 ([M+Na]⁺), 456 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3256(w), 3082(w), 2926(w), 1751(s), 1732(s), 1627(w), 1581(w), 1470(s), 1438(s), 1428(m), 1371(m), 1261(m), 1208(m), 1183(m), 1104(m), 1086(s), 1045(m), 1026(m), 1015(m), 997(m), 912(w), 864(w), 826(m), 775(w), 748(m), 704(m), 633(w), 619(m), 537(w), 504(w), 491(m).

M.p : 183°C

Crystallographic Data : FeC₂₃H₁₇N₃O₄, M=455.25, monoclinic, space group P 2₁/n (No.14), a=11.6164(11) Å, b=7.8216(6) Å, c=22.0190(19) Å, α=90°, β=100.544(11)°, γ=90°, V=1966.8(3) Å³, Z=4, μ(Mo-Kα)=0.804 mm⁻¹, 14735 reflections measured, 3801 unique (Rint=0.1017), observed 2250 (>2σ(I)), Final R₁=0.0476, wR₂=0.1115 (all data).

Elementary analysis for FeC₂₃H₁₇N₃O₄ (Mr=455.25 g·mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 60.68 | H : 3.76 | N : 9.23 |
| Found (%) : | C : 60.84 | H : 3.83 | N : 9.06 |

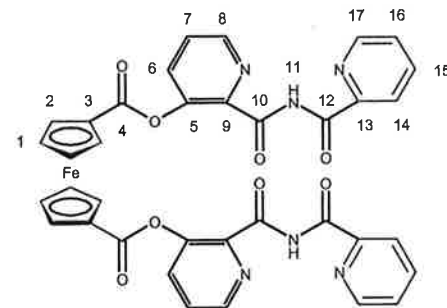
5.3.3 Synthesis of Ferrocene-1,1'-dicarboxylic acid 2-(pyridine-2-carbonyl)-aminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (H₂L²)

Ferrocene-1,1'-dicarboxylic acid (0.40 g, 1.42 mmol), DCC (0.59 g, 2.83 mmol), DMAP (0.018 g, 0.142 mmol), 4-PPy (0.021 g, 0.142 mmol) and dried CH₂Cl₂ (20 ml) were successively introduced, under a nitrogen atmosphere, into a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar. The mixture was stirred for 20 minutes at room temperature. Hbpca-OH (0.69 g, 2.83 mmol) was then added to the mixture, which was stirred at room temperature for another 28h. The reaction mixture was then evaporated to dryness and the residual solid was washed with ethanol (3x30 ml), water (30 ml) and acetone (30 ml). An orange solid was obtained.

Successive washings with ethanol (2x10 ml), water (2x10 ml) and acetone (3x10 ml) gave an orange solid suitable for elementary analysis.

The slow evaporation of a solution of pure H₂L², in chloroform, in a NMR tube, gave, after about 3 days, orange crystals with a rectangular form.

Yield : 0.88 g (86 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=12.94 (s, 2H, H¹¹), δ=8.75 (d, 2H, ³J(17,16)=4.21 Hz, H¹⁷), δ=8.62 (dd, 2H, ³J(8,7)=4.55 Hz, ⁴J(8,6)=1.18 Hz, H⁸), δ=8.32 (d, 2H, ³J(14,15)=7.76 Hz, H¹⁴), δ=7.93 (ddd, 2H, ³J(15,14)=³J(15,16)=7.76 Hz, ⁴J(15,17)=1.18 Hz, H¹⁵), δ=7.84 (dd, 2H, ³J(6,7)=8.25 Hz, ⁴J(6,8)=1.18 Hz, H⁶), δ=7.56 (m, 4H, H⁷ and H¹⁶), δ=5.19 (m, 4H, H²), δ=4.72 (m, 4H, H¹).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=169.19 (1C, C⁴), δ=162.84 (1C, C¹⁰), δ=161.19 (1C, C¹²), δ=149.55 (1C, C¹³), δ=148.96 (1C, C¹⁷), δ=148.01 (1C, C⁹), δ=145.97 (1C, C⁸), δ=141.19 (1C, C⁵), δ=138.08 (1C, C¹⁵), δ=134.72 (1C, C⁶), δ=128.89 (1C, C⁷), δ=127.81 (1C, C¹⁶), δ=123.82 (1C, C¹⁴), δ=73.97 (1C, C²), δ=73.36 (1C, C¹), δ=71.80 (1C, C³).

ESI MS m/z : 747 ([M+Na]⁺), 724 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3451(w), 3289(m), 3061(w), 1754(s), 1732(s), 1583(w), 1571(w), 1471(s), 1454(s), 1424(s), 1375(m), 1275(m), 1258(m), 1210(s), 1181(m), 1098(s), 1061(m), 1046(m), 1029(m), 1013(m), 995(m), 907(w), 866(w), 841(m), 821(w), 777(w), 762(w), 750(m), 738(m), 698(m), 633(m), 618(m), 535(w), 508(w), 492(m), 425(w).

M.p : >300°C

Crystallographic Data : FeC₃₆H₂₄N₆O₆·2CHCl₃, M=963.20, monoclinic, space group P 2₁/c (No.14), a=16.391(5) Å, b=18.117(5) Å, c=13.078(5) Å, α=90°, β=91.029(5)°, γ=90°, V=3883(2) Å³, Z=1, μ(Mo-Kα)=0.864 mm⁻¹, 39029 reflections measured, 10783 unique (Rint=0.0815), observed 6385 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0579, wR2=0.1702 (all data).

Elementary analysis for FeC₃₆H₂₄N₆O₆ (Mr=724.47 g·mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 59.68 | H : 3.34 | N : 11.60 |
| Found (%) : | C : 59.42 | H : 3.41 | N : 11.21 |

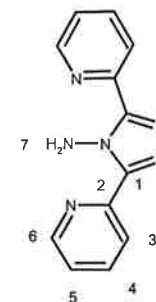
5.4 SYNTHESIS OF LIGANDS DERIVATIVES OF 3,5-DI-(2-PYRIDYL)-AMINO-1,2,4,5-TRIAZOLE

5.4.1 Synthesis of 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4,5-triazole (DPTA)

3,5-di-(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine (9.96 g, 41.80 mmol) and HCl 2N (96 ml) were heated to reflux in a 200 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser for 10 minutes. The initial brown solution turned to light yellow in colour. The mixture was then cooled and made alkaline until pH=9 with NH₃ 24%. After filtration a white solid was obtained, which was then dissolved in dichloromethane (300 ml) before extraction with NaOH 0.1N (300 ml) to purify the product.

The slow diffusion of ether into a solution of pure DPTA in chloroform, in a 16 mm glass tube, gave after about 3 days colourless rod-like crystals suitable for X-ray analysis.

Yield : 6.50 g (65 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=8.68 (ddd, 2H, ³J(6,5)=4.92 Hz, ⁴J(6,4)=1.74 Hz, ⁵J(6,3)=0.90 Hz, H⁶), δ=8.51 (s, b, 2H, H⁷), δ=8.40 (m, 2H, ³J(3,4)=7.79, ⁴J(3,5)=not calculated, ⁵J(3,6)=0.90 Hz, H³), δ=7.89 (ddd, 2H, ³J(4,3)=³J(4,5)=7.79 Hz, ⁴J(4,6)=1.74 Hz, H⁴), δ=7.39 (ddd, 2H, ³J(5,4)=7.79 Hz, ³J(5,6)=4.92 Hz, ⁴J(5,3)=1.15 Hz, H⁵).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=148.73 (2C, C⁶), δ=148.30 (2C, C¹), δ=148.10 (2C, C²), δ=137.74 (2C, C⁴), δ=124.45 (2C, C³), δ=123.28 (2C, C⁵).

ESI MS m/z : 499 ([2M+Na]), 319 ([M+Na+Acetone]⁺), 261 ([M+Na]⁺), 239 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3286(s), 3059(w), 1709(w), 1674(m), 1588(s), 1565(s), 1465(s), 1433(s), 1413(m), 1391(m), 1319(w), 1250(w), 1149(m), 1094(w), 1073(w), 1041(w), 997(s), 970(m), 795(s), 748(m), 737(m), 693(s), 677(m), 621(w), 587(m), 519(w).

M.p : 186°C

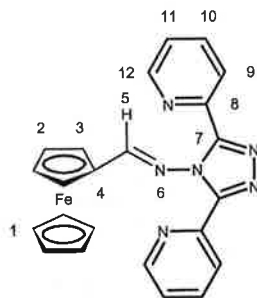
Crystallographic Data : C₁₂H₁₀N₄, M=238.26, monoclinic, space group P 2₁/c (No.14), a=6.6025(6) Å, b=14.4033(16) Å, c=11.3963(12) Å, α=90°, β=95.128(8)°, γ=90°, V=1079.43(19) Å³, Z=4, μ(Mo-Kα)=0.804 mm⁻¹, 8895 reflections measured, 2989 unique (Rint=0.0791), observed 2103 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0494, wR2=0.1154 (all data).

5.4.2 Synthesis N-4-[3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoyl]ferrocene carbimine (L³)

A mixture of ferrocenecarbaldehyde (2.52 g, 11.75 mmol), 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4 triazole (2.11 g, 8.84 mmol) and 5Å molecular sieve (3.50 g) in anhydrous toluene (210 ml) were heated to reflux in a three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser, under an atmosphere of nitrogen. When the reflux started, 10 drops of sulphuric acid 96% were added to the mixture. Every hours, 10 supplementary drops were added until all of the 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4 triazole had reacted (NMR-Analysis). After 22 hours, the reaction was cooled to room temperature and filtered on celite to remove the molecular sieve, which had still to be washed with toluene (70 ml). A rapid washing of the organic phase with water (210 ml) was carried out to remove any excess sulphuric acid. After evaporation to dryness of toluene, the orange-red residual solid was washed with hexane (3x70 ml) to remove the excess ferrocenecarbaldehyde. Finally a red solid was obtained.

The slow diffusion of ether into a solution of pure L³ in dichloromethane, in a 16 mm glass tube, gave after about 2 days, under a nitrogen atmosphere, red block-like crystals suitable for X-ray analysis.

Yield : 2.15 g (56 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=8.71 (s, 1H, H⁵), δ=8.70 (ddd, 2H, ³J(12,11)=4.84 Hz, ⁴J(12,10)=1.80, ⁵J(12,9)=0.94 Hz, H¹²), δ=8.21 (ddd, 2H, ³J(9,10)=7.77 Hz, ⁴J(9,11)=not calculated, ⁵J(9,12)=0.94, H⁹), δ=7.86 (ddd, 2H, ³J(10,9)=³J(10,11)=7.77 Hz, ⁴J(10,12)=1.80 Hz, H¹⁰), δ=7.44 (ddd, 2H, ³J(11,10)=7.77 Hz, ³J(11,12)=4.84 Hz, ⁴J(11,9)=1.18 Hz, H¹¹), δ=4.68 (m, 2H, H³), δ=4.55 (m, 2H, H²), δ=4.21 (s, 5H, H¹).

¹H-RMN (CD₃CN, 400 MHz) : δ=8.66 (ddd, 2H, ³J(12,11)=4.83 Hz, ⁴J(12,10)=1.78, ⁵J(12,9)=1.01 Hz, H¹²), δ=8.59 (s, 1H, H⁵), δ=8.10 (ddd, 2H, ³J(9,10)=7.72 Hz, ⁴J(9,11)=not calculated, ⁵J(9,12)=1.01 Hz, H⁹), δ=7.93 (ddd, 2H, ³J(10,9)=³J(10,11)=7.72 Hz, ⁴J(10,12)=1.78 Hz, H¹⁰), δ=7.47 (ddd, 2H, ³J(11,10)=7.72 Hz, ³J(11,12)=4.83 Hz, ⁴J(11,9)=1.20 Hz, H¹¹), δ=4.70 (m, 2H, H³), δ=4.58 (m, 2H, H²), δ=4.23 (s, 5H, H¹).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=173.02 (1C, C⁵), δ=151.01 (2C, C⁷), δ=149.64 (2C, C¹²), δ=147.47 (2C, C⁸), δ=137.11 (2C, C¹⁰), δ=125.19 (2C, C¹¹), δ=124.57 (2C, C⁹), δ=77.62 (1C, C³), δ=74.99 (2C, C⁴), δ=72.57 (5C, C²), δ=70.00 (2C, C¹).

ESI MS m/z : 457 ([M+Na]⁺), 435 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3425(m), 3118(w), 3082(m), 2923(m), 2853(w), 1678(w), 1601(s), 1584(s), 1566(m), 1522(w), 1473(m), 1450(s), 1429(s), 1394(m), 1365(m), 1350(m), 1281(w), 1257(m), 1206(w), 1181(w), 1147(m), 1105(m), 1092(m), 1044(m), 1034(m), 994(m), 976(w), 899(w), 821(m), 791(s), 740(m), 716(m), 700(m), 670(w), 647(w), 619(w), 599(m), 520(m), 502(m), 461(w), 403(w).

M.p : 194°C (Decomp.)

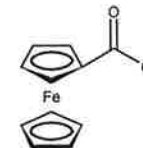
Crystallographic Data : C₂₃H₁₈N₆Fe, M=434.28, triclinic, space group P $\bar{1}$ (No.2), a=9.3407(16) Å, b=9.5837(18) Å, c=11.362(2) Å, α=71.058(14)°, β=84.238(14)°, γ=87.950(15)°, V=957.1(3) Å³, Z=2, μ(Mo-Kα)=0.811 mm⁻¹, 9101 reflections measured, 3345 unique (Rint=0.0644), observed 2610 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0341, wR₂=0.0770 (all data).

Elementary analysis for FeC₂₃H₁₈N₆ (Mr=434.28 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 63.61 | H : 4.18 | N : 19.35 |
| Found (%) : | C : 62.53 | H : 4.09 | N : 19.05 |

5.4.3 Synthesis of Chlorocarbonylferrocene (CCF)

Ferrocenecarboxylic acid (1.00 g, 4.35 mmol), anhydrous dichloromethane (20 ml), oxalyl chloride (2.76 g, 21.73 mmol) and DMF (0.3 ml) were refluxed for 5h under a nitrogen atmosphere, in a 50 ml two-necked reactor equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated to dryness and the orange-red solid CCF was used without further purification.

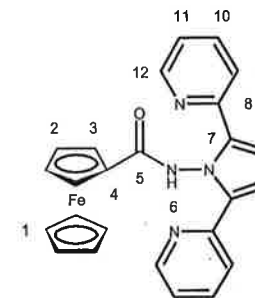


5.4.4 Synthesis N-4-[3,5-di-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoyl]ferrocene carbamide (HL⁴)

A solution of chlorocarbonylferrocene (CCF) (0.61 g, 2.45 mmol), in anhydrous dichloromethane (120 ml), was added dropwise at 0°C over a period of 90 minutes from a funnel tube, onto a mixture of triethylamine (0.27 g, 2.69 mmol), 3,5-di-(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole (0.64 g, 2.69 mmol) and anhydrous dichloromethane (20 ml) in a 250 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar. The reaction was allowed to return to room temperature and stirred for 64h. The reaction was quenched with saturated NaHCO₃ (90 ml) and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 150 ml). The combined extracts were dried (MgSO₄), filtered and the solvent removed under reduced pressure to give an orange solid. It was washed with dichloromethane (3 x 5 ml) to obtain HL⁴ as a pure orange solid.

The slow diffusion of ether into a solution of pure HL⁴ in dichloromethane in a 16 mm glass tube, gave after about 3 days under a nitrogen atmosphere, orange block-like crystals suitable for X-ray analysis.

Yield : 0.65 g (58.9 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=10.84 (s, 1H, H⁶), δ=8.70 (ddd, 2H, ³J(12,11)=4.88 Hz, ⁴J(12,10)=1.74, ⁵J(12,9)=0.90 Hz, H¹²), δ=8.35 (ddd, 2H, ³J(9,10)=7.77 Hz, ⁴J(9,11)=not calculated, ⁵J(9,12)=0.90 Hz, H⁹), δ=7.91 (ddd, 2H, ³J(10,9)=³J(10,11)=7.77 Hz, ⁴J(10,12)=1.74 Hz, H¹⁰), δ=7.41 (ddd, 2H, ³J(11,10)=7.78 Hz, ³J(11,12)=4.88 Hz, ⁴J(11,9)=1.18 Hz, H¹¹), δ=4.82 (t, 2H, ³J(3,2)=1.87 Hz, H³), δ=4.46 (t, 2H, ³J(2,3)=1.87 Hz, H²), δ=4.13 (s, 5H, H¹).

¹H-RMN (CD₃CN, 400 MHz) : δ=10.10 (s, 1H, H⁶), δ=8.70 (ddd, 2H, ³J(12,11)=4.86 Hz, ⁴J(12,10)=1.75, ⁵J(12,9)=1.05 Hz, H¹²), δ=8.18 (ddd, 2H, ³J(9,10)=7.84 Hz, ⁴J(9,11)=not calculated, ⁵J(9,12)=1.05 Hz, H⁹), δ=7.96 (ddd, 2H, ³J(10,9)=³J(10,11)=7.84 Hz, ⁴J(10,12)=1.75 Hz, H¹⁰), δ=7.46 (ddd, 2H, ³J(11,10)=7.84 Hz, ³J(11,12)=4.86 Hz, ⁴J(11,9)=1.19 Hz, H¹¹), δ=4.77 (m, 2H, H³), δ=4.45 (m, 2H, H²), δ=4.10 (s, 5H, H¹).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=170.42 (1C, C⁵), δ=152.07 (2C, C⁷), δ=149.22 (2C, C¹²), δ=147.36 (2C, C⁹), δ=137.85 (2C, C¹⁰), δ=125.08 (2C, C¹¹), δ=124.51 (2C, C⁸), δ=77.63 (1C, C⁴), δ=71.88 (2C, C³), δ=70.43 (5C, C¹), δ=69.08 (2C, C²).

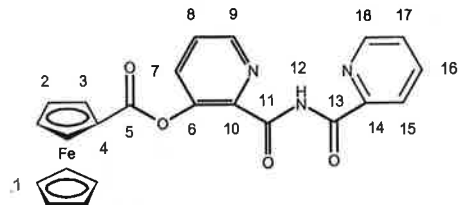
ESI MS m/z : 449 ([M-H]⁻)

IR (KBR disc) : 3256(m), 3081(m), 3006(w), 1690(s), 1677(s), 1588(m), 1569(m), 1537(m), 1520(m), 1498(m), 1476(m), 1467(m), 1446(s), 1412(m), 1375(m), 1354(w), 1312(w), 1292(m), 1279(s), 1223(w), 1180(w), 1156(m), 1125(m), 1092(m), 1052(w), 1034(w), 1010(w), 994(m), 971(w), 928(w), 876(w), 843(w), 823(m), 792(s), 770(w), 754(w), 739(m), 702(m), 634(w), 621(w), 608(m), 531(w), 498(m), 482(m), 457(w), 404(w).

M.p : 221°C (Decomp.)

Crystallographic Data : C₂₃H₁₇N₆OFe, M=449.28, monoclinic, space group P 2₁/c (No.14), a=9.3188(5) Å, b=11.6723(4) Å, c=36.798(2) Å, α=90°, β=92.561(5)°, γ=90°, V=3998.6(4) Å³, Z=8, μ(Mo-Kα)=0.783 mm⁻¹, 27379 reflections measured, 7318 unique (Rint=0.0740), observed 6256 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0394, wR₂=0.1108 (all data).

5.5 SYNTHESIS OF COMPLEXES WITH HL¹



5.5.1 [Fe(L¹)₂]

Solutions of HL¹ (152.5 mg, 0.335 mmol) in acetone (60 ml) and FeSO₄·7H₂O (46.5 mg, 0.167 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting black solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the black solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.14 g (86 %)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=10.92 (s, b, 2H, H⁹ and H¹⁸), δ=9.36 (s, b, 1H, H¹⁵), δ=8.45 (s, b, 1H, H¹⁶), δ=8.20 (s, b, 1H, H⁷), δ=8.16 (s, b, 1H, H⁸), δ=8.03 (s, b, 1H, H¹⁷), δ=5.09 (s, b, 2H, H³), δ=4.57 (s, b, 2H, H²), δ=4.39 (s, b, 5H, H¹).

ESI MS m/z : 987 ([M+Na]⁺), 965 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3434(m), 1737(m), 1693(s), 1611(m), 1593(m), 1442(w), 1375(w), 1326(m), 1254(m), 1228(w), 1203(w), 1174(w), 1123(w), 1089(m), 1012(w), 911(w), 822(w), 756(w), 708(w), 493(w).

M.p : > 250°C

Elementary analysis for Fe₃C₄₆H₃₂N₆O₈ (+1 equiv of H₂O) (Mr=982.34 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 56.24 | H : 3.49 | N : 8.55 |
| Found (%) : | C : 56.05 | H : 3.89 | N : 8.27 |

5.5.2 [Ni(L¹)₂]

Solutions of HL¹ (1.522 g, 3.34 mmol) in acetone (450 ml) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.507 g, 1.69 mmol) in water (150 ml) were mixed with stirring in a 1l two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting dark brown solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the dark brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The orange solid obtained was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 1.29 g (79.6 %)

ESI MS m/z : 990 ([M+Na]⁺), 968 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3451(w), 3082(w), 1737(s), 1695(s), 1615(m), 1595(m), 1568(m), 1441(m), 1374(m), 1334(s), 1253(s), 1206(m), 1168(m), 1123(m), 1089(s), 1052(m), 1014(m), 911(m), 869(w), 823(m), 755(m), 711(m), 637(m), 554(w), 489(w).

M.p : > 250°C

Elementary analysis for NiFe₂C₄₆H₃₂N₆O₈ (+1 equiv of H₂O) (Mr=984.60 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 56.11 | H : 3.48 | N : 8.53 |
| Found (%) : | C : 55.78 | H : 3.39 | N : 8.68 |

5.5.3 [Cu(L¹)₂]

Solutions of HL¹ (152.4 mg, 0.335 mmol) in acetone (60 ml) and Cu(NO₃)₂·3H₂O (46.6 mg, 0.193 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting dark brown solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the dark brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.0913 g (47.8 %)

ESI MS m/z : 973 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3426(m), 3086(m), 1735(s), 1694(s), 1591(s), 1524(m), 1442(m), 1375(m), 1328(s), 1287(s), 1255(s), 1228(s), 1207(m), 1169(m), 1125(m), 1091(s), 1051(m), 1012(m), 911(m), 820(m), 756(m), 708(m), 640(m), 554(w), 519(w), 493(w).

M.p : > 250°C

Elementary analysis for CuFe₂C₄₆H₃₂N₆O₈ (+1 equiv of H₂O) (Mr=990.04 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 55.80 | H : 3.46 | N : 8.49 |
| Found (%) : | C : 56.41 | H : 3.82 | N : 8.27 |

5.5.4 [Zn(L¹)₂]

Solutions of HL¹ (150.2 mg, 0.33 mmol) in acetone (60 ml) and Zn(NO₃)₂·4H₂O (42.9 mg, 0.164 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting dark brown solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.0757 g (46.54 %)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=8.52 (m, 1H, ³J(15,16)=7.70 Hz, ⁴J(15,17)=not calculated, ⁵J(15,18)=not calculated, H¹⁵), δ=8.21 (ddd, 1H, ³J(18,17)=5.03, ⁴J(18,16)=1.66 Hz, ⁵J(18,15)=0.86 Hz, H¹⁸), δ=8.14 (dd, 1H, ³J(9,8)=4.81 Hz, ⁴J(9,7)=1.41 Hz, H⁹), δ=7.92 (ddd, 1H, ³J(16,15)=³J(16,17)=7.70 Hz, ⁴J(16,18)=1.66 Hz, H¹⁶), δ=7.67 (dd, 1H, ³J(7,8)=8.18 Hz, ⁴J(7,9)=1.41 Hz, H⁷), δ=7.43 (dd, 1H, ³J(8,7)=8.18 Hz, ³J(8,9)=4.81 Hz, H⁸), δ=7.37 (ddd, 1H, ³J(17,16)=7.70 Hz, ³J(17,18)=5.03 Hz, ⁴J(17,15)=1.23 Hz, H¹⁷), δ=5.09 (m, 2H, H³), δ=4.57 (m, 2H, H²), δ=4.45 (s, 5H, H¹).

ESI MS m/z : 995 ([M+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3434(m), 3086(m), 2924(w), 1735(m), 1696(s), 1613(m), 1594(m), 1570(m), 1517(w), 1440(m), 1375(m), 1330(s), 1289(m), 1255(m), 1208(m), 1167(w), 1122(m), 1090(m), 1052(w), 1014(w), 911(w), 820(w), 755(w), 711(w), 636(w), 554(w), 492(w).

M.p : > 250°C

Elementary analysis for ZnFe₂C₄₆H₃₂N₆O₈ (+1 equiv of H₂O) (Mr=991.87 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 55.70 | H : 3.45 | N : 8.47 |
| Found (%) : | C : 55.34 | H : 3.75 | N : 8.26 |

5.5.5 [Co(L²)₂][NO₃]

Solutions of HL¹ (150.7 mg, 0.33 mmol) in acetone (60 ml) and Co(NO₃)₂·6H₂O (48.02 mg, 0.164 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting red solution was cooled to room temperature and the pH was

slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the yellow-brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.09 g (53.3 %)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=10.14 (s, 2H, H¹⁵), δ=8.63 (s, 2H, H¹⁸), δ=8.29 (s, 2H, H⁹), δ=7.89 (s, 2H, H¹⁶), δ=7.77 (s, 2H, H⁷), δ=7.66 (s, 2H, H⁸), δ=7.54 (s, 1H, H¹⁷), δ=5.07 (s, 2H, H³), δ=4.58 (s, 2H, H²), δ=4.39 (s, 5H, H¹).

ESI MS m/z : 967 ([MM]⁺)

IR (KBR disc) : 3440(m), 3082(m), 1725(s), 1706(s), 1647(s), 1605(m), 1523(m), 1499(m), 1445(s), 1411(m), 1374(m), 1323(s), 1287(s), 1252(s), 1230(s), 1206(m), 1148(m), 1132(m), 1083(s), 1056(m), 1027(m), 1004(m), 911(m), 874(m), 823(w), 762(m), 729(m), 698(m), 659(w), 551(w), 523(w), 484(w).

M.p : > 250°C

5.5.6 [Cu(L¹)(H₂O)] [Cl]

HL¹ (45.8 mg, 0.10 mmol) and CuCl₂·2H₂O (17.4 mg, 0.10 mmol) were mixed in a mixture of acetone (20 ml) and water (10 ml) with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 70°C, the resulting dark brown solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the dark military green solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.055 g (93.3 %)

ESI MS m/z : 594 ([M+Na]⁺), 589 ([M+H₂O]⁺)

IR (KBR disc) : 3424(s), 3080(m), 2926(m), 1737(m), 1717(s), 1696(s), 1632(m), 1602(s), 1591(s), 1571(m), 1530(m), 1446(m), 1427(m), 1396(m), 1347(s), 1291(s), 1267(s), 1252(m), 1232(m), 1204(m), 1170(m), 1129(m), 1086(m), 1045(m), 1025(m), 1011(w), 908(w), 871(w), 845(w), 817(w), 783(w), 758(m), 702(m), 651(m), 611(w), 576(w), 554(w), 517(w), 492(w), 457(w), 418(w).

M.p : > 250°C

5.5.7 [Cu(L¹)(H₂O)]

HL² (45.8 mg, 0.10 mmol) and CuI (19.4 mg, 0.10 mmol) were mixed in a mixture of acetone (20 ml) and water (10 ml) with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 70°C, the resulting dark green solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the dark military green solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.052 g (97.2 %)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=4.84 (s, b, 2H, H³), δ=4.50 (s, b, 2H, H²), δ=4.25 (s, b, 5H, H¹).

ESI MS m/z : 517 ([M-H₂O]⁺)

IR (KBR disc) : 3433(m), 3079(w), 2925(w), 1720(s), 1697(s), 1635(m), 1601(s), 1533(m), 1459(m), 1445(m), 1411(m), 1331(s), 1290(m), 1265(m), 1255(m), 1230(m), 1208(m), 1171(w), 1127(m), 1088(m), 1045(w), 1024(w), 1011(w), 910 (w), 870(w), 845(w), 817(w), 781(w), 757(m), 704(m), 650(w), 612(w), 576(w), 553(w), 485(w), 420(w).

M.p : > 250°C

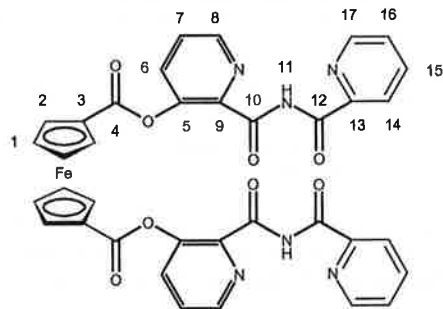
5.5.8 [Cu₂(L¹)₂I₂]

Green crystals of [Cu₂(L¹)₂I₂] suitable for X-Ray analysis were obtained by diffusion of a solution of CuI in acetonitrile into a solution of HL¹ in dichloromethane

ESI MS m/z : 1162 ([M-I]⁺)

Crystallographic Data : C₆₀H₄₄Cu₂Fe₂I₂N₁₀O₈, M=1525.63, monoclinic, space group P 2₁/a (No.14), a=15.7895(10) Å, b=14.6971(7) Å, c=20.0421(16) Å, α=90°, β=97.747(6)°, γ=90°, V=4608.5(5) Å³, Z=4, μ(Mo-Kα)=2.199 mm⁻¹, 34011 reflections measured, 10132 unique (Rint=0.0761), observed 6428 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0549, wR2=0.1610 (all data).

5.6 SYNTHESSES OF COMPLEXES WITH H₂L²



5.6.1 [NiL²]

Solutions of H₂L² (72.7 mg, 0.10 mmol) in acetone (60 ml) and Ni(NO₃)₆H₂O (23.1 mg, 0.10 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 4h at 70°C, the resulting red solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the orange solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. Dichloromethane was then added to the residue to dissolve the complex. After removal of the solvent, the orange solid was dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.04 g (51.1 %)

ESI MS m/z : 804 ([MM+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3456(w), 3082(w), 1740(s), 1695(s), 1615(m), 1595(m), 1568(m), 1443(m), 1335(s), 1281(m), 1254(m), 1207(s), 1169(m), 1123(m), 1095(s), 1053(m), 1017(m), 912(w), 870(w), 839(w), 756(m), 711(m), 637(m), 554(w), 515(w), 493(w).

M.p : > 250°C

Elementary analysis for NiFeC₃₆H₂₂N₆O₈ (+1 equiv of H₂O) (Mr=799.16 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 54.10 | H : 3.03 | N : 10.51 |
| Found (%) : | C : 53.96 | H : 3.65 | N : 10.06 |

5.6.2 [FeL²]

Solutions of H₂L² (72.7 mg, 0.10 mmol) in acetone (60 ml) and FeSO₄·7H₂O (27.9 mg, 0.10 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 4h at 70°C, the resulting red solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone is kept away by rotative evaporation and the violet-black solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. Dichloromethane was then added to the residue to dissolve the complex. After removal of the solvent, the violet solid was dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.04 g (51.1 %)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=9.95 (s, 4H, H¹⁷ and H⁸), δ=8.97 (s, 2H, H¹⁴), δ=8.32 (s, 2H, H¹⁵), δ=7.84 (s, 2H, H⁶), δ=8.10 (s, 4H, H⁷ and H¹⁶), δ=5.31 (s, 4H, H²), δ=4.59 (s, 4H, H¹).

ESI MS m/z : 801 ([MM+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3456(w), 3082(w), 1740(s), 1695(s), 1615(m), 1595(m), 1568(m), 1443(m), 1335(s), 1281(m), 1254(m), 1207(s), 1169(m), 1123(m), 1095(s), 1053(m), 1017(m), 912(w), 870(w), 839(w), 756(m), 711(m), 637(m), 554(w), 515(w), 493(w).

M.p : > 250°C

5.6.3 [ZnL²]

Solutions of H₂L² (72.7 mg, 0.10 mmol) in acetone (60 ml) and Zn(NO₃)₂·4H₂O (26.9 mg, 0.10 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 4h at 70°C, the resulting orange solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the orange slightly brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. Dichloromethane was then added to the residue to dissolve the complex. After removal of the solvent, the brown solid was dried with a high vacuum pump.

It is important to point out that the ¹H-NMR spectrum did not appear to be very clean.

Yield : 0.03 g (38.1 %)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=8.51 (m, 2H, H¹⁷), δ=8.13 (m, 2H, H⁸), δ=7.93 (m, 4H, H¹⁴ and H¹⁵), δ=7.72 (m, 2H, H⁶), δ=7.35 (m, 4H, H⁷ and H¹⁶), δ=4.76 (s, 4H, H²), δ=4.61 (s, 4H, H¹).

ESI MS m/z : 811 ([MM+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3456(w), 3082(w), 1740(s), 1695(s), 1615(m), 1595(m), 1568(m), 1443(m), 1335(s), 1281(m), 1254(m), 1207(s), 1169(m), 1123(m), 1095(s), 1053(m), 1017(m), 912(w), 870(w), 839(w), 756(m), 711(m), 637(m), 554(w), 515(w), 493(w).

M.p : > 250°C

5.6.4 [CuL²]

Solutions of H₂L² (72.7 mg, 0.10 mmol) in acetone (60 ml) and Cu(NO₃)₂·3H₂O (25.1 mg, 0.10 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 4h at 70°C, the resulting dark green solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. Dichloromethane was then added to the residue to dissolve the complex. After removal of the solvent, the brown solid was dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.03 g (38.2 %)

ESI MS m/z : 809 ([MM+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3443(w), 3086(w), 2923(w), 2853(w), 1741(s), 1695(s), 1625(m), 1591(m), 1570(w), 1444(m), 1324 (s), 1280(m), 1254(m), 1228(m), 1207(m), 1166(m), 1123(m), 1096(s), 1050(m), 1015(m), 913(w), 845 (w), 824(w), 756(w), 707(w), 634(w), 554(w), 492(w).

M.p : > 250°C

5.6.5 [CoL²][NO₃]

Solutions of H₂L² (72.7 mg, 0.10 mmol) in acetone (60 ml) and CoSO₄·7H₂O (27.2 mg, 0.10 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring in a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 4h at 70°C, the resulting orange solution was cooled to room temperature and the pH was slowly adjusted to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was removed by rotative evaporation and the orange solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. Dichloromethane was then added to the residue to dissolve the complex. After removal of the solvent, the orange solid was dried with a high vacuum pump.

The complex was not soluble enough to do NMR measurements.

Yield : 0.01 g (11.8 %)

ESI MS m/z : 781 ([MM]⁺), 799 ([MM+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3443(w), 3085(w), 2924(m), 2853(w), 1726(s), 1695(s), 1648(m), 1609(m), 1593(m), 1522(w), 1445(m), 1376(m), 1326 (s), 1287(m), 1254(m), 1230(m), 1208(m), 1168(w), 1150(m), 1128(m), 1092(m), 1055(m), 1029(w), 1015(w), 912(w), 872(w), 841 (w), 812 (w), 757(w), 710(w), 698(w), 660(w), 636(w), 591(w), 553(w), 518(w), 501(w), 495(w), 491(w).

M.p : > 250°C

5.6.6 {[CuL²][I]}_n

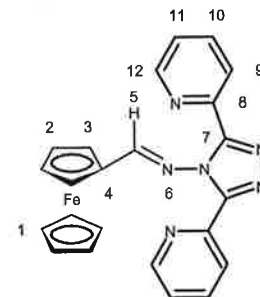
Dark red crystals of {[CuL²][I]}_n suitable for X-Ray analysis were obtained by diffusion of a solution of CuI in acetonitrile into a solution of H₂L² in dichloromethane.

ESI MS m/z : 1104 [L²+2Cu+2I]⁺, 1064 [L²+Cu+2I+Na]⁺, 937 [L²+Cu+I+Na]⁺.

Crystallographic Data : C₂₂H₂₂N₄, M=1175.17, monoclinic, space group C 2/c (No.15), a=21.131(2) Å, b=15.2094(10) Å, c=11.9706(12) Å, α=90°, β=97.344(8)°, γ=90°, V=1799.9(3) Å³, Z=4, μ(Mo-Kα)=3.165 mm⁻¹, 12183 reflections measured, 3332 unique (Rint=0.0763), observed 2497 (>2σ(I)), Final R₁=0.0534, wR₂=0.1417 (all data).

5.7 SYNTHESIS OF COMPLEXES WITH L³

Complexes formed between L³ and metals Zn(II), Ag(I), Cd(II) and Cu(I) were investigated. Complexes were made *in situ* by addition of the metal salt in acetonitrile to L³ in acetonitrile. The triflate or perchlorate hexahydrate salts for Zn(II), the hexafluorophosphate salt for Ag(I), the chloride salt for Cd(II) and the tetrakis(acetonitrile)hexafluorophosphate salt for Cu(I), were used as they are relatively soluble in this solvent.



5.7.1 Zn(II) Complex

¹H-RMN (CD₃CN, 400 MHz) : δ=8.77 (m, b, 3H, H⁵ and H¹²), δ=8.38 (m, b, 2H, H⁹), δ=8.30 (m, b, 2H, H¹⁰), δ=7.82 (m, b, 2H, H¹¹), δ=4.96 (s, b, 2H, H³), δ=4.82 (s, b, 2H, H²), δ=4.29 (s, b, 5H, H¹).

ESI MS m/z : 1730 ([3L³+2Zn²⁺+3ClO₄]⁺), 1299 ([2L³+2Zn²⁺+3ClO₄]⁺), 1033 ([2L³+Zn²⁺+ClO₄]⁺), 599 ([L³+Zn²⁺+ClO₄]⁺)

5.7.2 Ag(I) Complex

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 400 MHz) : $\delta=8.78$ (m, b, 2H, H^{12}), $\delta=8.54$ (s, b, 1H, H^5), $\delta=8.21$ (m, b, 2H, H^9), $\delta=8.08$ (m, b, 2H, H^{10}), $\delta=7.62$ (m, 2H, H^{11}), $\delta=4.87$ (s, 2H, H^3), $\delta=4.73$ (s, b, 2H, H^2), $\delta=4.18$ (s, b, 5H, H^1).

ESI MS m/z : 1229 ($[\text{2L}^3+2\text{Ag}^++\text{PF}_6^-]^{2+}$), 975 ($[\text{2L}^3+\text{Ag}^+]^+$), 541 ($[\text{L}^3+\text{Ag}^+]^+$)

5.7.3 Cd(II) Complex

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 400 MHz) : $\delta=8.83$ (m, b, 2H, H^{12}), $\delta=8.76$ (s, b, 1H, H^5), $\delta=8.39$ (m, b, 2H, H^9), $\delta=8.24$ (m, b, 2H, H^{10}), $\delta=7.74$ (m, b, 2H, H^{11}), $\delta=4.94$ (s, b, 2H, H^3), $\delta=4.79$ (s, b, 2H, H^2), $\delta=4.28$ (s, b, 5H, H^1).

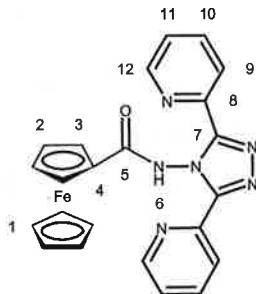
ESI MS m/z : 1634 ($[\text{3L}^3+2\text{Cd}^{2+}+3\text{Cl}^-]^{2+}$), 1016 ($[\text{2L}^3+\text{Cd}^{2+}+\text{Cl}^-]^{2+}$)

5.7.4 Cu(I) Complex

ESI MS m/z : 1140 ($[\text{2GG.7.4}+2\text{Cu}^++\text{PF}_6^-]^{2+}$), 932 ($[\text{2GG.7.4}+\text{Cu}^+]^+$), 497 ($[\text{GG.7.4}+\text{Cu}^+]^+$)

5.8 SYNTHESIS OF COMPLEXES WITH HL^4

Complexes formed between HL^4 and metals Zn(II), Ag(I), Cd(II) and Cu(I) were investigated. Complexes were made *in situ* by addition of the metal salt in acetonitrile to the HL^4 in acetonitrile. The triflate or perchlorate hexahydrate salts for Zn(II), the hexafluorophosphate salt for Ag(I), the chloride salt for Cd(II) and the tetrakis(acetonitrile)hexafluorophosphate salt for Cu(I) were used as they are relatively soluble in this solvent.



5.8.1 Zn(II) Complex

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 400 MHz) : $\delta=10.71$ (s, b, 1H, H^6), $\delta=8.82$ (s, b, 2H, H^{12}), $\delta=8.40$ (s, b, 2H, H^9), $\delta=8.24$ (s, b, 2H, H^{10}), $\delta=7.80$ (s, b, 2H, H^{11}), $\delta=5.00$ (s, b, 2H, H^3), $\delta=4.68$ (s, b, 2H, H^2), $\delta=4.20$ (s, b, 5H, H^1).

ESI MS m/z : 1843 ($[\text{3HL}^4+3\text{Zn}^{2+}+3\text{ClO}_4^-+2\text{H}^+]^{3+}$), 1229 ($[\text{2HL}^4+2\text{Zn}^{2+}+2\text{ClO}_4^-+\text{H}^+]^{2+}$), 1129 ($[\text{2HL}^4+2\text{Zn}^{2+}+\text{ClO}_4^-+2\text{H}^+]^{2+}$), 1065 ($[\text{2HL}^4+\text{Zn}^{2+}+\text{ClO}_4^-]^{2+}$)

5.8.2 Ag(I) Complex

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 400 MHz) : $\delta=11.88$ (s, b, 1H, H^6), $\delta=8.63$ (s, b, 2H, H^{12}), $\delta=8.18$ (s, b, 2H, H^9), $\delta=7.97$ (s, b, 2H, H^{10}), $\delta=7.52$ (s, b, 2H, H^{11}), $\delta=4.89$ (s, b, 2H, H^3), $\delta=4.50$ (s, b, 2H, H^2), $\delta=3.95$ (s, b, 5H, H^1).

ESI MS m/z : 1259 ($[\text{2HL}^4+2\text{Ag}^++\text{PF}_6^-]^{2+}$), 1114 ($[\text{2GG.7.5}+2\text{Ag}^++\text{H}^+]^+$), 1007 ($[\text{2HL}^4+\text{Ag}^+]^+$), 558 ($[\text{HL}^4+\text{Ag}^+]^+$)

IR (KBR disc) : 3434(m), 1737(m), 1693(s), 1611(m), 1593(m), 1442(w), 1375(w), 1326(m), 1254(m), 1228(w), 1203(w), 1174(w), 1123(w), 1089(m), 1012(w), 911(w), 822(w), 756(w), 708(w), 493(w).

5.8.3 Cd(II) Complex

ESI MS m/z : 1375 ($[\text{2HL}^4+3\text{Cd}^{2+}+4\text{Cl}^-+\text{H}^+]^{2+}$), 1047 ($[\text{2HL}^4+\text{Cd}^{2+}+\text{Cl}^-]^{2+}$)

5.8.4 Cu(I) Complex

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 400 MHz) : $\delta=10.69$ (s, b, 1H, H^6), $\delta=8.80$ (s, b, 2H, H^{12}), $\delta=8.39$ (s, b, 2H, H^9), $\delta=8.21$ (s, b, 2H, H^{10}), $\delta=7.78$ (s, b, 2H, H^{11}), $\delta=4.99$ (s, b, 2H, H^3), $\delta=4.65$ (s, b, 2H, H^2), $\delta=4.17$ (s, b, 5H, H^1).

ESI MS m/z : 962 ($[\text{2HL}^4+\text{Cu}^+]^+$)

5.9 TRINUCLEAR COMPLEXES

5.9.1 $[(\text{Ni}(\text{L}^1)_2)\text{Fe}_2(\text{ClO}_4)_4](\text{CT1})$

$\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ (32.5 mg, 0.033 mmol) and $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24.4 mg, 0.067 mmol) in acetone (15 ml) were heated to reflux for 15h in a 50 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. The solvent was evaporated to dryness and the violet solid was washed with water to remove the eventual excess of metallic salt. Then, it was dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.055 g

ESI MS m/z : 1478 ($[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$)

IR (KBR disc) : 3430(m), 3107(m), 2924(m), 1735(m), 1702(m), 1640(s), 1599(m), 1587(m), 1549 (m), 1473(m), 1445(m), 1375(s), 1298(w), 1261(m), 1243(m), 1209(m), 1180(m), 1082(s), 1017(s), 910(m), 868(w), 844(w), 825(w), 781(w), 753(m), 715(m), 646(m), 621(m), 571(w), 534(w), 484(w), 419(w).

5.9.2 $[(\text{Ni}(\text{L}^1)_2)_2\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2]$ (CT2)

$\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ (56.4 mg, 0.058 mmol) and $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.6 mg, 0.029 mmol) in acetone (6 ml) were heated to reflux for 15h in a 25 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. The solvent was evaporated to dryness and the brown solid was washed with water to remove the eventual excess of metallic salt. Then, it was dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.065 g

ESI MS m/z : 2089 $([\text{MM}-\text{ClO}_4]^+)$

IR (KBR disc) : 3851(w), 3746(w), 3672(w), 3440(m), 3093(w), 2346(w), 1738(m), 1693(s), 1640(s), 1595(s), 1568(m), 1509(m), 1445(m), 1384(s), 1340(s), 1287(m), 1260(s), 1208(m), 1168(m), 1122(m), 1086(s), 1053(m), 1017(m), 910(w), 818(w), 782(w), 757(w), 713(m), 640(m), 622(w), 584(w), 496(w).

5.9.3 $[(\text{Ni}(\text{L}^1)_2)\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2]_n$ (CT3)

$\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ (14.6 mg, 0.015 mmol) and $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.4 mg, 0.015 mmol) in chloroform (6 ml) were heated to reflux for 15h in a 25 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. The solvent was evaporated to dryness and the violet solid was washed with water to remove the eventual excess of metallic salt. Then, it was dried with a high vacuum pump.

Yield : 0.02 g

ESI MS m/z : 966 $([\text{Ni}(\text{L}^1)_2]^+)$, 990 $([\text{Ni}(\text{L}^1)_2+\text{Na}]^+)$, 1478 $([\text{Ni}(\text{L}^1)_2+2\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+)$, 1499 $([\text{Ni}(\text{L}^1)_2+2\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]^+)$, 1954 $([2 \text{Ni}(\text{L}^1)_2+\text{Na}]^+)$, 2087 $([2\text{Ni}(\text{L}^1)_2+\text{Fe}+\text{ClO}_4]^+)$, 2990 $([3 \text{Ni}(\text{L}^1)_2]^+)$.

IR (KBR disc) : 3415(w), 3095(w), 2927(w), 2114(w), 1736(m), 1697(m), 1641(s), 1597(m), 1443(m), 1377(s), 1260(m), 1208(m), 1085(s), 1017(m), 910(w), 825(w), 754(w), 715(m), 644(m), 622(m), 495(w).

5.10 UNEXPECTED RESULTS DURING VARIOUS LIGAND SYNTHESSES

5.10.1 Synthesis of Ferrocene carboxylic acid 2-ferrocenylaminocarbonyl-pyridin-3-yl ester (FCAPPE)

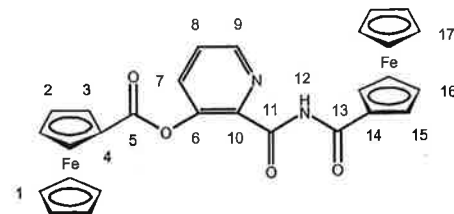
FCAPPE is a undesired product and was formed during the following experiment: Ferrocenecarboxylic acid (0.20 g, 0.87 mmol), DCC (0.18 g, 0.87 mmol), DMAP (0.021 g, 0.17 mmol), 4-PPy (0.026 g, 0.17 mmol) and dried CH_2Cl_2 (15 ml) were successively introduced under a nitrogen atmosphere, into a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar. The mixture was stirred for 5 minutes at room temperature. 3-Hydroxypicolinamid (0.12 g, 0.87 mmol) was then added to the mixture, which was stirred at room temperature for another 26h. The reaction mixture was then filtered. The residual solid was washed with 4 portions of dichloromethane (5 ml) and the filtrate was evaporated to dryness. The residual orange-red solid was

purified by flash chromatography on silica ($l=15$ cm, $\varnothing=3.0$ cm, $m=50$ g) in dichloromethane : ether 9:1. An orange solid was obtained.

Recrystallisation in benzene gave an orange solid suitable for elementary analysis.

The slow evaporation of a solution of pure FCAPPE in acetone, in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 3 days, orange crystals with a rectangular form suitable for X-Ray analysis.

Yield : 0.12 g (25 %)



^1H -RMN (Acetone, 400 MHz) : $\delta=10.89$ (s, 1H, H^{12}), $\delta=8.71$ (dd, 1H, $^3\text{J}(9,8)=4.58$ Hz, $\text{J}(9,7)=1.38$ Hz, H^9), $\delta=7.96$ (dd, 1H, $^3\text{J}(7,8)=8.28$ Hz, $\text{J}(7,9)=1.38$ Hz, H^7), $\delta=7.84$ (dd, 1H, $^3\text{J}(8,9)=4.58$ Hz, $\text{J}(8,7)=8.28$ Hz, H^8), $\delta=4.96$ (t, 2H, $^3\text{J}(3,2)=1.96$ Hz, H^{15}), $\delta=4.94$ (m, 2H, H^{15}), $\delta=4.69$ (m, 2H, H^{16}), $\delta=4.60$ (m, 2H, H^2), $\delta=4.42$ (s, 5H, H^{17}), $\delta=4.36$ (s, 5H, H^1).

^{13}C -RMN (Acetone 400 MHz) : $\delta=167.48$ (1C, C^{11}), $\delta=167.33$ (1C, C^5), $\delta=159.28$ (1C, C^6), $\delta=140.88$ (1C, C^9), $\delta=131.05$ (1C, C^8), $\delta=131.00$ (1C, C^{10}), $\delta=127.19$ (1C, C^7), $\delta=75.04$ (1C, C^4), $\delta=72.53$ (1C, C^3), $\delta=70.50$ (1C, C^1), $\delta=69.27$ (1C, C^2).

ESI MS m/z : 585 $([\text{M}+\text{Na}]^+)$

IR (KBR disc) : 3348(m), 3327(m), 3090(m), 2927(m), 2852(w), 1727(s), 1663(m), 1582(w), 1486(s), 1449(s), 1377(m), 1330(m), 1296(m), 1265(m), 1235(m), 1169(s), 1137(m), 1112(m), 1031(m), 1001(w), 946(w), 903(w), 853(w), 806(m), 728(m), 695(m), 648(m), 574(m), 535(w), 505(m), 493(m), 484(m), 456(m).

TLC (Dichloromethane : Hexane 1:9) : $R_f = 0.19$

M.p : 160°C

Crystallographic Data : $\text{Fe}_2\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$, $M=578.18$, triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$ (No.2), $a=10.6536(19)$ Å, $b=10.838(2)$ Å, $c=12.108(19)$ Å, $\alpha=71.04(2)^\circ$, $\beta=68.04(2)(11)^\circ$, $\gamma=71.43(2)^\circ$, $V=1194.9(4)$ Å³, $Z=1$, $\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha)=1.258$ mm⁻¹, 9328 reflections measured, 4345 unique ($R_{\text{int}}=0.1150$), observed 1979 ($I > 2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0548$, $wR_2=0.1381$ (all data).

Elementary analysis for $\text{Fe}_2\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 (+1 \text{ equiv of H}_2\text{O})$ ($M_r=580.19$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 57.96 | H : 4.17 | N : 4.82 |
| Found (%) : | C : 57.99 | H : 4.41 | N : 4.98 |

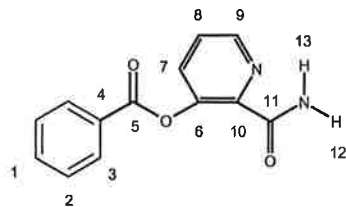
5.10.2 Synthesis of benzoic acid 2-carbamoyl-pyridin-3-yl ester (BACPE)

3-Hydroypicolinamide (0.75 g, 5.32 mmol), NaH with its dispersing oil (0.23 g, 5.85 mmol) and dried THF (80 ml) were successively added, under a nitrogen atmosphere, into a 200 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. The mixture was stirred for 3h at room temperature and then 20h at reflux (until the end of the formation of H₂). After cooling to room temperature, benzoyl chloride (0.75 g, 5.32 mmol) was added dropwise with a syringe, over a period of 10 minutes. The reaction was then stirred for 4h at room temperature and the solvent was removed by evaporation to dryness. The solid was extracted with dichloromethane (60 ml) and filtered. The filtrate was evaporated to dryness and a white slightly yellow solid was obtained. A flash chromatography on silica (l=50 cm, Ø=3.5 cm, m=150 g) in dichloromethane:ether (13:1) was carried out to purify the product. A white solid is obtained.

Recrystallisation in methanol gave a white solid suitable for elementary analysis.

The slow evaporation of a solution of pure BACPE in methanol, in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 3 days colourless crystals with a rectangular form suitable for x-ray analysis.

Yield : 1.28 g (100 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=8.50 (dd, 1H, ³J(9,8)=4.52 Hz, ⁴J(9,7)= 1.40 Hz, H⁹), δ=8.25 (dd, 2H, ³J(3,2)=8.10 Hz, ⁴J(3,1)= 1.40 Hz, H³), δ=7.76 (s, b, 1H, H¹³), δ=7.64 (dd, 1H, ³J(7,8)=8.20 Hz, ⁴J(7,9)= 1.40 Hz, H⁹), δ=7.63 (dd, 1H, ³J(1,2)=8.10 Hz, ⁴J(1,3)= 1.40 Hz, H¹), δ=7.57 (dd, 1H, ³J(8,7)=8.20 Hz, ⁴J(8,9)=4.52 Hz, H⁸), δ=7.52 (dd, 1H, ³J(2,1)=³J(2,3)=8.10 Hz, H²), δ=5.76 (s, b, 1H, H¹²).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=165.36 (1C, C¹¹), δ=165.18 (1C, C⁵), δ=147.81 (1C, C⁶), δ=145.52 (1C, C⁹), δ=141.37 (1C, C¹⁰), δ=133.60 (1C, C¹), δ=133.05 (2C, C⁸), δ=130.40 (2C, C³), δ=129.19 (1C, C⁴), δ=128.51 (1C, C²), δ=127.59 (1C, C⁷).

ESI MS m/z : 241 ([M-H]⁻)

IR (KBR disc) : 3402(m), 3305(m), 2924(m), 2854(m), 1745(s), 1669(s), 1601(m), 1449(s), 1368(m), 1299(m), 1262(s), 1215(s), 1175(m), 1108(m), 1047(s), 1023(s), 867(w), 794(w), 706(s), 627(m), 484(w).

M.p : 130°C

TLC (Dichloromethane : Ether 13:1) : R_f = 0.33

Crystallographic Data : C₁₃H₁₀N₂O₃, M=242.23, triclinic, space group P $\bar{1}$ (No.2), a=8.1955(10) Å, b=10.5805(13) Å, c=14.6556(15) Å, α=104.457(9)°, β=100.951(9)°, γ=102.729(9)°, V=1159.3(2) Å³, Z=4, μ(Mo-Kα)=0.101 mm⁻¹, 4034 reflections measured, 4034 unique (R_{int}=0.000), observed 3774 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0545, wR₂=0.1616 (all data).

Elementary analysis for C₁₃H₁₀N₂O₃ (Mr=242.23 g·mol⁻¹)

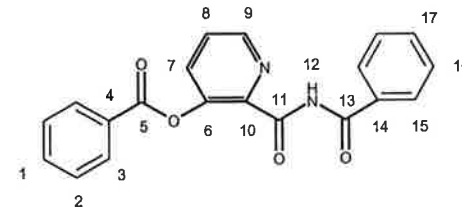
| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 64.46 | H : 4.16 | N : 11.56 |
| Found (%) : | C : 64.70 | H : 4.43 | N : 11.20 |

5.10.3 Synthesis of Benzoic acid 2-benzoylamino-carbonyl-pyridin-3-yl ester (BABPE)

BABPE is a by-product of an unsuccessful reaction to synthesize BACPE and was isolated by flash chromatography on silica (l=50 cm, Ø=3.5 cm, m=150 g) in dichloromethane:ether 13:1. A white solid was obtained.

Recrystallisation in methanol gave a white solid suitable for elementary analysis.

Yield : 0.35 g (7.5 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=11.59 (s, 1H, H¹²), δ=8.59 (dd, 1H, ³J(9,8)=3.64 Hz, ⁴J(9,7)= 1.73 Hz, H⁹), δ=8.26 (dd, 2H, ³J(3,2)=7.73 Hz, ⁴J(3,1)= 1.14 Hz, H³), δ=7.96 (d, 2H, ³J(15,16)=8.01 Hz, H¹⁵), δ=7.76 (d, 2H, ³J(7,8)=8.28 Hz, H⁷), δ=7.69 (dd, 1H, ³J(8,7)=8.28 Hz, ⁴J(8,9)= 3.64 Hz, H⁸), δ=7.58-7.70 (m, 2H, H¹ and H¹⁷), δ=7.49-7.53 (m, 4H, H² and H¹⁶).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ=164.89 (1C, C¹¹), δ=164.53 (1C, C¹³), δ=160.01 (1C, C⁵), δ=148.971 (1C, C⁶), δ=145.42 (1C, C⁹), δ=140.12 (1C, C¹⁰), δ=134.12 (1C, C¹), δ=133.85 (2C, C⁸), δ=133.50 (2C, C¹⁴), δ=132.96 (1C, C¹⁷), δ=130.72 (2C, C³), δ=128.92 (1C, C⁷), δ=128.89 (2C, C²), δ=128.75 (1C, C⁴), δ=128.51 (2C, C¹⁶), δ=127.72 (2C, C¹⁵).

ESI MS m/z : 715 ([2M+Na]⁺), 369 ([M+Na]⁺)

IR (KBR disc) : 3330(m), 3291(m), 3071(m), 2924(w), 1750(s), 1731(s), 1687(m), 1599(m), 1584(m), 1500(s), 1471(s), 1309(w), 1250(s), 1216(s), 1191(m), 1102(m), 1066(m), 1054(m), m1039(m), 1024(m), 1000(m), 874(w), 869(w), 820(w), 799(w), 768(w), 709(s), 624(m), 525(w), 491(w).

M.p : 146°C (Decomp.)

TLC (Dichloromethane) : R_f = 0.54

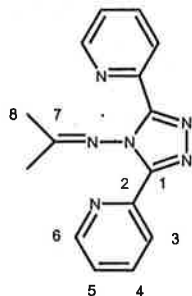
Elementary analysis for C₂₀H₁₄N₂O₄ (Mr=346.34 g·mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 69.36 | H : 4.07 | N : 8.09 |
| Found (%) : | C : 69.51 | H : 4.26 | N : 7.93 |

5.10.4 Synthesis of 3,5-di-pyridin-2-yl-[1,2,4]triazol-4-yl)-isopropylidene-amine (DPTIA)

DPTIA is an unexpected product formed during trial attempts to purify DPTA by chromatography column on aluminium oxide with a mixture of acetone:dichloromethane 1:1 as eluant. The acetone reacted with DPTA due to the presence of aluminium oxide, which played the role of a Lewis base. A white impure solid (it still contains DPTA) was obtained.

Slow evaporation of pure DPTIA in acetone, in a 16 mm glass tube, gave after about 3 days, colourless needles suitable for X-ray analysis.



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ =8.58 (d, 2H, ³J(6,5)=4.84 Hz, ⁴J(6,4)=not calculated, ⁵J(6,3)=not calculated, H⁶), δ =8.19 (d, 2H, ³J(3,4)=7.80, ⁴J(3,5)=not calculated, ⁵J(3,6)=not calculated, H³), δ =7.78 (ddd, 2H, ³J(4,3)=³J(4,5)=7.80 Hz, ⁴J(4,6)=1.79 Hz, H⁴), δ =7.28 (ddd, 2H, ³J(5,4)=7.80 Hz, ³J(5,6)=4.84 Hz, ⁴J(5,3)=1.12 Hz, H⁵), δ =1.22 (s, 6H, H⁸).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ =184.49 (1C, C⁷), δ =150.13 (2C, C¹), δ =149.68 (2C, C⁶), δ =147.47 (2C, C²), δ =136.99 (2C, C⁴), δ =124.33 (2C, C⁵), δ =123.20 (2C, C³), δ =29.64 (2C, C⁸).

ESI MS m/z : 301 ([M+Na]⁺), 279 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3294(m), 3209(w), 3083(m), 3059(w), 2966(w), 2854(w), 1707(w), 1659(w), 1633(m), 1588(s), 1568(s), 1546(m), 1520(m), 1509(m), 1465(s), 1433(s), 1413(s), 1393(s), 1319(m), 1280(m), 1269(m), 1248(m), 1185(m), 1149(s), 1093(m), 1074(m), 1047(m), 996(s), 969(s), 956(m), 911(m), 805(m), 787(s), 750(s), 737(s), 718(m), 706(m), 693(s), 668(m), 620(m), 611(m), 586(m), 512(w), 490(w).

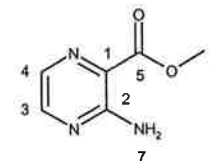
Crystallographic Data : C₁₅H₁₄N₆, M=278.32, orthorhombic, space group P 2₁2₁2₁ (No.19), a=9.2399(8) Å, b=16.04202(19) Å, c=18.987(2) Å, α =90°, β =90°, γ =90°, V=2814.0(5) Å³, Z=8, μ (Mo-K α)=0.085 mm⁻¹, 14845 reflections measured, 4857 unique (Rint=0.1774), observed 3463 (I>2 σ (I)), Final R₁=0.1191, wR2=0.3151 (all data).

5.11 SYNTHESIS OF A MODEL LIGAND

5.11.1 Synthesis of 3-amino-2-pyrazine-carboxylic acid methyl ester (APCAME)

3-amino-2-pyrazine-carboxylic acid (3.00 g, 21.39 mmol), absolute methanol (30 ml) and conc. H₂SO₄ (4.50 ml) were successively introduced into a 100 ml three-necked flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The mixture was heated to 65°C for 2h. An orange coloration was observed during heating. After evaporation of the solvent, a saturated Na₂CO₃ solution was added to the residual brown-orange oil until a pH of 8-9 was obtained. The solvent was evaporated to dryness and a white solid was obtained. It was purified by a continuous extraction (Soxlet Method) with ether (175 ml) for 1 day. A white, slightly yellow, solid was obtained.

Yield : 2.01 g (62 %)



¹H-RMN (DMSO, 400 MHz) : δ =8.25 (d, 1H, ³J(3,4)=2.20 Hz, H³), δ =7.89 (d, 1H, ³J(4,3)=2.20 Hz, H⁴), δ =7.34 (s, b, 2H, H⁷), δ =3.84 (s, 3H, H⁶).

¹³C-RMN (DMSO, 400 MHz) : δ =167.32 (1C, C⁵), δ =156.71 (1C, C²), δ =148.71 (1C, C³), δ =133.37 (1C, C⁴), δ =124.01 (1C, C¹), δ =52.99 (1C, C⁶).

ESI MS m/z : 176 ([M+Na]⁺), 154 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : 3451(s), 3261(s), 3148(s), 2947(m), 2847(m), 1698(s), 1610(s), 1528(s), 1581(m), 1461(m), 1445(m), 1435(m), 1354(m), 1202(s), 1121(s), 1004(m), 899(m), 844(m), 823(m), 814(m), 737(m), 681(m), 568(m), 555(m), 515(m), 437(m), 422(m).

TLC (Dichloromethane : Methanol 20:1) : R_f = 0.66

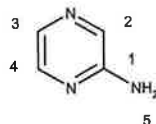
Crystallographic Data : C₆H₇N₃O₂, M=153.15, orthorhombic, space group Pca2₁ (No.57), a=16.7408(19) Å, b=6.3433(8) Å, c=6.4296(10) Å, α =90°, β =90°, γ =90°, V=681.71(16) Å³, Z=4, μ (Mo-K α)=0.116 mm⁻¹, 4952 reflections measured, 1306 unique (Rint=0.0923), observed 873 (I>2 σ (I)), Final R₁=0.0521, wR2=0.1312 (all data).

5.11.2 Synthesis of pyrazin-2-ylamine (PA)

PA is a by-product of the following reaction: 3-amino-2-pyrazine-carboxylic acid (5.00 g, 35.65 mmol), absolute methanol (50 ml) and conc. H₂SO₄ (7.50 ml) were successively introduced in a 100 ml three-necked flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The mixture was heated to 65°C for 2h. An orange coloration was observed during the heating. After evaporation of the solvent, saturated Na₂CO₃ solution was added to the residual brown-orange oil until a pH of

8-9 is obtained. The solvent was evaporated to dryness and a white solid was obtained. It was purified by a continuous extraction (Soxlet Method) with ether (175 ml) for 1 day. A white, slightly orange, solid was obtained. A chromatographic column on silica was carried out in CH_2Cl_2 :MeOH 20:1 ($m=30$ g; $l=13$ cm; $\varnothing=3.5$ cm) to eliminate the impurities which may had remained on the column. Another chromatographic column on silica, with the solid obtained from the first column, was carried out in CH_2Cl_2 :Acetone 40:1 ($m=30$ g; $l=13$ cm; $\varnothing=3.5$ cm). An pure orange solid was obtained.

Yield : 0.60 g (17.8 %)



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) : $\delta=7.88$ (m, 2H, H^2 and H^4), $\delta=7.66$ (dd, 1H, H^3), $\delta=6.37$ (s, b, 2H, H^5).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) : $\delta=156.93$ (1C, C^1), $\delta=142.72$ (1C, C^4), $\delta=133.27$ (1C, C^3), $\delta=132.42$ (1C, C^2).

ESI MS m/z : 95 ($[\text{M}-\text{H}]^+$)

IR (KBR disc) : 3339(s), 3151(s), 1658(s), 1586(s), 1531(s), 1481(m), 1427(s), 1341(m), 1317(m), 1236(m), 1206(m), 1058(m), 1003(m), 887(w), 813(m), 532(m), 435(m).

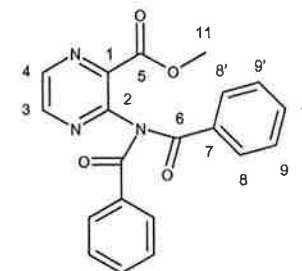
TLC (Dichloromethane : Methanol 20:1) : $R_f = 0.19$

5.11.3 Synthesis of 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid methyl ester (DPCAME)

APCAME (1.00 g, 6.52 mmol) and dried pyridine (30 ml) were introduced, under an atmosphere of nitrogen, in a 50 ml two-necked flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. Benzoyl chloride (4.60 g, 32.6 mmol) was dropwise added to the solution, in 20 minutes, with a syringe. The mixture was then heated at 50°C for 5h30 with stirring. After cooling to room temperature, NaHCO_3 (2.80 g, 33.29 mmol) was added to the orange mixture. At the end of the gas production, the solvent was evaporated to dryness and an orange solid was obtained. Ethanol (60 ml) was added to the solid and the mixture was heated to reflux. Hot filtration was carried out and a white solid collected on the filter. It was dissolved in dichloromethane (60 ml) and the organic phase was washed with water (40 ml). The organic phase was evaporated to dryness and a white slightly orange solid was obtained. Crystallisation in a mixture of hexane and toluene gave a pure white solid.

The slow evaporation of a solution of pure DPCAME, in methanol, in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 3 days, colourless crystals with a rectangular form.

Yield : 2.10 g (88 %)



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=8.56$ (d, 1H, $^3\text{J}(4,3)=2.38$ Hz, H^4), $\delta=8.44$ (d, 1H, $^3\text{J}(3,4)=2.38$ Hz, H^3), $\delta=7.88$ (dd, 4H, $^3\text{J}(8,9)=8.36$ Hz, $^4\text{J}(8,10)=1.27$ Hz, H^8), $\delta=7.50$ (dddd, 2H, $^3\text{J}(10,9)=^3\text{J}(10,9')=8.36$ Hz, $^4\text{J}(10,8)=^4\text{J}(10,8')=1.27$ Hz, H^{10}), $\delta=7.39$ (dd, 4H, $^3\text{J}(9,8)=^4\text{J}(9,10)=8.36$ Hz, H^9), $\delta=3.96$ (s, 1H, H^{11}).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=173.19$ (2C, C^5), $\delta=164.51$ (1C, C^5), $\delta=150.01$ (1C, C^2), $\delta=146.09$ (1C, C^3), $\delta=142.26$ (1C, C^4), $\delta=140.23$ (1C, C^1), $\delta=134.75$ (2C, C^7), $\delta=133.18$ (2C, C^{10}), $\delta=129.67$ (4C, C^9), $\delta=129.16$ (4C, C^{10}), $\delta=53.96$ (1C, C^{11}).

ESI MS m/z : 384 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

IR (KBR disc) : 3383(m), 3064(m), 3004(m), 2952(m), 1968(w), 1732(s), 1700(s), 1597(m), 1581(m), 1560(m), 1530(m), 1488(w), 1449(s), 1435(m), 1405(s), 1316(s), 1276(s), 1238(s), 1216(s), 1182(s), 1174(s), 118(s), 1075(m), 1055(m), 1024(m), 1000(m), 952(m), 938(m), 915(m), 880(w), 864(s), 843(m), 809(m), 791(m), 751(m), 736(m), 722(s), 706(m), 689(s), 669(s), 660(s), 627(m), 615(m), 576(m), 525(w), 497(w), 488(w), 458(w), 439(m), 417(w), 411(w).

TLC (Ethyl acetate : Hexane 1:1) : $R_f = 0.58$

Crystallographic Data : $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$, $M=361.35$, monoclinic, space group $P 2_1/c$ (No.14), $a=8.1927(7)$ Å, $b=17.7744(16)$ Å, $c=11.7718(11)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=95.828(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1705.4(3)$ Å³, $Z=4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.100$ mm⁻¹, 13151 reflections measured, 3309 unique ($R_{\text{int}}=0.0740$), observed 1665 ($I > 2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0342$, $wR_2=0.0726$ (all data).

Elementary analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ ($M_r=361.36$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 66.48 | H : 4.18 | N : 11.63 |
| Found (%) : | C : 66.60 | H : 4.27 | N : 11.45 |

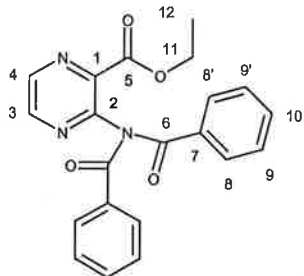
5.11.4 Synthesis of 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid ethyl ester (DPCAEE)

DPCAEE is an undesired product of the following reaction: In a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a 50 ml addition funnel, were successively added sodium ethylate (0.09 g; 1.32 mmol) and dried ethanol (15 ml) under a nitrogen atmosphere. 2,3-pyrazine dicarboxamide (0.10 g; 0.60 mmol) dissolved in dried ethanol (15 ml) was added, from the addition funnel, to the mixture over a period of 15 minutes. The resulting mixture was stirred at room temperature for 1h. Then, DPCAME (0.46 g; 1.26 mmol) dissolved in dried ethanol (15 ml) and dichloromethane (15 ml) was added, from the addition funnel, to the mixture over a period of 30 minutes. The mixture was stirred at room temperature for 1h and then

heated to 45°C for 3h. The solvent was evaporated to dryness and a white solid was obtained.

Slow evaporation of a solution of pure **DPCAEE** in methanol in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 1 week, colourless needle-like crystals.

Yield : 0.47 g (100 %)



¹H-RMN (DMSO, 400 MHz) : $\delta=8.72$ (d, 1H, $^3J(4,3)=2.42$ Hz, H⁴), $\delta=8.64$ (d, 1H, $^3J(3,4)=2.42$ Hz, H³), $\delta=7.79$ (dd, 4H, $^3J(8,9)=7.87$ Hz, $^4J(8,10)=1.34$ Hz, H⁸), $\delta=7.50$ (dddd, 2H, $^3J(10,9)=^3J(10,9')=7.87$ Hz, $^4J(10,8)=^4J(10,8')=1.34$ Hz, H¹⁰), $\delta=7.39$ (dd, 4H, $^3J(9,8)=^4J(9,10)=7.87$ Hz, H⁹), $\delta=4.17$ (q, 2H, $^3J(11,12)=7.10$ Hz, H¹¹), $\delta=1.20$ (t, 3H, $^3J(12,11)=7.10$ Hz, H¹²).

¹³C-RMN (DMSO, 400 MHz) : $\delta=173.21$ (2C, C⁶), $\delta=164.25$ (1C, C⁵), $\delta=149.15$ (1C, C²), $\delta=147.23$ (1C, C³), $\delta=143.48$ (1C, C⁴), $\delta=140.40$ (1C, C¹), $\delta=134.46$ (2C, C⁷), $\delta=134.08$ (2C, C¹⁰), $\delta=129.92$ (4C, C⁹), $\delta=129.83$ (4C, C¹⁰), $\delta=63.14$ (1C, C¹¹), $\delta=49.45$ (1C, C¹²).

ESI MS m/z : 398 ([M+Na]⁺)

IR (KBR disc) : $\nu = 3376$ (m,b), 3060(w), 2986(m), 2926(m), 1967(w), 1719(s), 1696(s), 1597(m), 1581(m), 1562(m), 1530(m), 1490(w), 1470(m), 1449(m), 1412(s), 1387(m), 1365(m), 1315(s), 1279(s), 1242(s), 1217(m), 1175(m), 1135(s), 1075(m), 1056(m), 1015(m), 1001(m), 936(m), 920(w), 880(w), 862(m), 853(m), 814(m), 788(m), 753(w), 726(s), 706(m), 693(m), 670(m), 658(m), 629(w), 615(w), 573(w), 526(w), 504(w), 491(w), 464(w), 439(w), 410(w).

TLC (Ethyl acetate : Hexane 1:1) : Rf = 0.63

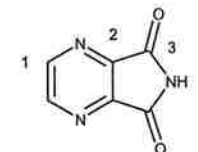
Crystallographic Data : C₃₅₂H₃₃₆N₄₈O₈₀, M=6518.69, tetragonal, space group P 4₁/a (No.88), a=31.535(2) Å, b=31.535(2) Å, c=8.1621(5) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=8116.8(9) Å³, Z=16, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=1.537$ mm⁻¹, 30130 reflections measured, 3833 unique (Rint=0.1563), observed 1639 ($I>2\sigma(I)$), Final R₁=0.0413, wR2=0.0935 (all data).

5.11.5 Synthesis of Pyrrolo[3,4-b]pyrazine-5-7-dione (PPD)

PPD is an undesired product of the following reaction: In a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar were added NaH (0.16 g; 6.62 mmol), dried DMF (75 ml) and 2,3-pyrazine-dicarboxamide (0.5 g; 3.01 mmol) under nitrogen atmosphere. The mixture was heated to 155°C for 3h. The mixture became first green and then brown. Benzoyl choride(0.93 g; 6.62 mmol) was added with a syringe, over a period of 5 minutes, and the mixture became dark brown. It was then stirred at reflux for 1h and the solvent was removed under vacuum.

A flash column (hexane : ethyl acetate 3:2) was carried out and a white solid was obtained. Decomposition probably took place on the column.

Yield : 0.10 g (21.7 %)

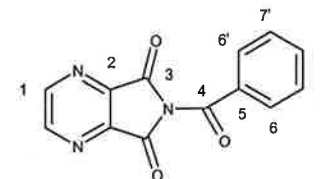


Crystallographic Data : C₆H₃N₃O₂, M=149.11, monoclinic, space group P n (No.7), a=4.9714(7) Å, b=10.6385(18) Å, c=5.8231(8) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=102.399(16)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=300.79(8) Å³, Z=16, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.129$ mm⁻¹, 2305 reflections measured, 1102 unique (Rint=0.0702), observed 999 ($I>2\sigma(I)$), Final R₁=0.0305, wR2=0.0810 (all data).

5.11.6 Synthesis of N-benzoyl-pyrrolo[3,4-b]pyrazine-5-7-dione (BPPD)

BPPD is an undesired product of the following reaction: In a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar were added NaH (0.16 g; 6.62 mmol), dried DMF (75 ml) and 2,3-pyrazine-dicarboxamide (0.5 g; 3.01 mmol) under nitrogen atmosphere. The mixture was heated to 100°C for 22h. After cooling to room temperature, benzoyl choride(0.93 g; 6.62 mmol) was added with a syringe, over a period of 20 minutes, to the white solution containing a white precipitate. Then the mixture was stirred at room temperature for 72h. A saturated solution of NaCl (20 ml) and ethyl acetate (50 ml) were then added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (50 ml). The combined organic phases were washed with water (20 ml) and evaporated to dryness. Hexane (60 ml) and water (20 ml) were added to the residual oil, so that a white precipitate was obtained.

Yield : 0.05 g (6.4 %)



¹H-RMN (DMSO, 400 MHz) : δ =9.14 (s, 2H, H¹), δ =8.09 (dd, 2H, ³J(6,7)=7.90 Hz, ⁴J(6,8)=1.17 Hz, H⁶), δ =7.77 (dddd, 1H, ³J(8,7)=³J(8,7')=7.90 Hz, ⁴J(8,6)=⁴J(8,6')=1.17 Hz, H⁸), δ =7.59 (dd, 2H, ³J(7,6)=³J(7,8)=7.90 Hz, H⁷).

¹³C-RMN (DMSO, 400 MHz) : δ =167.45 (1C, C⁴), δ =163.32 (1C, C³), δ =150.56 (2C, C¹), δ =147.26 (2C, C²), δ =135.70 (1C, C⁸), δ =133.25 (1C, C⁵), δ =131.30 (2C, C⁶), δ =129.68 (2C, C⁷).

ESI MS m/z : 529 ([2M+Na]⁺), 507 ([2M+H]⁺), 276 ([M+Na]⁺), 254 ([M+H]⁺)

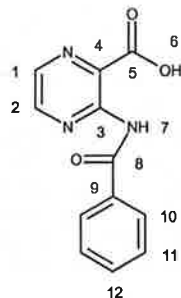
IR (KBR disc) : ν = 3402(m,b), 3047(w), 1827(m), 1806(w), 1763(s,b), 1707(s), 1599(m), 1540(w), 1477(m), 1448(m), 1387(m), 1319(s), 1293(m), 1270(s), 1174(s), 1131(m), 1102(m), 1088(m), 1076(m), 1053(m), 1028(m), 999(m), 985(m), 932(m), 909(m), 868(w), 826(w), 796(m), 750(m), 737(s), 705(s), 698(m), 641(m), 547(w), 494(m), 489(w), 423(m).

TLC (Methanol : Acetone 1:2) : R_f = 0.63

5.11.7 Synthesis of 3-benzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (BAPCA)

NaOH (1.08 g, 27.00 mmol) was added to a solution of DPCAME (3.22 g, 8.91 mmol) in THF (40 ml), H₂O (10 ml) and methanol (10 ml) in a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar. The solution was vigorously stirred at room temperature for 30 minutes. The mixture became white and was then acidified with HCl 1N until a pH of 2 was obtained. The solvents were removed under vacuum to dryness. The white solid was extracted with dichloromethane (200 ml) and ethyl acetate (200 ml) before filtration was carried out. The organic phase was washed with water (100 ml) and then evaporated to dryness. Washings with ether and a little bit of ethyl acetate were carried out to obtain finally a pure white solid. Controls of quality were executed by NMR.

Yield : 1.31 g (60 %)



¹H-RMN (DMSO, 400 MHz) : δ =11.43(s, 1H, H⁷), δ =8.68 (d, 1H, ³J(2,1)=2.40 Hz, H²), δ =8.54 (d, 1H, ³J(1,2)=2.40 Hz, H¹), δ =8.01(dd, 2H, ³J(10,11)=7.76 Hz, ⁴J(10,12)=1.45 Hz, H¹³), δ =7.65 (dd, 1H, ³J(12,11)=7.76 Hz, ⁴J(12,10)=1.45 Hz, H¹⁵), δ =7.56 (dd, 2H, ³J(11,10)=³J(11,12)=7.76 Hz, H¹¹).

¹³C-RMN (DMSO, 400 MHz) : δ =167.11 (1C, C⁵), δ =166.50 (1C, C⁸), δ =147.20 (1C, C²), δ =145.78 (1C, C³), δ =140.40 (1C, C⁴), δ =139.58 (1C, C¹), δ =134.06 (1C, C⁹), δ =133.35 (1C, C¹²), δ =129.48 (1C, C¹¹), δ =128.84 (1C, C¹⁰).

ESI-MS m/z : 752 ([3M+Na]⁺), 509 ([2M+Na]⁺), 244 ([M+H]⁺)

IR (KBR disc) : ν = 3438(w,b), 3052(w,m), 1714(s), 1685(s), 1592(s), 1511(s), 1488(s), 1459(s), 13407(s), 1374(m), 1323(m), 1269(s), 1237(m), 1217 (m), 1149(s), 1124(s), 1081(s), 1022(m), 908(m), 889(m), 855(m), 819(m), 802(m), 767(m), 714(s), 693(m), 686(m), 661(s), 540(w), 436(m).

M.p : 171°C

Elementary analysis for C₁₂H₉N₃O₃ (Mr=243.22 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 59.26 | H : 3.73 | N : 17.28 |
| Found (%) : | C : 59.28 | H : 3.70 | N : 17.02 |

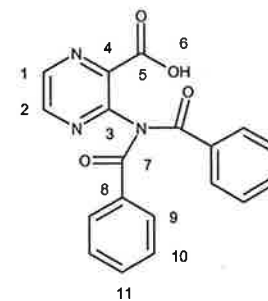
5.11.8 Synthesis of 3-dibenzylamino-pyrazine-2-carboxylic acid (DPCA)

NaOH (0.13 g, 3.25 mmol) was added to a solution of DPCAME (0.40 g, 1.10 mmol) in THF (8 ml), H₂O (2.5 ml) and acetone (2.5 ml) in a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar. The solution was vigorously stirred at 0°C for 20 minutes. The mixture became white-orange and was then acidified with HCl 1N until a pH of 2 was obtained. The solvents were removed under vacuum to dryness. The white solid was extracted with dichloromethane (80 ml) before filtration was carried out. The organic phase was then evaporated to dryness.

The product was not purified because no satisfying analytical method could be found. The yield was calculated by means of the ratio of NMR spectra, carried out in D₆-DMSO. A ratio of 4:1 between DPCA and BAPCA was observed. It is interesting to point out that during the experiment BAPCA was degraded into DPCA. It was formed under both acidic and basic conditions. These observations were noticed when separation of the two compounds, by preparative-HPLC using as eluent containing TFA, were carried out. At the end, only BAPCA was obtained. Similar observations were noticed when the reaction at 20°C was carried out for a longer time.

The slow evaporation of a solution of DPCA in hexane : chloroform 1:1, in a 16 mm diameter glass tube, gives after about 1 week, colourless crystals with a lozenge form.

Yield : 0.15 g (80 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ =8.57 (d, 1H, ³J(1,2)=1.71 Hz, H¹), δ =8.52 (d, 1H, ³J(2,1)=1.71 Hz, H²), δ =7.86 (dd, 4H, ³J(9,10)=7.76 Hz, ⁴J(9,11)=not calculated, H⁹),

$\delta=7.48$ (dd, 2H, $^3J(11,10)=7.21$ Hz, $^4J(11,9)=$ not calculated, H¹¹), $\delta=7.37$ (dd, 4H, $^3J(10,9)=^3J(10,11)=7.21$ Hz, H¹⁰).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : $\delta=173.26$ (1C, C⁷), $\delta=173.21$ (1C, C⁵), $\delta=162.92$ (1C, C³), $\delta=147.75$ (1C, C²), $\delta=141.23$ (1C, C¹), $\delta=137.63$ (2C, C⁸), $\delta=134.73$ (1C, C⁴), $\delta=133.24$ (2C, C¹¹), $\delta=129.78$ (4C, C⁹), $\delta=129.13$ (4C, C¹⁰).

EI-MS *m/z* : 370 ([M+Na]⁺)

IR (KBR disc) : $\nu = 3438$ (w,b), 3052(w,m), 1714(s), 1685(s), 1592(s), 1511(s), 1488(s), 1459(s), 13407(s), 1374(m), 1323(m), 1269(s), 1237(m), 1217 (m), 1149(s), 1124(s), 1081(s), 1022(m), 908(m), 889(m), 855(m), 819(m), 802(m), 767(m), 714(s), 693(m), 686(m), 661(s), 540(w), 436(m).

M.p : 278°C (decomp.)

Crystallographic Data : C₁₉H₁₃N₃O₄, M=347.33, monoclinic, space group P 2₁/n (No.14), a=16.3982(12) Å, b=11.1421(13) Å, c=19.7579(16) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=113.855(8)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=3301.6(7) Å³, Z=4, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.101$ mm⁻¹, 25265 reflections measured, 6202 unique (Rint=0.1433), observed 2169 (>2 σ (I)), Final R₁=0.0308, wR2=0.0515 (all data).

Elementary analysis for C₁₉H₁₃N₃O₄ (Mr=347.34 g mol⁻¹)

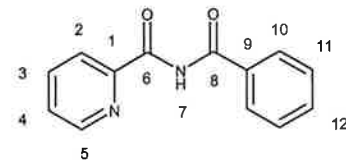
| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 65.70 | H : 3.77 | N : 12.10 |
| Found (%) : | C : 65.53 | H : 3.62 | N : 12.33 |

5.11.9 Synthesis of N-benzoyl-picolinamide (BPA)

NaH (0.11 g, 4.58 mmol) and dried THF (10 ml) were added, under nitrogen, in a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a 50 ml-addition funnel. Picolinamide (0.50 g, 4.09 mmol), dissolved in dried THF (25 ml), was added dropwise over 30 minutes from the addition funnel to the suspension of NaH at room temperature. The mixture was heated to reflux for 1h. After cooling to room temperature, benzoyl chloride (0.57 g, 4.09 mmol) was added with a syringe to the white mixture, giving a white precipitate within 5 minutes. The mixture was stirred at room temperature for 20h. The solution became first yellow and then violet. It was evaporated to dryness and a brown crude product was obtained. It was extracted with dichloromethane (60 ml) and then filtered to eliminate NaCl. The solvent was evaporated to dryness and flash chromatography on silica (l=20 cm, $\varnothing=3.5$ cm, m=50 g) in ethyl acetate : hexane 1:1 was carried out. A light orange solid was obtained.

The slow evaporation of a solution of pure BPA, in hexane : ethyl acetate 1: 1, in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 1 week, colourless crystals with a rectangular form.

Yield : 0.28 g (30%)



¹H-RMN (DMSO, 400 MHz) : $\delta=11.49$ (s, 1H, H⁷), $\delta=8.75$ (ddd, 1H, $^3J(5,4)=7.65$ Hz, $^4J(5,3)=1.62$ Hz, $^5J(5,2)=$ not calculated, H⁵), $\delta=8.16$ (ddd, 1H, $^3J(2,3)=7.65$ Hz, $^4J(2,4)=$ not calculated, $^5J(2,5)=$ not calculated, H²), $\delta=8.10$ (ddd, 1H, $^3J(3,2)=^3J(3,4)=7.65$ Hz, $^4J(3,5)=1.62$ Hz, H³), $\delta=7.95$ (ddd, 2H, $^3J(10,11)=7.88$ Hz, $^4J(10,12)=1.47$ Hz, H¹⁰), $\delta=7.74$ (ddd, 1H, $^3J(4,3)=^3J(4,5)=7.65$ Hz, $^4J(4,2)=$ not calculated, H⁴), $\delta=7.68$ (dddd, 1H, $^3J(12,11)=^3J(12,11')=7.88$ Hz, $^4J(12,10)=^4J(12,10')=1.47$ Hz, H¹²), $\delta=7.58$ (dd, 2H, $^3J(11,10)=^3J(11,12)=7.88$ Hz, H¹¹).

¹³C-RMN (DMSO, 400 MHz) : $\delta=165.57$ (1C, C⁶), $\delta=163.17$ (1C, C⁸), $\delta=149.60$ (1C, C⁵), $\delta=149.19$ (1C, C¹), $\delta=139.44$ (1C, C³), $\delta=134.07$ (1C, C⁹), $\delta=133.99$ (1C, C¹²), $\delta=129.86$ (1C, C¹¹), $\delta=129.00$ (1C, C⁴), $\delta=128.63$ (1C, C¹⁰), $\delta=123.68$ (1C, C²).

ESI MS *m/z* : 249 ([M+Na]⁺), 306 ([M+Na+Acetone]⁺)

IR (KBR disc) : $\nu = 3341$ (s), 2923(m), 2852(m), 1749(s), 1601(m), 1590(m), 1477(s), 1463(s), 1433(s), 1284(m), 1255(m), 1214(s), 1125(m), 1038(m), 998(m), 823(m), 789(m), 756(m), 727(m), 695(s), 613(s).

M.p : 105-107°C

TLC (Ethyl acetate : Hexane 1:1) : R_f = 0.37

Crystallographic Data : C₁₃H₁₀N₂O₂, M=226.23, monoclinic, space group P 2₁/c (No.14), a=11.4673(12) Å, b=13.8974(11) Å, c=6.9421(8) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=102.705(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=1079.24(19) Å³, Z=4, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.096$ mm⁻¹, 8253 reflections measured, 2034 unique (Rint=0.0620), observed 1483 (>2 σ (I)), Final R₁=0.0317, wR2=0.0795 (all data).

Elementary analysis for C₁₃H₁₀N₂O₂ (Mr=226.23 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 69.02 | H : 4.46 | N : 12.38 |
| Found (%) : | C : 69.70 | H : 4.72 | N : 12.10 |

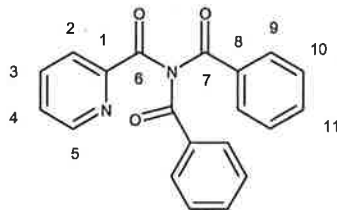
5.11.10 Synthesis of N-dibenzoyl-picolinamide (DPA)

DPA is a by-product of the following reaction: NaH (0.12 g, 5.00 mmol) and dried THF (10 ml) were mixed, under nitrogen, in a 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a 50 ml addition funnel. Picolinamide (0.50 g, 4.09 mmol) dissolved in dried THF (35 ml) was added dropwise, over 20 minutes, from the addition funnel to the suspension of NaH at room temperature. The mixture was heated to reflux for 30 minutes. After cooling to 0°C, benzoyl chloride (1.35 g, 9.68 mmol) diluted in dried THF (35 ml) was added to the white mixture from a 50 ml addition funnel. A white precipitate was obtained within 50 minutes. The mixture was stirred at 0°C for 12h, and then at room temperature for 32h. Because starting material and BPA could still be observed, NaH (0.24 g, 10 mmol) and benzoyl chloride (0.15 g, 1.08 mmol) were added and the reaction was stirred for 48h at room temperature.

The solution was evaporated to dryness, extracted with dichloromethane (100 ml) and then filtered to eliminate NaCl. The solvent was evaporated to dryness and flash chromatography on silica ($l=20$ cm, $\varnothing=3.5$ cm, $m=50$ g) in ethyl acetate : hexane 1:2 was carried out. A white solid was obtained.

The slow evaporation of a solution of pure **DPA**, in hexane : chloroforme 1 : 2, in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 1 day, colourless crystals with a rectangular form.

Yield : 0.53 g (39 %)



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) : $\delta=8.59$ (ddd, 1H, $^3J(5,4)=7.84$ Hz, $^4J(5,3)=1.55$ Hz, $^5J(5,2)=$ not calculated, H^5), $\delta=8.07$ (ddd, 1H, $^3J(3,2)=^3J(3,4)=7.84$ Hz, $^4J(3,5)=1.55$ Hz, H^3), $\delta=8.05$ (dd, 1H, $^3J(2,3)=7.84$ Hz, $^4J(2,4)=1.55$ Hz, H^2), $\delta=7.89$ (dd, 4H, $^3J(9,10)=7.81$ Hz, $^4J(9,11)=1.38$ Hz, H^9), $\delta=7.65-7.70$ (m, 3H, H^4 and H^{11}), $\delta=7.55$ (dd, 4H, $^3J(10,9)=^3J(10,11)=7.81$ Hz, H^{10}).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) : $\delta=173.48$ (2C, C^7), $\delta=172.74$ (1C, C^6), $\delta=150.15$ (1C, C^5), $\delta=149.15$ (1C, C^1), $\delta=139.27$ (1C, C^3), $\delta=134.76$ (2C, C^8), $\delta=133.62$ (2C, C^{11}), $\delta=130.14$ (4C, C^{10}), $\delta=130.05$ (4C, C^9), $\delta=129.22$ (2C, C^4), $\delta=126.01$ (1C, C^2).

ESI MS m/z : 353 ($[M+Na]^+$), 354 ($[M+Na+H]^2+$)

IR (KBR disc) : $\nu = 3431(\text{b,w})$, 2955(m), 2925(s), 2852(m), 1699(s), 1598(m), 1583(m), 1495(w), 1463(s), 1450(m), 1439(m), 1304(m), 1290(s), 1241(m), 1178(m), 1129(m), 1081(m), 1025(m), 994(w), 973(m), 933(m), 870(m), 780(m), 745(m), 732(m), 712(m), 702(m), 650(m), 618(m), 503(w), 419(w).

M.p : 134°C (decomposition)

TLC (Ethyl acetate : Hexane 1:1) : $R_f = 0.55$

Crystallographic Data : $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, $M=330.33$, monoclinic, space group P 2₁/n (No.13), $a=7.8824(6)$ Å, $b=7.0027(4)$ Å, $c=30.165(3)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=94.435(9)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1660.1(2)$ Å³, $Z=4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.090$ mm⁻¹, 12497 reflections measured, 3196 unique ($R_{\text{int}}=0.1151$), observed 1763 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0463$, $wR_2=0.1235$ (all data).

Elementary Analysis : $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M_r=330.33$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 71.72 | H : 4.27 | N : 8.48 |
| Found (%) : | C : 72.06 | H : 4.32 | N : 8.33 |

5.11.11 Synthesis of 2-phenyl-3-oxa-1,5,8-triaza-naphtalene-4-one (POTN)

POTN is an undesired product by the following reaction: In a 100 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a 25 ml addition funnel were added NaH (0.015 g; 0.631 mmol) and dried THF (5 ml) under a nitrogen atmosphere. Picolinamide (0.07 g; 0.574 mmol) dissolved in THF (10 ml) was introduced dropwise over 10 minutes from the addition funnel. The mixture was then heated to reflux for 1h.

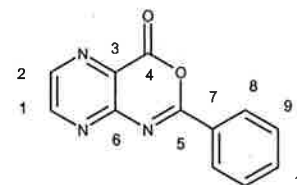
In another 50 ml three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar were added **APCA** (0.20 g; 0.574 mmol) and dried dichloromethane (20 ml). Oxalyl chloride (0.074 g; 0.574 mmol) was introduced dropwise, with a syringe, at 0°C, over 10 minutes. The solution became yellow and a yellow precipitate formed. Dried pyridine (0.1 ml) was added, over 10 minutes, with the reaction mixture always at 0°C. It fumed and the yellow colour became more intensive. The mixture was stirred at 0°C for 30 minutes.

The second reaction mixture was then transferred with a canule, over 5 minutes to the first reaction mixture, which was always cooled to 0°C. The mixture was stirred for 3h at 0°C. The reaction became less yellow and a yellow precipitate was always present. The solvent was evaporated to dryness. The solid was extracted with dichloromethane (60 ml) before filtration was carried out. The filtrate was evaporated to dryness and a yellow solid was obtained.

A flash column on silica ($l=20$ cm, $\varnothing=3.5$ cm, $m=50$ g) was carried out in ethyl acetate and a white, slightly yellow solid was obtained.

The slow evaporation of a solution of pure **POTN**, in dichlorometahne in a 16 mm diameter glass tube, gave after about 1 week, colourless crystals with a rectangular form.

Yield : $m=0.06$ g (16.1 %)



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) : $\delta=9.04$ (d, 1H, $^3J(1,2)=2.21$ Hz, H^1), $\delta=8.88$ (d, 1H, $^3J(2,1)=2.21$ Hz, H^2), $\delta=8.26$ (dd, 2H, $^3J(8,9)=8.46$ Hz, $^4J(8,10)=1.33$ Hz, H^8), $\delta=7.72-7.76$ (m, 1H, H^{10}) $\delta=7.60-7.67$ (m, 2H, H^9).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) : $\delta=160.57$ (1C, C^4), $\delta=158.38$ (1C, C^5), $\delta=154.88$ (1C, C^6), $\delta=151.91$ (1C, C^1), $\delta=146.14$ (1C, C^2), $\delta=134.59$ (1C, C^{10}), $\delta=133.76$ (1C, C^3), $\delta=132.46$ (1C, C^7), $\delta=131.54$ (1C, C^8), $\delta=130.11$ (2C, C^9), $\delta=129.38$ (2C, C^8).

ESI MS m/z : 473 ($[M+Na]$), 258 ($[M+MeOH+H]^+$), 226 ($[M+H]^+$)

IR (KBR disc) : $\nu = 3423(\text{m,b})$, 2923(m), 1766(s), 1689 (s), 1616(s), 1576(m), 1557(m), 1539(s), 1495(m), 1453(s), 1393(s), 1324(m), 1291(s), 1265(s), 1209(m), 1181(m), 1089(m), 1073(m), 1048(m), 1027(m), 925(m), 878(m), 823(m), 785(m), 706(s), 683(m), 668(m), 494(w), 432(m), 406(m).

TLC (Ethyl acetate) : $R_f = 0.72$

Crystallographic Data : $C_{12}H_7N_3O_2$, $M=225.21$, monoclinic, space group $P 2_1/c$ (No.14), $a=12.2491(11)$ Å, $b=12.6309(15)$ Å, $c=16.010(2)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=127.054(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1976.8(4)$ Å³, $Z=8$, $\mu(Mo-K\alpha)=0.108$ mm⁻¹, 15036 reflections measured, 3775 unique ($R_{int}=0.0809$), observed 1643 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0496$, $wR_2=0.1094$ (all data).

5.12 SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 2,3,5,6-TETRAKIS(BROMOMETHYL)PYRAZINE

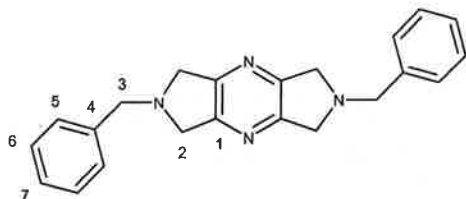
5.12.1 Synthesis of 2,6-Dibenzyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacene (DBHTAI)

2,3,4,5-Tetrakis(bromomethyl)pyrazine (0.50 g, 1.10 mmol) and dried methanol (25 ml) were introduced, under an atmosphere of nitrogen, into a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a addition funnel. Benzylamine (0.71 g, 6.63 mmol) was introduced in this addition funnel, dissolved in dried methanol (50 ml) and then added dropwise to the solution, over 2h, which had been cooled to -78°C . The mixture was stirred vigorously and the temperature was allowed to increase to room temperature over a 4h30 period. The reaction was stirred for 3 days at room temperature. The yellow solution was evaporated to dryness and dichloromethane (60 ml) was added to the white residue. Filtration was carried out and the organic layer was evaporated to dryness and an orange very sticky solid was obtained. Two flash chromatographies on silica ($l=20$ cm, $\varnothing=3.0$ cm, $m=50$ g) were carried out in CH_2Cl_2 : acetone 8:2 and a white solid was obtained.

Recrystallisation in hexane with a few drops of toluene gave suitable crystals for elementary analysis.

The slow evaporation of a solution of pure DBHTAI in CHCl_3 in a NMR tube gave, after about 1 week, colourless crystals with a lozenge form suitable for x-ray analysis.

Yield : 0.05 g (13 %)



¹H-RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=7.29-7.42$ (m, 10H, H^5 , H^6 , H^7), $\delta=4.01$ (s, 8H, H^2), $\delta=3.96$ (s, 4H, H^3).

¹³C-RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=153.85$ (4C, C^1), $\delta=138.40$ (2C, C^4), $\delta=129.11$ (4C, C^5), $\delta=128.94$ (4C, C^6), $\delta=127.81$ (2C, C^7), $\delta=60.70$ (2C, C^3), $\delta=57.81$ (4C, C^2).

ESI MS m/z : 381 ($[M+K]^+$), 365 ($[M+Na]^+$), 343 ($[M+H]^+$)

IR (KBR disc) : $\nu = 3434(w,b)$, 3084(w), 3061(m), 3036(m), 3021(m), 2925(m), 2913(m), 2869(m), 2803(m), 1627(w), 1493(m), 1454(s), 1380(s), 1370(m), 1330(s), 1295(m), 1274(m), 1234(w), 1222(m), 1198(w), 1170(m), 1124(s), 1095(m), 1073(m), 1024(m), 1003(w), 982(m), 955(m), 908(w), 856(m), 823(w), 758(m), 749(s), 698(s), 641(m), 594(w), 492(w), 465(m), 407(s).

M.p : 171°C (Decomp.)

TLC (Dichloromethane : Aceton 8:2) : $R_f = 0.40$

Crystallographic Data : $C_{22}H_{22}N_4$, $M=322.44$, monoclinic, space group $P 2_1/c$ (No.14), $a=36.228(3)$ Å, $b=5.5729(6)$ Å, $c=8.9677(7)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=96.205^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1799.9(3)$ Å³, $Z=4$, $\mu(Mo-K\alpha)=0.077$ mm⁻¹, 12398 reflections measured, 3324 unique ($R_{int}=0.0869$), observed 1882 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0686$, $wR_2=0.1922$ (all data).

Elementary analysis for $C_{22}H_{22}N_4$ ($M_r=342.44$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 77.16 | H : 6.48 | N : 16.36 |
| Found (%) : | C : 77.79 | H : 6.17 | N : 15.47 |

5.12.2 Synthesis of 2,6-Bis-(4-methoxy-benzyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2,4,6,8-tetraaza-s-indacene (DMBHTAI)

2,3,4,5-Tetrakis(bromomethyl)pyrazine (1.00 g, 2.20 mmol) and dried methanol (50 ml) were introduced, under an atmosphere of nitrogen, into a 200 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a addition funnel. 4-Methoxybenzylamine (1.82 g, 13.26 mmol) was introduced into this addition funnel, dissolved in dried methanol (100 ml) and then added dropwise, over 3h, to the solution, which had been cooled to -78°C . The mixture was stirred vigorously and the temperature was allowed to increase to room temperature over 6 h and then let at this temperature for a further 16h.

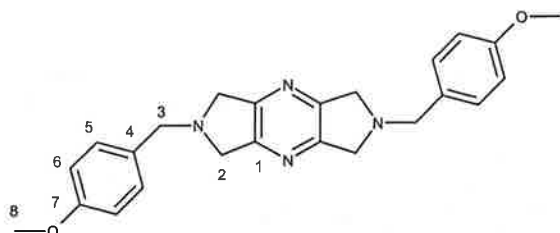
The yellow solution was evaporated to dryness and dichloromethane (120 ml) was added to the white residue. Filtration was carried out and the orange filtrate was washed with water (60 ml). After separation, the organic layer was evaporated to dryness and a white slightly orange solid was obtained.

A chromatographic column on silica ($l=40$ cm; $\varnothing=4$ cm; $m=180$ g) was carried out in dichloromethane : acetone 8:2 and then a gradient of acetone. A white slightly yellow solid was obtained.

Recrystallisation in hexane and a few drops of toluene gave suitable crystals for elementary analysis.

The slow evaporation of a solution of pure DMBHTAI in CHCl_3 in a NMR tube gave, after about 1 week, colourless triangular shaped crystals suitable for x-ray analysis.

Yield : 0.24 g (27 %)



¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ =7.31 (d, 4H, ³J(5,6)=8.71 Hz, H⁵), δ =6.90 (d, 4H, ³J(6,5)=8.71 Hz, H⁶), δ =3.98 (s, 8H, H²), δ =3.89 (s, 4H, H³), δ =3.82 (s, 6H, H⁸).

¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ =158.87 (2C, C⁷), δ =153.40 (4C, C¹), δ =129.85 (4C, C⁵), δ =129.32 (2C, C⁴), δ =113.84 (4C, C⁶), δ =59.59 (2C, C³), δ =57.24 (4C, C²), δ =55.23 (2C, C⁸).

ESI MS *m/z* : 425 ([M+Na]⁺),

IR (KBR disc) : ν = 3444(w,b), 3058(w), 3004(w), 2913(m), 2870(w), 2836(w), 2813(m), 2785(m), 1612(m), 1584(m), 1511(s), 1468(m), 1455(m), 1440(m), 1419(w), 1380(m), 1331(s), 1302(m), 1276(m), 1248(s), 1232(m), 1182(m), 1170(m), 1126(s), 1106(m), 1092(m), 1035(s), 1008(w), 983(w), 954(w), 928(w), 861(m), 844(w), 832(m), 823(m), 815(m), 809(s), 758(m), 765(w), 644(w), 628(m), 551(w), 515(w), 492(w), 408(m).

M.p : 205°C (Decomp.)

TLC (Dichloromethane : Aceton 8:2) : R_f = 0.30

Crystallographic Data : C₂₄H₂₆N₄O₂, M=402.49, monoclinic, space group P 2₁/c (No.14), a=20.852(2) Å, b=5.6574(5) Å, c=8.6905(9) Å, α =90°, β =94.400(13)°, γ =90°, V=1022.17(18) Å³, Z=2, μ (Mo-K α)=0.085 mm⁻¹, 7540 reflections measured, 1985 unique (Rint=0.0748), observed 1152 (*I*>2 σ (*I*)), Final R₁=0.0304, wR₂=0.0718 (all data).

Elementary analysis for C₂₄H₂₆N₄O₂ (Mr=402.50 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 71.62 | H : 6.51 | N : 13.92 |
| Found (%) : | C : 71.35 | H : 6.13 | N : 12.94 |

5.13 SYNTHESIS OF Cu(II) COMPLEXES WITH N-DONOR LIGANDS

5.13.1 Synthesis of tris[aquachloro[tetrakis(α -pyridil)pyrazine]Copper(II)] diperchlorate trihydrate (TppzClO₄)

Copper(II) chloride dihydrate (0.181 g, 1.06 mmol) and tetrapyridilpyrazine (0.401 g, 1.03 mmol) were dissolved in water (40 ml) and heated to 80°C for 1h. The pyrazine derivative was progressively dissolved and a green colouration appeared. After a hot filtration, NaClO₄·H₂O (0.50 g, 4.08 mmol) was added to the filtrate when it was at room temperature. Green needles crystallized out slowly. They were filtrated and washed with cold water. More of the complex was obtained by leaving the mother liquor in the fridge overnight. Recrystallisation in hot water gave pure green needles

of the perchlorate salt of tris[aquachloro[tetrakis(α -pyridil)pyrazine]Copper(II)] as the diperchlorate trihydrate, which were suitable also for X-Ray diffraction analysis.

Yield : 0.16 g (25 %)

ESI MS *m/z* : 487 ([Cu(tppz)Cl]⁺), 451 ([Cu(tppz)]⁺)

IR (KBR disc) : 3463(m), 3068(w), 2926(m), 1630(w), 1601(m), 1587(m), 1569(w), 1546(w), 1480(m), 1467(m), 1444(w), 1406(m), 1342(w), 1288(w), 1255(w), 1233(w), 1206(w), 1148(m), 1095(s), 1068(s), 1023(m), 992(m), 930(w), 915(w), 818(w), 794(m), 770(m), 745(m), 712(w), 674(w), 663(w), 650(w), 621(m), 555(m), 534(w).

Crystallographic Data : {[CuCl(C₂₄H₁₈N₆)]₃ClO₄}(ClO₄)₂(H₂O)₅, M=1856.73, monoclinic, space group C₂ (No.15), a=31.108(2) Å, b=17.9946(10) Å, c=27.872(2) Å, α =90°, β 103.71°, γ =90°, V=15191.7(17) Å³, Z=4, μ (Mo-K α)=0.563 mm⁻¹, 59508 reflections measured, 27784 unique (Rint=0.1531), observed 19338 (*I*>2 σ (*I*)), Final R₁=0.1271, wR₂=0.3256 (all data).

Elementary analysis for {[Cu(II)tppz(H₂O)Cl]₃(ClO₄)}(ClO₄)₂·H₂O (Mr=1833.80 g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 47.16 | H : 3.08 | N : 13.78 |
| Found (%) : | C : 46.81 | H : 3.21 | N : 13.72 |

5.13.2 Synthesis of complex [Cu₂(Tppz)Cl₄·5H₂O] (TppzSO₄)

Copper(II) chloride dihydrate (90.7 mg, 0.532 mmol) and tetrapyridilpyrazine (200.6 mg, 0.517 mmol) were dissolved in water (40 ml) and heated to 80°C for 1h. The pyrazine derivative was progressively dissolved and a green colouration appeared. After hot filtration, Na₂SO₄ (0.29 g, 2.04 mmol) was added to the filtrate when it was at room temperature. After evaporation of water (15 ml), the solution was left overnight in the fridge, which allowed a dark green precipitate to come out. It was filtrated, washed with cold water and recrystallised in hot water to give dark green block-like crystals suitable for X-Ray diffraction.

5.13.3 Synthesis of TppzPO₄

Copper(II) chloride dihydrate (90.7 mg, 0.532 mmol) and tetrapyridilpyrazine (200.6 mg, 0.517 mmol) were dissolved in water (20 ml) and heated to 80°C for 1h. The pyrazine derivative was progressively dissolved and a green colouration appeared. After hot filtration, Na₃PO₄·12H₂O (0.156 g, 0.410 mmol) was added to the filtrate when it was at room temperature. A grey precipitate appeared immediately and was filtered off. The green filtrate was then evaporated (15 ml) and the resulting solution let overnight in the fridge. It allowed to green crystals to come out. They were filtered off and washed with cold water. They were also suitable also for X-Ray diffraction analysis.

Yield : 0.0563 g (14.3 %)

ESI MS *m/z* : 840 ([Cu(tppz)₂]⁺), 487 ([Cu(tppz)Cl]⁺), 452 ([Cu(tppz)]⁺).

IR (KBR disc) : 3418(s), 1633(m), 1600(m), 1587(m), 1567(m), 1467(m), 1445(w), 1402(s), 1299(w), 1254(w), 1229(w), 1207(w), 144(m), 1092(m), 1035(m), 1024(m), 991(m), 793(m), 770(m), 748(m), 712(w), 648(m), 624(m), 557(m), 501(m), 423(w).

Crystallographic Data : $C_{48}H_{83}Cl_2Cu_2N_{12}O_{29}P$, $M=1521.21$, monoclinic, space group C2 (No.5), $a=32.549(2)$ Å, $b=7.2926(6)$ Å, $c=17.1884(15)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=121.608(6)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=3474.7(5)$ Å³, $Z=2$, $\mu(Mo-K\alpha)=0.800$ mm⁻¹, 20426 reflections measured, 9102 unique ($R_{int}=0.0923$), observed 7137 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0716$, $wR_2=0.2166$ (all data).

Elementary analysis for $C_{48}H_{83}Cl_2Cu_2N_{12}O_{29}P$ (+7 Equiv H₂O) ($M_r=1196.93$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 48.17 | H : 3.95 | N : 14.04 |
| Found (%) : | C : 48.13 | H : 3.62 | N : 13.99 |

5.13.4 Synthesis of TppzPO₄'

A similar experimental to the above for **TppzPO₄** was carried out, except that the dark green solid was dried with a high vacuum pump, so that a black solid was obtained.

Yield : 0.0366 g (14.3 %)

ESI MS m/z : 840 ([Cu(tppz)₂]⁺), 487 ([Cu(tppz)Cl]⁺), 452 ([Cu(tppz)]⁺).

IR (KBR disc) : 3429(s), 3052(m), 1633(w), 1586(s), 1567(m), 1465(m), 1443(m), 1402(s), 1391(s), 1289(w), 1251(w), 1200(w), 1145(m), 1126(m), 1091(s), 1034(s), 991(s), 911(w), 788(m), 771(m), 745(m), 713(w), 647(w), 622(w), 558(m), 420(w).

Elementary analysis for $C_{48}H_{41}Cl_2Cu_2N_{12}O_8P$ (+5 Equiv H₂O) ($M_r=1142.89$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 50.44 | H : 3.62 | N : 14.70 |
| Found (%) : | C : 50.37 | H : 3.72 | N : 14.64 |

5.13.5 Synthesis of di- μ -chloro-bis[2,2':6,2''-terpyridine]-copper(II) diperchlorate (TerpyClO₄)

Copper(II) chloride dihydrate (90.7 mg, 0.532 mmol) and 2,2':6,2''-terpyridine (0.123 g, 0.517 mmol) were dissolved in water (20 ml) and heated to 80°C for 1h. The terpyridine was progressively dissolved and a green colouration appeared. After hot filtration, NaClO₄·H₂O (0.25 g, 2.04 mmol) was added to the filtrate when it was at room temperature. Turquoise needles came out slowly. They were filtered off and washed with cold water. More complex was obtained by leaving the mother liquor in the fridge overnight. Recrystallisation in hot water gave pure needle shaped turquoise crystals of di- μ -chloro-bis[2,2':6,2''-terpyridine]-copper(II) diperchlorate, which were suitable also for X-Ray diffraction analysis.

Yield : 93.9 mg (42.0 %)

ESI MS m/z : 332 ([Cu(terpy)Cl]⁺), 296 ([Cu(terpy)]⁺)

IR (KBR disc) : 3435(m), 3080(w), 2963(w), 1630(w), 1600(m), 1578(m), 1499(w), 1475(w), 1447(m), 1408(w), 1384(w), 1329(w), 1303(w), 1290(w), 1262(m), 1185(w),

1167(w), 1099(s), 1083(s), 1050(m), 1020(s), 872(w), 800(m), 7878(m), 732(w), 672(w), 649(w), 621(m), 515(m), 439(w), 409(w).

Crystallographic Data : $C_{30}H_{22}Cl_4Cu_2N_6O_8$, $M=863.42$, triclinic, space group P-1 (No.2), $a=6.9905(8)$ Å, $b=9.8696(11)$ Å, $c=23.782(2)$ Å, $\alpha=91.431(13)^\circ$, $\beta=93.524(13)^\circ$, $\gamma=102.678(14)^\circ$, $V=1596.6(3)$ Å³, $Z=2$, $\mu(Mo-K\alpha)=1.730$ mm⁻¹, 12643 reflections measured, 5819 unique ($R_{int}=0.1094$), observed 2504 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0728$, $wR_2=0.2038$ (all data).

Elementary analysis for [Cu(II)Cl₂(terpy)₂][ClO₄]₂ ($M_r=863.81$ g mol⁻¹)

| | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| Calc. (%) : | C : 41.71 | H : 2.57 | N : 9.77 |
| Found (%) : | C : 41.52 | H : 2.54 | N : 9.69 |

5.13.6 Synthesis of dichloro(2,2':6,2''-terpyridine)copper(II) monohydrate (TerpySO₄)

Copper(II) chloride dihydrate (90.7 mg, 0.523 mmol) and 2,2':6,2''-terpyridine (0.123 g, 0.517 mmol) were dissolved in water (20 ml) and heated to 80°C for 1h. The terpyridine was progressively dissolved and a green colouration appeared. After hot filtration, Na₂SO₄·H₂O (0.29 g, 2.04 mmol) was added to the filtrate when it was at room temperature. After evaporation of water (5 ml), a green precipitate was obtained. It was filtered off and washed with cold water. More complex was obtained by leaving the mother liquor in the fridge overnight. Recrystallisation in hot water gave pure green crystals of dichloro(2,2':6,2''-terpyridine)copper(II) monohydrate, which were also suitable for X-Ray diffraction analysis.

Yield : 107.0 mg (53.6 %)

ESI MS m/z : 332 ([Cu(terpy)Cl]⁺), 296 ([Cu(terpy)]⁺)

IR (KBR disc) : 3491(s), 3425(s), 2924(s), 2853(s), 1742(m), 1599(s), 1498(w), 1471(s), 1445(s), 1405(m), 1320(m), 1296(m), 1256(m), 1156(m), 1094(m), 1040(m), 1018(m), 828(w), 803(m), 782(s), 729(w), 647(w), 554(w), 515(w), 500(m), 466(w).

Crystallographic Data : $C_{15}H_{13}Cl_2CuN_3O$, $M=385.72$, monoclinic, space group C 2/c (No.15), $a=17.1716(15)$ Å, $b=9.5499(6)$ Å, $c=18.5264(17)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=97.277(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=3013.6(4)$ Å³, $Z=8$, $\mu(Mo-K\alpha)=1.807$ mm⁻¹, 11457 reflections measured, 2914 unique ($R_{int}=0.0558$), observed 2577 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0320$, $wR_2=0.0963$ (all data).

5.13.7 Synthesis of dichloro(2,2':6,2''-terpyridine)copper(II) (TerpyPO₄)

Copper(II) chloride dihydrate (90.7 mg, 0.523 mmol) and 2,2':6,2''-terpyridine (0.123 g, 0.517 mmol) were dissolved in water (20 ml) and heated to 80°C for 1h. The terpyridine was progressively dissolved and a green colouration appeared. After hot filtration, Na₃PO₄·12H₂O (0.78 g, 2.04 mmol) was added to the filtrate when it was at room temperature. After evaporation of water (15 ml), a green precipitate came out. It was filtered and washed with cold water. More complex was obtained by leaving the mother liquor in the fridge overnight. Recrystallisation in hot water gave pure dark green block-like crystals of dichloro(2,2':6,2''-terpyridine)copper(II)], which were suitable for X-Ray diffraction analysis.

Yield : 0.0194 g (10.2 %)

ESI MS m/z : 355 ([Cu(terpy)Cl₂-Cl+Na]⁺), 331 ([Cu(terpy)Cl₂-Cl]⁺), 317 ([Cu(terpy)Cl₂-Cl]⁺), 296 ([Cu(terpy)Cl₂-2Cl]⁺),

IR (KBR disc) : 3491(s), 3425(s), 2924(s), 2853(s), 1742(m), 1599(s), 1498(w), 1471(s), 1445(s), 1405(m), 1320(m), 1296(m), 1256(m), 1156(m), 1094(m), 1040(m), 1018(m), 828(w), 803(m), 782(s), 729(w), 647(w), 554(w), 515(w), 500(m), 466(w).

Crystallographic Data : C₁₅H₁₃Cl₂CuN₃O, M=385.72, monoclinic, space group C 2/c (No.15), a=17.1716(15) Å, b=9.5499(6) Å, c=18.5264(17) Å, α=90°, β=97.277(11)°, γ=90°, V=3013.6(4) Å³, Z=8, μ(Mo-Kα)=1.807 mm⁻¹, 11457 reflections measured, 2914 unique (Rint=0.0558), observed 2577 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0320, wR2=0.0963 (all data).

5.14 Syntheses of complexes with pyridine-2-carboxylic acid (3-hydroxy-pyridine-2-carbonyl)-amide

5.14.1 [H₃bpc_a-OH][ClO₄]₂

A solution of **Hbpc_a-OH** (24.3mg, 0.10 mmol) in chloroform (5 ml) was let to diffuse into a solution of Ni(ClO₄)₂·6H₂O (18.2 mg, 0.05 mmol) in acetonitrile (5 ml). After one week, colourless plate shaped crystals suitable for X-ray analysis were obtained.

Unfortunately, not enough amount of complex was obtained to do any other analysis.

Crystallographic Data : C₁₂H₁₁N₃O₁₁Cl₂, M=444.14, monoclinic, space group P 2₁/c (No.14), a=8.5749(11) Å, b=18.318(3) Å, c=10.4514(14) Å, α=90°, β=96.597°, γ=90°, V=1630.8(4) Å³, Z=4, μ(Mo-Kα)=0.470 mm⁻¹, 11771 reflections measured, 3211 unique (Rint=0.1459), observed 1021 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0747, wR2=0.2131 (all data).

5.14.2 [Fe(bpc_a-OH)₂][ClO₄]

A solution of **Hbpc_a-OH** (24.3mg, 0.10 mmol) in chloroform (5 ml) was let to diffuse into a solution of Fe(ClO₄)₂·6H₂O (12.7 mg, 0.05 mmol) in acetonitrile (5 ml). After one week, orange needle and orange block crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained, which, interestingly, lead to the crystallisation of two polymorphs. As it was impossible to separate the both polymorphs, no elementary analysis was carried out.

Red blocks suitable for X-Ray diffraction were obtained surprisingly during a totally different experimental leading to a third polymorph: Indeed, during a trial of diffusion of a solution of Zn(ClO₄)₂·6H₂O in acetonitrile into a solution of **H₂L²** in chloroform, these crystals were formed.

ESI MS m/z : 540 ([M]⁺)

IR (KBR disc) : 3431(s), 3113(w), 2924(w), 1712(s), 1626(m), 1458(m), 1383(m), 1321(m), 1285(s), 1259(m), 1212(w), 1169(w), 1091(s), 890(w), 811(w), 789(w), 755(w), 701(m), 657(w), 644(m), 622(m), 591(w), 538(w), 452(w).

Crystallographic Data :

1st Structure : FeC₂₈H_{21.5}N_{7.5}O₁₀Cl₄, M=820.68, orthorhombic, space group Pnma (No.62), a=15.010(2) Å, b=22.285(3) Å, c=19.631(3) Å, α=90°, β=90°, γ=90°, V=6566.4(16) Å³, Z=8, μ(Mo-Kα)=0.854 mm⁻¹, 22859 reflections measured, 5827 unique (Rint=0.2905), observed 2413 (I>2σ(I)), Final R₁=0.0546, wR2=0.1366 (all data).

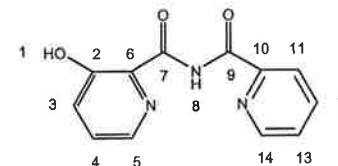
2nd Structure : FeC_{26.75}H_{19.75}N₇O₁₀Cl_{13.25}, M=770.31, triclinic, space group P $\bar{1}$ (No.2), a=11.3801(11) Å, b=11.9640(10) Å, c=13.6398(13) Å, α=68.907(7)°, β=67.068(7)°, γ=88.524(7)°, V=1581.5(3) Å³, Z=2, μ(Mo-Kα)=0.819 mm⁻¹, 21998 reflections measured, 8750 unique (Rint=0.2905), observed 5545 (I>2σ(I)), Final R₁=0.1474, wR2=0.3780 (all data).

3rd Structure : FeC₂₈H₂₂N₈O₁₀Cl, M=721.84, triclinic, space group P $\bar{1}$ (No.2), a=11.4367(18) Å, b=11.9606(17) Å, c=13.662(2) Å, α=68.985(11)°, β=66.808(11)°, γ=88.335(12)°, V=1589.8(4) Å³, Z=2, μ(Mo-Kα)=0.627 mm⁻¹, 12265 reflections measured, 5300 unique (Rint=0.1194), observed 2660 (I>2σ(I)), Final R₁=0.1059, wR2=0.2785 (all data).

5.14.3 [Co(bpc_a-OH)₂][ClO₄]

A solution of **Hbpc_a-OH** (24.3mg, 0.10 mmol) in chloroform (5 ml) was let to diffuse into a solution of Co(ClO₄)₂·6H₂O (18.4 mg, 0.05 mmol) in acetonitrile (5 ml). After one week, orange crystals with a needle form, suitable for X-ray analysis were obtained.

Unfortunately, not enough amount of complex was obtained to do an elementary analysis.



¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz) : δ=11.70 (s, 1H, H¹), δ=8.40 (ddd, 1H, ³J(14,13)=5.69 Hz, ⁴J(14,12)=1.28 Hz, ⁵J(14,11)=0.60 Hz, H¹⁴), δ=8.24 (ddd, 1H, ³J(11,12)=7.74 Hz, ⁴J(11,13)=1.66 Hz, ⁴J(11,14)=0.60 Hz, H¹¹), δ=8.14 (ddd, 1H, ³J(12,11)=³J(12,13)=7.74 Hz, ⁴J(12,14)=1.28 Hz, H¹²), δ=7.92 (dd, 1H, ³J(5,4)=5.35 Hz, ⁴J(5,3)=1.04 Hz, H⁵), δ=7.61 (ddd, 1H, ³J(13,12)=7.74 Hz, ³J(13,14)=5.69 Hz, ⁴J(13,11)=1.66 Hz, H¹³), δ=7.57 (dd, 1H, ³J(3,4)=8.74 Hz, ⁴J(3,5)=1.04 Hz, H³), δ=7.43 (dd, 1H, ³J(4,3)=8.74 Hz, ⁴J(4,5)=5.35 Hz, H⁴).

ESI MS m/z : 543 ([M]⁺)

IR (KBR disc) : 3426(b,m), 3114(m), 1710(s), 1635(m), 1608(m), 1538(w), 1461(m), 1375(m), 1326(s), 1288(s), 1264(m), 1249(m), 1211(m), 1166(m), 1090(b,s), 925(w),

893(w), 812(w), 790(w), 757(w), 700(m), 660(w), 646(m), 623(m), 593(w), 541(w), 506(w), 482(w).

Crystallographic Data : $\text{CoC}_{26}\text{H}_{21.5}\text{N}_{7.5}\text{O}_{10}\text{Cl}_4$, $M=823.77$, orthorhombic, space group $Pnma$ (No.62), $a=15.0405(9)$ Å, $b=22.2864(13)$ Å, $c=19.4045(9)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=6504.4(6)$ Å³, $Z=8$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.926$ mm⁻¹, 49941 reflections measured, 6501 unique ($R_{\text{int}}=0.1808$), observed 2939 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0773$, $wR_2=0.2230$ (all data).

5.14.4 $[\text{Cu}(\text{bpca-OH})][\text{ClO}_4]_n$

A solution of **Hbpca-OH** (24.3mg, 0.10 mmol) in chloroform (5 ml) was let to diffuse into a solution of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (18.5 mg, 0.05 mmol) in acetonitrile (5 ml). After one week, blue powder suitable for Powder X-ray diffraction analysis was obtained.

ESI MS m/z : 649 ($[\text{2bpca-OH}+\text{Cu}+\text{ClO}_4]^+$), 635 ($[\text{Cu}+\text{2bpca-OH}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{2Na}]^+$), 570 ($[\text{Cu}+\text{2bpca-OH}+\text{Na}]^+$ or $[\text{2Cu}+\text{bpca-OH}+\text{2ClO}_4]^+$), 369 ($[\text{Cu}+\text{bpca-OH}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$), 346 ($[\text{Cu}+\text{bpca-OH}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}]^+$), 305 ($[\text{Cu}+\text{bpca-OH}]$).

IR (KBR disc) : 3434(b,w), 3291(b,w), 1660(s), 1605(m), 1587(m), 1569(w), 1554(m), 1522(w), 1480(m), 1455(s), 1400(s), 1320(m), 1300(m), 1272(m), 1238(m), 1164(m), 1083(s), 1057(m), 1025(m), 890(w), 811(w), 792(w), 760(w), 707(m), 657(m), 623(m), 563(w), 554(w), 466(w), 445(w), 436(w).

Elementary analysis for $\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_7\text{Cl}$ ($M_r=405.21$ g mol⁻¹)

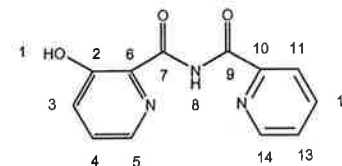
| | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|
| Calc. (%) : | C : 35.57 | H : 1.99 | N : 10.37 |
| Found (%) : | C : 35.62 | H : 2.16 | N : 10.47 |

5.14.5 $[\text{Fe}(\text{bpca-OH})_2]$

Solutions of **Hbpca-OH** (81.5 mg, 0.335 mmol) in acetone (60 ml) and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (46.5 mg, 0.167 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring into a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting dark brown solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the dark brown-black solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

The slow evaporation of a solution of pure complex, in chloroform, in a NMR tube, gave, after about 10 days, dark brown-black plate crystals suitable for X-Ray analysis.

Yield : 84.3 mg (92.3 %)



¹H-RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta=14.79$ (s, b, 4H, H⁵ and H¹⁴), $\delta=12.32$ (s, 2H, H¹), $\delta=11.14$ (s, 2H, H¹¹), $\delta=10.23$ (s, 2H, H¹²), $\delta=9.53$ (s, 2H, H¹³), $\delta=8.95$ (s, 2H, H⁴), $\delta=8.46$ (s, 2H, H³).

ESI MS m/z : 563 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

IR (KBR disc) : 3435(w,b), 3072(w), 2923(w), 1686(s), 1585(s), 1555(m), 1511(w), 1443(m), 1388(m), 1322(s), 1277(s), 1244(m), 12313(m), 1172(m), 1123(m), 1048(w), 1038(w), 901(w), 884(w), 812(w), 788(w), 755(w), 709(w), 637(m), 615(w), 585(w), 538(w).

Crystallographic Data : $\text{FeC}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_6$, $M=779.01$, monoclinic, space group $P2_1/c$ (No.14), $a=10.218(2)$ Å, $b=16.130(3)$ Å, $c=18.389(4)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=96.350(18)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=3012.2(10)$ Å³, $Z=4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=1.086$ mm⁻¹, 22546 reflections measured, 3808 unique ($R_{\text{int}}=0.2544$), observed 1577 ($I>2\sigma(I)$), Final $R_1=0.0641$, $wR_2=0.1901$ (all data).

5.14.6 $[\text{Ni}(\text{bpca-OH})_2]$

Solutions of **Hbpca-OH** (81.5 mg, 0.335 mmol) in acetone (45 ml) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50.7 mg, 0.167 mmol) in water (15 ml) were mixed with stirring into a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting yellow-brown solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the yellow-brown solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 45.0 mg (31.3 %)

Literature : D.Marcos, R.Martinez-Manez, J.-V. Folgado, A. Beltran-Porter, A. Fuertes, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 159, 11-18.

ESI MS m/z : 1649 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$), 1106 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$), 556 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

IR (KBR disc) : 3436(b, w), 3079(w), 2925(w), 2851(w), 1689(m), 1598(m), 1585(m), 1560(m), 1454(m), 1401(m), 1386(s), 1321(s), 1284(s), 1258(m), 1240(m), 1220(m), 1171(w), 1154(w), 1126(w), 1093(w), 1042(w), 1016(w), 980(w), 877(w), 817(m), 800(w), 785(w), 755(w), 710(m), 638(m), 584(w), 538(w).

5.14.7 $[\text{Cu}(\text{bpca-OH})_2]$

Solutions of **Hbpca-OH** (81.5 mg, 0.335 mmol) in acetone (60 ml) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (46.6 mg, 0.193 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring into a

100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting blue solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the green solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 28.5 mg (31.3 %)

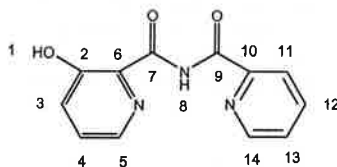
ESI MS m/z : 570 ($[M+Na]^+$)

IR (KBR disc) : 3402(b, w), 2924(m), 2852(w), 1693(s), 1594(m), 1563(m), 1455(s), 1382(s), 1314(s), 1282(s), 1255(s), 1236(s), 1215(s), 1153(m), 1121(m), 1090(m), 1066(m), 1038(m), 1011(m), 990(w), 905(w), 872(m), 813(m), 781(m), 749(m), 708(m), 636(s), 582(m), 536(w), 456(w).

5.14.8 [$Zn(bpca-OH)_2$]

Solutions of **Hbpca-OH** (81.5 mg, 0.335 mmol) in acetone (60 ml) and $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (42.9 mg, 0.167 mmol) in water (30 ml) were mixed with stirring into a 100 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting yellow solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the yellow solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 36.0 mg (38.9 %)



1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz) : $\delta=12.95$ (s, 2H, H^1), $\delta=8.57$ (d, 2H, $^3J(11,12)=7.75$ Hz, H^{14}), $\delta=8.16$ (d, 2H, $^3J(14,13)=4.84$ Hz, H^{14}), $\delta=7.98$ (ddd, 2H, $^3J(12,11)=^3J(12,13)=7.75$ Hz, $^4J(12,14)=1.39$ Hz, H^{12}), $\delta=7.66$ (d, 2H, $^3J(5,4)=4.47$ Hz, H^5), $\delta=7.58$ (m, 4H, H^3 and H^{13}), $\delta=7.28$ (m, 2H, H^4).

ESI MS m/z : 572 ($[M+Na]^+$)

IR (KBR disc) : 3435(b,m), 1689(s), 1596(s), 1560(s), 1455(s), 1383(s), 1320(s), 1286(s), 1259(s), 1239(s), 1156(m), 1124(m), 1093(s), 1071(w), 1043(m), 1015(m), 977(w), 892(w), 875(m), 817(m), 783(m), 754(m), 719(m), 638(s), 583(m), 536(w), 500(w).

5.14.9 [$Co(bpca-OH)_2$] $[ClO_4]$

Solutions of **Hbpca-OH** (160.6 mg, 0.660 mmol) in acetone (120 ml) and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (96.04 mg, 0.330 mmol) in water (60 ml) were mixed with stirring into a 250 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting orange solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the orange solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 177.9 mg (83.8 %)

1H -RMN (CD_3OD , 400 MHz) : $\delta=8.43$ (s, 2H, H^{14}), $\delta=8.29$ (s, 2H, H^{11}), $\delta=8.18$ (s, 2H, H^{12}), $\delta=7.64$ (s, 2H, H^5), $\delta=7.44$ (s, 2H, H^{13}), $\delta=7.05$ (s, 4H, H^3 and H^4).

ESI MS m/z : 543 ($[M]^+$)

IR (KBR disc) : 3401(b,w), 2923(w), 1696(m), 1605(w), 1520(w), 1473(w), 1384(s), 1356(m), 1328(m), 1286(m), 1260(w), 1224(m), 1161(w), 1128(w), 1099(w), 1061(w), 1028(w), 897(w), 811(w), 762(w), 703(w), 664(w), 643(w), 598(w).

5.14.10 [$Mn(bpca-OH)_2$]

Solutions of **Hbpca-OH** (160.6 mg, 0.660 mmol) in acetone (120 ml) and $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (85.40 mg, 0.330 mmol) in water (60 ml) were mixed with stirring into a 250 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting orange-red solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the orange-red solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 143.7 mg (80.7 %)

ESI MS m/z : 562 ($[M+Na]^+$)

IR (KBR disc) : 3435(w,b), 2923(w), 1679(m), 1595(m), 1557(m), 1455(m), 1383(s), 1316(m), 1284(m), 1254(m), 1237(m), 1215(m), 1165(w), 1154(w), 1123(w), 1091(w), 1042(w), 1014(w), 963(w), 874(w), 815(w), 802(w), 780(w), 752(w), 709(m), 637(m), 580(w), 532(w).

5.14.11 [$Cu(bpca-OH)(H_2O)_2$] $[Cl]$

Solutions of **Hbpca-OH** (48.6 mg, 0.20 mmol) in acetone (40 ml) and $CuCl_2 \cdot 3H_2O$ (34.8 mg, 0.20 mmol) in water (20 ml) were mixed with stirring into a 250 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting green solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the dark green solid was collected by filtration, washed with

water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 64.1 mg (85.0 %)

ESI MS m/z : 401([M+Na]⁺), 378([M+H]⁺), 363 ([M-HCl+Na]⁺)
IR (KBR disc) : 3435(m), 3079(w) 2922(w), 1683(s), 1601(s), 1575(m), 1534(w), 1454(m), 1404(m), 1355(s), 1318(s), 1289(m), 1281(m), 1209(m), 1152(m), 1117(w), 1096(w), 1065(w), 1041(w), 1025(w), 997(w), 901(w), 812(w), 780(w), 755(w), 704(w), 657(w), 609(w), 572(w), 450(w).

5.14.12 [Cu(bpca-OH)(H₂O)]

Solutions of **Hbpca-OH** (48.6 mg, 0.20 mmol) in acetone (40 ml) and **CuI** (38.8 mg, 0.20 mmol) in water (20 ml) were mixed with stirring into a 250 ml two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. After 2h at 65°C, the resulting green solution was cooled to room temperature and the pH was slowly changed to about 8 (with aqueous NaOH 0.1N). Acetone was kept away by rotative evaporation and the green solid was collected by filtration, washed with water and small portions of cold acetone. The solid was then dried with a high vacuum pump.

Yield : 46.1 mg (71.1 %)

ESI MS m/z : 570 ([Cu(bpca-OH)₂+Na]⁺), 366 ([M-H₂O+CH₃CN+H]⁺), 327 ([M-H₂O+Na]⁺)
IR (KBR disc) : 3435(s,b), 2926(w), 1688(s), 1603(m), 1567(m), 1524(m), 1472(m), 1454(m), 1406(m), 1374(s), 1293(m), 1267(m), 1232(m), 1160(m), 1127(m), 1095(w), 1066(w), 1022(w), 995(w), 894(w), 814(w), 781(w), 757(w), 706(m), 650(m), 612(w), 572(w).

5.15 REFERENCES

- [1] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, 'Purification of Laboratory Chemicals', 4th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford (UK), 1996.
- [2] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Acta Crystallogr., 1990, A46, 467.
- [3] G.M. Scheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, (Germany), 1997.
- [4] The International Union of Crystallography, International Tables for Crystallography, version 5.1, vol. C, Ed. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Germany), 1995.
- [5] A.L. Spek Speck, Acta Cryst., 1990, A46, C-34.
- [6] L. Zsolnai, ZORTEP, Molecular Graphics Program, University of Heidelberg, (Germany), 1997.
- [7] Mercury 1.1.2, Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge (UK), 2001-2002.
- [8] Visser, J. W., J. Appl. Crystallogr., 1989, 2, 89-95.
- [9] PC MODEL for Windows, Version 7.50.00, August 10, 2000, Serena Software
- [10] DASH 2.2, Copyright July 2003
- [11] Larson, A.; Von Dreele, R.B. GSAS, Generalized Structure Analysis System, 1994, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.