



**UNIVERSITE DE
REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Sanae EL GHACHTOULI

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en sciences

de l'Université Reims Champagne-Ardenne

Spécialité : CHIMIE

Caractérisation, étude thermodynamique et structurale de complexes tétraazamacrocycliques porteurs de groupements pyridine ou pyrazine

Soutenue le 1^{er} mars 2007 devant la commission d'Examen :

Mme Eva JAKAB TOTH, Directrice de Recherche CNRS, Orléans

Rapporteur

M. Eric SAINT AMAN, Professeur, Université de Grenoble

Rapporteur

M. Henri HANDEL, Professeur, Université de Brest

Examineur

Mme Isabelle DECHAMPS, Maître de conférences, Université de Reims

Examinatrice

M. Michel APLINCOURT, Professeur, Université de Reims

Examineur

Mme Françoise CHUBURU, Professeur, Université de Reims

Directrice de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au GRECI (Groupe de Recherche En Chimie Inorganique) de l'U.F.R des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Reims Champagne-Ardenne. J'exprime ma profonde gratitude au Professeur Michel APLINCOURT, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli et fait confiance au cours de ces années.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme Eva JAKAB TOTH, Directrice de recherches à l'Université d'Orléans ainsi qu'à Mr. Eric SAINT AMAN, Professeur à l'Université de Grenoble pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie aussi le Professeur Henri HANDEL de l'Université de Brest pour sa participation en tant que Président au jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à ma directrice de thèse, la Professeur Françoise CHUBURU pour l'aide qu'elle m'a apportée, pour sa patience et ses encouragements. Son oeil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différents chapitres.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également aux Drs Isabelle DECHAMPS et Cyril CADIOU pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances, pour leur aide ainsi que pour leurs conseils, et surtout pour leur soutien moral. Sans eux, j'aurais sans doute été découragée. Je suis infiniment reconnaissante pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

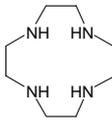
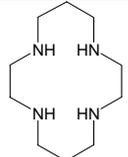
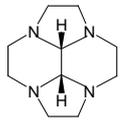
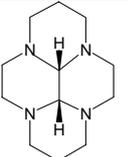
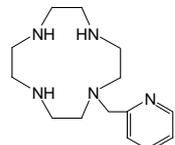
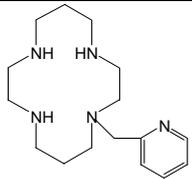
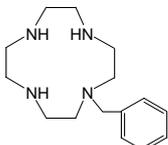
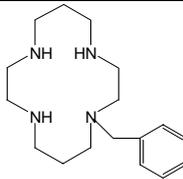
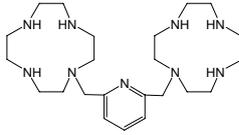
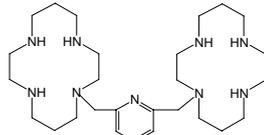
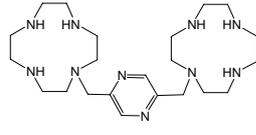
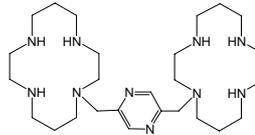
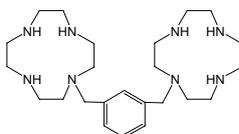
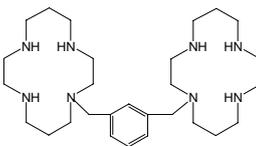
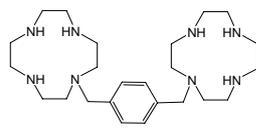
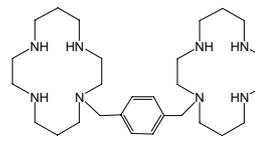
Mes remerciements vont aussi à Mr. J. Claude PIERRARD à Mme. B. RICHALOT et à Mr. Henri BAILLIA pour leur si précieuse aide.

Merci à toutes les personnes qui, au laboratoire ou dans ma vie personnelle, m'ont encouragée pendant ces années. Merci pour tous leurs gestes d'amitié.

Enfin, cette période de ma vie aurait sans doute été différente sans l'aide et le soutien de ma famille. Merci à tous pour votre inépuisable soutien.

GLOSSAIRE

Les ligands étudiés dans le travail sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

 <p>cyclen</p>	 <p>cyclam</p>	 <p>cyclen-glyoxal</p>	 <p>cyclam-glyoxal</p>
 <p>cyclen-méthylpyridine L¹</p>	 <p>cyclam-méthylpyridine L²</p>	 <p>cyclen-benzyl L³</p>	 <p>cyclam-benzyl L⁴</p>
 <p>biscyclen-pyridine L⁵</p>	 <p>biscyclam-pyridine L⁶</p>	 <p>biscyclen-pyrazine L⁷</p>	 <p>biscyclam-pyrazine L⁸</p>
 <p>biscyclen-méta L⁹</p>	 <p>biscyclam-méta L¹⁰</p>	 <p>biscyclen-para L¹¹</p>	 <p>biscyclam-para L¹²</p>

SOMMAIRE

GLOSSAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p 5
CHAPITRE I : Rappels bibliographiques	p 8
A - PROPRIETES DES TETRAAZAMACROCYCLES	p 10
1. Comportement acido-basique des tétraazamacrocycles	p 10
2. Complexation des tétraazamacrocycles par les ions de métaux de transition	p 13
2.1 Adéquation entre le pouvoir donneur des atomes d'azote et le pouvoir accepteur des ions de la première série de transition	p 14
2.2 Stabilité thermodynamique des complexes	p 14
2.3 Inertie cinétique des complexes tétraazamacrocycliques vis-à-vis de la démétallation	p 24
2.4 Stabilisation des degrés redox inusuels des ions de métaux de transition par les cavités macrocycliques	p 25
3. Cinétique de formation des complexes	p 32
B - PROPRIETES DES BISTETRAAZAMACROCYCLES	p 34
1. Comportement électronique de complexes dinucléaires de bistétraazamacrocycles	p 35
2. Caractérisation par RPE de l'interaction métal-métal dans les complexes dinucléaires bistétraazamacrocycliques	p 37
Références bibliographiques	p 42
CHAPITRE II : Synthèse et étude physicochimique des complexes mononucléaires de cuivre (II) et nickel (II) formés avec les ligands cyclen-méthylpyridine (L¹) et cyclam-méthylpyridine (L²)	p 47
A-SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DU CYCLEN - METHYLPYRIDINE L¹ ET DU CYCLAM - METHYLPYRIDINE L²	p 48
1. Synthèse des ligands cyclen-méthylpyridine L¹ et cyclam-méthylpyridine L²	p 48
2. Etude potentiométrique des ligands L¹ et L²	p 49
2.1 Allure des courbes expérimentales de neutralisation	p 49
2.2 Courbes de neutralisation calculées et détermination des constantes de protonation	p 50
3. Suivi de la protonation des ligands L¹ et L² par spectrophotométrie UV et par spectroscopie RMN ¹H	p 53
4. Modélisation moléculaire des ligands L¹ et L² et de leurs formes protonées	p 57

**B–SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES
DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET NICKEL (II) FORMES AVEC LES LIGANDS L¹ ET
L²**

1. Etude de la stabilité thermodynamique des complexes de cuivre (II)	p 62
1.1 Dosage de solutions Cu(II) - ligand à partir de pH voisin de 2	p 62
1.2 Stabilité thermodynamique des complexes	p 65
2. Synthèse, caractérisation des complexes de cuivre (II) formés avec les ligands L¹ et L²	p 67
2.1 Synthèse des complexes [CuL ¹](ClO ₄) ₂ , [CuL ²](ClO ₄) ₂ et [CuL ²](PF ₆) ₂	p 67
2.2 Caractérisation cristallographique du complexe [CuL ¹](ClO ₄) ₂	p 67
2.3 Caractérisation cristallographique des complexes [CuL ²](ClO ₄) ₂ et [CuL ²](PF ₆) ₂	p 69
2.4 Caractérisation par spectroscopie dans le visible des complexes [CuL ¹], [CuL ²] - type I et [CuL ²] - type III	p 71
2.5 Spectres RPE des complexes [CuL ¹] et [CuL ²] - type I/type III	p 74
2.6 Electrochimie des complexes [CuL ¹] et [CuL ²] - type I / type III	p 75
3. Synthèse, caractérisation des complexes de nickel (II) formés avec les ligands L¹ et L²	p 77
3.1 Synthèse des complexes [NiL ¹](ClO ₄) ₂ et [NiL ²](ClO ₄) ₂	p 77
3.2 Caractérisation cristallographique du complexe [NiL ¹ (CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	p 78
3.3 Structure cristallographique des complexes [NiL ² (CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂ - type I et [NiL ² (H ₂ O)](ClO ₄) ₂ - type V	p 79
3.4 Spectroscopie UV-Visible des complexes [NiL ¹ (CH ₃ CN)], [NiL ² (CH ₃ CN)] -type I et [NiL ² (H ₂ O)] - type V	p 81
3.5 Electrochimie des complexes [NiL ² (CH ₃ CN)] - type I et [NiL ² (H ₂ O)] - type V	p 84

C – EN CONCLUSION p 90

Références bibliographiques p 92

Partie expérimentale p 94

**CHAPITRE III : Synthèse, étude physicochimique des complexes dinucléaires de Cu (II)
et Ni (II) formés avec des ligands bismacrocyliques à espaceur pyridine (L⁵, L⁶) ou
pyrazine (L⁷, L⁸)** p 102

**A–SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES LIGANDS
BISMACROCYCLIQUES L⁵, L⁶, L⁷ ET L⁸** p 103

1. Synthèse des ligands L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸	p 103
2. Etude potentiométrique des ligands L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸	p 104
2.1 Allure des courbes expérimentales de neutralisation	p 104
2.2 Courbes de neutralisation calculées et détermination des constantes de protonation	p 105
3. Etude de la protonation des ligands par spectrophotométrie UV et par spectroscopie RMN ¹H	p 109

B–SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET NICKEL (II) FORMES AVEC LES LIGANDS L⁵, L⁶, L⁷ ET L⁸	p 114
1. Etude de la stabilité thermodynamique des complexes de cuivre (II) avec les ligands L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸	p 114
1.1 RPE des systèmes L ⁵⁻⁸ -Cu(II) en fonction du pH et de la valeur de R	p 115
1.2 Détermination des constantes de formation des complexes	p 117
2. Synthèse et caractérisation des complexes dinucléaires [Cu₂L] formés avec les ligands L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸	p 128
2.1 Synthèse des complexes [Cu ₂ L ⁵⁻⁸](X ₄) ₄ (X = ClO ₄ , BF ₄)	p 128
2.2 Caractérisation cristallographique du complexe [Cu ₂ L ⁵](BF ₄) ₄	p 128
2.3 Caractérisation cristallographique du complexe [Cu ₂ L ⁷](BF ₄) ₄	p 130
2.4 Caractérisation cristallographique des complexes [Cu ₂ L ⁸](ClO ₄) ₄	p 131
2.5 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible des complexes [Cu ₂ L ⁵⁻⁸]	p 131
3. Synthèse et caractérisation des complexes dinucléaires [Ni₂L] avec les ligands L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸	p 133
3.1 Synthèse des complexes [Ni ₂ L ⁵⁻⁸](X ₄) ₄ (X = ClO ₄ , BF ₄)	p 133
3.2 Caractérisation cristallographique du complexe [Ni ₂ L ⁷](ClO ₄) ₄	p 134
3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible des complexes [Ni ₂ L ⁵⁻⁸]	p 135
C –ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET NICKEL (II) BASES SUR LES LIGANDS L⁵, L⁶, L⁷ ET L⁸	p 136
1. Etude électrochimique des complexes de cuivre (II) et de nickel (II) basés sur les ligands L⁶ et L⁸	p 136
1.1 Electrochimie des complexes [Cu ₂ L ^{6,8}]	p 136
1.2 Electrochimie des complexes [Ni ₂ L ^{6,8}]	p 138
2. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique des complexes de cuivre (II) basés sur les ligands L⁵⁻⁸	p 150
2.1 Spectres RPE des complexes [Cu ₂ L ^{5,6}]	p 150
2.2 Spectres RPE des complexes [Cu ₂ L ^{7,8}]	p 154
D – EN CONCLUSION	p 157
Références bibliographiques	p 159
Partie expérimentale	p 161
CONCLUSION GENERALE	p 168
ANNEXE I : Techniques utilisées	p 171
ANNEXE II : RMN bidimensionnelle des ligands L ¹ et L ²	p 178
ANNEXE III : Données cristallographiques	p 182

INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt porté depuis de nombreuses années aux ligands tétraazamacrocycliques réside sans aucun doute dans leurs remarquables capacités complexantes. Ces capacités se manifestent dans les complexes, par une stabilité thermodynamique importante mais aussi par une stabilité cinétique vis-à-vis de la démétallation.

Si la possibilité de modifier ces ligands par fonctionnalisation n'avait pas été facilitée par la mise en œuvre de stratégies de synthèse performantes^[1], cet intérêt n'aurait sans doute pas été aussi soutenu. Cela a permis de développer la chimie de ces composés et d'envisager pour les complexes correspondants des applications allant du diagnostic médical à l'électronique moléculaire.

Ainsi, des macrocycles fonctionnalisés ont été conçus pour transporter des radioisotopes, comme par exemple le ⁶⁴Cu, au voisinage de tissus tumoraux pour les visualiser^[2]. De même, des ligands polyaminocarboxylates macrocycliques mis au point pour complexer le gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie médicale^[3].

Les ligands macrocycliques modifiés sont par ailleurs capables de stabiliser des degrés redox inusuels de certains métaux de transition. Il est alors intéressant d'étudier les propriétés électroniques de ces complexes et de comprendre l'incidence des paramètres structuraux sur cette stabilisation. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'étude de complexes macrocycliques mono N-fonctionnalisés dans lesquels le groupement fonctionnel est porteur d'un ou de deux atomes coordinants. Notre objectif a été d'évaluer le rôle du groupement fonctionnel sur la coordination du métal, sur les caractéristiques électroniques des complexes ainsi que sur le processus d'échange d'électron.

Aussi, après avoir rappelé dans le premier chapitre du manuscrit, les principaux facteurs influençant les propriétés complexantes des tétraazamacrocycles (qu'ils soient mono- ou bismacrocycliques), nous aborderons dans le second chapitre, la complexation du cuivre et du nickel par des ligands cyclen et cyclam mono N-fonctionnalisés par un groupement pyridine. Nous montrerons en particulier que la présence d'un atome coordinant supplémentaire (atome d'azote pyridinique) stabilise soit le Cu^I soit le Ni^{III}. Cette propriété nous a alors permis de mettre en évidence des réorganisations topologiques dans les complexes, au cours du transfert électronique.

Cette étude est prolongée dans le troisième chapitre avec l'étude du comportement électronique de complexes bismacrocycliques dinucléaires. Ces complexes sont basés sur des ligands constitués de deux cavités cyclen ou cyclam séparées entre elles par un espaceur pyridine ou pyrazine. Nous montrerons en particulier que la présence d'atomes coordinants

sur l'espaceur permet de moduler la distance entre métaux complexés et selon les cas, favoriser le développement d'interactions métal-métal.

Références bibliographiques

- ^[1] a) F. Boschetti, F. Denat, E. Espinosa, A. Tabard, Y. Dory, R. Guillard, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 7042. b) M. Le Baccon, F. Chuburu, L. Toupet, H. Handel, M. Soibinet, I. Déchamps-Olivier, J. P. Barbier, M. Aplincourt, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1168. c) F. Denat, S. Brandès, R. Guillard, *Synlett*, **2000**, *5*, 561. d) H. Fensterbank, J. Zhu, D. Riou, C. Larpent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, **1999**, 811. e) B. Gaudinet-Hamann, J. Zhu, H. Fensterbank, C. Larpent, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 287. f) N. Oget, F. Chuburu, J. J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron*, **1996**, 2995. g) V. Patinec, J. J. Yaouanc, J. C. Clément, H. Handel, H. des Abbayes, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 79. h) H. Bernard, J. J. Yaouanc, J. C. Clément, H. des Abbayes, H. Handel, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 639. i) A. Filali, J. J. Yaouanc, H. Handel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 560.
- ^[2] C. J. Anderson, M. J. Welch, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2219.
- ^[3] A. E. Merbach, E. Tóth (Eds), *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, Wiley, Chichester, **2001**.

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques

Le développement de la chimie des coordinats macrocycliques repose sur la prise de conscience de l'aptitude de ses structures polydentées à produire des agents complexants efficaces et sélectifs. Par exemple, les polyéthers cycliques de type éther couronne développés par Pedersen ^[1] complexent les alcalins de façon privilégiée. Les ligands macrocycliques polyazotés complexent plus efficacement les ions de métaux de transition, l'un des premiers ligands utilisés à cet effet étant le cyclam^[2,3]. Les capacités complexantes peuvent être améliorées quantitativement et qualitativement si la structure bidimensionnelle précédente est remplacée par une structure tridimensionnelle comme dans les cryptants^[4].

Ces propriétés de complexation auraient certainement été moins étudiées si des équipes de chercheurs ne s'étaient penchées sur les méthodes d'obtention de ces structures cycliques. Le problème clé de la synthèse d'un macrocycle, quelle que soit la nature des produits de départ, est presque toujours l'étape de cyclisation. Dans le cas de ligands polyazotés, l'une des premières techniques développées^[5] consiste à utiliser l'effet de gabarit exercé par un cation métallique sur des éléments structuraux choisis (de type diamine et cétone) pour améliorer les rendements de cyclisation.

Au cours de cette partie bibliographique, notre propos n'est pas de décrire la synthèse de ces coordinats ou leur modification par fonctionnalisation. Parmi l'ensemble des travaux sur le sujet, plusieurs mises au point peuvent être consultées avec profit^[6].

Notre objectif est de porter l'accent sur les propriétés complexantes des tétraazamacrocycles, en particulier sur la faculté qu'ont ces ligands à stabiliser des degrés redox inusuels des ions 3d. Nous avons ciblé l'étude sur deux types de ligands : des macrocycles mono N-fonctionnalisés et des bismacrocycles. Ce chapitre bibliographique est donc articulé autour de ces deux types de structures. Ainsi :

- la première partie du chapitre bibliographique sera consacrée à l'étude des différents facteurs influençant les propriétés complexantes des tétraazamacrocycles avec les métaux de transition (essentiellement le nickel et le cuivre), ainsi que l'étude du comportement électrochimique des complexes formés.
- dans la deuxième partie, nous aborderons la complexation de ligands bistétrazamacrocycliques. Ces ligands, constitués de deux cavités macrocycliques séparées par un espaceur organique sont potentiellement binucléants. Nous nous attacherons en particulier à étudier l'influence de l'espaceur organique sur les propriétés électroniques des complexes dinucléaires.

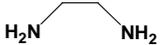
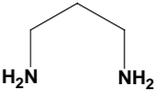
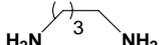
A - PROPRIETES DES TETRAAZAMACROCYCLES

1. Comportement acido-basique des tétraazamacrocycles

Les propriétés acido-basiques des tétraazamacrocycles sont liées à la structure macrocyclique de ces ligands (longueur des chaînons carbonés entre deux fonctions amine, rigidité de la structure globale) ainsi qu'à la nature des fonctions amine.

Pour juger du caractère acido-basique des polyamines, le paramètre majeur à prendre en compte est la manière avec laquelle ces ligands vont s'arranger pour accueillir au fur et à mesure de l'ajout de protons, des charges de même signe à proximité les unes des autres. Ceci est déjà le cas sur les plus simples des polyamines, les diamines à chaîne ouverte (Tableau I-1)^[7].

Tableau I-1 : a- Logarithmes des constantes de protonation successives des diamines A à C. b- Enthalpies standard de protonation. Conditions opératoires : $I = 0,1$, $T = 298\text{ K}$

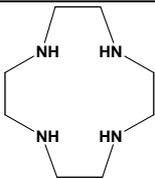
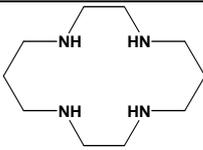
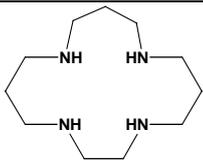
	 A	 B	 C
a- log K_i			
$L + H^+ \rightleftharpoons LH^+$	9,89	10,56	10,72
$LH^+ + H^+ \rightleftharpoons LH_2^{2+}$	7,08	8,76	9,44
$L + 2H^+ \rightleftharpoons LH_2^{2+}$	16,97	19,32	20,16
$\log K_1 - \log K_2$	2,81	1,80	1,28
b- Enthalpies standard de protonation (kJ.mol⁻¹)			
ΔH_1°	-49,7	-54,3	-56,9
ΔH_2°	-45,6	-51,0	-55,2
$\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$	-4,1	-3,3	-1,7

L'analyse des logarithmes des constantes de protonation des trois diamines (éthylènediamine **A**, propylènediamine **B**, butylènediamine **C**) montre que pour l'amine **A**, la différence entre les logarithmes de ses constantes de protonation est de 2,8. Cette différence est réduite pour les amines **B** et **C**. L'augmentation de la longueur de l'espaceur entre les fonctions amines a pour conséquence de diminuer les répulsions électrostatiques entre ces deux sites et donc de faciliter la fixation du second proton. Cet effet est maximal pour un

espaceur éthylène puis s'estompe pour des chaînons à nombre d'atomes de carbone supérieur. Les enthalpies standard de protonation déterminées par calorimétrie sur ces systèmes confortent cette analyse. La diminution de l'écart entre les enthalpies de première et de seconde protonation indique aussi que dans la série, la seconde protonation s'accompagne d'une diminution des répulsions électrostatiques.

Dans le cas de polyamines macrocycliques telles que les tétraazamacrocycles, la dimension de la cavité macrocyclique est le paramètre à prendre en compte dans la minimisation des répulsions électrostatiques générées par la protonation des fonctions amine. L'examen des logarithmes des constantes de protonation successives de ces polyamines montre en effet que l'écart entre les deux premières constantes s'affaiblit lorsque la taille de la cavité augmente (Tableau I-2)^[8]. Il en est de même pour l'écart entre les constantes associées aux équilibres de deuxième et troisième protonation.

Tableau I-2 : Logarithmes des constantes de protonation successives de quelques tétraazamacrocycles. I = 0,5 (KNO₃), T = 298K

			
	cyclen	cyclam	2333
log K _i			
$L + H^+ \rightleftharpoons LH^+$	10,97	11,58	11,08
$LH^+ + H^+ \rightleftharpoons LH_2^{2+}$	9,87	10,62	10,38
$LH_2^{2+} + H^+ \rightleftharpoons LH_3^{3+}$	< 2	1,61	5,28
$LH_3^{3+} + H^+ \rightleftharpoons LH_4^{4+}$	< 2	2,41	3,60
$\log K_1 - \log K_2$	1,1	0,96	0,7
$\log K_2 - \log K_3$	> 7,87	9,01	5,1
$\log K_3 - \log K_4$	-	-0,8	1,68

Parmi les trois polyamines figurant dans le Tableau I-2, les données relatives au cyclam appellent des commentaires supplémentaires. Pour ce composé en effet, les valeurs déterminées pour les logarithmes des constantes de troisième et quatrième protonation indiquent que l'insertion dans la cavité du troisième proton est plus difficile que celle du quatrième proton. Cette inversion dans l'ordre habituel des valeurs des constantes peut être

comprise si l'on examine les structures des espèces protonées et, en tout premier lieu, celle de l'espèce diprotonée [**cyclam-2H**]²⁺ (Figure I-1)^[9]. La structure aux rayons X de monocristaux de [**cyclam-2H**]²⁺ montre que les deux protons ajoutés sont portés par deux atomes d'azote situés en diagonale par rapport à la cavité. Les répulsions électrostatiques entre ces deux protons sont ainsi minimisées. Ces protons sont de plus stabilisés à l'intérieur de la cavité par un réseau de liaisons hydrogène ce qui participe au caractère stable de l'espèce [**cyclam-2H**]²⁺.

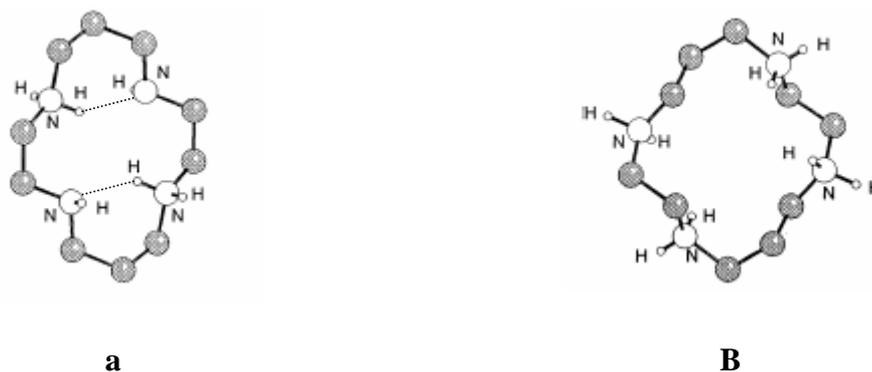


Figure I-1 : Structures obtenues par diffraction des rayons X des cations **a-** [**cyclam-2H**]²⁺ **b-** [**cyclam-4H**]⁴⁺

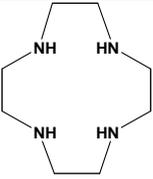
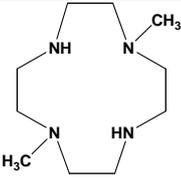
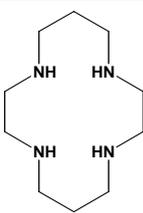
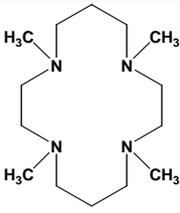
On comprend bien alors que l'addition d'un troisième proton dans la cavité va perturber l'agencement des deux protons précédents. Des calculs de modélisation moléculaires effectués pour l'espèce [**cyclam-3H**]³⁺ montrent d'ailleurs que l'addition du troisième proton induit des réarrangements conformationnels de la cavité macrocyclique. Ils sont accompagnés de la rupture du réseau de liaisons hydrogène entre protons et fonctions amines. La force motrice de ce réarrangement est bien entendu une minimisation des répulsions électrostatiques entre les trois protons. Ce processus est coûteux d'un point de vue énergétique d'où l'écart entre les seconde et troisième constante de protonation.

Enfin, si l'on examine la structure de l'espèce tétraprotonée [**cyclam-4H**]⁴⁺^[10], on constate que pour cette espèce, les quatre atomes d'azote ammonium sont orientés vers l'extérieur de la cavité. Les répulsions électrostatiques entre protons sont alors totalement minimisées ce qui explique que dans le cyclam, l'insertion du quatrième proton soit plus facile que celle du troisième proton.

Si comme nous venons de le démontrer, la minimisation des répulsions électrostatiques joue un rôle majeur dans le caractère acido-basique des tétraazamacrocycles, il faut aussi prendre en compte la nature des fonctions amines dans la structure, en particulier

lorsque les atomes d'azote sont fonctionnalisés. A titre d'exemples, sont donnés dans le Tableau I-3 les logarithmes de constantes de protonation de tétraazamacrocycles méthylés^[11].

Tableau I-3 : Comparaison des logarithmes des constantes de protonation successives du cyclen, du cyclam et des tétraazamacrocycles méthylés D et E

				
$\log K_i$	cyclen	D	cyclam	E
$L + H^+ \rightleftharpoons LH^+$	10,97	10,76	11,58	9,70
$LH^+ + H^+ \rightleftharpoons LH_2^{2+}$	9,87	9,41	10,62	9,31
$LH_2^{2+} + H^+ \rightleftharpoons LH_3^{3+}$	<2	<2	1,61	3,09
$LH_3^{3+} + H^+ \rightleftharpoons LH_4^{4+}$	<2	<2	2,42	2,64

Les tétraazamacrocycles substitués sont moins basiques que les composés parents. Si l'on se réfère aux différences de basicité entre les amines tertiaires et secondaires, ce comportement est normal. La diminution de basicité peut dans ce cas être analysée en terme d'effet inductif des substituants auxquels doit être ajouté leur effet stérique (effet de 'tension arrière'). Dans ce cas, la présence de substituants volumineux contribue à diminuer la pyramidalisation de l'atome d'azote (donc le caractère sp^3 du doublet non liant de l'atome d'azote) et par là même, la basicité de la fonction amine.

2. Complexation des tétraazamacrocycles par les ions de métaux de transition

Depuis les travaux pionniers de B. Bosnich^[12] sur la caractérisation des complexes de $[Ni(\text{cyclam})]^{2+}$, l'étude des propriétés des complexes de polyamines cycliques avec les ions de métaux de transition s'est considérablement développée. En dresser une liste exhaustive est prendre le risque d'en oublier. Il nous semble par contre plus utile de dégager les paramètres physicochimiques qui contribuent au succès de ces ligands en terme de complexation.

Quatre caractéristiques au moins peuvent être évoquées :

- la première concerne la bonne adéquation entre les exigences électroniques des métaux et le caractère donneur des hétéroatomes du macrocycle,
- la seconde concerne la grande stabilité thermodynamique des complexes macrocycliques (comparée à celle déterminée pour les analogues linéaires),

- la troisième concerne la stabilité cinétique de ces complexes vis-à-vis de la démétallation,

- la quatrième concerne la capacité des cages macrocycliques à stabiliser des degrés redox inusuels des métaux de la première série de transition.

Ces quatre points vont maintenant être successivement analysés.

2.1 Adéquation entre le pouvoir donneur des atomes d'azote et le pouvoir accepteur des ions de la première série de transition

L'interaction entre un ligand donneur d'électrons et un cation métallique peut être assimilée à une association entre une base et un acide de Lewis. Pearson a formulé l'efficacité de cette interaction en terme de dureté et de mollesse de ces acides et de ces bases (principe Hard Soft Acids and Bases ou HSAB)^[13]. Les bases de Lewis sont considérées comme molles si les atomes donneurs d'électrons qui les constituent sont aisément polarisables. Elles sont par contre considérées comme dures si les atomes donneurs d'électrons qui les constituent sont peu polarisables (densité de charges élevée).

Le caractère dur ou mou se rapporte à l'efficacité particulière des interactions acide dur/ base dure et/ou acide mou/ base molle. La première de ces interactions (dur/dur) est en général une interaction contrôlée par les charges avec formation de liaisons de type ionique. La seconde (interaction mou/mou) est une interaction sous contrôle orbitalaire avec formation de liaisons à caractère covalent. Dans tous les cas, les interactions entre partenaires « semblables » sont efficaces et se traduisent par la formation de complexes stables.

Les ions de métaux de transition divalents comme le Co(II), le Ni(II), le Cu(II) et le Zn(II) sont considérés de force intermédiaire d'un point de vue dureté/mollesse dans la classification HSAB. Les fonctions amines macrocycliques le sont aussi. On s'attend donc à ce que la complexation des cations Ni(II) et Cu(II) avec des ligands tels que les tétraazamacrocycles soit favorisée.

2.2 Stabilité thermodynamique des complexes

Plusieurs paramètres responsables de la stabilité thermodynamique des complexes tétraazamacrocycliques de métaux de transition sont à prendre en compte : l'effet macrocyclique, l'influence de la taille de la cavité et des possibilités d'isoméries configurationnelles des complexes ainsi que l'influence de substituants portés par les hétéroatomes du ligand.

2.2.1 Effet macrocyclique

Les complexes métalliques formés entre les ligands macrocycliques et les ions de métaux de transition sont en général plus stables que ceux formés par des ligands à chaîne ouverte. Le Tableau I-4 présente une comparaison de la stabilité thermodynamique des complexes de tétramines linéaires et cycliques^[7].

Tableau I-4 : Comparaison des constantes globales de formation des complexes métalliques du Ni(II) et Cu(II) avec **a-** des ligands linéaires **b-** des ligands macrocycliques.

ligand	222^a	232^a	323^a	cyclen^b	cyclam^b
Ni(II)	14,5	16,0	14,7	16,4	22,2
Cu(II)	21,0	23,2	21,8	23,3	27,2

L'augmentation de stabilité des complexes macrocycliques est principalement d'origine entropique et due à la présence de cycles chélates supplémentaires dans ces complexes par rapport à leurs homologues ouverts. Pour les ligands macrocycliques, s'ajoute à cet effet une stabilisation d'origine enthalpique. Plusieurs paramètres peuvent être évoqués pour en rendre compte. Le plus simple est de les regrouper sous le terme générique de « préformation » du chélate. Il prend en compte les contraintes stéréoélectroniques de la complexation. En effet dans les macrocycles, les doublets des atomes d'azote sont convenablement orientés pour assurer un recouvrement efficace avec les orbitales du métal^[14]. La présence de chaîne alkyle refermant le macrocycle modifie de plus le caractère donneur de ces atomes d'azote, en le renforçant.

2.2.2 Influence de la taille de la cavité macrocyclique sur la stabilité des complexes

Selon la taille et la flexibilité de la cavité macrocyclique, le macrocycle peut fixer efficacement un métal et pas l'autre. Thöm et coll.^[15] ont étudié la variation de la constante de formation des complexes métalliques en fonction du nombre d'atomes constituant le macrocycle (Schéma I-1).

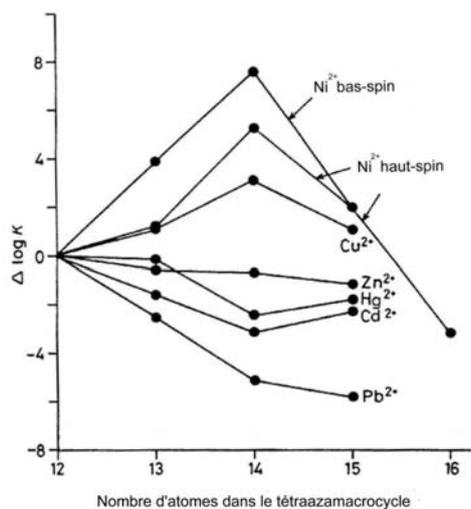
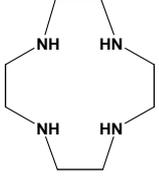
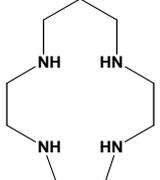
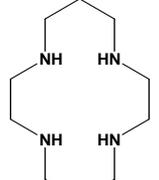
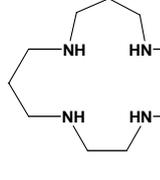
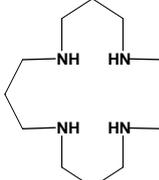


Schéma I-1 : Effet de la taille de la cavité du macrocycle sur la stabilité des complexes

Pour les complexes de Ni(II) et Cu(II) la stabilité maximale du complexe est atteinte lorsque la taille de la cavité correspond le mieux au diamètre du cation métallique. Pour le macrocycle, il peut cependant être plus avantageux d'un point de vue énergétique de complexer un cation de taille supérieure à celle de sa cavité. L'ion se place alors au-dessus du plan moyen du macrocycle. C'est par exemple le cas de l'ion Pb(II), dont le complexe avec le cyclen est plus stable que celui avec le cyclam, bien que la rayon de la cavité de ce dernier soit plus proche du rayon ionique du métal.

En fait, le critère de sélectivité dépend du rapport (diamètre du cation) / (diamètre de la cage macrocyclique). Ainsi, Hancock et coll. [16] ont calculé par mécanique moléculaire la distance métal-azote idéale pour une série de tétraazamacrocycles dont la cavité comprend de douze à seize atomes (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Evolution de la distance métal- azote en fonction du nombre d'atomes du macrocycle

					
	cyclen	2223	cyclam	2333	3333
d_{M-N} (Å) idéale	1,82	1,92	2,07	2,22	2,38

2.2.3 Influence de la configuration du complexe sur sa stabilité

Pour un macrocycle de taille de cavité donnée, la complexation par un cation métallique peut engendrer, selon la géométrie adoptée par le complexe, des stéréoisomères de stabilités différentes. La nomenclature développée par Bosnich et *coll.* [17], propose un mode de description de ces géométries basé sur l'orientation relative des hydrogènes portés par les atomes d'azote par rapport au plan moyen de la cavité macrocyclique (Schéma I-2).

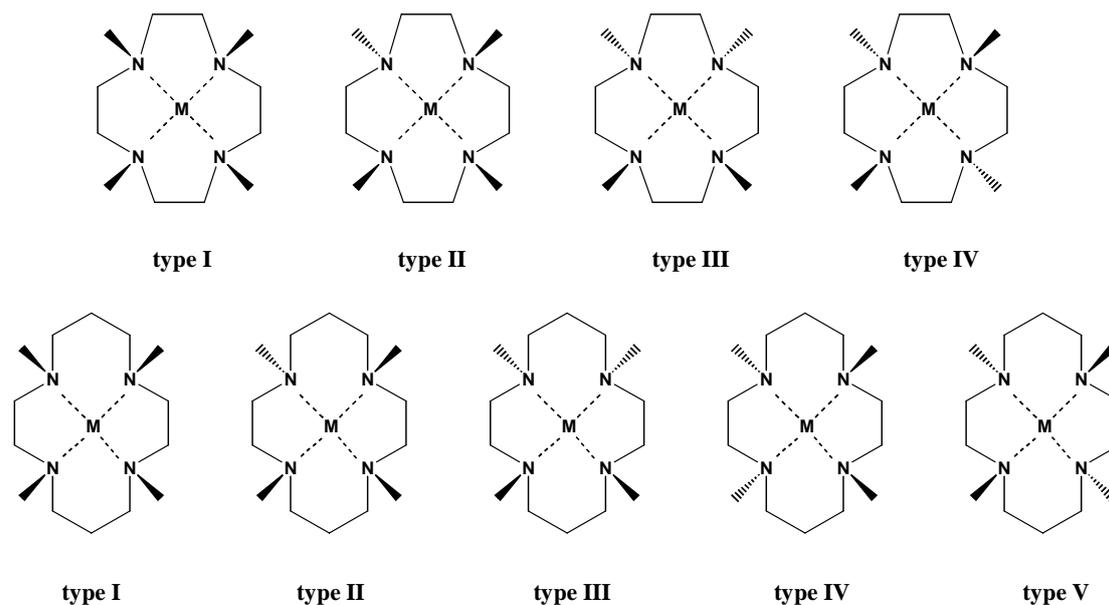


Schéma I-2 : Nomenclature des différents stéréoisomères issus de la complexation du cyclen et cyclam par un ion métallique

Quatre configurations ont ainsi été définies pour les complexes à base de cyclen et cinq pour les complexes à base de cyclam.

Le cyclen en présence d'un métal, adopte préférentiellement une configuration de type I, dans laquelle les quatre liaisons N-H sont dirigées du même côté du plan formé par les atomes d'azote du macrocycle. Le cyclam, en présence d'un métal, adopte de préférence la configuration de type III. Cette structure, dans laquelle les cycles chélates à cinq et six chaînons adoptent respectivement les conformations stables gauche et chaise, est thermodynamiquement la plus favorable.

La comparaison des configurations thermodynamiquement les plus stables des complexes de cyclen et cyclam (respectivement type I et type III) permet alors de mieux comprendre les affinités différentes des deux cages évoquées dans les paragraphes précédents pour les métaux (Schéma I-3)^[18].

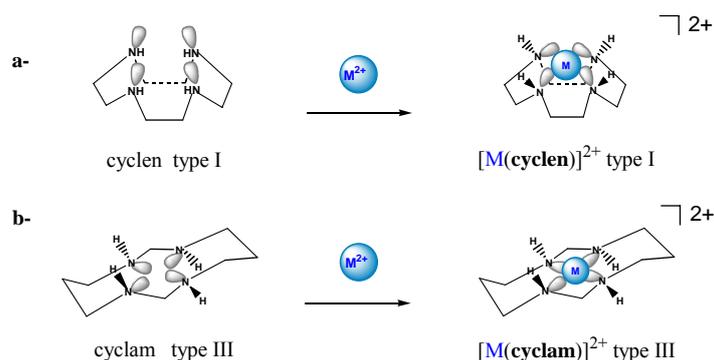


Schéma I-3 : Comparaison des modes de coordination du **a-** cyclen type I, **b-** cyclam type III

Dans le cas du cyclen, le point de convergence des doublets des atomes d'azote coordinants est situé au dessus du plan moyen de la cavité macrocyclique (Schéma I-3 a). Dans le cas du cyclam, ce point est situé dans le plan moyen de la cavité (Schéma I-3 b). Dès lors, le cyclen est capable de complexer efficacement des cations métalliques même volumineux, à l'extérieur du plan moyen constitué par les atomes d'azote de la cavité ce qui n'est pas possible dans le cas du cyclam.

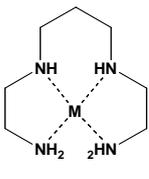
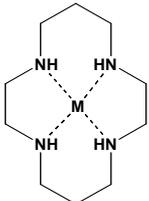
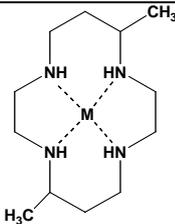
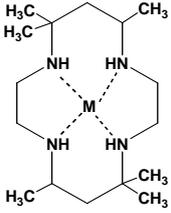
2.2.4 Influence de la substitution du macrocycle sur la stabilité des complexes

- C- alkylation et N-alkylation

Comment évoluent les propriétés complexantes des cavités macrocycliques lorsque celles-ci sont fonctionnalisées soit au niveau de leurs atomes de carbone, soit au niveau de leurs atomes d'azote du macrocycle ?

A priori, on peut s'attendre à ce que la C-alkylation du macrocycle n'affaiblisse pas les capacités complexantes de la cavité macrocyclique puisque la modification stéréoélectronique induite par la substitution ne touche pas les atomes coordinants de la structure. En fait, si on examine par exemple les valeurs des constantes globales de formation de complexes de cyclam méthylés avec le Ni(II)^[19] on constate que les complexes formés à partir des cyclams C-méthylés sont moins stables que le complexe de $[Ni(\text{cyclam})]^{2+}$ (Tableau I-6).

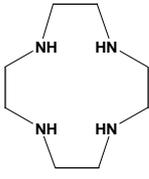
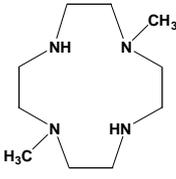
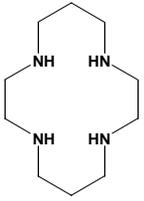
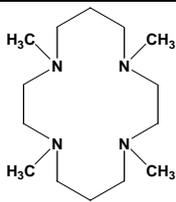
Tableau I-6 : Comparaison des constantes globales de formation des complexes de Ni(II)

				
	232	cyclam	F	G
Ni(II)	16,0	22,2	21,9	20

La présence des groupements méthyle impose une certaine rigidité à la cavité. La structure alors moins flexible, s'adapte moins bien à la sphère de coordination du métal d'où une perte de stabilité pour les complexes.

Pour ce qui est de la N-alkylation du macrocycle, elle diminue le pouvoir complexant du ligand comme le montrent par exemple, les constantes globales de formation des complexes de Ni(II) et de Cu(II) avec des cyclen et cyclam substitués par des groupements méthyle (Tableau I-7).

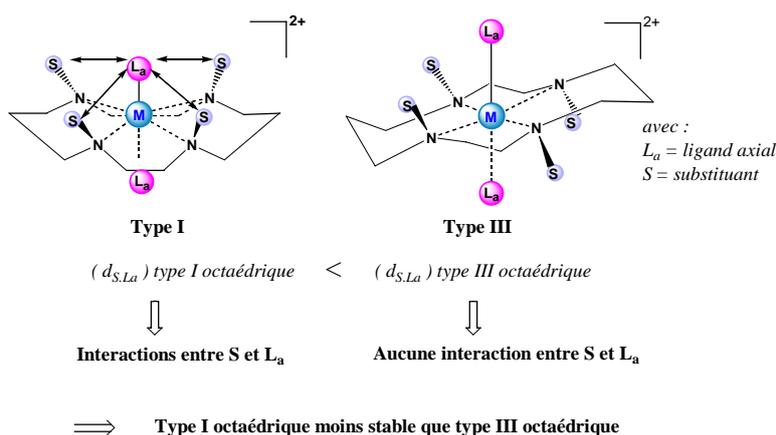
Tableau I-7 : Evolution du logarithme des constantes globales de formation des complexes de Ni(II) et Cu(II) en fonction de la méthylation des macrocycles

				
	cyclen	D	cyclam	E
Ni(II)	/	/	22,2	8,6
Cu(II)	24,8	17,9	27,2	18,3

Cette perte de stabilité est due à la substitution des amines par les groupements méthyle ^[20]. Golub et coll. ^[21,22] ont évoqué plusieurs facteurs susceptibles d'influencer le caractère électro-donneur des amines. Mis à part le fait que les amines tertiaires sont de moins bons σ -donneurs que les amines secondaires, la force des liaisons M-N dans les complexes N-méthylés pourrait aussi être affaiblie car la fonctionnalisation des amines empêcherait l'établissement de liaisons hydrogène stabilisantes avec le solvant.

La présence de substituants sur les atomes d'azote du macrocycle influe d'une autre façon sur la sphère de coordination du métal. En effet, comme cela a été évoqué dans le point précédent, la complexation par un cation métallique peut engendrer, selon la géométrie adoptée par le complexe, des stéréoisomères de stabilités différentes. Lorsque les macrocycles sont fonctionnalisés on assiste alors à la stabilisation de configurations moins probables. Dans le cas de complexes de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ mono à tétrasubstitués^[23] une analyse de la base de données Cambridge Structural Database (CSD) montre que si les configurations les plus fréquemment observées restent celles de type III dans les complexes hexacoordinés, la probabilité de configurations réputées moins usuelles peut être augmentée si la coordinance du métal diminue. Un bilan des interactions entre les substituants S portés par les atomes d'azote macrocycliques et les ligands axiaux L_a permet de rendre compte de ces changements de probabilité (Schéma I-4).

- *Métal hexacoordiné, situé dans le plan moyen des quatre atomes d'azote du macrocycle*



- *Métal pentacoordiné, situé en dehors du plan moyen des quatre atomes d'azote du macrocycle*

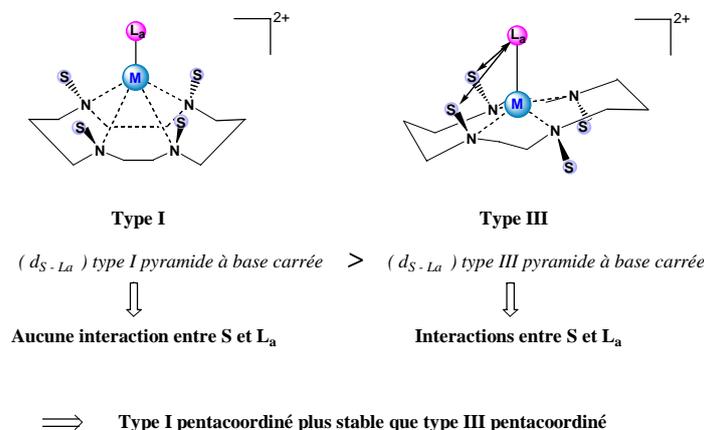


Schéma I-4 : Interactions entre les substituants portés par les atomes d'azote et les ligands axiaux portés par le métal

La probabilité d'une configuration est ainsi directement corrélée à la minimisation des interactions entre les substituants S et les ligands axiaux L_a portés par le métal. Le Schéma I-4 montre que les configurations de type I sont favorisées dans les complexes pentacoordinés.

- Substituants porteurs de fonctions coordinantes

Lorsque les substituants portés par les atomes d'azote macrocycliques comportent eux-mêmes des fonctions coordinantes, ils peuvent participer à la coordination du métal. Selon les conditions opératoires, il est alors possible d'activer ou de désactiver la coordination de ces groupes fonctionnels labiles, ainsi que d'induire des modifications configurationnelles sur ces complexes (en particulier ceux basés sur des cavités cyclam). Parmi ces groupements fonctionnels, on peut citer des fonctions amines, des groupes pyridine ou des groupes méthylacétamide.

Considérons le cas de cyclams porteurs de fonctions amines exomacrocycliques, séparées des atomes d'azote de la cavité par une chaîne alkyl à deux atomes de carbone. Dans ces structures, la longueur de la chaîne est optimale pour que la fonction amine participe efficacement *via* un cycle chélate à cinq chaînons à la coordination du métal (Schéma I-5). Ces complexes de type « scorpion » présentent ainsi, par exemple vis-à-vis du Cu(II), une constante de complexation élevée ($\log K_{CuL} = 25,66$)^[24].

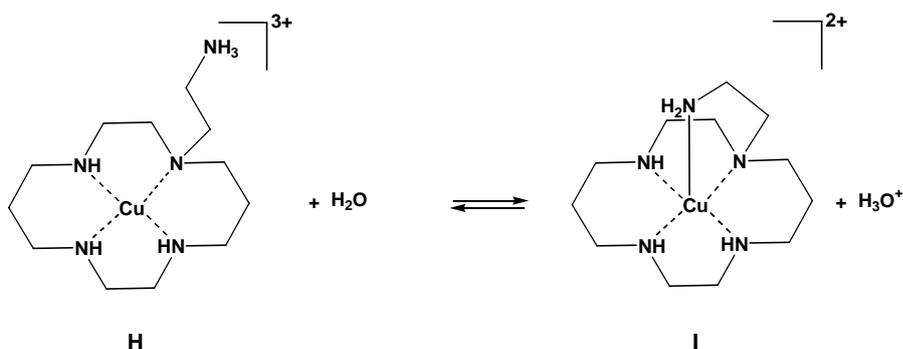


Schéma I-5 : Complexation en fonction du pH du $[Cu(\text{cyclam})]^{2+}$ fonctionnalisé par un groupe amine

L'analyse structurale du complexe montre qu'en milieu acide, celui-ci existe sous la forme **H** (Schéma I-5) dans laquelle la fonction amine exomacrocyclique est protonée. Une augmentation du pH ($\text{pH} > 3$) a pour effet de déprotoner cette fonction et de provoquer la coordination de la fonction amine secondaire. Dans le complexe **I**, le cuivre est pentacoordiné.

Ce même type de comportement, dépendant du pH est observé dans le cas du complexe analogue de Ni(II)^[25] (complexe **J**).

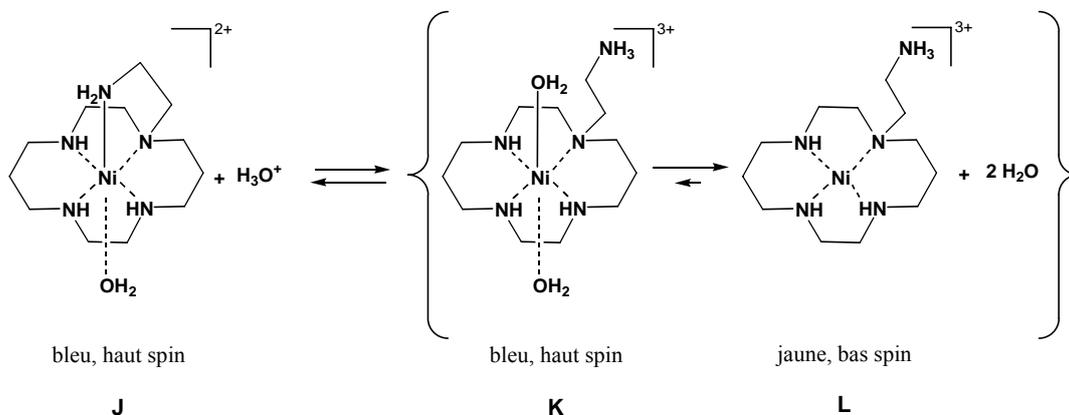


Schéma I-6 : Coordination du complexe **J** en fonction du pH

A pH neutre, le complexe **J** est tel que la fonction amine exomacrocyclique est coordonnée au métal. La solution de couleur bleue, reflète l'état de spin du métal (Ni d⁸ haut spin). L'addition d'acide provoque une décoordination de la fonction amine exomacrocyclique pour conduire au mélange de complexes **K** et **L** (ce mélange correspond en fait à une situation d'équilibre entre les formes **K** et **L**, la forme **L** étant majoritaire). La solution devient alors jaune comme attendu lorsque dans le milieu la situation électronique prépondérante du nickel est bas spin.

Dans le cas de cyclams porteurs de groupements pyridine exomacrocycliques, la sphère de coordination du métal ainsi que la configuration adoptée par la cavité peuvent varier dans les complexes et ce, en fonction de la disposition des substituants^[26] (Schéma I-7).

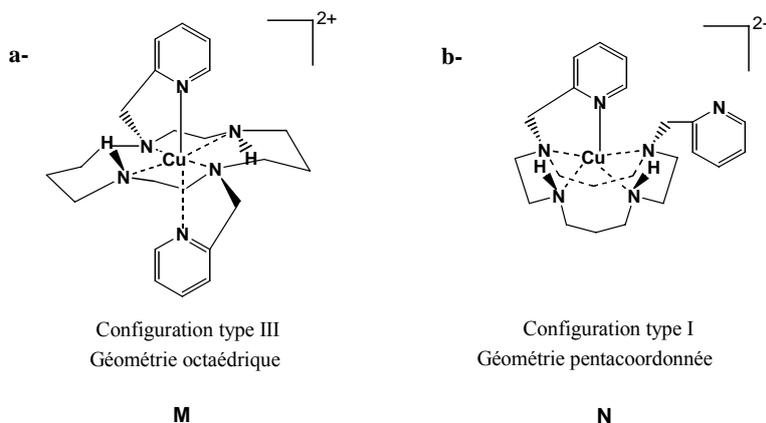


Schéma I-7 : Complexes de Cu(II) basés sur des cyclams di N-substitués : **a-** en position (1,8) ou **b-** en position (1,11) par des groupes pyridine

Ainsi, pour le complexe de cuivre **M** dans lequel les atomes d'azote N_1 et N_8 sont substitués par les groupes pyridine, le métal est stabilisé à l'intérieur de la cavité (Schéma I-7). Sa sphère de coordination est constituée des quatre atomes d'azote du macrocycle ainsi que des deux atomes d'azote pyridinique en position axiale. Selon l'acidité du milieu, ces deux coordinats peuvent être disponibles ou non pour la complexation.

Lorsque ces mêmes substituants sont en position (1,11) un seul des groupements pyridine peut se coordiner au métal (complexe **N**) (Schéma I-7). La cavité adopte cette fois-ci une configuration de type I. Dans ce cas, une variation de pH ne provoque aucune modification de la sphère de coordination du métal, le cuivre restant pentacoordiné dans tout le domaine de pH.

Lorsque le métal complexé est le Ni(II), le ligand pour lequel les deux groupes pyridine sont en position (1,8) conduit à un complexe octaédrique (complexe **O**) (Schéma I-8).

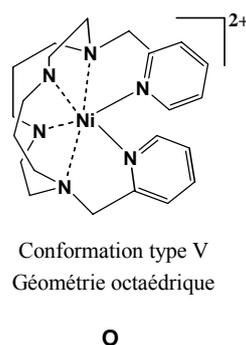


Schéma I-8 : Complexe octaédrique de Ni(II) avec un ligand cyclam diN-substitué en position (1,8)

Dans ce complexe, les deux atomes d'azote pyridinique coordonnés sont en position cis par rapport au métal^[26]. Dans ce cas, la cavité adopte une configuration de type V.

Dans le cas de cyclams tétrafonctionnalisés par deux groupements N,N-diméthylacétamide et deux groupes méthyle, deux types de configurations peuvent être isolées selon les conditions de synthèse des complexes^[27]. La complexation du ligand par un sel de Cu(II) dans l'eau à température ambiante conduit à une espèce pentacoordinée de configuration type I (complexe **P**) dans laquelle un seul des deux bras N,N-diméthylacétamide est coordonné (Schéma I-9).

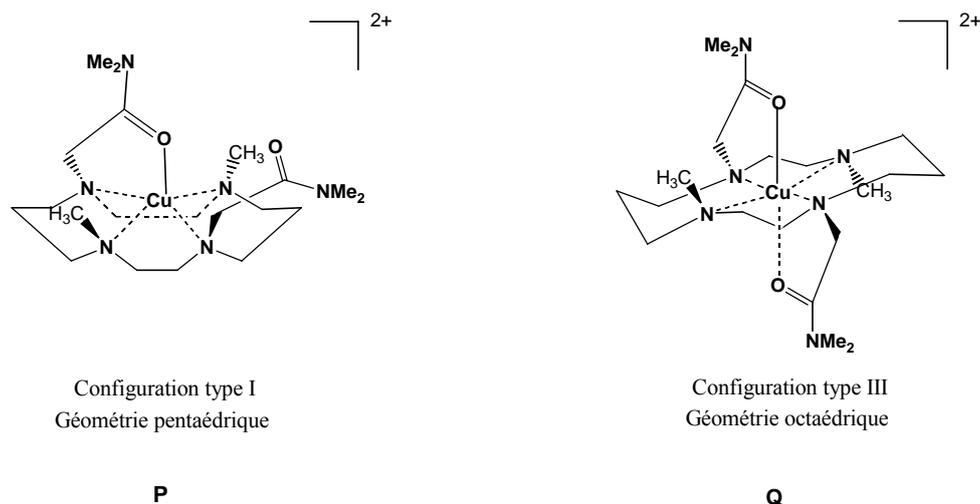


Schéma I-9 : Complexes de Cu(II) avec des cyclams tétraN-substitués par des groupes N,N-diméthylacétamide (1,8) et méthyl (4, 11)

Si la complexation est maintenant menée au reflux dans l'eau et en milieu basique, la complexation du second bras N,N-diméthylacétamide est forcée : le complexe résultant est hexacoordiné, la cavité adoptant la configuration stable de type III (complexe **Q**).

2.3 Inertie cinétique des complexes tétraazamacrocycliques vis-à-vis de la démétallation

La dissociation des complexes tétraazamacrocycliques en ligand libre et métal est un processus lent. La cinétique de dissociation est beaucoup moins rapide que celle des complexes de tétramines linéaires. Ainsi, une demi-vie de trente ans a été estimée pour le $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ en milieu acide perchlorique 1 mol.L^{-1} alors que dans les complexes analogues de tétramines linéaires, la décoordination du métal intervient quasi instantanément dans les mêmes conditions^[28]. De si faibles vitesses de dissociation sont l'expression de l'effet macrocyclique cinétique. L'inertie cinétique qui en résulte est un atout si l'on veut développer des vecteurs à base de ligands macrocycliques, pour véhiculer *in vivo* des radionucléides. Elle permet en particulier d'éviter la décomplexation du métal en présence d'ions compétiteurs.

La cinétique de dissociation des complexes peut toutefois être accélérée en présence d'un ligand comme l'ion cyanure^[29] ou en milieu acide concentré (à 25°C dans $\text{HCl } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ^[30] ou $\text{HNO}_3 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ^[31]). En milieu acide concentré, deux mécanismes sont admis pour expliquer l'accélération du processus (Schéma I-10).

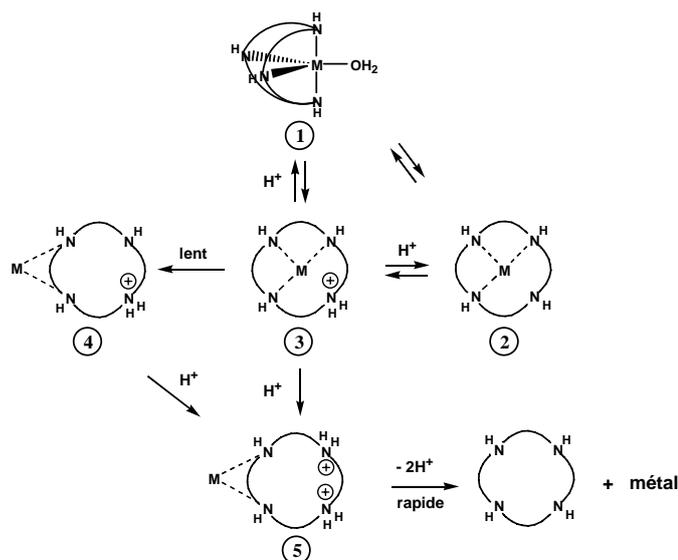


Schéma I-10 : Mécanisme de dissociation de complexes tétraazamacrocycliques en milieu acide concentré

- dans le premier mécanisme (chemin 1 → 2 → 3 → 4 → 5), la protonation du complexe favorise la rupture d'une première liaison métal – azote, la cinétique de cette première étape étant contrôlée par la stabilité des cycles chélates. La rupture de la seconde liaison métal – azote à partir de l'espèce monoprotonée est l'étape cinétiquement déterminante du processus car elle s'accompagne d'une modification conformationnelle lente du complexe.
- dans le second mécanisme (chemin 1 → 3 → 4 → 5), la solvataion du métal procure une assistance énergétique à la rupture de la première liaison métal – azote et favorise la dissociation du complexe. Dans ce cas, si l'accessibilité du métal aux molécules de solvant est faible, la présence d'acide dans le milieu est importante pour l'accélération du processus de démétallation.

2.4 Stabilisation des degrés redox inusuels des ions de métaux de transition par les cavités macrocycliques

Le comportement redox des complexes tétraazamacrocycliques a largement été examiné et ce pour au moins deux raisons :

- les systèmes macrocycliques sont tout d'abord relativement inertes au cours du changement du degré redox du métal. Les changements de ce degré redox ont en effet peu de chance de s'accompagner d'une dissociation du complexe.

- les systèmes macrocycliques proposent par ailleurs un environnement électronique et géométrique bien défini pour le métal. Lorsque le macrocycle est rigide, le complexe subit peu de modification structurale au cours du processus d'échange électronique, entre sa forme "réactif" et sa forme "produit".

Ces contraintes géométriques vont donc influencer la vitesse du transfert d'électron pour un couple redox donné. Ainsi, si la cavité macrocyclique est bien adaptée à l'espèce oxydée et si elle la stabilise, un potentiel standard E° plus bas sera mesuré pour le système redox. Si par contre la cavité est adaptée à l'espèce réduite, un potentiel standard E° plus élevé sera mesuré pour le système redox.

Avant de détailler les paramètres structuraux influant sur les capacités des tétraazamacrocycles à stabiliser les degrés redox inusuels voire instables des métaux de la première série de transition, il faut faire une remarque sur les conditions d'étude de ces systèmes en électrochimie. Les valeurs des potentiels standards E° sont en effet assez sensibles à la nature du solvant, du contre ion, de la température et de l'électrolyte support^[32,33,34,35]. L'influence du sel de fond est en particulier clairement mise en évidence si l'on compare l'allure des voltammogrammes enregistrés au cours de l'oxydation du $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ en milieu sulfate de sodium ou perchlorate de sodium (Figure I-2).



Figure I-2 : Voltammogrammes du $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ en solution aqueuse.

Sel de fond : **a-** Na_2SO_4 ; **b-** NaClO_4

La présence de sulfates dans le milieu permet de stabiliser l'espèce de Ni(III) formée au cours de l'oxydation (en sel de fond perchlorate, la forme oxydée est décomposée). Ces considérations préliminaires montrent donc que les données électrochimiques doivent être prises avec précaution en s'assurant notamment que les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions.

Ces choses étant précisées, la propriété fondamentale des tétraazamacrocycles est de stabiliser les degrés redox inusuels des ions de la première série de transition. La taille de la cavité macrocyclique ainsi que la N-substitution des macrocycles influencent cette capacité.

2.4.1 Influence de la taille de la cavité macrocyclique

a - Complexes de Ni(II) et Cu(II)

L'influence de la taille de la cavité macrocyclique sur l'électrogénération des espèces Ni(III) et Cu(III) a été étudiée par Fabbrizzi et *coll.* [33,34]. Sur la Figure I-3 est représentée la variation du potentiel d'oxydation des cations Ni(II) et Cu(II) en fonction de la taille du macrocycle.

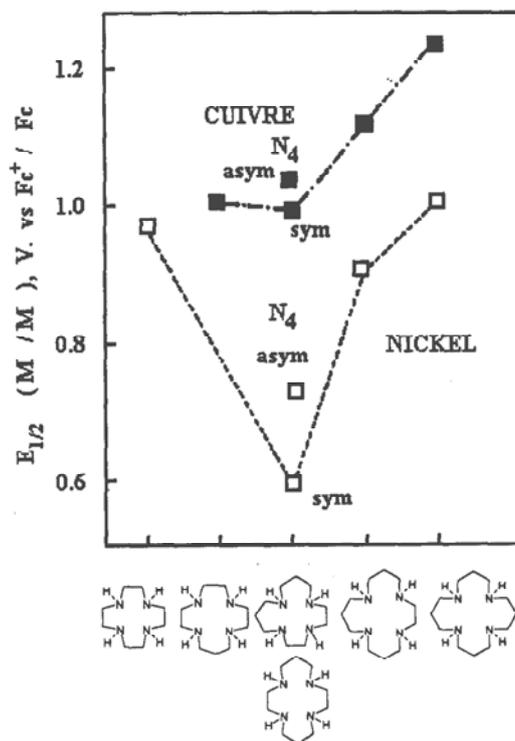


Figure I-3 : Effet de la taille du macrocycle sur le potentiel redox M^{III}/M^{II} des complexes de Cu(II) et Ni(II)

Cette figure montre tout d'abord que la stabilisation du degré d'oxydation III des deux cations est maximale pour les ligands dont le nombre d'atomes dans la cavité macrocyclique est égal à quatorze (il s'agit des ligands cyclam et en moindre mesure isocyclam).

Dans sa configuration optimale, le cyclam est tel que ses atomes d'azote sont situés aux quatre coins d'un carré, dans la situation géométrique idéale pour transférer efficacement leur doublet électronique aux orbitales d du centre métallique. Les interactions métal-azote sont fortes et se traduisent au niveau orbitalaire, en particulier par la déstabilisation du dernier niveau moléculaire occupé dont le caractère est essentiellement métallique. L'électron arraché au cours du processus d'oxydation étant "issu" de ce niveau, la déstabilisation de ce dernier permet alors un accès plus facile aux degrés d'oxydation élevés Ni(III) et Cu(III).

La figure I-3 souligne par ailleurs que l'oxydation des complexes divalents de nickel est plus facile que celle des complexes divalents de cuivre. Ceci peut être compris si on analyse l'importance des interactions Métal (M)- Ligand (L) dans le plan équatorial (comprenant les atomes d'azote macrocycliques) pour les deux types de complexes. Ces interactions M-L sont plus importantes lorsque le métal est le Ni(II)^[34]. Le champ de ligands dans le plan équatorial est donc plus fort dans le cas des complexes de nickel et l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) résultante est plus importante^[36]. D'un point de vue orbitalaire, ceci se traduit par une déstabilisation des orbitales "redox"* ce qui facilite l'oxydation du métal.

b - Complexes de Ni(I) et Cu(I)

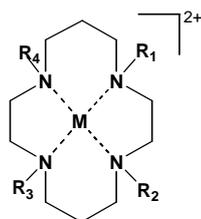
Les ligands macrocycliques sont aussi efficaces pour stabiliser les degrés redox les plus bas des métaux (moins communs).

La capacité des complexes tétrazamacrocycliques à stabiliser le Ni(I) en solution aqueuse a ouvert la voie à un certain nombre d'études sur le rôle catalytique, photocatalytique ou électrocatalytique de ces complexes^[37]. La stabilisation des complexes de Ni(I) est favorisée par la N-substitution du macrocycle (voir paragraphe suivant). Il en est de même pour les complexes de Cu(I). Normalement, sous ce degré redox, le cuivre est instable en solution aqueuse et se dismute en Cu(II) et Cu(0). La réduction ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) s'accompagne alors d'une décomplexation. L'intérêt d'une pluri N- ou C-alkylation du macrocycle est de diminuer la vitesse d'échange du ligand de telle sorte que l'espèce Cu(I) devienne stable même en solution aqueuse^[38].

2.4.2 Influence de la substitution du macrocycle sur le comportement redox des complexes

L'influence de la substitution du macrocycle sur les potentiels redox des couples ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$; $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$) et ($\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$; $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) a été étudiée sur des complexes basés sur des cavités cyclam mono N- à tétra N-fonctionnalisés par des substituants méthyle^[20] ou benzyle^[39] (Figure I-4).

* orbitales redox = orbitales frontières du complexe



- 0 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
- 1 $R_1 = R, R_2 = R_3 = R_4 = H$
- 2 $R_1 = R_2 = R, R_3 = R_4 = H$
- 3 $R_1 = R_2 = R_3 = R, R_4 = H$
- 4 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R$

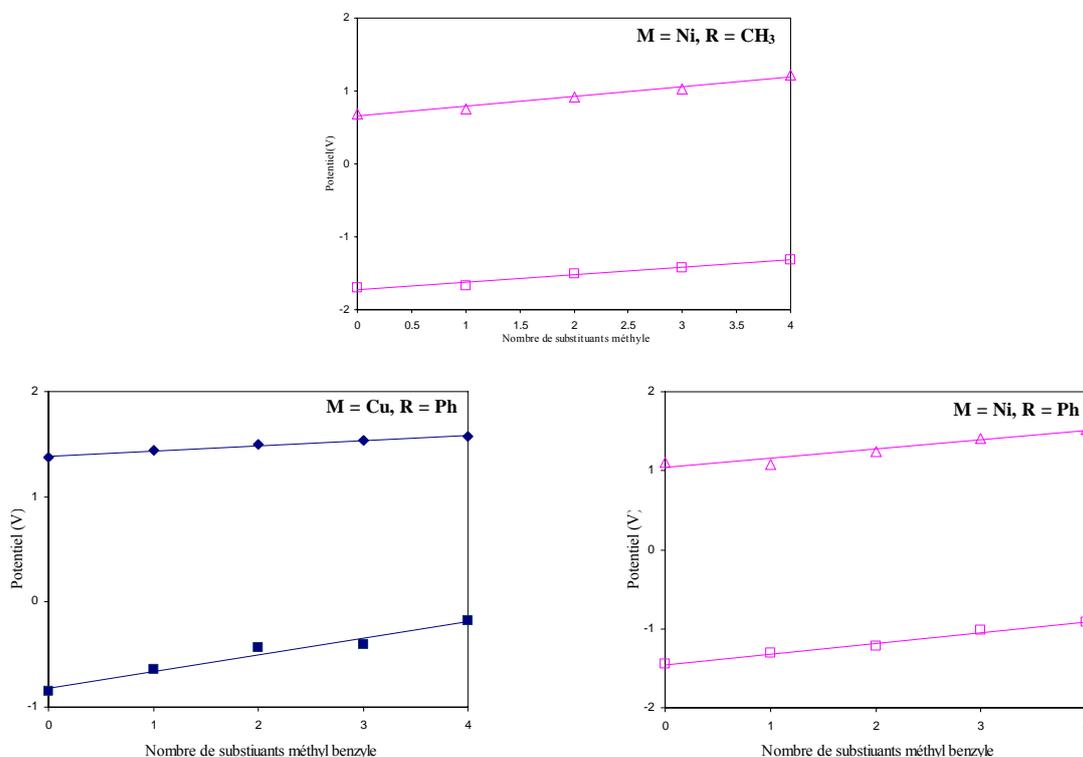


Figure I-4 : Variation du potentiel redox des couples $\{Ni^{III} / Ni^{II}$ (Δ); Ni^{II} / Ni^I (\square) $\}$ et $\{Cu^{III} / Cu^{II}$ (\blacklozenge) et Cu^{II} / Cu^I (\blacksquare) $\}$ en fonction du nombre de substituents¹

Dans chacun des cas, l'augmentation du nombre de substituents se traduit par un déplacement des potentiels d'oxydation et de réduction vers des valeurs plus élevées. C'est une nouvelle fois la manifestation conjuguée de la diminution du caractère donneur des atomes d'azote tertiaires^[37].

Lorsque les substituents portent des fonctions coordinantes^[40] celles-ci sont capables de se lier au métal sur un de ses sites de coordination vacants et de stabiliser les espèces électrogénérées. Ainsi, la coordination axiale de groupes pyridyl^[41], phénolate^[42], imidazole^[43] ou aminoéthyle^[44] stabilise le Ni(III) (Schéma I-11).

¹ Conditions d'enregistrement : M = (Ni, Cu) R = CH₃ : électrode de travail : Pt, solvant : CH₃CN, sel de fond : tBuN(BF₄) / M = (Ni, Cu) R = CH₂C₆H₅ : électrode de travail : carbone vitreux, solvant : CH₃CN, sel de fond : Bu₄N(ClO₄)

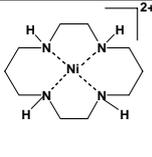
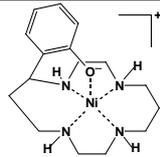
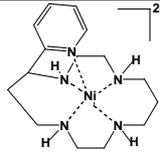
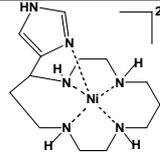
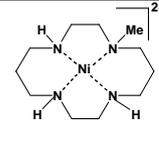
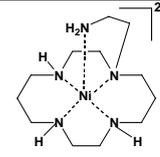
					
R	S	T	U	V	J
0,50 ^a / 0,26 ^b	0,35 ^a	0,61 ^a	0,54 ^a	0,39 ^b	0,28 ^b

Schéma I-II : Comparaison des potentiels redox dans divers complexes du couple Ni^{III} / Ni^{II}

a- dans l'eau à 25 °C ($I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, Na_2SO_4) (V. vs ECS).

b- dans le DMSO à 25 °C ($I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, Et_4NBF_4) (V. vs Fc^+ / Fc)

Cette stabilisation est directement liée à la stabilisation des orbitales redox sous l'effet du coordinat axial (en plus des coordinats équatoriaux).

Pour certains de ces complexes, en solution aqueuse, l'affinité du substituant coordinant pour le proton induit un comportement redox dépendant du pH. C'est en particulier le cas pour le complexe **J** pour lequel la coordination, décoordination de la fonction amine exomacrocyclique est contrôlée par le pH de la solution^[34]. Le profil DPV (Differential Pulse Voltammetry) enregistré pour l'oxydation du Ni(II) en fonction du pH est représenté à la Figure I-5.

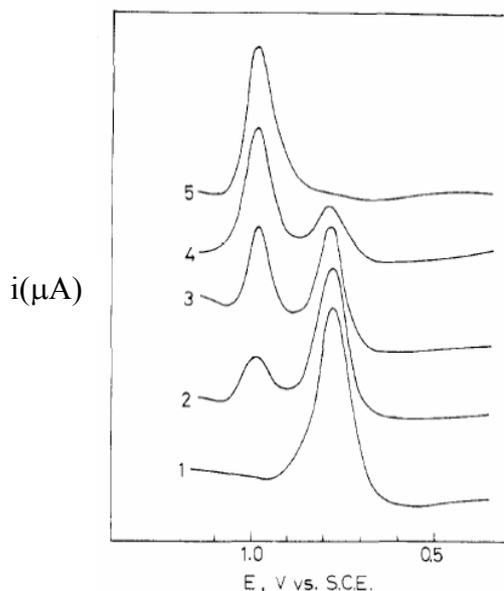


Figure I-5 : Evolution du profil DPV (potentiel d'impulsion 10mV) obtenue pour des solutions aqueuses du complexe $M(ClO_4)_2$ dans lesquelles la concentration en $HClO_4$ varie de : (1) $10^{-2}M$, (2) $3 \times 10^{-2}M$, (3) $6 \times 10^{-2}M$, (4) $10^{-1}M$ à (5) $2 \times 10^{-1}M$.

Le signal observé à des potentiels bas ($\approx 0,75$ V - profil 1) correspond à l'oxydation du Ni(II) \rightarrow Ni(III) lorsque l'atome d'azote exomacrocyclique est coordonné au métal. Lorsque l'acidité du milieu augmente, l'intensité de ce pic décroît pour disparaître à des concentrations plus élevées en acide. Le signal observé à des potentiels plus élevés (≈ 1 V - profil 5) correspond alors à une espèce où l'atome d'azote exomacrocyclique n'est plus coordonné au métal. Pour cette espèce, l'oxydation en Ni(III) est plus difficile du fait du champ électrostatique généré par la protonation de l'atome d'azote exomacrocyclique.

2.4.3 Degrés redox inusuels et réarrangements topologiques des complexes

Si les systèmes macrocycliques sont relativement inertes au cours du changement des degrés redox du métal (pas de dissociation du complexe) ils peuvent en revanche être le siège de réarrangements topologiques. L'un des premiers exemples mettant en évidence l'existence de processus d'isomérisation de complexes induite par impulsion électrochimique concerne l'oxydation d'un complexe de $[\text{Ni}(\mathbf{13})\text{aneN}_4]^{2+}$ dans lequel la cavité macrocyclique est fonctionnalisée par greffage d'un groupe phénol sur un des atomes de carbone (Schéma I-12)^[45].

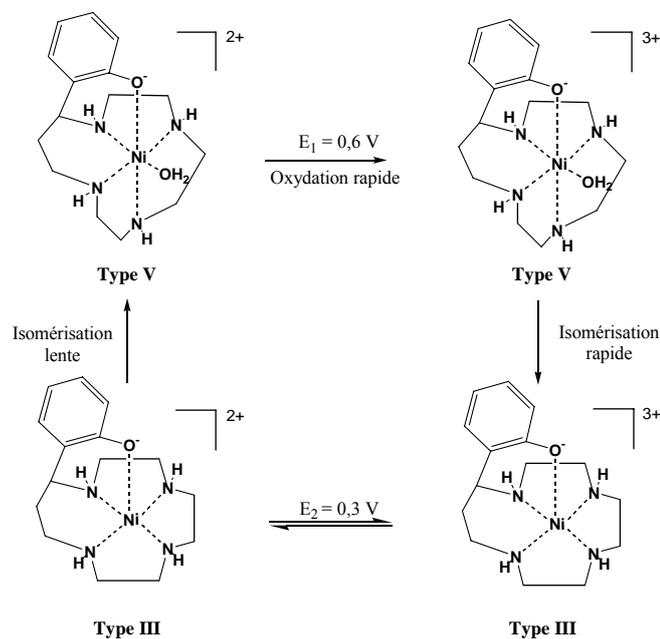


Schéma I-12 : Oxydation du $[\text{Ni}(\mathbf{13})\text{aneN}_4]^{2+}$ suivie de l'isomérisation du complexe (E/V. vs ECS)

Le complexe initial $[\text{Ni}(\mathbf{13})\text{aneN}_4]^{2+}$ de stéréochimie type V, dans lequel les atomes d'oxygène du groupe phénol et de la molécule d'eau coordonnée au Ni(II) sont en position cis par rapport au métal, est oxydé rapidement en $[\text{Ni}(\mathbf{13})\text{aneN}_4]^{3+}$ hexacoordiné de configuration type V ($E^{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}} / \text{Ni}^{\text{II}}) = 0,6$ V vs ECS). Le rayon ionique du Ni(III) octaédrique étant

supérieur à celui du Ni(II)²⁺ plan carré, la cavité de configuration type V est moins bien adaptée à la stabilisation du Ni(III) que celle de configuration type III. Il y a par conséquent une isomérisation rapide du complexe avec réarrangement topologique de celui-ci de la forme type V à la forme type III. Enfin, au cours du balayage retour, la réduction du Ni(III) en Ni(II) intervient sur le complexe de type III à un potentiel de 0,3 V *vs* ECS. Des exemples analogues sur des complexes de [Ni(cyclam)]²⁺ ont été étudiés [46,47].

Des exemples plus récents ont été décrits, dans lesquels le comportement redox de [Cu(cyclam-tétrastitués)]²⁺ a été examiné [48,49]. Dans ces exemples, l'isomérisation de complexes de type I et / ou type V en complexes de type III accompagne l'électrogénération du Cu(I). Ce mouvement moléculaire est entretenu tant que les cycles de réduction sont appliqués. L'étude cinétique du processus montre que la vitesse de la réaction d'isomérisation est rapide, la force motrice de cette réaction étant à nouveau l'adaptation de la taille de la cavité macrocyclique à, cette fois ci, la stabilisation du Cu(I).

3. Cinétique de formation des complexes

Dans la partie précédente, tous les points passés en revue ont eu pour but de montrer l'intérêt des tétraazamacrocycles en terme de complexation de cations métalliques. Cette présentation a toutefois l'inconvénient d'occulter le problème de cinétique de formation des complexes. T. A. Kaden a démontré que la cinétique de formation des complexes macrocycliques est lente en solution aqueuse [50]: si l'on compare la cinétique de complexation du Ni(II) avec le cyclam et avec la triéthylènetétramine, celle-ci est 3.10⁴ fois plus lente avec le cyclam. Il a de plus été démontré que selon la taille de la cavité macrocyclique, la durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre de complexation à température ambiante est de six mois dans le cas du système [Ni(cyclen)]²⁺ [51] et de deux ans dans le cas du système [Ni(cyclam)]²⁺ [52].

L'insertion d'un cation métallique au sein d'un macrocycle peut en fait être décrite par un certain nombre d'étapes (Schéma I-13) correspondant à une désolvatation progressive du cation métallique et de la cavité macrocyclique [53].

² (r_i(Ni(III)) = 0,70 Å (bs), r_i(Ni(III)) = 0,74 Å (hs), r_i(Ni(II)) = 0,63 Å (pc)) selon J. Huheey, H. Keiter, R. Keiter, *Chimie inorganique*, De Boeck Université, 1998.

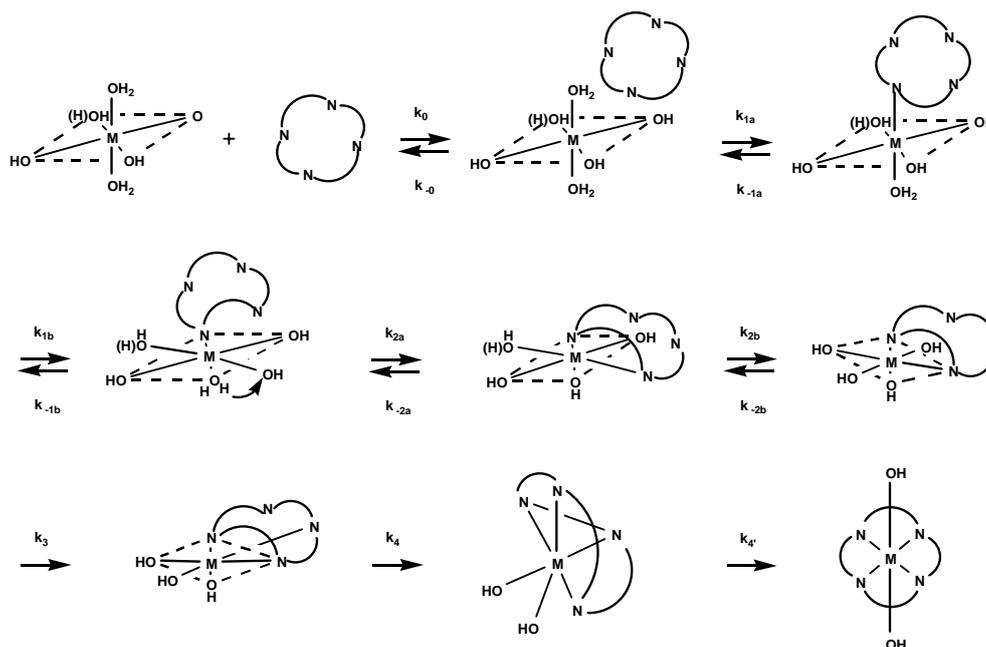


Schéma I-13 : Mécanisme d'insertion d'un cation métallique dans un macrocycle

l'indice i correspond au nombre de molécules d'eau de l'aqua-ion remplacées par des atomes d'azote

La complexation du métal par le macrocycle débute par la coordination d'un premier atome d'azote suivie d'un réarrangement de la sphère de coordination du métal puis de la coordination d'un second atome d'azote etc.

Le mécanisme peut être résumé de façon simple par le schéma suivant^[54]:



Schéma I-14

La première partie du mécanisme est rapide et conduit à la formation d'un complexe métastable intermédiaire. La seconde partie du mécanisme est lente, donc cinétiquement déterminante et conduit à la forme thermodynamiquement la plus stable du complexe.

Il est alors facilement compréhensible que tout évènement perturbant la flexibilité du macrocycle (substitution des atomes d'azote par exemple) ou la disponibilité des doublets des atomes coordinants affecte la cinétique de complexation. Ainsi, en solution aqueuse, le pH influe sur la vitesse puisque pour des valeurs de pH faibles, il y a compétition entre la protonation du macrocycle et la complexation du métal. Ceci peut être évité soit en travaillant à des valeurs de pH plus élevées (se pose alors la formation d'espèces métalliques hydroxylées^[55]), soit en travaillant en solvant organique^[56]. En tout état de cause, cette

cinétique de complexation lente constitue un inconvénient en regard des remarquables capacités complexantes des macrocycles ; elle doit donc être correctement prise en charge pour la détermination de la stabilité des complexes.

Enfin, on ne saurait conclure sur la cinétique d'insertion des ions métalliques 3d dans les cavités macrocycliques sans examiner l'évolution de cette cinétique en fonction de la nature du métal. Kaden et *coll.*^[57] ont étudié la cinétique de complexation d'une série de macrocycles (du cyclen au 3333) avec les quatre métaux de transition suivants : Co, Ni, Cu, Zn). Il a ainsi été montré que la cinétique de complexation évolue selon : Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II), la cinétique de complexation du cuivre étant la plus rapide.

B - PROPRIETES DES BISTETRAAZAMACROCYCLES

L'un des développements les plus récents dans le domaine de la chimie des macrocycles a été de mettre au point des systèmes capables de complexer au moins deux cations métalliques^[58,59,60,61]. L'intérêt théorique de ces composés est la possibilité de développer des interactions entre les métaux complexés (particulièrement s'ils sont paramagnétiques) lorsque ceux-ci sont maintenus à proximité l'un de l'autre. Ces interactions se traduisent par des propriétés magnétiques (caractérisées en Résonance Paramagnétique Electronique et / ou en magnétisme) ou par des comportements électrochimiques particuliers.

Les systèmes macrocycliques dinucléaires sont aussi intéressants dans la mesure où il est possible de mettre à profit les deux centres métalliques pour fixer des substrats invités. Dans ce cas, ces complexes peuvent alors servir de modèles de fonctionnement de métalloenzymes dans lesquelles les phénomènes de reconnaissance ou d'activation de petites molécules sont mis en œuvre^[62].

Plusieurs types de structures ont été envisagés pour répondre à ces exigences. Si l'on s'intéresse aux systèmes macrocycliques azotés on peut recenser trois classes principales de structures :

- les macrocycles possédant une cavité de taille suffisante pour permettre l'insertion de deux cations métalliques (composés **A'**)^[58]
- les systèmes bismacrocycliques dans lesquels les deux cavités macrocycliques sont connectées par un espaceur (composés **B'**)^[59,60]

- les systèmes de type face à face pour lesquelles la géométrie est imposée par la structure du ou des espaceurs connectant les cavités (composés **C'**)^[61]

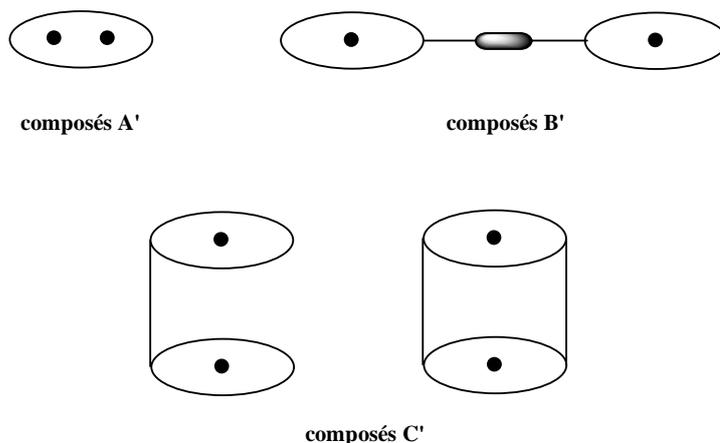


Figure I-6 : Structures macrocycliques complexant deux cations métalliques

Dans le cas des bistétrazamacrocycles (composés appartenant à la classe **B'** ci-dessus et faisant l'objet du chapitre III), les composés décrits dans la bibliographie sont tels que les sites de coordination des deux métaux sont généralement équivalents. L'activité redox des ions 3d intervient à travers des processus monoélectroniques, qui selon le métal peuvent être mis en évidence par électrochimie ou RPE.

1. Comportement électronique de complexes dinucléaires de bistétrazamacrocycles

Les ligands bistétrazamacrocycliques mis au point pour étudier les interactions entre les métaux complexés sont représentés à la Figure I-7, le comportement des complexes dinucléaires (**D'**, **E'**, **F'** et **H'**) de Cu(II) ou de Ni(II) a été étudié en oxydation. Le complexe $[\text{Ni}_2\text{G}']^{4+}$ quant à lui été étudié en réduction.

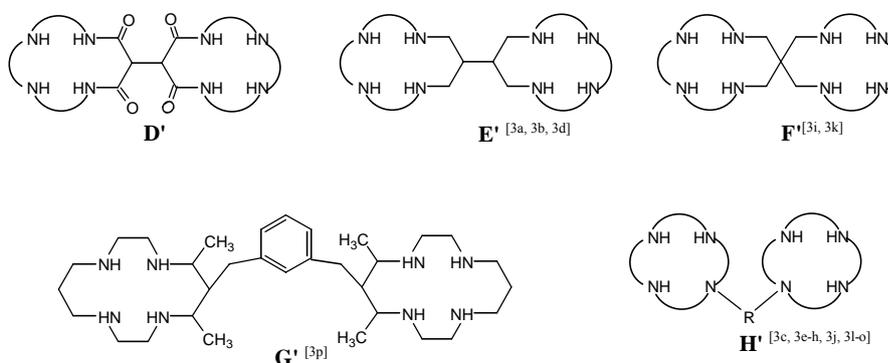


Figure I-7 : Systèmes bismacrocycliques mis au point pour l'étude des interactions métal-métal

L'étude du comportement électrochimique en solution aqueuse des complexes dioxomacrocycliques $[\text{Cu}_2\text{D}']^{4+}$ montre que l'oxydation des complexes procède selon deux échanges monoélectroniques consécutifs (Schéma I-14)^[60a].

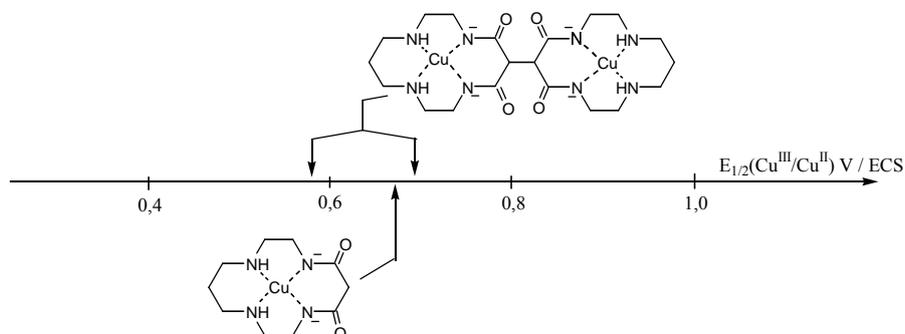


Schéma I-14 : Oxydation des complexes $[\text{Cu}_2\text{D}']^{4+}$ dans l'eau

L'oxydation du premier centre métallique est donc plus facile à réaliser ($E_{1/2} = 0,58$ V/ECS) que celle du second centre métallique ($E_{1/2} = 0,69$ V/ECS). Le même type de résultat est obtenu avec les complexes $[\text{Cu}_2\text{E}']^{4+}$ ou $[\text{Ni}_2\text{E}']^{4+}$ (Schéma I-15)^[60b,60d].

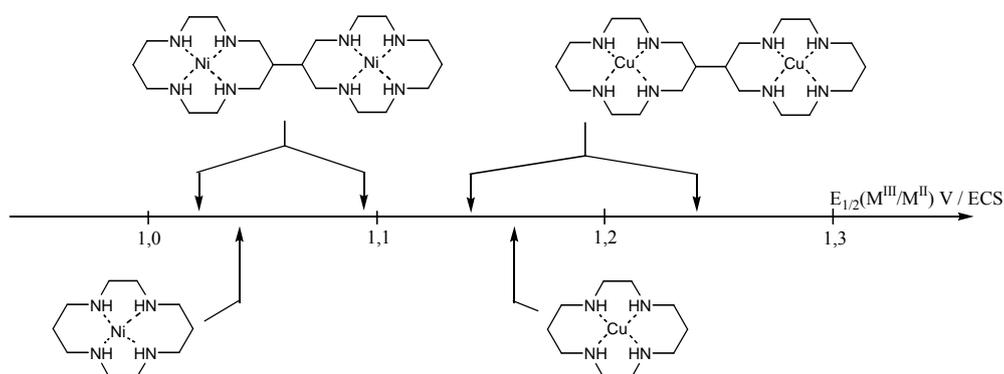


Schéma I-15 : Oxydation des complexes $[\text{Cu}_2\text{E}']^{4+}$ et $[\text{Ni}_2\text{E}']^{4+}$

Le schéma d'oxydation pour ces complexes peut être écrit de façon générale selon :



Le potentiel E_1 est inférieur au potentiel E_2 d'environ 100 mV. Ceci peut s'expliquer par des considérations statistiques^[59a]. En effet, pour la première étape d'oxydation, l'électron peut être indifféremment arraché à l'un ou à l'autre des centres métalliques. Il ne peut par

contre être remis que sur un seul des deux sites : un facteur statistique de deux est alors associé à la demi réaction (1) et :

$$E_1 = E - (RT/F) \ln 2 = E - 18 \text{ mV} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

où E = potentiel d'oxydation du complexe monomacrocyclique correspondant

Pour la seconde étape, l'électron ne peut être arraché qu'à un seul centre métallique. Il peut par contre être remplacé indifféremment sur l'un ou l'autre des deux métaux : un facteur statistique de 1/2 est alors associé à la demi réaction (2) :

$$E_2 = E + (RT/F) \ln 2 = E + 18 \text{ mV} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

La différence ΔE entre les deux potentiels E_1 et E_2 sera alors de 36 mV si l'oxydation en deux étapes monoélectroniques est contrôlée uniquement par des facteurs statistiques (ce qui est le cas si les deux sites ne sont pas en interaction).

Dans les exemples ci-dessus, l'écart ΔE entre les potentiels E_1 et E_2 est supérieur à 36 mV. Il faut donc conclure que d'autres facteurs influencent l'interaction biélectronique dans ces systèmes dinucléaires. Le même type d'observation peut être fait pour les complexes de Cu(II) ou de Ni(II) issus des ligands $\mathbf{F}^{[60i,60k]}$, $\mathbf{G}^{[60p]}$ et $\mathbf{H}^{[60c,60e,60f,60j,60m,60o]}$.

Dans tous ces complexes, la communication directe entre les métaux est exclue : les facteurs qui vont donc influencer l'interaction biélectronique sont essentiellement d'ordre électrostatique. Cette interaction varie d'ailleurs selon la constante diélectrique du solvant utilisé (si elle est faible l'effet des forces électrostatiques répulsives est exalté)^[60k] et selon la distance entre les sous unités macrocycliques (si elle augmente les effets électrostatiques sont réduits)^[60e].

2. Caractérisation par RPE de l'interaction métal-métal dans les complexes dinucléaires bistétrazamacrocycliques

Une autre façon de caractériser l'interaction métal-métal dans les complexes dinucléaires, est d'examiner le comportement des deux centres magnétiques par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Plusieurs complexes bistétrazamacrocycliques^[60c,60g,60i,60c] ou macrotricycliques^[61c,61g] de Cu(II) ont ainsi été étudiés en bande X et à basse température. Quel que soit le type de ligand, les spectres RPE sont analysés en considérant deux ions Cu(II) en interaction dipolaire faible. En effet, les spectres présentent des structures hyperfines dans la zone parallèle résultant du couplage

hyperfin entre les électrons célibataires portés par chaque atome de cuivre et les spins nucléaires de ces métaux ($I_{Cu} = 3/2$).

Parmi tous les exemples étudiés, les espaceurs entre les cavités macrocycliques ont été choisis de telle sorte que la distance entre les métaux complexés varie. De cette façon, il est possible de voir l'impact de la distance métal-métal sur l'intensité de l'interaction dipolaire entre les métaux. Ainsi, pour les plus courtes des distances métal-métal^[60c,61c,63] la structure hyperfine des spectres présente un nombre de raies supérieur à sept. De plus, dans certains cas un signal à mi champ a pu être détecté^[61c].

Afin de comprendre la structure hyperfine du signal RPE pour des systèmes dinucléaires où les métaux sont en interaction faible, il faut revenir sur l'expression de l'hamiltonien de spin adapté à la description de ces systèmes^[64].

Revenons tout d'abord sur la description du signal pour un complexe mononucléaire de cuivre. L'hamiltonien de spin \mathcal{H} ou hamiltonien Zeeman du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = g.\beta.H.S + A.S.I \tag{3}$$

- le premier terme de la somme décrit l'interaction entre le champ magnétique H et le spin électronique S (couplage spin orbite inclus) : c'est l'interaction Zeeman.
- le second terme de la somme décrit l'interaction entre le spin électronique S et le spin nucléaire I du noyau métallique ($I_{Cu} = 3/2$).

L'interaction spin électronique/spin nucléaire éclate le signal RPE en plusieurs raies constituant ainsi la structure hyperfine du spectre. Pour un système mononucléaire de cuivre, la multiplicité du signal hyperfin est de : $2nI+1 = 2*1*3/2 + 1 = 4$ raies (Schéma I-16)

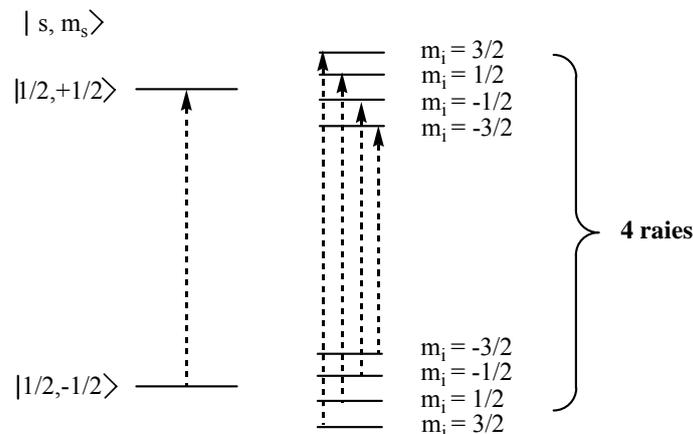


Schéma I-16 : Niveaux d'énergie et transitions observées pour un complexe mononucléaire de cuivre

Règles de sélection : $\Delta m_S = 1$ et $\Delta m_I = 0$

Considérons maintenant un système dinucléaire de cuivre. L'hamiltonien Zeeman du système doit prendre en compte les deux noyaux (notés 1 et 2) ainsi que leur interaction^[64].

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (4)$$

où \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont les hamiltoniens relatifs aux noyaux 1 et 2 respectivement, avec

$$\mathcal{H}_i = \sum_j (\beta g_j \mathbf{S}_{ij} \mathbf{H}_j + \mathbf{A}_j \mathbf{S}_{ij} \mathbf{I}_{ij}) \quad \text{où } i = 1, 2 \text{ et } j = x_i, y_i, z_i \quad (5)$$

Le terme d'interaction \mathcal{H}_{int} inclut une contribution d'échange isotrope et une contribution dipolaire anisotrope selon :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -J S_1 S_2 + \mathcal{H}_{\text{dipolaire}} \quad (6)$$

où J est la constante d'échange isotrope qui représente l'écart entre l'état $S = 0$ et l'état $S = 1$

Enfin, $\mathcal{H}_{\text{dipolaire}}$ est exprimé par $\mathcal{H}_{\text{dipolaire}} = \mathbf{S}_1 \mathbf{D}_{12} \mathbf{S}_2 \quad (7)$

où D_{12} représente la levée de dégénérescence à champ nul de l'état triplet

Le diagramme illustrant l'évolution des niveaux d'énergie associés à deux spins électroniques dans un champ magnétique est alors le suivant (Schéma I-17).

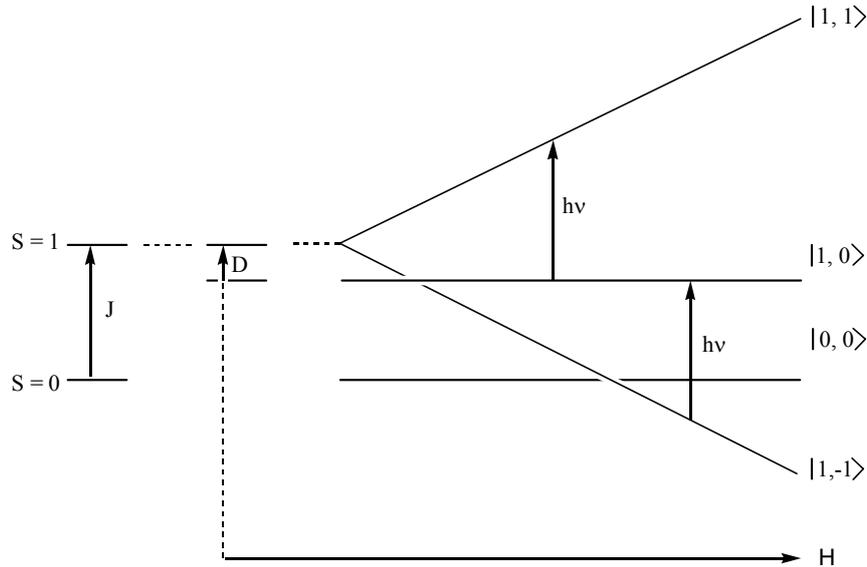


Schéma I-17 : Diagramme d'énergie pour deux spins en interaction (D correspond à l'interaction dipolaire provoquant une levée de dégénérescence des niveaux triplets $|1,0\rangle$ et $|1, \pm 1\rangle$ lorsque le champ magnétique appliqué est nul

Lorsque deux spins électroniques sont en interaction, le moment cinétique total de spin S peut prendre les valeurs $S = s_1 + s_2 = 1$ (état triplet) et $s_1 - s_2 = 0$ (état singulet). Dans le champ H , les projections de spin peuvent prendre les valeurs $M_S = \pm 1, 0$ lorsque $S = 1$ ou $M_S = 0$ lorsque $S = 0$. Les états de spin $|S, M_S\rangle$ sont alors représentés dans le Schéma I-16. Si l'interaction entre les deux spins est purement dipolaire (ou si l'interaction d'échange J entre les spins est suffisamment faible), seules les transitions entre les niveaux triplets $|1, M_S\rangle$ sont observables. Ces transitions obéissent alors à la règle de sélection $\Delta M_S = 1$ et comme le montre le Schéma I-17, deux transitions sont observées.

Si l'on considère maintenant l'interaction hyperfine entre les électrons et les deux noyaux de Cu(II) couplés, le diagramme énergétique suivant est obtenu (Schéma I-18). Le couplage se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie supplémentaires qui, dans le champ magnétique sont non dégénérés.

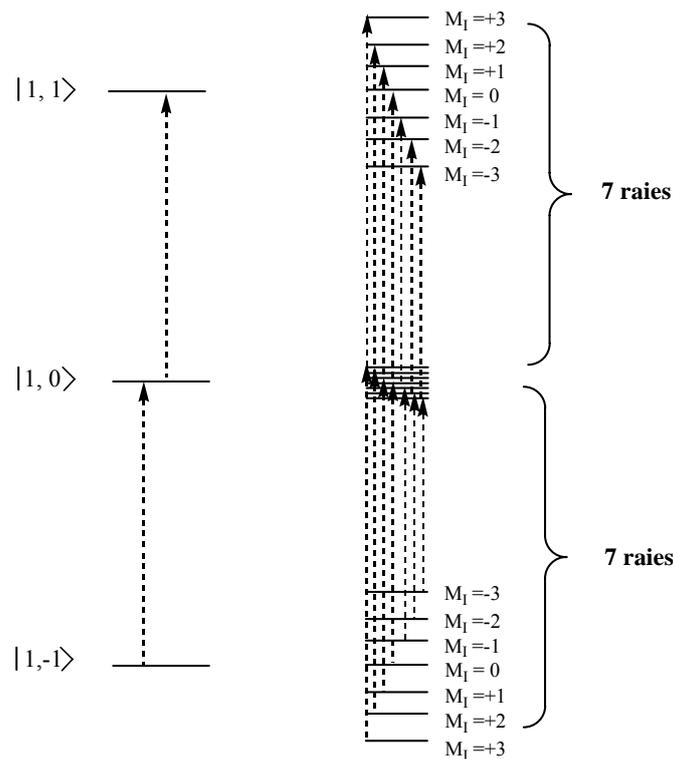


Schéma I-18 : Diagramme d'énergie pour deux spins en interaction et couplés à deux noyaux de cuivre ($i_1 = i_2 = 3/2$; $I = 3, M_I = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$)

Dans ces conditions les transitions autorisées suivent les règles de sélection ($\Delta M_S = 1$, $\Delta M_I = 0$) ce qui correspond à l'obtention de deux systèmes de sept raies.

Si l'interaction dipolaire D entre les deux métaux est négligeable, les deux systèmes de sept raies sont superposés et le signal RPE présente dans la zone parallèle une structure hyperfine de sept raies. Si au contraire, l'interaction dipolaire D entre les métaux n'est plus négligeable, les deux systèmes de sept raies peuvent être décalés l'un par rapport à l'autre. Dans ce cas le signal RPE présente dans la zone parallèle pour la structure hyperfine, un nombre de raies supérieur à sept et au plus égal à quatorze. Le nombre de raies relevé dans la zone parallèle renseigne donc sur l'existence éventuelle d'interactions électrostatiques entre les métaux complexés,^[60c,61c,63a] celles-ci étant bien entendu d'intensité inversement proportionnelle à la distance intermétallique.

Références bibliographiques

- [¹] C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- [²] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1102.
- [³] J. Van Alphen, *J. Recl. Trav. Chim.*, **1936**, 56, 343.
- [⁴] B. Dietrich, J.M. Lehn, J.P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 34, 2885.
- [⁵] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4409.
- [⁶] a) F. Boschetti, F. Denat, E. Espinosa, A. Tabard, Y. Dory, R. Guillard, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 7042. b) M. Le Baccon, F. Chuburu, L. Toupet, H. Handel, M. Soibinet, I. Déchamps-Olivier, J. P. Barbier, M. Aplincourt, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1168. c) F. Denat, S. Brandès, R. Guillard, *Synlett*, **2000**, 5, 561. d) H. Fensterbank, J. Zhu, D. Riou, C. Larpent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, **1999**, 811. e) B. Gaudinet-Hamann, J. Zhu, H. Fensterbank, C. Larpent, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 287. f) N. Oget, F. Chuburu, J. J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron*, **1996**, 2995. g) V. Patinec, J. J. Yaouanc, J. C. Clément, H. Handel, H. des Abbayes, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 79. h) H. Bernard, J. J. Yaouanc, J. C. Clément, H. des Abbayes, H. Handel, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 639. i) A. Filali, J. J. Yaouanc, H. Handel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 560.
- [⁷] a) A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, NIST Critically selected stability constants of Metal Complexes Database, NIST Standard Reference Database, version 4, 1997. b) K. J. Powell, Academic software Mini SCDatabse, version 5,3, **1999**.
- [⁸] a) A. Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-España, M. Micheloni, J. A. Ramirez, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 188, 97. b) A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 110, 17.
- [⁹] C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, **1974**, 2351.
- [¹⁰] R. D. Hancock, R. J. Motekaitis, J. Mashishi, I. Cukrowski, J. H. Reibenspies, A. E. Martell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, **1996**, 1925.
- [¹¹] A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 110, 17.
- [¹²] B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1109.
- [¹³] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533. b) R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.
- [¹⁴] B. P. Hay, R. D. Hancock, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 212, 61.
- [¹⁵] R. D. Hancock, B. S. Nakani, F. Marsicano, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2531.
- [¹⁶] R. D. Hancock, P. W. Wade, M. P. Ngwenya, A. S. De Sousa, K. V. Damu, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1968.

- [17] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1102.
- [18] a) N. W. Alcock, E. H. Curson, N. Herron, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1987. b) V. J. Thöm, C. C. Fox, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5947.
- [19] P. H. Frederick, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2941.
- [20] E. K. Barefield, H. C. Freeman, D. G. V. Derveer, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 552.
- [21] a) D. Meyerstein, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 141. b) G. Golub, H. Cohen, P. Paoletti, A. Bencini, L. Messori, I. Betini, D. Meyerstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8353.
- [22] G. Golub, H. Cohen, P. Paoletti, A. Bencini, L. Messori, I. Betini, D. Meyerstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8353.
- [23] A. Donnelly, M. Zimmer, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1650.
- [24] T. Kurisaki, S. Matsuo, H. Yamashige, H. Wakita, *J. Mol. Liq.*, **2005**, *119*, 153.
- [25] P. S. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, L. Fabbrizzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5139.
- [26] a) A. E. Goeta, J. A. K. Howard, D. Maffeo, H. Puschmann, J. A. G. Williams, D.S. Yufit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1873. b) A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, D. Maffeo, H. Puschmann, J. A. G. Williams, D.S. Yufit, *Polyhedron.*, **2001**, *20*, 981.
- [27] C. Bucher, E. Duval, J. M. Barbe, J. N. Verpeaux, C. Amatore, R. Guilard, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II c, Chimie*, **2000**, *3*, 211.
- [28] E. J. Billo, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 236.
- [29] M. B. Obercholzer, L. C. Siegfried, T. A. Kaden, *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, *246*, 41.
- [30] K. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2151.
- [31] a) B. F. Liang, C. S. Chung, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2152. b) B. F. Liang, C. S. Chung, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1017.
- [32] T. Yokoyama, H. Kitayama, H. Iwasawa, M. Zeuki, *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, *253*, 1.
- [33] L. Sabatini, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 438.
- [34] L. Fabbrizzi, *Comments Inorg. Chem.*, **1985**, *4*, 33.
- [35] N. Schwartz, Z. Luz et D. Meyerstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, *6*, 241.
- [36] a) F. P. Bossu, K. L. Chelappa, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2195. b) F. P. Bossu, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1210.
- [37] I. Zilbermann, E. Maimon, H. Cohen, D. Meyerstein, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2609.
- [38] N. Jubran, H. Cohen, Y. Koresh, D. Meyerstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1683.
- [39] Y. Dong, G. A. Lawrance, L. F. Lindoy, P. Turner, *Dalton Trans.*, **2003**, 1567.

- [40] a) E. Kimura, T. Koike, H. Nada, Y. Litaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1322.
b) P. S. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, L. Fabbrizzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5139.
- [41] E. Kimura, T. Koike, H. Nada, Y. Litaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1322.
- [42] Y. Litaka, T. Koike, E. Kimura, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 402.
- [44] E. Kimura, M. Shionoya, T. Mita, Y. Litaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1712.
- [44] P. S. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, L. Fabbrizzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5139.
- [45] E. Kimura, T. Koike, K. Uenishi, R. B. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1110.
- [46] D. T. Pierce, T. L. Hatfield, E. J. Billo, Y. Ping, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2950.
- [47] E. Maimon, I. Zibermann, H. Cohen, D. Kost, R. V. Eldik, D. Meyerstein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4997.
- [48] C. Amatore, J. M. Barbe, C. Bucher, E. Duval, R. Guilard, J. N. Verpeaux, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, *356*, 267.
- [49] C. Bucher, J. C. Moutet, J. Pécaut, G. Royal, E. Saint-Aman, F. Thomas, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3777.
- [50] T. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **1970**, *53*, 617.
- [51] V. J. Thöm, D. R. Hancock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1877.
- [52] A. Evers, D. R. Hancock, *Inorg. Chim. Acta.*, **1989**, *160*, 245.
- [53] J. A. Drumhiller, F. Montavon, J. M. Lehn, R. W. Taylor, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3751.
- [54] H. Elias, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *187*, 37.
- [55] D. K. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2151.
- [56] a) F. McLaren, P. Moore, A. M. Wynn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 798. b) R. W. Hay, P. R. Norman, *Inorg. Chim. Acta.*, **1980**, *45*, L139.
- [57] A. P. Leugger, L. Hertli, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **1978**, *61*, 2296.
- [58] a) A. Bencini, A. Bianchi, P. Paoletti, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *120*, 51. b) V. Amendola, L. Fabbrizzi, L. Montagna, P. Pallavicini, A. Poggi, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219-221*, 821. c) E. Garcia Espana, P. Diaz, J. M. Llinares, A. Bianchi, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2952.
- [59] a) G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *120*, 237. b) T. A. Kaden, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 371. c) A. McAuley, S. Subramanian, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200-202*, 75. d) J. D. Chartres, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *216-217*, 249.

[60] a) L. Fabbriizzi, F. Forlini, A. Perotti, B. Seghi, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 807. b) L. Fabbriizzi, L. Montagna, A. Poggi, T. A. Kaden, L. C. Siegfried, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2671. c) R. Schneider, A. Riesen, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 53. d) L. Fabbriizzi, L. Montagna, A. Poggi, T. A. Kaden, L. C. Siegfried, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2631. e) M. Ciampolini, L. Fabbriizzi, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3527. f) A. Usfer, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **1994**, *77*, 23. g) S. Brandès, C. Gros, F. Denat, P. Pullumbi; R. Guillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, *133*, 65. h) I. Gardinier, A. Roignant, N. Oget, H. Bernard, J. J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron lett.*, **1996**, *37*, 7711. i) A. McAuley, S. Subramanian, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5376. j) F. Bellouard, F. Chuburu, J. J. Yaouanc, H. Handel, Y. Le Mest, *New. J. Chem.*, **1999**, *23*, 1133. k) A. McAuley, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, K. Biradha, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5078. l) Q. Xu, X. Du, R. H. Zhang, H. Y. Shen, X. H. Bu, W. M. Bu, *Chinese J. Chem.*, **2000**, *18*, 357. m) M. Soibinet, I. Déchamps, E. Guillon, J. P. Barbier, M. Aplinourt, F. Chuburu, M. Le Baccon, H. Handel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1984. n) S. Develay, R. Tripier, M. Le Baccon, V. Patinec, G. Serratrice, H. Handel, *Dalton. Trans.*, **2005**, 3016. o) M. Soibinet, I. Déchamps, E. Guillon, J. P. Barbier, M. Aplinourt, F. Chuburu, M. Le Baccon, H. Handel, *Polyhedron.*, **2005**, *24*, 143. p) R. Newel, A. Appel, D. L. Dubois, M. Rakowski Dubois, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 365. q) C. Anda, A. Bencini, E. Berni, S. Ciattini, F. Chuburu, A. Danesi, C. Giorgi, H. Handel, M. Le Baccon, P. Paoletti, R. Tripier, V. Turcry, B. Valtancoli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2044.

[61] a) F. Rabiet, F. Denat, R. Guillard, *Synth. Commun.*, **1997**, *27*, 979. b) S. Brandès. F. Denat, S. Lacour, F. Rabiet, F. Barbette, P. Pullumbi, R. Guillard, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 2349. c) M. Lachkar, R. Guillard, A. Atmani, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1575. d) S. Develay, R. Tripier, F. Chuburu, M. Le Baccon, H. Handel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3047. f) M. Meyer, L. Frémond, E. Espinosa, S. Brandès, G. Y. Vollmer, R. Guillard, *New. J. Chem.*, **2005**, *29*, 1127. f) S. Develay, R. Tripier, M. Le Baccon, V. Patinec, G. Serratrice, H. Handel, *Dalton. Trans.*, **2006**, 3418. g) N. Bernier, M. Allali, R. Tripier, F. Conan, V. Patinec, S. Develay, M. Le Baccon, H. Handel, *New. J. Chem.*, **2005**, *30*, 435.

[62] S. Aoki, E. Kimura, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 769.

[63] a) P. Comba, S. P. Gavrish, R. W. Hay, P. Hilfenhaus, Y. D. Lampeka, P. Lightfoot, A. Peters, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1416. b) P. Comba, Y. D. Lampeka, L. Lotzbeyer, A. I. Prikhod'ko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 34. c) P. Comba, M. Kerscher, Y. D. Lampeka, L. Lotzbeyer, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3387.

^[64] a) S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6560. b) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5002. c) G. F. Kokoszka, R. W. Duerst, *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, *5*, 209. d) A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, **1990**.

CHAPITRE II

Synthèse et étude physicochimique des complexes mononucléaires de cuivre (II) et nickel (II) formés avec les ligands cyclen-méthylpyridine (L¹) et cyclam-méthylpyridine (L²)

Dans le chapitre bibliographique, nous avons montré que les tétraazamacrocycles ont la faculté de stabiliser des degrés redox inusuels des ions de la première série de transition. Cette propriété est d'autant plus nette que le macrocycle est pluri N-fonctionnalisé. Au cours de ce chapitre, nous avons cherché à développer des systèmes plus simples, basés sur des cavités cyclen ou cyclam mono N-fonctionnalisées par des groupements méthylpyridine : l'avantage de ces ligands est d'une part de ne pas trop affaiblir les capacités complexantes de la cage macrocyclique et d'autre part de disposer d'une fonction coordinante exomacrocyclique supplémentaire. De ce fait, nous souhaitons induire des modifications de la sphère de coordination du métal, en jouant en particulier sur la possibilité d'obtention d'isomères configurationnels pour les complexes. Nous souhaitons explorer aussi les possibilités d'isomérisation des éventuels complexes obtenus.

A – SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DU CYCLEN – METHYLPYRIDINE L¹ ET DU CYCLAM - METHYLPYRIDINE L²

1. Synthèse des ligands cyclen-méthylpyridine L¹ et cyclam-méthylpyridine L²

Les bis-aminals mono N-méthylpyridine ont été synthétisés à partir du cyclen-glyoxal ou du cyclam-glyoxal en présence d'un équivalent de 2- (bromométhyl)-pyridine dans le THF sec (Schéma II-1), selon la méthode mise au point par H. Handel *et coll*^[1]. Le THF est choisi comme solvant car il permet d'une part de solubiliser les réactifs et d'autre part de favoriser la précipitation des monosels intermédiaires.

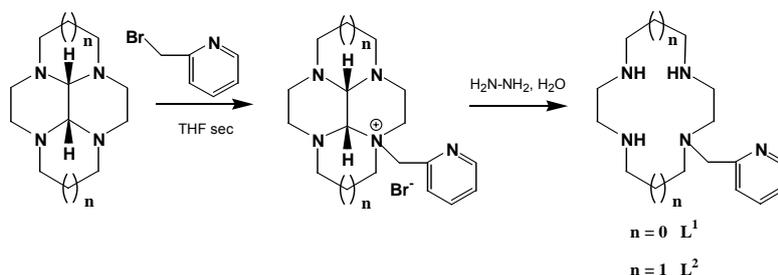


Schéma II-1 : Synthèse des ligands cyclen-méthylpyridine L¹ et cyclam-méthylpyridine L²

Les sels sont isolés par filtration puis déprotégés par hydrazinolyse. Les ligands L¹ et L² précipitent dans le milieu réactionnel sous forme d'un solide blanc.

Il faut remarquer que la cinétique de la réaction d'alkylation du cyclam-glyoxal est beaucoup plus lente que celle du cyclen-glyoxal, les atomes d'azotes alkylables du cyclam-glyoxal étant moins nucléophiles que ceux du cyclen-glyoxal [1].

La formation des ligands L^1 et L^2 a été vérifiée par RMN du ^{13}C et leur pureté contrôlée par analyse élémentaire et spectrométrie de masse.

2. Etude potentiométrique des ligands L^1 et L^2

2.1 Allure des courbes expérimentales de neutralisation

L'étude de la complexation des ligands L^1 et L^2 par les métaux de transition (Cu(II) et Ni(II)) implique la connaissance préliminaire de leurs constantes de protonation. Pour cette raison, l'étude du comportement acido-basique de ces ligands a été effectuée avant d'aborder l'étude de leurs capacités complexantes.

Les propriétés acido-basiques des ligands L^1 et L^2 ont été étudiées à une température constante de 20,0°C et à une force ionique de 1 en KNO_3 . Les ligands sont solubilisés dans de l'acide nitrique ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) puis dosés par une solution d'hydroxyde de potassium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) entre $pH = 2$ et $pH = 12$.

La courbe de dosage du ligand L^2 par KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est donnée à titre d'exemple à la Figure II-1 (pictogramme ■). La courbe pour laquelle le pictogramme est ▲ correspond au dosage de 4 mL d'acide nitrique $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

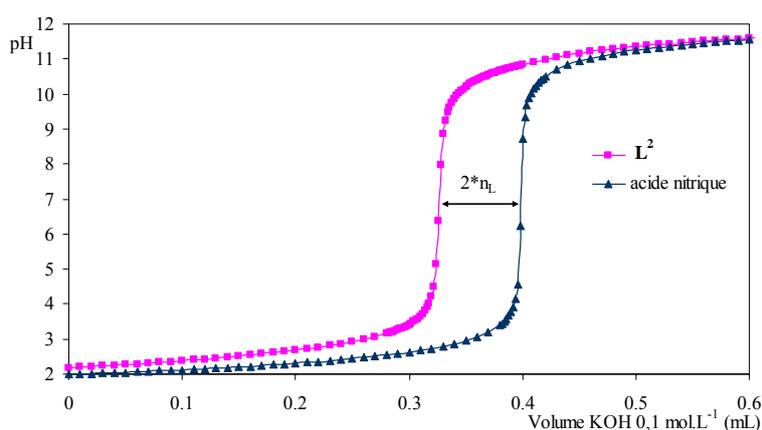


Figure II-1: Courbe de neutralisation du ligand L^2 en présence d'acide nitrique $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Le ligand L^1 (comme le ligand L^2) possède cinq sites protonables. Par analogie avec le cyclen (ou le cyclam pour L^2), on peut s'attendre à déterminer pour la cavité macrocyclique

deux acidités relativement fortes et deux acidités faibles. Le cinquième site de protonation correspond à l'atome d'azote pyridinique.

La différence des volumes équivalents entre la courbe de neutralisation de l'acide nitrique et celle du ligand L^2 correspond à la "consommation" de protons par le ligand (fixation des protons correspondant aux acidités faibles). Dans notre cas, elle correspond à deux fois la quantité n_L de ligand introduite.

2.2 Courbes de neutralisation calculées et détermination des constantes de protonation

Pour chaque ligand, les couples de valeurs (pH, volume de KOH ajouté) de six dosages au minimum ont été exploités à l'aide du logiciel PROTAF [2].

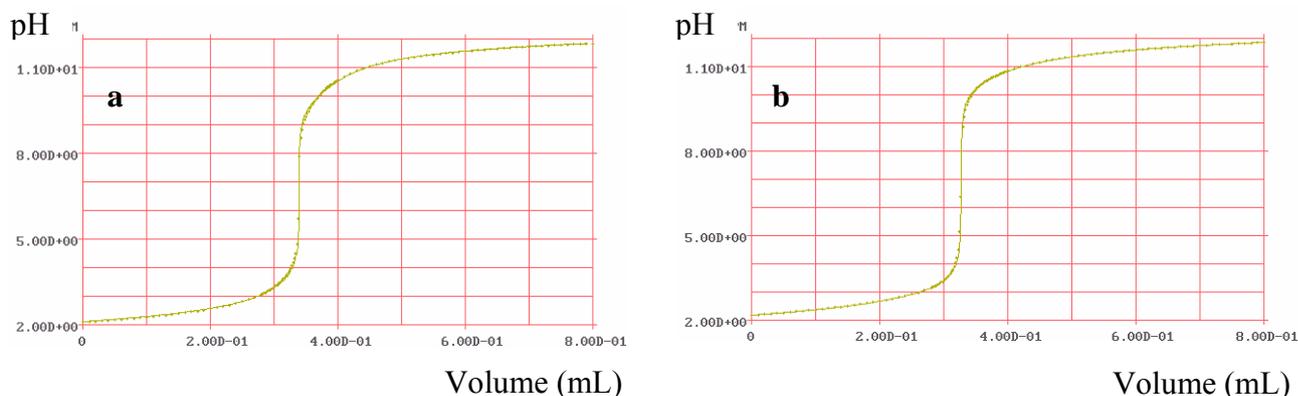


Figure II-2 : Courbes de neutralisation expérimentale (•) et calculée (-) par PROTAF pour les ligands :
a- L^1 ; *b*- L^2 .

Les résultats montrent pour les ligands L^1 et L^2 une bonne adéquation entre les courbes expérimentales et calculées. Celle-ci a été possible grâce à la prise en compte pour la zone de pH étudiée ($\text{pH} > 2$), de trois espèces protonées en solution pour L^1 ($[L^1H]^+$, $[L^1H_2]^{2+}$ et $[L^1H_3]^{3+}$) et cinq espèces pour L^2 ($[L^2H]^+$, $[L^2H_2]^{2+}$, $[L^2H_3]^{3+}$, $[L^2H_4]^{4+}$ et $[L^2H_5]^{5+}$).

Les valeurs des constantes de protonation déterminées avec le code de calcul PROTAF pour les ligands L^1 et L^2 sont regroupées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Constantes de protonation $\log K_{01h}$ des ligands étudiés.

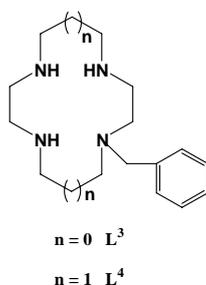
$\log K_{01h}^{(a)}$	L¹	L²	L³	L⁴	Cyclen^(b)	Cyclam^(b)
$L + H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	10,6(1)	11,31(1)	10,80(6)	11,5(1)	10,97	11,58
$[LH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	9,77(8)	10,47(6)	9,23(3)	9,31(3)	9,87	10,62
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	3,42(5)	2,88(8)	<2	2,46(4)	<2	1,61
$[LH_3]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	<2	2,32(1)	<2	2,29(7)	<2	2,42
$[LH_4]^{4+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_5]^{5+}$	<2	1,73(5)				

Les valeurs entre parenthèses correspondent à un intervalle de confiance calculé pour un seuil de confiance de 95%

a- K_{01h} correspond à l'équilibre : $LH_{h-1}^{(h-1)+} + H^+ \rightleftharpoons LH_h^{h+}$

b- référence [3]

L'analyse des constantes de protonation de **L¹** et **L²** est basée sur la comparaison des valeurs obtenues avec celles déterminées dans les mêmes conditions pour des ligands similaires (**L³** et **L⁴**, Schéma II-2) ainsi que celles des ligands parents cyclen et cyclam^[3].


Schéma II-2 : Structure des ligands **L³** et **L⁴**

Pour le ligand **L¹**, les deux premières constantes $\log K_{011}$ (10,6) et $\log K_{012}$ (9,77) sont proches de celles déterminées pour le cyclen. Ceci signifie que le début de la séquence de protonation du ligand **L¹** est similaire à celle du cyclen. Les mêmes remarques peuvent être formulées pour le ligand **L²** par rapport au cyclam. On peut donc en déduire que pour ces deux ligands, les deux premiers protons sont ajoutés dans la cavité macrocyclique. Il faut toutefois remarquer que la seconde constante $\log K_{012}$ varie selon la nature du ligand. Ainsi, pour les ligands **L³** et **L⁴** les valeurs de $\log K_{012}$ (9,23 et 9,31 respectivement) sont plus faibles que celle des ligands cyclen et cyclam (9,87 et 10,62 respectivement). La diminution de la

basicité des espèces $[\mathbf{L}^3\text{H}]^+$ et $[\mathbf{L}^4\text{H}]^+$ par rapport aux espèces $[\text{cyclen-H}]^+$ et $[\text{cyclam-H}]^+$ est due à la substitution du macrocycle par le groupement benzyle. Ce phénomène est moins accentué dans le cas des ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 : les valeurs des constantes de protonation $\log K_{012}$ (9,77 pour \mathbf{L}^1 et 10,47 pour \mathbf{L}^2) sont en effet supérieures à celles déterminées pour \mathbf{L}^3 et \mathbf{L}^4 . Cette augmentation suggère que la présence de l'atome d'azote pyridinique compense la chute de basicité due à la fonctionnalisation du macrocycle. De ce fait, les espèces $[\mathbf{L}^1\text{H}]^+$ et $[\mathbf{L}^2\text{H}]^+$ sont plus basiques que les espèces $[\mathbf{L}^3\text{H}]^+$ et $[\mathbf{L}^4\text{H}]^+$ et la présence de l'atome d'azote pyridinique stabilise la fixation du deuxième proton dans les ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 par rapport aux ligands \mathbf{L}^3 et \mathbf{L}^4 .

En ce qui concerne les autres équilibres acido-basiques et dans le cas du ligand \mathbf{L}^1 , une seule constante correspondant à la fixation d'un troisième proton sur le ligand a pu être déterminée avec précision ($\log K_{013} = 3,42$). Les deux dernières constantes sont inférieures à 2, ce qui indique pour les espèces $[\mathbf{L}^1\text{H}_4]^{4+}$ et $[\mathbf{L}^1\text{H}_5]^{5+}$, un comportement d'acide quasiment fort. Pour le ligand \mathbf{L}^2 en revanche, trois constantes de protonation supplémentaires ($\log K_{013} = 2,88$, $\log K_{014} = 2,32$ et $\log K_{015} = 1,73$) ont été déterminées. Si l'on cherche identifier les sites de protonation mis en jeu pour les deux ligands en dessous de pH 3,5, la situation est compliquée par la présence d'un site de protonation supplémentaire : l'atome d'azote pyridinique. Dans les ligands incluant des groupements pyridine, la protonation de l'atome d'azote pyridinique intervient en fait dans une large gamme de pH. Par exemple, la constante de protonation de cet atome dans le 1-pyridine-2-méthylamine est $\log K_{012} = 2,46^{[4]}$ tandis que pour le cyclen-pyridine cette constante est de $\log K_{013} = 3,91^{[5]}$. En conséquence, pour les ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 et pour des pH inférieurs à pH = 3,5, deux sites de protonation au moins sont en concurrence, le premier étant l'atome d'azote pyridinique, le second étant un atome d'azote du macrocycle. Les mesures potentiométriques seules, ne permettent donc pas de préciser la séquence de protonation en milieu acide des ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 .

Les domaines d'existence des différentes formes des ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 en fonction du pH reprenant les résultats précédents peuvent être tracées à l'aide du logiciel HYSS^[6] (Figure II-3).

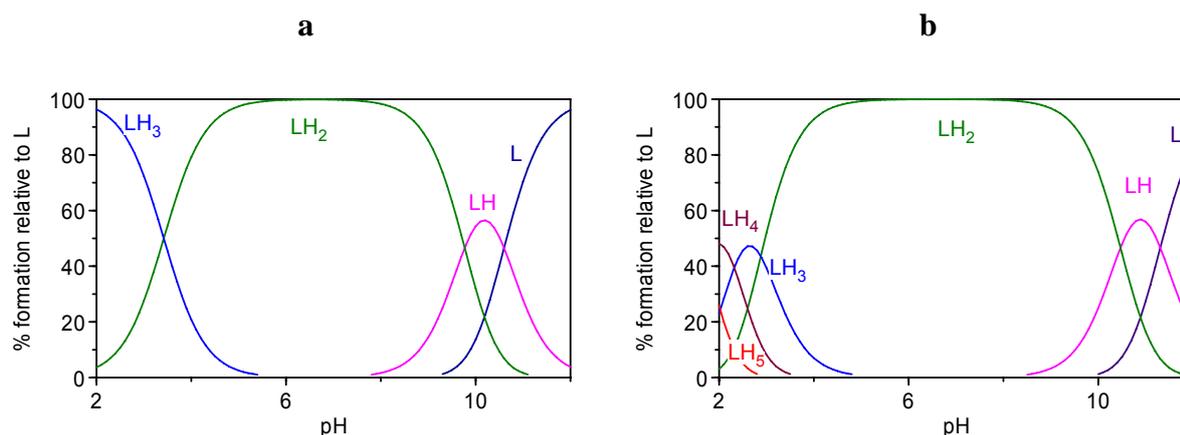


Figure II-3 : Courbes de répartition en fonction du pH ($[ligand] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) de : **a- L¹** ; **b- L²**

Pour les deux ligands, on constate que dans la gamme de pH compris entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 9$, l'espèce majoritaire est l'espèce $[\text{LH}_2]^{2+}$. En milieu modérément acide ou neutre c'est donc majoritairement sous cette forme que les différents ligands participeront à la complexation. En revanche, en milieu plus acide, la proportion d'espèce $[\text{L}^1\text{H}_3]^{3+}$ ou $[\text{L}^2\text{H}_3]^{3+}$ et $[\text{L}^2\text{H}_4]^{4+}$ n'est plus négligeable. Si la complexation a lieu en milieu acide ces espèces participeront aux équilibres de complexation. Aussi, d'un point de vue structural, il est important de préciser les sites de protonation mis en jeu dans ces espèces. Dans ce but, une étude en fonction du pH de l'évolution des spectres UV des ligands ainsi que le suivi des variations des déplacements chimiques des protons aromatiques des groupements pyridine des ligands L^1 et L^2 ont été effectués.

3. Suivi de la protonation des ligands L^1 et L^2 par spectrophotométrie UV et par spectroscopie RMN ^1H

Si l'étude potentiométrique des ligands L^1 et L^2 a permis sans ambiguïté de déterminer les sites de protonation correspondant aux acidités les plus faibles du ligand, il est nécessaire de conforter les hypothèses proposées pour les sites de protonation correspondant aux acidités les plus fortes des deux ligands (substituant pyridine / cavité macrocyclique). Le suivi combiné de la protonation des ligands L^1 et L^2 par spectrophotométrie UV et par spectroscopie RMN du ^1H est intéressant à utiliser dès l'instant où le substituant pyridine constitue un marqueur de choix. En effet, on s'attend à ce que la bande de ce chromophore située dans l'UV soit modifiée si l'atome d'azote pyridinique est protoné. De même, en RMN du ^1H , les signaux des protons pyridiniques vont être perturbés sous l'influence de la

modification de la densité électronique subie par l'atome d'azote pyridinique au cours de sa protonation.¹

Pour le ligand **L**¹, les données obtenues entre pH = 1,5 et pH = 12 sont rassemblées dans la Figure II-4.

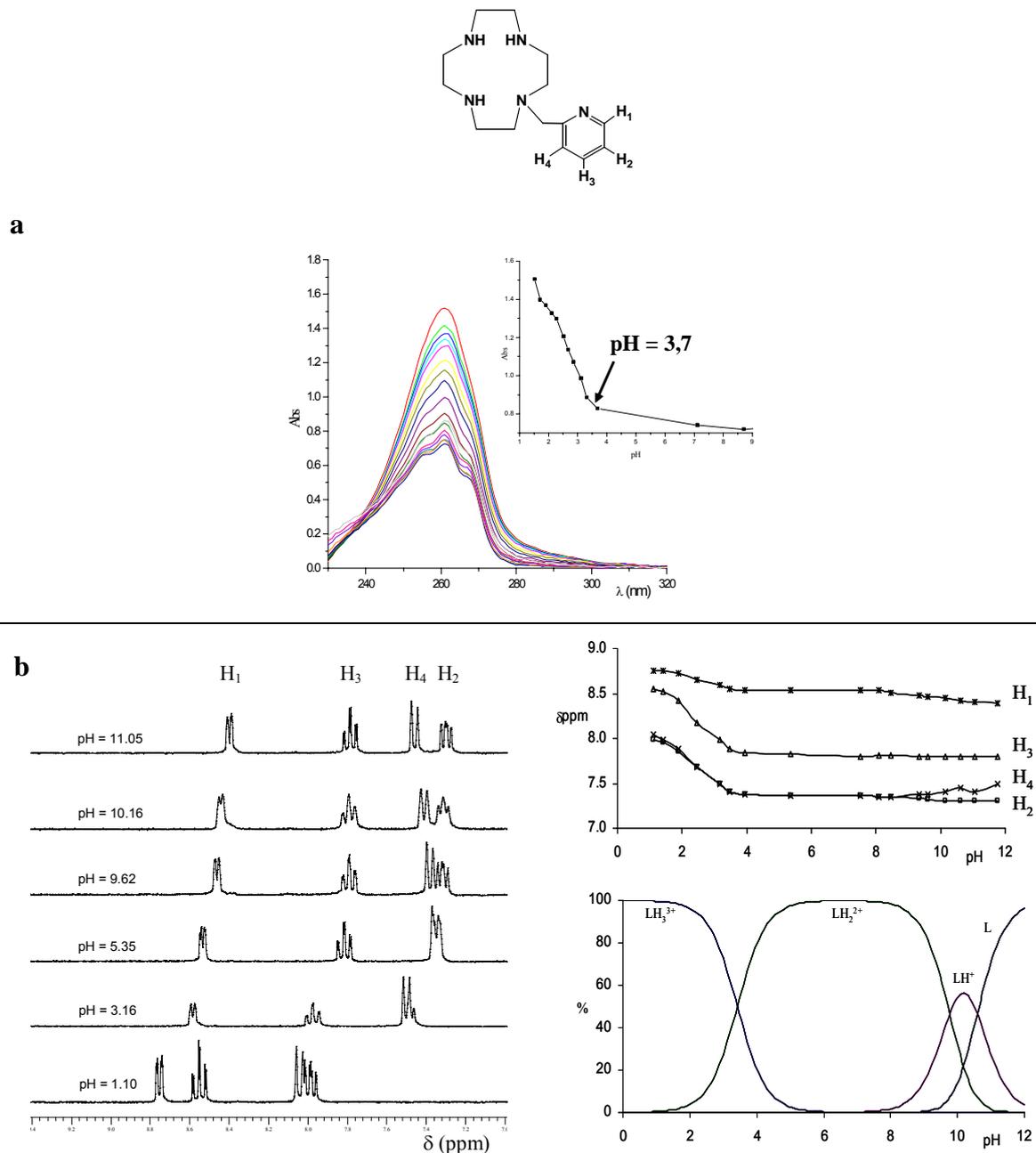


Figure II-4 : Ligand **L**¹ : **a**- Evolution du spectre UV = $f(\text{pH})$; **b**- Evolution des $\delta(^1\text{H}_{\text{aromatiques}}) = f(\text{pH})$

¹ En préalable à ce travail, l'identification des protons aromatiques des ligands **L**¹ et **L**² a été effectuée par RMN 2D (cf. Annexe II).

Pour des valeurs de pH supérieures à 3,7, on ne constate en spectrophotométrie UV aucune évolution notable de la bande à $\lambda = 262$ nm, associée au groupement pyridine (Figure II-4 a). Dans cette même zone de pH, les déplacements chimiques des signaux associés aux protons pyridiniques évoluent peu (Figure II-4 b). Dans ce domaine de pH, les courbes de répartition des espèces protonées de \mathbf{L}^1 calculées à partir des données potentiométriques montrent que les espèces présentes en solution sont \mathbf{L}^1 , $[\mathbf{L}^1\text{H}]^+$ et $[\mathbf{L}^1\text{H}_2]^{2+}$. Les données spectroscopiques obtenues ici confirment bien le fait que les deux acidités faibles du ligand correspondent à l'insertion de deux protons dans la cavité macrocyclique.

Pour des valeurs de pH inférieures à 3,7, un net effet hyperchrome est observé en spectrophotométrie UV pour la bande associée au groupement pyridine (Figure II-4 a). Cet effet est en accord avec la formation d'un ion pyridinium^[7]. De façon parallèle, les signaux des protons pyridiniques subissent un fort déblindage ($\Delta\delta = 0,5$ ppm) (Figure II-4 b). Le diagramme de distribution des espèces protonées indique par ailleurs que dans cette zone de pH, l'espèce majoritaire est $\mathbf{L}^1\text{H}_3^{3+}$. On peut donc ainsi confirmer que pour le ligand \mathbf{L}^1 , l'acidité forte déterminée précédemment correspond à la protonation de l'atome d'azote pyridinique.

Pour le ligand L^2 , les données obtenues entre pH = 1,5 et pH = 12 sont rassemblées dans la Figure II-5.

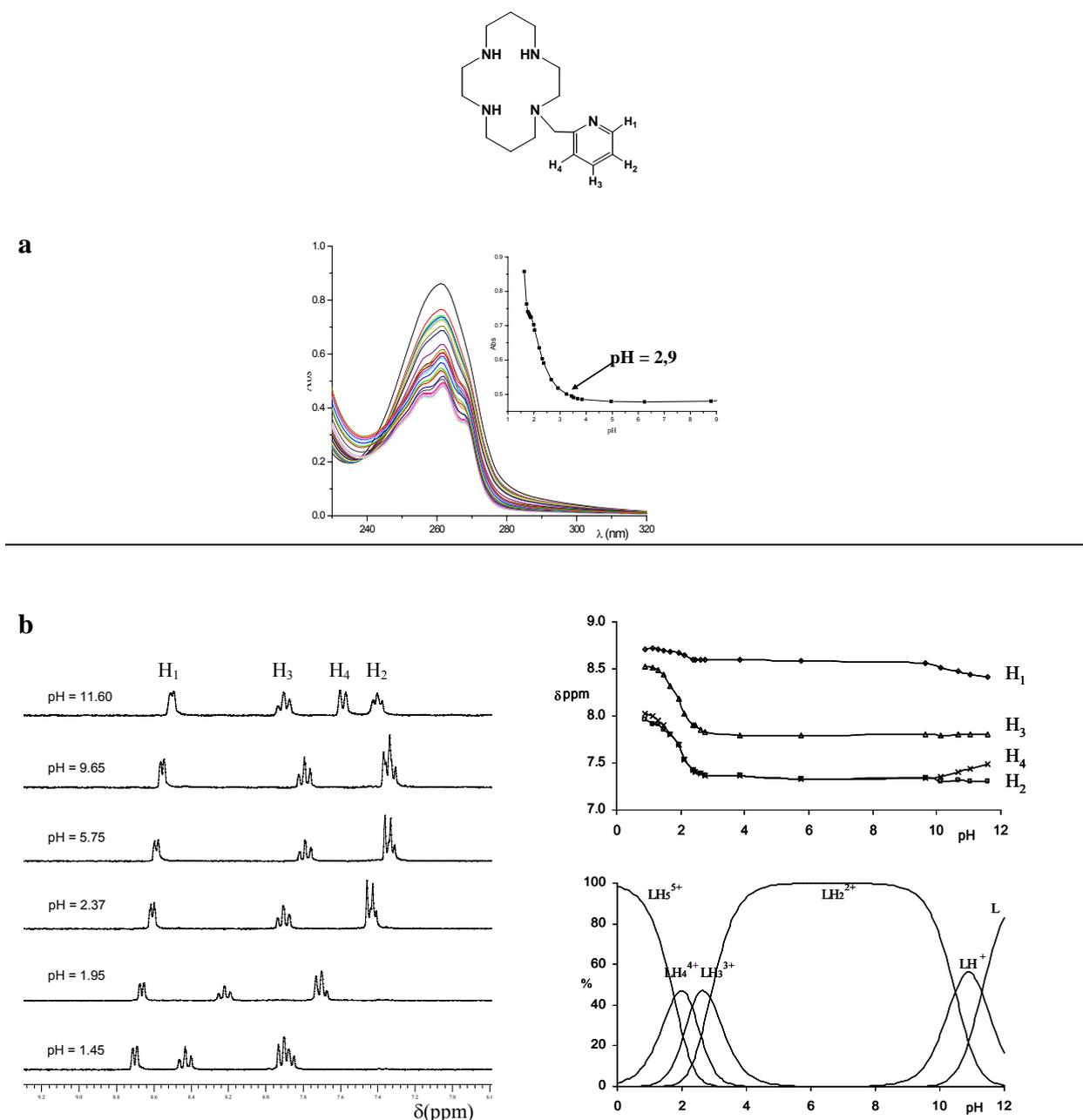


Figure II-5 : Ligand L^2 : **a-** Evolution du spectre UV = $f(pH)$; **b-** Evolution des $\delta(^1H_{aromatiques}) = f(pH)$

Pour des valeurs de pH supérieures à 3, les courbes de répartition des espèces protonées indiquent que les formes L^2 , $[L^2H]^+$ et $[L^2H_2]^{2+}$ sont majoritaires. Comme dans le cas du ligand L^1 , les premières protonations du ligand interviennent dans la cavité macrocyclique ; de ce fait, ni le signal UV du chromophore pyridinique ni les signaux des

protons aromatiques ne sont affectés par l'insertion des premiers protons (Figures II-5 a et II-5 b).

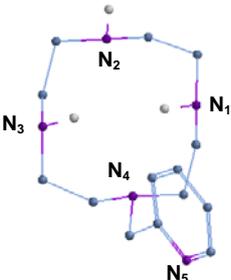
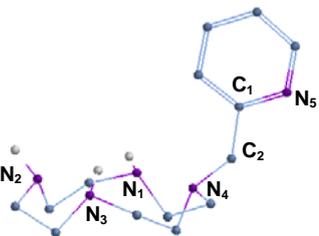
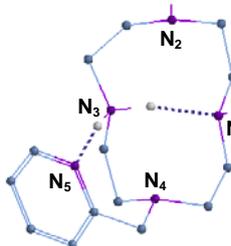
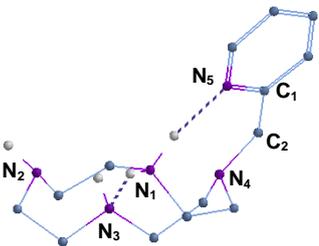
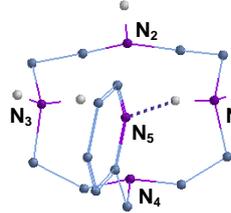
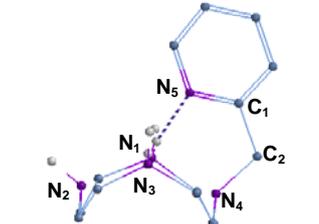
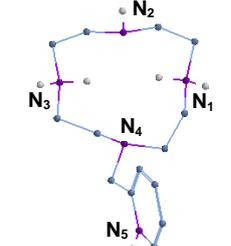
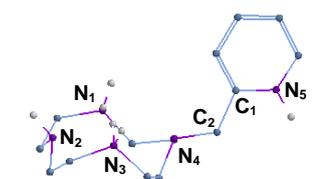
Pour des valeurs de pH inférieures à 2,9, domaine de coexistence des trois espèces $[\mathbf{L}^2\text{H}_3]^{3+}$, $[\mathbf{L}^2\text{H}_4]^{4+}$ et $[\mathbf{L}^2\text{H}_5]^{5+}$, un net effet hyperchrome de la bande associée au groupement pyridine est observé en spectrophotométrie UV (Figure II-5 a). De façon parallèle, les signaux des protons pyridiniques subissent un fort déblindage (Figure II-5 b). Comme pour le ligand \mathbf{L}^1 , ces données indiquent que dans cette zone de pH, l'atome d'azote pyridinique est bien protoné. Toutefois, la superposition des domaines d'existence des trois espèces ne permet pas d'attribuer avec certitude à quel degré de protonation du ligand correspond la protonation de l'atome d'azote pyridinique. Afin de lever cette ambiguïté, une modélisation moléculaire du ligand \mathbf{L}^2 ainsi que celle de ses formes protonées a été effectuée. A titre de comparaison, le même type de modélisation a été effectué pour le ligand \mathbf{L}^1 et ses formes protonées.

4. Modélisation moléculaire des ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 et de leurs formes protonées

La modélisation des ligands \mathbf{L}^1 et \mathbf{L}^2 ainsi que celle de leurs formes protonées peuvent apporter des informations supplémentaires sur la structure des espèces protonées ainsi que sur l'interprétation des valeurs des constantes de protonation. Les conformères de plus basse énergie des différentes espèces neutres et protonées ont été obtenus par recherche conformationnelle au niveau semi-empirique (paramètres AM1 - logiciel SPARTAN^[8]) puis optimisés en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP/6-31G* - logiciel Gaussian^[9]). Cette dernière technique est en effet bien adaptée à la description des géométries ainsi que des énergies des espèces recherchées.

Dans le Tableau II-2 figurent les géométries les plus stables optimisées pour le ligand \mathbf{L}^1 et ses formes protonées $[\mathbf{L}^1\text{H}]^+$, $[\mathbf{L}^1\text{H}_2]^{2+}$, $[\mathbf{L}^1\text{H}_3]^{3+}$. Les formes protonées ont été obtenues par addition successive de protons sur les fonctions amines secondaires en considérant tous les sites de protonation ou combinaison de sites de protonation possibles.

Tableau II-2 : Géométries les plus stables optimisées en DFT/B3LYP/6-31G* pour le ligand **L¹** et ses espèces protonées (les pointillés correspondent aux liaisons hydrogène)

	Vue de dessus	Vue latérale	Dièdre $N_5C_1N_4C_{Nm}$
L¹			-179,59°
[L¹H]⁺			18,39°
[L¹H₂]²⁺			-12,27°
[L¹H₃]³⁺			- 164,59°

Pour le ligand **L¹** neutre, la structure calculée de plus basse énergie est telle que l'atome d'azote N_{pyr} du fragment pyridine est dirigé vers l'extérieur de la cavité macrocyclique. Le paramètre géométrique qui permet de rendre compte de la position de N_{pyr} par rapport à la cavité est l'angle dièdre entre les plans $N_5C_1N_4$ et $C_1N_4C_{Nm}$ où C_{Nm} représente le centre de la cavité macrocyclique. Dans le cas du ligand **L¹**, celui-ci vaut en valeur absolue 179,59° et cette valeur proche de 180° indique bien que N_{pyr} est dirigé vers l'extérieur de la

cavité macrocyclique. Par ailleurs, dans la structure optimisée, les atomes d'hydrogène des fonctions amines secondaires pointent vers l'intérieur de la cavité macrocyclique.

Pour la forme monoprotinée $[\mathbf{L}^1\text{H}]^+$, la géométrie optimisée la plus stable correspond à l'ajout d'un proton sur l'azote secondaire N_3 (la situation où cet ajout est effectué sur l'atome d'azote N_1 est, pour des raisons de symétrie, équivalente). Dans cette structure, l'angle dièdre $\text{N}_5\text{C}_1\text{N}_4\text{C}_{Nm}$ est de $18,39^\circ$. Cette valeur, diminuée par rapport à celle déterminée pour le ligand \mathbf{L}^1 , illustre la rotation du fragment pyridine autour de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$; cette fois-ci l'atome d'azote pyridinique N_{pyr} est à l'aplomb de la cavité macrocyclique. Par voie de conséquence, l'un des deux protons porté par l'atome d'azote N_3 se trouve stabilisé par liaison hydrogène avec N_{pyr} , l'autre étant stabilisé par liaison hydrogène avec l'atome d'azote N_1 .

Dans la forme diprotinée $[\mathbf{L}^1\text{H}_2]^{2+}$, la géométrie la plus stable correspond à l'ajout de deux protons sur les atomes d'azote secondaires N_3 et N_1 respectivement. La structure optimisée présente ainsi un plan de symétrie comprenant le cycle pyridinique. Pour cette espèce, la vue de dessus de la structure optimisée montre que par rapport à la forme neutre \mathbf{L}^1 , il se produit un réarrangement de la cavité de façon à ce que les répulsions électrostatiques entre les deux protons introduits soient minimisées. Ces deux protons sont par ailleurs stabilisés par liaison hydrogène avec l'atome d'azote pyridinique situé en position apicale par rapport à la cavité macrocyclique.

La forme triprotinée $[\mathbf{L}^1\text{H}_3]^{3+}$ la plus stable correspond à l'ajout de deux protons dans la cavité macrocyclique, et un proton sur l'atome d'azote pyridinique N_{pyr} . La géométrie optimisée pour la structure montre que ce dernier atome n'est plus à l'aplomb de la cavité macrocyclique, l'angle dièdre $\text{N}_5\text{C}_1\text{N}_4\text{C}_{Nm}$ étant en valeur absolue de $164,59^\circ$. La protonation de N_{pyr} entraîne donc une rotation du fragment pyridine par rapport à la liaison exomacrocyclique $\text{C}_1\text{-C}_2$. Dans ces conditions, les protons de la cavité ne sont plus stabilisés par liaison hydrogène.

Ainsi pour \mathbf{L}^1 , les calculs DFT viennent appuyer la séquence de protonation proposée sur la base des résultats potentiométriques et spectroscopiques. Les structures moléculaires calculées pour la forme diprotinée $[\mathbf{L}^1\text{H}_2]^{2+}$ et l'espèce triprotinée $[\mathbf{L}^1\text{H}_3]^{3+}$ montrent de plus que l'addition du troisième proton sur le ligand s'accompagne de réarrangements conformationnels et de rupture de liaisons hydrogène. Ceci indique donc que la protonation de l'espèce $[\mathbf{L}^1\text{H}_2]^{2+}$ est un processus énergétiquement plus coûteux.

Dans le cas du ligand L^2 , les géométries optimisées pour le ligand neutre ainsi que pour ses formes protonées $[L^2H]^+$, $[L^2H_2]^{2+}$, $[L^2H_3]^{3+}$ sont représentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Géométries les plus stables optimisées en DFT/B3LYP/6-31G* pour le ligand L^2 et ses espèces protonées (les pointillés correspondent aux liaisons hydrogène)

	Vue de dessus	Vue latérale	Dièdre $N_5C_1N_4C_{Nm}$
L^2			116,85°
$[L^2H]^+$			5,17°
$[L^2H_2]^{2+}$			14,98°

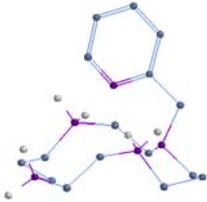
Dans la forme neutre L^2 , l'atome d'azote pyridinique est tourné vers l'extérieur de la cavité, l'angle dièdre $N_5C_1N_4C_{Nm}$ étant de 116,85°.

La géométrie la plus stable pour l'espèce monoprotée $[L^2H]^+$ correspond à l'ajout d'un proton sur l'atome d'azote secondaire N_1 . Par rapport à sa position dans la molécule neutre, le groupement pyridine subit une rotation autour de la simple liaison exomacrocyclique C_1-C_2 de telle sorte que la valeur de l'angle dièdre $N_5C_1N_4C_{Nm}$ dans la structure monoprotée est de 5,17°. Ainsi, l'atome d'azote pyridinique N_{pyr} se trouve à l'aplomb de la cavité macrocyclique et stabilise par une liaison hydrogène le proton supplémentaire porté par l'atome d'azote N_1 .

Dans la forme diprotonée $[\mathbf{L}^2\text{H}_2]^{2+}$ la plus stable, les deux protons ajoutés sont portés par les atomes d'azote N_1 et N_3 . Comme pour son homologue \mathbf{L}^1 , ces protons sont stabilisés à l'intérieur de la cavité par un réseau de liaisons hydrogène.

En ce qui concerne l'ajout d'un troisième proton, étant donnée la valeur de la troisième constante de protonation déterminée pour \mathbf{L}^2 , deux combinaisons sont à tester. La première consiste à générer une espèce dans laquelle les trois atomes d'azote secondaire de la cavité macrocyclique sont protonés tandis que la seconde correspond à la protonation de deux atomes d'azote secondaire de la cavité le troisième proton étant lié à l'atome d'azote pyridinique N_{pyr} (Tableau II-4).

Tableau II-4 : Sites de protonation envisagés pour l'espèce triprotonée $[\mathbf{L}^2\text{H}_3]^{3+}$ et énergies relatives des structures correspondantes obtenues après optimisation en DFT/B3LYP/6-31G*

		
	3 protons dans la cavité	2 protons dans la cavité 1 proton sur N_{pyr}
Energie relative (kcal.mol ⁻¹)	28,1	0

Les stabilités relatives des deux espèces déterminées en DFT montrent que l'espèce $[\mathbf{L}^2\text{H}_3]^{3+}$ la plus probable correspond à l'addition de deux protons dans la cavité macrocyclique, le troisième étant fixé sur l'atome d'azote pyridinique. Pour cette structure, l'atome N_{pyr} n'est plus en position apicale par rapport à la cavité macrocyclique, et les premiers protons insérés ne sont plus stabilisés par liaison hydrogène. De ce fait, la protonation de la forme $[\mathbf{L}^2\text{H}_2]^{2+}$ est un processus thermodynamiquement peu favorable. Ceci est expérimentalement confirmé par le fait que le logarithme de la constante attribuée à la protonation de l'atome d'azote pyridinique ($\log K_{013} = 2,88$) est plus faible de plus de deux ordres de grandeur par rapport à celui déterminé pour la protonation de l'atome d'azote de la pyridine ($\text{pK}_a = 5,25$)^[7]. Cette différence, qui reflète la difficulté de protoner l'atome d'azote pyridinique lorsque celui-ci est situé au voisinage d'une cavité macrocyclique déjà protonée, est similaire à celle rencontrée pour le ligand \mathbf{L}^1 .

Si l'on résume le comportement acido-basique des ligands L^1 et L^2 à la lumière des divers résultats exposés dans ce paragraphe, les deux molécules présentent des séquences de protonation similaires. L'addition des deux premiers protons intervient dans la cavité macrocyclique, le troisième proton étant capté par l'atome d'azote pyridinique. Pour le ligand L^2 , l'ajout d'un quatrième proton s'effectue au niveau de la cavité macrocyclique.

En milieu acide, se sont respectivement les espèces $[L^1H_3]^{3+}$ et $[L^2H_4]^{4+}$ qui seront donc à prendre en compte dans les équilibres de complexation. En revanche, au voisinage de $pH = 7$, les espèces concernées seront respectivement $[L^1H_2]^{2+}$ et $[L^2H_2]^{2+}$.

B – SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET NICKEL (II) FORMÉS AVEC LES LIGANDS L^1 ET L^2

1. Étude de la stabilité thermodynamique des complexes de cuivre (II)

1.1 Dosage de solutions Cu(II) - ligand à partir de pH voisin de 2

Les constantes de formation des complexes du cuivre (β_{CuL}) en présence des ligands L^1 et L^2 ont été déterminées à une température de $20,0^\circ C$ et une force ionique de 1 en KNO_3 . Les études potentiométriques ont été réalisées par ajout de KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu HNO_3 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, pour des solutions de ligand de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et des rapports $R = [Ligand]/[Métal] = [L]/[M]$ égaux à 1,2, 1,5, 1,8 et 2,2.

Pour des raisons de cinétique de formation des complexes de cuivre (très lente en milieu acide), 20 mL de solution contenant ligand et métal aux différents rapports étudiés sont préparés préalablement et stockés à $40^\circ C$ sous argon. 4 mL de chacune des solutions sont titrés après des temps d'incubation compris entre trois et six semaines. Sur la Figure II-8 sont représentées quatre courbes de neutralisation de solutions L^2 -Cu(II) dans différents rapports $R = [L]/[M]$. La cinquième courbe correspond à la neutralisation d'une solution de ligand L^2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (de volume initial 4 mL) tandis que la sixième courbe correspond à la neutralisation d'une solution d'acide nitrique $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de même volume initial (4 mL).

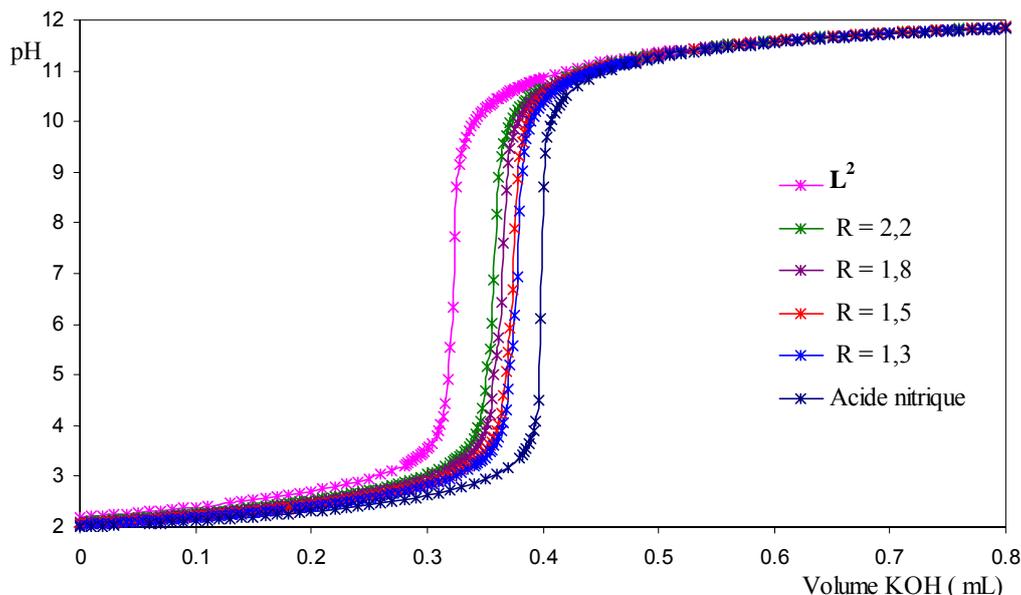
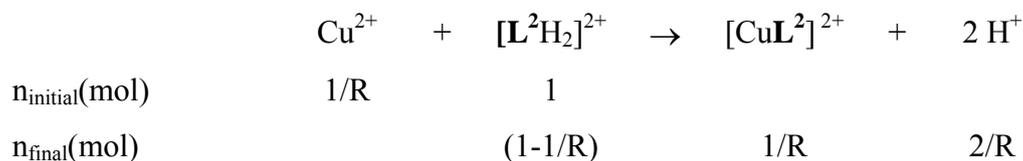


Figure II-6 : Courbes de neutralisation de solutions de L^2 -Cu(II); $[L^2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[HNO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $I = 1$ à 20°C (intervalle de temps $\Delta t = 3$ semaines à 40°C)

Dès le début des titrages, les courbes de neutralisation des solutions L^2 -Cu(II) présentent par rapport à celle du ligand seul, une diminution de pH due à la complexation. Selon la valeur du rapport $R = [L]/[M]$, on remarque que le volume équivalent est différent et augmente lorsque R diminue. La différence entre le volume équivalent de la courbe de neutralisation du ligand seul et celui d'une solution L^2 -Cu(II) correspond au nombre supplémentaire de protons libérés par la complexation.

Pour tous les rapports étudiés, le tracé des courbes dérivées des courbes de neutralisation met en évidence la présence d'un seul point d'équivalence vers $\text{pH} = 7$. Dans la zone d'équivalence, d'après le diagramme de distribution des espèces protonées déterminé précédemment, le ligand L^2 est sous forme diprotonée $[L^2H_2]^{2+}$. Pour cette valeur de pH l'équation du dosage et le bilan des espèces sont reportés ci-dessous :



Les courbes de neutralisation $\text{pH} = f(v_{\text{KOH}})$ pour les solutions L^2 -Cu(II) peuvent être transformées en courbes $\text{pH} = f(\text{nombre de protons libérés par le ligand } [L^2H_2]^{2+})$ à l'aide de la relation suivante (Figure II-7) :

$$\text{nombre de protons libérés par le ligand} = \frac{2(v_{KOH} - v_1)}{v_2 - v_1}$$

où v_1 = volume équivalent déterminé pour le dosage de L^2

v_2 = volume équivalent déterminé pour le dosage de la solution d'acide nitrique

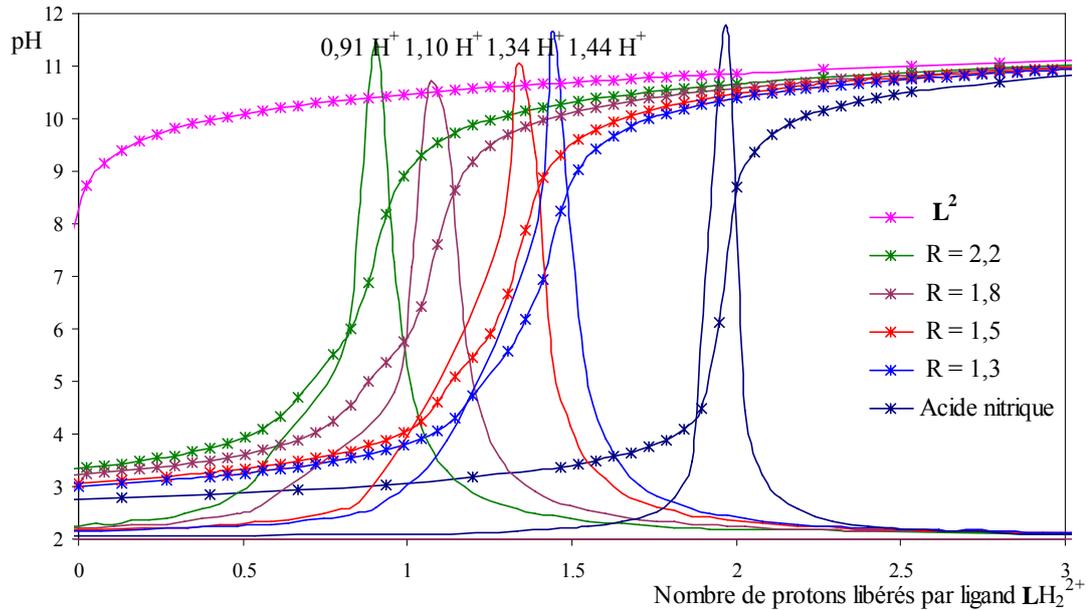
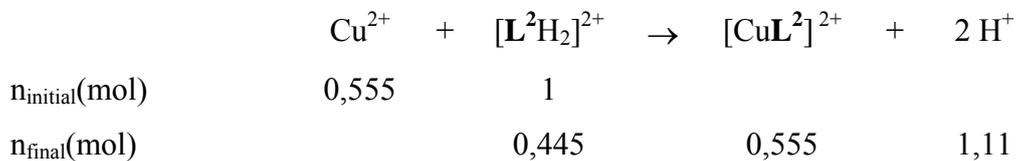


Figure II-7 : Courbes de neutralisation exprimées en fonction du nombre de protons libérés par ligand $L^2H_2^{2+}$ et courbes dérivées

La différence entre les volumes équivalents v_2 et v_1 correspond à la fixation de deux protons pour L^2 non complexé.

Dans le cas d'un rapport $R = [L]/[M] = 1,8$, si on considère que l'on a formation totale de l'espèce $[CuL^2]^{2+}$, le bilan matière s'écrit :



La formation quantitative de l'espèce $[CuL^2]^{2+}$ va théoriquement libérer 1,11 protons. Plus le nombre de protons libérés au cours du titrage sera proche de cette valeur, plus la constante globale de formation du complexe sera grande. Par exemple, pour un rapport $[L]/[M] = 1,8$ le nombre de protons libérés est expérimentalement de 1,10 : cette valeur, proche de la valeur théorique, permet de conforter l'hypothèse initiale d'une formation quantitative du complexe.

1.2 Stabilité thermodynamique des complexes

Les constantes globales de formation β_{mlh} correspondant à l'équilibre :



avec

$$\beta_{mlh} = \frac{[\text{CuL}_\ell \text{H}_h]}{[\text{Cu}] [\text{L}]^\ell [\text{H}]^h}$$

ont été déterminées à partir de seize titrages et exploitées à l'aide du logiciel PROTAF. Une bonne adéquation entre les courbes expérimentales et les courbes calculées a été obtenue en faisant intervenir la formation de l'espèce $[\text{CuL}]^{2+}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II-5. A titre de comparaison, les constantes globales de formation des complexes de cuivre avec les ligands L^3 et L^4 (Schéma II-2) ont été déterminées dans les mêmes conditions.

Tableau II-5 : Constantes globales de formation des complexes de cuivre

$\log \beta_{\text{CuL}}$	$\text{L}^{1(a)}$	$\text{L}^{2(a)}$	$\text{L}^{3(a)}$	$\text{L}^{4(a)}$	cyclen ^(b)	cyclam ^(b)
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{2+}$	21,0(2)	23,0(2)	20,4(3)	22,0(2)	23,3	26,5

(a) à 20°C, $I = 1$ (KNO_3), (b) à 25°C, $I = 1$ (KNO_3)^[3]

Les valeurs entre parenthèses correspondent à un intervalle de confiance calculé pour un seuil de confiance de 95 %

Les valeurs des constantes globales de formation obtenues sont caractéristiques de complexes $[\text{CuL}^1]^{2+}$ et $[\text{CuL}^2]^{2+}$ thermodynamiquement très stables. Les courbes de répartition des complexes formés ont été tracées pour un rapport de $R = [\text{L}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1$ et $[\text{L}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, à l'aide du logiciel HYSS (Figures II-8 a et b).

² Dans le but de simplifier l'écriture des complexes, les complexes de cuivre et de nickel $[\text{CuL}^i]^{2+}$ ou $[\text{NiL}^i]^{2+}$ seront notés $[\text{CuL}^i]$ ou $[\text{NiL}^i]$ où $i = 1-4$, excepté dans le paragraphe concernant l'étude électrochimique.

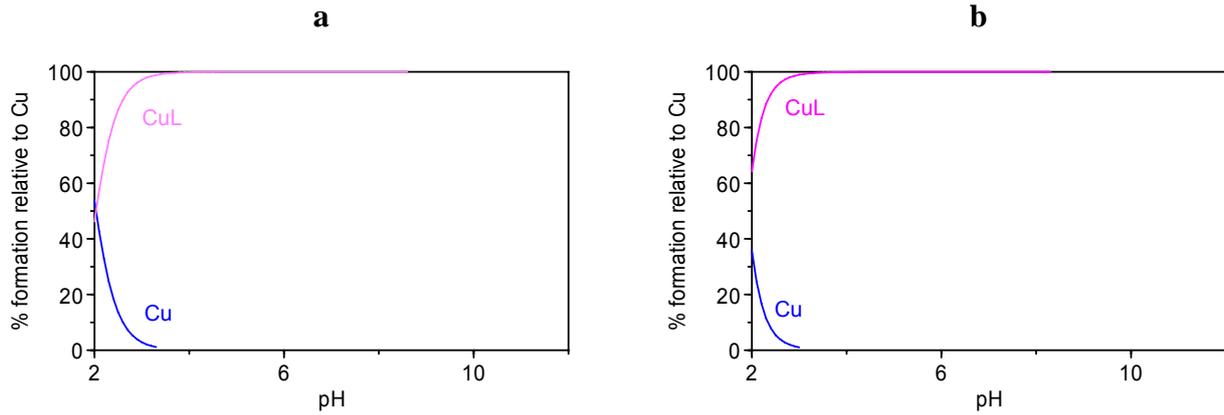


Figure II-8 : Courbes de répartition pour $R = [L]/[Cu^{2+}] = 1,1$ et $[L] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ des complexes de cuivre (II) avec **a-** L^1 ; **b-** L^2

Les diagrammes montrent que le complexe $[CuL^1]$ (ou $[CuL^2]$) est totalement formé en solution dès $\text{pH} = 3$.

Si l'on revient sur les valeurs des constantes de stabilité de $[CuL^1]$ et $[CuL^2]$, ces valeurs sont comprises entre celles déterminées pour les complexes $[Cu(\text{cyclen})]$, $[Cu(\text{cyclam})]$ et les complexes $[CuL^3]$ et $[CuL^4]$. Comme cela a été précisé dans la partie bibliographique, la fonctionnalisation d'un atome d'azote macrocyclique affaiblit le caractère σ -donneur de cet atome d'où une diminution de la constante de stabilité des complexes $[CuL^1]$ et $[CuL^2]$ par rapport à celle des complexes $[Cu(\text{cyclen})]$ et $[Cu(\text{cyclam})]$.

Afin de juger du pouvoir complexant des ligands L^1 et L^2 par rapport à celui des ligands L^3 et L^4 , il est nécessaire de déterminer en fonction du pH, la fraction de cuivre libre en solution pour chaque ligand. La figure II-9 correspond aux courbes $\log([Cu^{2+}_{\text{libre}}]/[Cu^{2+}_{\text{total}}]) = f(\text{pH})$ tracées à l'aide du code HYSS.

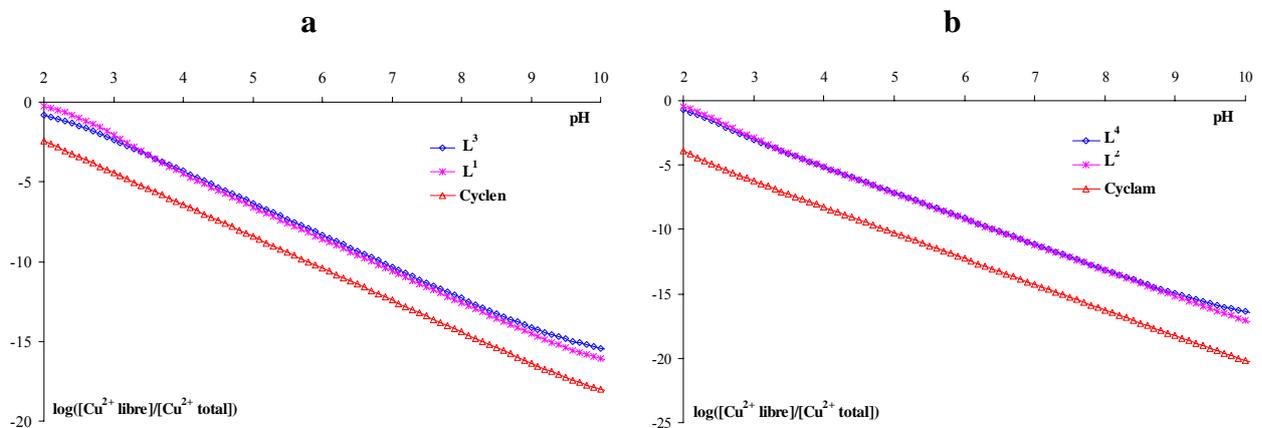


Figure II-9 : $\log ([Cu^{2+}_{\text{libre}}]/[Cu^{2+}_{\text{total}}])$ en fonction du pH ($R = [L]/[Cu^{2+}] = 1,1$ $[Cu^{2+}_{\text{total}}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ **a-** macrocycles à cavité cyclen ; **b-** macrocycles à cavité cyclam

Pour les macrocycles à cavité cyclen (Figure II-9 a) et pour des valeurs de pH supérieures à 4, lorsque le complexant est le ligand L^1 la quantité de cuivre libre en solution est très légèrement inférieure à celle déterminée pour le ligand L^3 . Dans cette zone de pH, le ligand L^1 est donc légèrement plus complexant que le ligand L^3 . Pour des valeurs de pH inférieures à 3,5 la quantité de cuivre libre en solution pour L^1 est par contre supérieure à celle déterminée pour L^3 . Dans cette zone de pH, L^1 est donc moins complexant que L^3 . Le pouvoir complexant du ligand L^1 dépend évidemment du pH, et lorsque l'atome d'azote pyridinique est protoné ($\log K_{013} = 3,42$), il ne participe plus à la coordination du métal ce qui affaiblit le pouvoir complexant du ligand.

Pour les macrocycles à cavité cyclam (Figure II-9 b), les pouvoirs complexants des ligands L^2 et L^4 sont similaires.

2. Synthèse et caractérisation des complexes de cuivre (II) formés avec les ligands L^1 et L^2

2.1 Synthèse des complexes $[CuL^1](ClO_4)_2$, $[CuL^2](ClO_4)_2$ et $[CuL^2](PF_6)_2$

Les complexes cuivriques issus de la complexation des ligands L^1 et L^2 avec le perchlorate de cuivre hexahydraté ont été préparés selon un mode opératoire commun. Le sel de cuivre est ajouté dans un rapport de 1:1 à une solution méthanolique du ligand. Après deux heures de réaction, la solution bleue obtenue est partiellement évaporée et l'ajout d'éther provoque la précipitation du complexe. Le complexe $[CuL^2](PF_6)_2$ quant à lui, a été synthétisé à partir du sel de Cu(I) ($[Cu(CH_3CN)_4](PF_6)$) dans le méthanol, ajouté en quantité stoechiométrique. Au bout d'une heure, la coloration bleue de la solution indique que le métal a été oxydé. Le spectre visible du milieu réactionnel est similaire à celui de la solution précédente avec le complexe $[CuL^2](ClO_4)_2$. La concentration de la solution de $[CuL^2](PF_6)_2$ s'accompagne d'un changement de coloration du milieu et l'ajout d'éther à la solution provoque la précipitation du complexe sous forme d'un solide violet. Le changement de coloration montre que deux complexes sont formés successivement au cours de cette synthèse à partir du ligand L^2 et seul le complexe final a été isolé.

2.2 Caractérisation cristallographique du complexe $[CuL^1](ClO_4)_2$

Des monocristaux bleus du complexe $[CuL^1](ClO_4)_2$ sont obtenus par diffusion d'éther dans une solution du complexe dissout dans l'acétonitrile. L'analyse des monocristaux par diffraction des rayons X montre que le complexe cristallise dans un système monoclinique

(groupe d'espace $P_{2_1/n}$) avec une molécule d'acétonitrile (*cf.* Annexe III Tableau A). La maille élémentaire comprend quatre unités macrocycliques. Une représentation Schakal du complexe $[\text{CuL}^1]$ est donnée dans Figure II-10 tandis que les principaux paramètres géométriques (longueurs de liaison et angles) sont donnés dans le Tableau II-6.

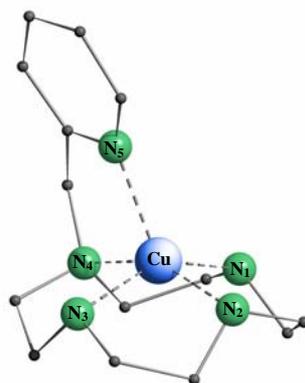


Figure II-10 : Structure du complexe $[\text{CuL}^1]$ (atomes d'hydrogène exclus)

Tableau II-6 : Longueurs de liaison (\AA) et angles de liaison ($^\circ$) principaux du complexe $[\text{CuL}^1]$

Longueurs de liaison			
Cu – N ₁	2,013(4)	Cu – N ₄	2,058(3)
Cu – N ₂	2,020(4)	Cu – N ₅	2,164(4)
Cu – N ₃	2,022(4)		
Angles de liaison			
N ₁ – Cu – N ₂	86,31(16)	N ₂ – Cu – N ₄	152,46(17)
N ₁ – Cu – N ₃	146,94(18)	N ₂ – Cu – N ₅	126,74(16)
N ₁ – Cu – N ₄	85,44(14)	N ₃ – Cu – N ₄	86,62(15)
N ₁ – Cu – N ₅	111,24(16)	N ₃ – Cu – N ₅	99,00(17)
N ₂ – Cu – N ₃	86,10(16)	N ₄ – Cu – N ₅	80,65(14)

La structure montre que dans le complexe $[\text{CuL}^1]$, l'atome de cuivre est pentacoordiné, la sphère de coordination du métal étant constituée des quatre atomes d'azote du macrocycle ainsi que de l'atome d'azote pyridinique. Pour définir plus précisément la géométrie du complexe, il est possible de calculer le paramètre τ défini par la relation :

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

où α et β sont les plus grands angles N-Cu-N de la structure (avec $\beta > \alpha$)^[10].

Pour $[\text{CuL}^1]$, le paramètre τ calculé avec $\alpha = 146,94^\circ$ et $\beta = 152,46^\circ$ vaut 0,092. La valeur de τ tend vers zéro, ce qui signifie que la géométrie du complexe est proche de celle d'une

pyramide à base carrée^[10]. Les atomes d'azote macrocycliques constituent la base carrée de la pyramide. En ce qui concerne les longueurs de liaison Cu-N_{macrocycle}, les longueurs moyennes Cu-N_{secondaire} dans [CuL¹] ($d_{\text{Cu-N}} = 2,018 \text{ \AA}$) sont similaires à la distance moyenne connue dans le complexe [Cu(cyclen)(NO₃)] ($d_{\text{Cu-N}} = 2,02 \text{ \AA}$)^[11]. La substitution du macrocycle sur l'atome d'azote tertiaire N₄ a cependant pour effet d'allonger la liaison métal-azote tertiaire ($d_{\text{Cu-N}_4} = 2,058 \text{ \AA}$). L'atome d'azote pyridinique N_{pyr} occupe le sommet de la pyramide, la distance $d_{\text{Cu-N}_{\text{pyr}}}$ relativement courte ($d = 2,164 \text{ \AA}$) conduisant à une coordination efficace de cet atome au métal *via* la formation à l'état solide, d'un chélate à cinq chaînons.

L'atome de cuivre est situé au dessus du plan moyen des quatre atomes d'azote du macrocycle ($d = 0,53 \text{ \AA}$) : cette valeur est proche de celle mesurée pour la position de l'atome de cuivre dans une cavité cyclen non fonctionnalisée ($d = 0,51 \text{ \AA}$)^[11]. La situation de l'atome de cuivre par rapport au plan moyen de la cavité se répercute sur la valeur des angles N₁-Cu-N₃ (146,94°) et N₂-Cu-N₄ (152,46°) : ceux-ci sont en effet inférieurs à la valeur de 180° attendue si le cuivre avait été parfaitement inséré dans la cavité.

2.3 Caractérisation cristallographique des complexes [CuL²](ClO₄)₂ et [CuL²](PF₆)₂

Les complexes de cyclam sont connus pour exister sous la forme de différents isomères configurationnels dont les structures diffèrent par l'orientation relative des liaisons NH par rapport à la cavité, donc par la géométrie de la cavité macrocyclique (Schéma I-2 chapitre I). Les isomères configurationnels les plus fréquemment rencontrés sont les isomères de type I et de type III^[12]. Selon les conditions opératoires, en particulier selon la température, la basicité du milieu réactionnel, le degré redox du cuivre, il est possible d'isoler ces isomères^[13]. C'est dans ce but que la complexation du composé L² avec deux sels de cuivre différant par leur degré d'oxydation a été entreprise et décrite au début de cette seconde partie.

La complexation de L² avec Cu(ClO₄)₂ conduit à la formation d'un solide bleu dont la cristallisation peut être obtenue par diffusion d'éther dans une solution du complexe solubilisé dans l'acétonitrile ([CuL²] - a, Figure II-11 a). L'analyse des monocristaux par diffraction des rayons X montre que le complexe cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace P_{2₁/c}) (cf. Annexe III Tableau A-1). La maille élémentaire comprend quatre unités macrocycliques.

La complexation de L² avec Cu(CH₃CN)₄(PF₆) conduit après oxydation du métal, à la formation d'un solide violet dont la cristallisation peut être obtenue par diffusion d'éther dans

une solution méthanolique du complexe $[\text{CuL}^2]$ - b, Figure II-11 b). L'analyse des monocristaux par diffraction des rayons X montre que le complexe cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P_{2_1/n}$) (cf. Annexe III Tableau A). La maille élémentaire comprend quatre unités macrocycliques.

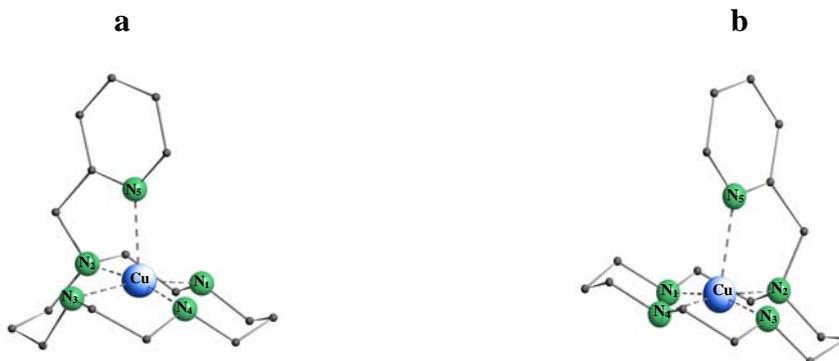


Figure II-11 : Structures des complexes **a-** $[\text{CuL}^2]$ – complexe a ; **b-** $[\text{CuL}^2]$ – complexe b

Une sélection des longueurs et angles de liaison des deux complexes est donnée dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Longueurs de liaison (\AA) et angles de liaison ($^\circ$) principaux des complexes $[\text{CuL}^2]$ – complexe a et $[\text{CuL}^2]$ – complexe b

Longueurs de liaison	$[\text{CuL}^2]$ - a (type I)	$[\text{CuL}^2]$ - b (type III)
Cu – N ₁	2,010(2)	2,025(2)
Cu – N ₂	2,080(2)	2,092(2)
Cu – N ₃	2,024(2)	2,024(2)
Cu – N ₄	2,037(2)	2,038(2)
Cu – N ₅	2,220(2)	2,250(2)
d(Cu – plan moyen des 4N _{cyclam})	0,218	0,224
Angles de liaison	$[\text{CuL}^2]$ - a (type I)	$[\text{CuL}^2]$ - b (type III)
N ₁ – Cu – N ₂	86,20(5)	85,64(9)
N ₁ – Cu – N ₃	164,19(5)	165,38(9)
N ₁ – Cu – N ₄	95,83(5)	90,92(9)
N ₁ – Cu – N ₅	95,39(5)	95,11(8)
N ₂ – Cu – N ₅	78,66(5)	80,99(8)
N ₃ – Cu – N ₂	90,33(5)	96,05(9)
N ₃ – Cu – N ₄	85,34(5)	84,71(9)
N ₃ – Cu – N ₅	99,05(5)	99,50(8)
N ₄ – Cu – N ₂	170,96(5)	169,05(8)
N ₄ – Cu – N ₅	109,84(5)	109,70(8)

Les structures présentées dans les Figures II-11 a et b montrent que dans les deux complexes, l'atome de cuivre est pentacoordiné, la sphère de coordination du métal étant constituée des quatre atomes d'azote du macrocycle et de l'atome d'azote pyridinique. Dans chacun des cas, la structure globale est une pyramide à base carrée. La différence majeure entre les deux structures est l'orientation des trois liaisons NH et de la liaison NCH₂-pyridine du macrocycle.

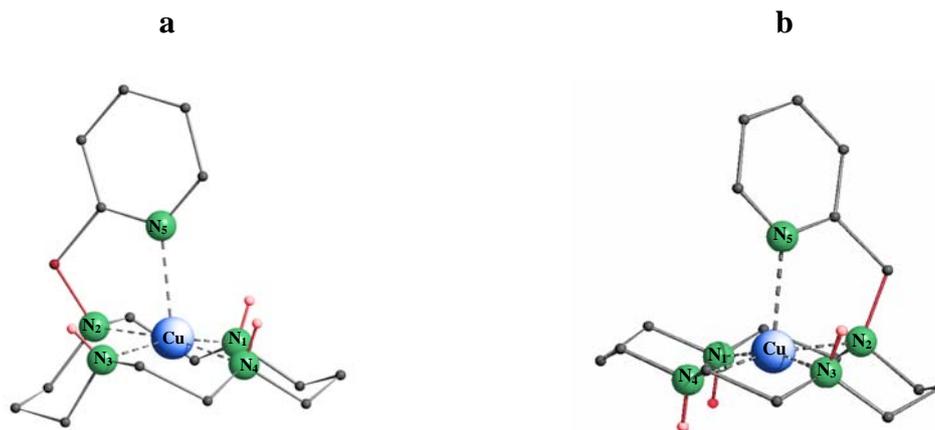


Figure II-12 : a- [CuL²] – type I ; b- [CuL²] – type III : en rouge sont représentées les liaisons qui permettent d'identifier la configuration des complexes

Pour le complexe [CuL²] de la Figure II-12 a, l'orientation des trois liaisons NH et de la liaison NCH₂-pyridine du macrocycle représentées en rouge est (++++)³ ; pour le complexe [CuL²] de la Figure II-12 b cette orientation est (++--). Les synthèses effectuées ont donc conduit à l'obtention de deux isomères configurationnels l'un de type I (Figure II-12 a), l'autre de type III (Figure II-12 b). Hormis ce point structural clé, les principaux paramètres géométriques des deux complexes (longueurs de liaison métal-azote, angles de liaison, position du cation métallique par rapport au plan moyen de la cavité) sont similaires dans les deux structures.

2.4 Caractérisation par spectroscopie dans le visible des complexes [CuL¹], [CuL²] - type I et [CuL²] - type III

A l'état solide ainsi qu'en solution dans l'eau ou l'acétonitrile, les spectres d'absorption des complexes de cuivre présentent entre 400 nm et 900 nm une seule bande

³ les signes + et – indiquent que la liaison NH est respectivement au dessus et au dessous du plan moyen de la cavité macrocyclique

large (Figure II-13). Les valeurs de longueur d'onde au maximum d'absorption des complexes sont répertoriées dans le Tableau II-8.

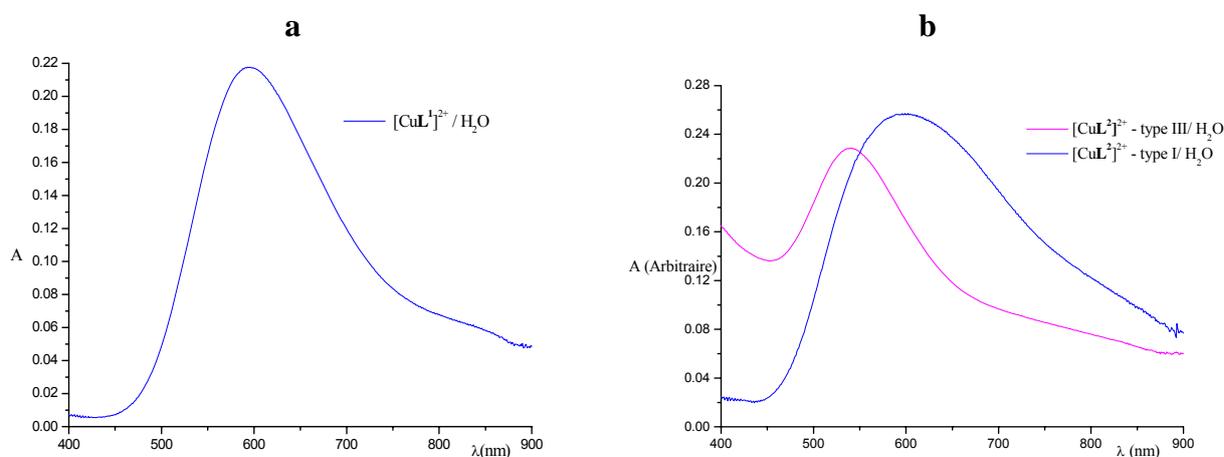


Figure II-13 : Spectres dans l'eau des complexes **a-** $[\text{CuL}^1]$ et **b-** $[\text{CuL}^2]$ -type I/type III ($400 < \lambda < 900 \text{ nm}$)

Tableau II-8: Maxima d'absorption des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ type I / type III

λ (nm) ($\varepsilon/\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)	Solide	H ₂ O	CH ₃ CN
$[\text{CuL}^1]$	600	595 (218)	601 (247)
$[\text{CuL}^2]$ - type I	580	602 (129)	588 (144)
$[\text{CuL}^2]$ - type III	551	541 (228)	550 (125)

Pour le complexe $[\text{CuL}^1]$, la longueur d'onde du maximum d'absorption varie peu lorsqu'on passe de l'état solide ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$) en solution (eau : $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$, CH₃CN $\lambda_{\text{max}} = 601 \text{ nm}$). Ces valeurs sont caractéristiques d'un atome de cuivre pentacoordiné^[14]. Elles suggèrent donc que pour le complexe $[\text{CuL}^1]$ en solution, la géométrie autour du métal est conservée (pyramide à base carrée) et la coordination de l'atome d'azote pyridinique maintenue (chromophore CuN₅).

Pour les complexes $[\text{CuL}^2]$ - type I/III, le même type d'observation peut être fait. Dans chacun des cas, la similitude des valeurs des maxima d'absorption entre les spectres enregistrés à l'état solide et ceux enregistrés en solution montre que l'environnement du cuivre est pentacoordiné^[14]. Ceci implique qu'en solution la coordination de l'atome d'azote pyridinique au métal est maintenue.

Dans le but de conforter l'hypothèse de pentacoordination du cuivre en solution dans les complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/III, leurs spectres dans le visible ont été enregistrés en présence d'acide perchlorique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ces conditions opératoires sont suffisamment "douces" pour éviter la démétallation des complexes tout en permettant, si elle doit intervenir, la décoordination de l'atome d'azote pyridinique vis-à-vis du métal. L'addition d'acide perchlorique aux solutions aqueuses $[\text{CuL}^2]$ - type I/III se traduit par un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption de 602 nm à 531 nm (type I) et de 541 nm à 511 nm (type III). Ce déplacement est cohérent avec la décoordination de l'atome d'azote pyridinique. En effet, la diminution du nombre de coordinats autour du métal induit une modification géométrique du complexe qui, de pentacoordiné devient plan carré. Cette modification conduit, comme le montre le Schéma II-3, à une augmentation de la force du champ du ligand ($\Delta E_1 < \Delta E_2$)^[15].

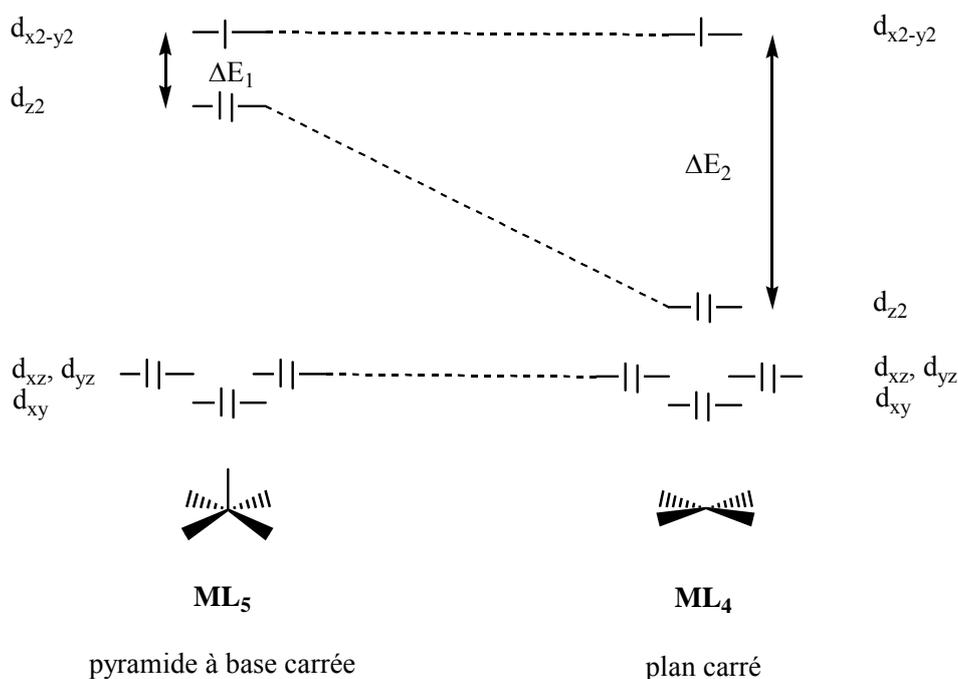


Schéma II-3 : Evolution de la force du champ de ligand pour la transformation $\text{ML}_5 \rightarrow \text{ML}_4$

Dans le cas du complexe $[\text{CuL}^1]$, la détection de la coordination de l'atome d'azote pyridinique en solution est plus délicate que dans le cas des complexes $[\text{CuL}^2]$. En effet, l'ajout d'acide au complexe $[\text{CuL}^1]$ ne s'accompagne pas du déplacement hypsochrome attendu pour la transition $d \rightarrow d^*$ du cuivre. Dans les complexes à cavité cyclen, le métal est systématiquement pentacoordiné et localisé au dessus du plan moyen des quatre atomes

d'azote macrocyclique. Cette particularité est due à la taille de la cavité qui est trop petite pour pouvoir accommoder le métal dans une géométrie plan carrée. Dans ces conditions, le résultat obtenu dans les conditions acides n'est pas surprenant car l'atome d'azote pyridinique peut être décoordiné mais remplacé par une molécule d'eau^[16] ce qui doit peu affecter la position de la bande étudiée.

2.5 Spectres RPE des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III

Une preuve supplémentaire de la sphère de coordination de l'atome de cuivre dans les complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III peut être obtenue par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Les spectres RPE des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III ont été enregistrés en solution dans le DMF à 150 K en bande X. Les spectres sont représentés à la Figure II-14 et les paramètres RPE des complexes regroupés dans le Tableau II-9. A titre de comparaison, les paramètres des complexes $[\text{Cu}(\text{cyclen})]$ et $[\text{Cu}(\text{cyclam})]$ ont aussi été reportés.

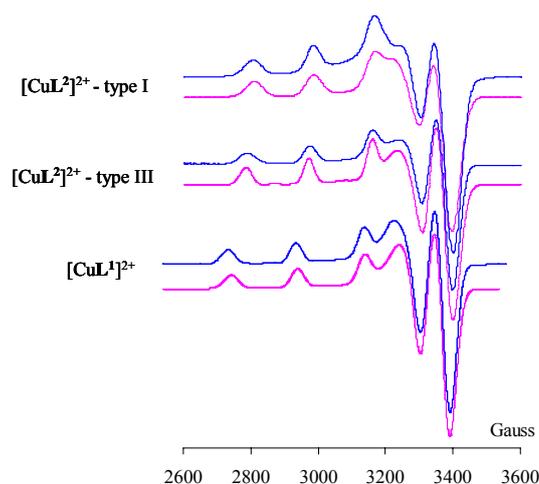


Figure II-14 : Spectres RPE des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ type I/III dans DMF à 150 K (bleu : spectres expérimentaux, rose : spectres obtenus par la simulation)

Tableau II-9: Paramètres RPE des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/III dans le DMF à 150 K

	$g_{//}$	g_{\perp}	$A_{//} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$A_{\perp} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
$[\text{CuL}^1]$	2,192	2,045	175,0	15,6
$[\text{CuL}^2]$ - type I	2,190	2,045	177,5	25,5
$[\text{CuL}^2]$ - type III	2,197	2,045	188,7	22,5
$[\text{Cu}(\text{cyclen})]$	2,198	2,057	184	
$[\text{Cu}(\text{cyclam})]$	2,186	2,049	205	

Les complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III présentent une forte absorption autour de 3200G, caractéristique pour un électron célibataire de spin $s = \frac{1}{2}$, de la transition autorisée $\Delta m_s = 1$. Quels que soient les complexes, les spectres présentent une symétrie axiale définie par $g_{\perp} = g_x = g_y$ et $g_{\parallel} = g_z$. Ces spectres, pour lesquels $g_{\parallel} > g_{\perp}$ sont caractéristiques de complexes de cuivre d^9 à symétrie axiale, pour lesquels l'électron célibataire occupe l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ^[17]. Dans la région parallèle, le signal est composé de quatre raies équidistantes. Elles sont dues au couplage hyperfin entre le spin électronique de l'électron célibataire et le spin nucléaire du cuivre ($I = 3/2$). Les valeurs de A_{\parallel} déterminées pour les complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III sont sensiblement les mêmes ce qui montre que la sphère de coordination autour du cation métallique est la même. De plus, la comparaison des valeurs de A_{\parallel} pour les complexes $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III et pour leur composé parent $[\text{Cu}(\text{cyclam})]$ montre que les valeurs de A_{\parallel} des complexes fonctionnalisés sont inférieures à celle du composé parent. Ce dernier point est en fait assez significatif : en effet, la constante A_{\parallel} est un bon indicateur de la distorsion géométrique autour du métal. Une diminution de la valeur de cette constante peut être corrélée à une modification de la géométrie de la forme plan carré (valeurs de A_{\parallel} plus élevées) vers la forme pyramide à base carrée (valeurs de A_{\parallel} moins élevées). Dans le cas des complexes $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III, cette modification est due à la coordination de l'atome d'azote pyridinique.

Ainsi, les données RPE obtenues pour les complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ type I/type III sont en accord avec l'analyse des structures RX et celle des spectres Visible en solution. Cet ensemble d'éléments permet alors de conclure qu'en solution comme à l'état solide les atomes de cuivre sont pentacoordinés dans chacun des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/type III.

2.6 Electrochimie des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I / type III

Le comportement électrochimique des complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{CuL}^2]$ - type I/III a été étudié dans l'acétonitrile (sel de fond Bu_4NPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), l'électrode de travail étant une électrode de carbone vitreux. Les valeurs des potentiels redox sont récapitulées dans le Tableau II-10. Le système d'oxydation des composés $[\text{CuL}^{1-2}]$ étant irréversible et non reproductible, seule la réduction a été étudiée.

Tableau II-10: Potentiels redox (V vs. Fc^+/Fc) des complexes cuivriques en solution dans l'acétonitrile ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$)

Complexe	$E_{1/2}^{\text{red}}$ / V vs. Fc^+/Fc
$[\text{CuL}^1]$	-0,89 ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$)
$[\text{CuL}^2]$ - type I	-1,15 ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$)
$[\text{CuL}^2]$ - type III	-1,05 (irrév*), -1,15 ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$)
$[\text{Cu}(\text{cyclam})]$	-1,28 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)

* irrév signifie que le système redox est irréversible : le potentiel indiqué correspond dans ce cas un potentiel de pic et non de demi-vague.

Le voltammogramme du complexe $[\text{CuL}^1]$ présente un système de réduction quasi - réversible à $E_{1/2}^{\text{red}} = -0,89 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$) (réduction de $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$).

Le voltammogramme de $[\text{CuL}^2]$ - type I présente un système de réduction quasi réversible à $E_{1/2}^{\text{red}} = -1,15 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$). Ce système persiste après plusieurs balayages et ce, quelle que soit la vitesse de balayage en potentiel. Ceci signifie que le complexe $[\text{CuL}^2]$ - type I généré par la réduction est stable^[18] puisqu'il n'évolue pas à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique.

Pour le complexe $[\text{CuL}^2]$ - type III, la réduction conduit à la formation d'une espèce de courte durée de vie, pour laquelle un système irréversible est déterminé à $E_p^{\text{red}} = -1,05 \text{ V}$. La comparaison du potentiel de réduction des espèces $[\text{CuL}^2]$ - type I et $[\text{CuL}^2]$ - type III montre que le complexe de type I est plus difficile à réduire que le complexe de type III. Ceci montre que l'influence de la stéréochimie du complexe n'est pas négligeable sur l'énergie des orbitales redox : dans l'isomère de type I, les orbitales redox sont déstabilisées par rapport à celles de l'isomère de type III ce qui a pour effet de rendre plus difficile l'ajout d'un électron au $\text{Cu}(\text{II})$ dans l'isomère de type I.

Comme cela a été dit, l'espèce obtenue après réduction de $[\text{CuL}^2]$ - type III est une espèce transitoire. En effet, au premier balayage en réduction, le premier système irréversible à $E_p^{\text{red}} = -1,05 \text{ V}$ est directement suivi par un système quasi réversible à $E_{1/2}^{\text{red}} = -1,15 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$). Il est important de noter que le potentiel mesuré pour le second système est similaire à celui déterminé pour le complexe $[\text{CuL}^2]^{2+}$ - type I. Au cours des cycles suivants,

les voltammogrammes enregistrés ne comportent plus que le second système à -1,15 V. Ce comportement, déjà observé dans le cas de complexes de [Cu(cyclam)] tétrasubstitués^[19] indique un réarrangement rapide entre l'espèce [CuL²]⁺ - type III générée par réduction et l'espèce [CuL²]⁺ - type I. Ces résultats peuvent être résumés sous la forme du schéma carré ci-dessous (Schéma II-4).

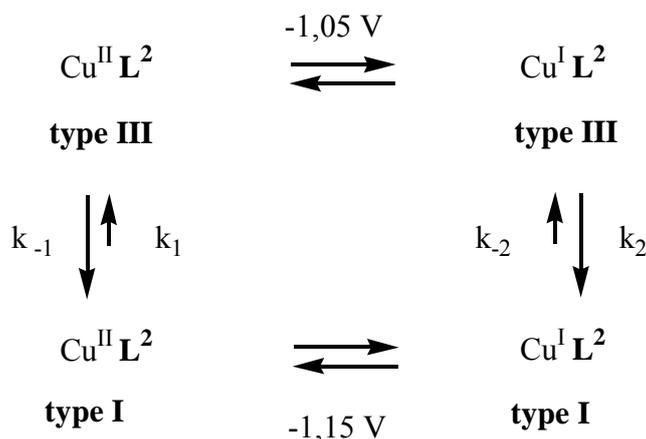


Schéma II-4: Isomérisation du complexe [CuL²] - type III en [CuL²] - type I

3. Synthèse et caractérisation des complexes de nickel (II) formés avec les ligands L¹ et L²

3.1 Synthèse des complexes [NiL¹](ClO₄)₂ et [NiL²](ClO₄)₂

Le complexe [NiL¹](ClO₄)₂ a été synthétisé en solution méthanolique par ajout de 1,1 équivalent de perchlorate de nickel hexahydraté au ligand L¹. Après deux heures à reflux le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé à l'éther. Un solide violet est enfin isolé par filtration.

Les complexes [NiL²](ClO₄)₂ ont été synthétisés par ajout d'une quantité stoechiométrique de perchlorate de nickel hexahydraté à une solution méthanolique du ligand L². Cette solution violette est portée au reflux au méthanol. Au cours de la synthèse, un précipité rose est isolé par filtration. Ce solide est séparé puis solubilisé dans l'acétonitrile ; une diffusion d'éther dans cette solution produit des cristaux roses (produit A). La solution méthanolique quant à elle, est concentrée et l'évaporation lente du solvant conduit à la formation de cristaux violets (produit B).

3.2 Caractérisation cristallographique du complexe $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

L'étude par diffraction des rayons X des cristaux roses isolés obtenus en solution dans l'acétonitrile par diffusion d'éther, a montré que le complexe $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace P_{bca}) avec huit unités par maille (*cf.* Annexe III Tableau B). Un schéma Schakal du complexe est représenté à la Figure II-15, tandis qu'une sélection des longueurs et angles de liaison est donnée dans le Tableau II-11.

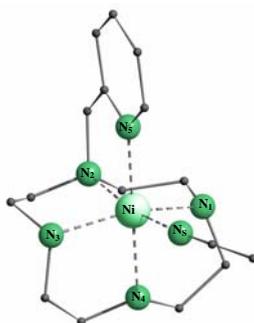


Figure II-15 : Structure du complexe $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})]$

Tableau II-11 : Sélection de longueurs (\AA) et angles ($^\circ$) de liaison du complexe $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})]$

Longueurs de liaison			
Ni – N ₁	2,117(2)	Ni – N ₄	2,111(2)
Ni – N ₂	2,140(2)	Ni – N ₅	2,083(2)
Ni – N ₃	2,117(2)	Ni – N ₆	2,084(2)
Angles de liaison			
N ₁ – Ni – N ₂	83,51(7)	N ₂ – Ni – N ₅	80,88(8)
N ₁ – Ni – N ₃	156,00(8)	N ₂ – Ni – N ₆	170,79(8)
N ₁ – Ni – N ₄	81,63(8)	N ₃ – Ni – N ₄	81,59(8)
N ₁ – Ni – N ₅	101,48(8)	N ₃ – Ni – N ₆	96,69(8)
N ₁ – Ni – N ₆	94,59(7)	N ₄ – Ni – N ₅	100,76(7)
N ₂ – Ni – N ₃	84,05(8)	N ₄ – Ni – N ₆	174,56(7)
N ₂ – Ni – N ₄	104,01(8)	N ₅ – Ni – N ₆	84,57(8)
			90,71(8)

N_s = atome d'azote du solvant (acétonitrile).

Dans le complexe $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, l'ion Ni(II) est octaédrique. La sphère de coordination est constituée des atomes d'azote du macrocycle, de l'atome d'azote pyridinique et d'une molécule d'acétonitrile (solvant de cristallisation). Les atomes d'azote N₁, N₂ et N₃ et l'atome d'azote N_s de la molécule d'acétonitrile constituent un plan ($d_{\text{Ni-N}_1} = d_{\text{Ni-N}_3} = 2,117 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ni-N}_2} = 2,140 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ni-N}_s} = 2,084 \text{ \AA}$). L'angle entre l'atome d'azote pyridinique N₅ le Ni(II) et

l'atome d'azote N₄ vaut 174,56°. Enfin, l'atome d'azote pyridinique N₅, le Ni(II) et l'atome d'azote N₈ de la molécule d'acétonitrile forment un angle de 90,71 : N₅ et N₈ sont en position cis par rapport au métal ce qui confère au complexe une configuration de type V.

3.3 Structure cristallographique des complexes [NiL²(CH₃CN)](ClO₄)₂ - type I et [NiL²(H₂O)](ClO₄)₂ - type V

Au cours de la synthèse du complexe [NiL²](ClO₄)₂ deux formes de monocristaux ont été isolées : des monocristaux (A) roses ([NiL²(CH₃CN)]) obtenus à partir du précipité dissous dans l'acétonitrile, et des monocristaux (B) violets ([NiL²(H₂O)]) isolés par évaporation lente du filtrat. Les deux complexes cristallisent avec quatre unités par maille, dans des systèmes cristallins différents (réseau monoclinique et groupe d'espace P₂₁ pour le complexe (A) ; réseau orthorhombique et groupe d'espace P₂₁₂₁ pour le complexe (B) (*cf.* Annexe III Tableau B). Les schémas Schakal de chacune des structures déterminées par rayons X sont représentés sur la Figure II-16.

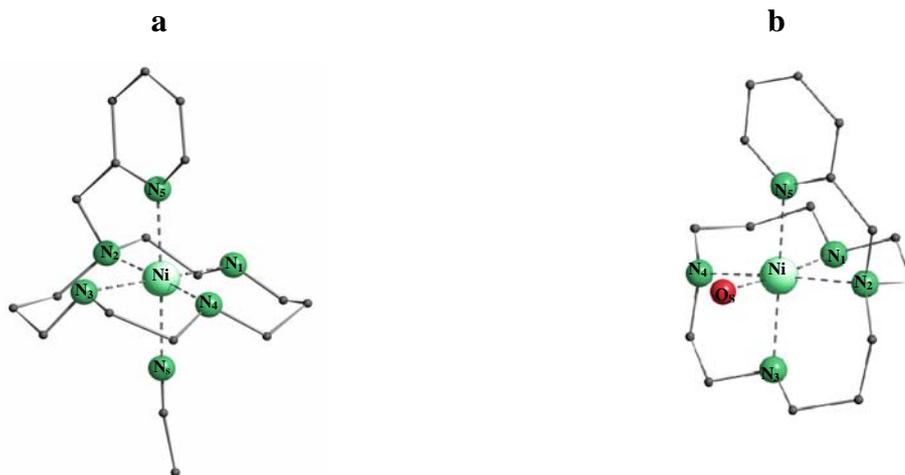


Figure II-16 : Structures de **a-** [NiL²(CH₃CN)] - type I et **b-** [NiL²(H₂O)] - type V

Une sélection des longueurs et angles de liaison de chacun des complexes est reportée dans le Tableau II-12.

Tableau II-12 : Sélection de valeurs de longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaisons des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ - type V.

Longueurs de liaison	$[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I	$[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V
Ni – N ₁	2,058(13)	2,099(3)
Ni – N ₃	2,005(11)	2,091(3)
Ni – N ₅	2,107(10)	2,109(3)
Ni – N ₂	2,158(13)	2,141(3)
Ni – N ₄	2,065(12)	2,131(3)
Ni – N _S (O _S)	2,216(10)	2,213(3)
Angles de liaison	$[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I	$[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V
N ₁ – Ni – N ₂	84,1(6)	84,62 (14)
N ₁ – Ni – N ₄	99,4(5)	89,59 (13)
N ₁ – Ni – N _S (O _S)	88,3(5)	176,00 (13)
N ₂ – Ni – N ₄	176,5(6)	172,24 (14)
N ₂ – Ni – N _S (O _S)	93,0(4)	94,15 (14)
N ₃ – Ni – N ₅	91,9(4)	167,50 (15)
N ₄ – Ni – N ₅	100,4(4)	103,56 (13)
N ₅ – Ni – N _S (O _S)	172,7(5)	83,22 (13)
N ₁ – Ni – N ₃	171,9(6)	97,74 (14)
N ₁ – Ni – N ₅	89,0(5)	92,83 (13)
N ₂ – Ni – N ₃	88,1(7)	92,37 (14)
N ₂ – Ni – N ₅	80,0 (4)	81,95 (13)
N ₃ – Ni – N ₄	88,4(6)	83,26 (15)
N ₃ – Ni – N _S (O _S)	89,9(4)	86,11 (13)
N ₄ – Ni – N _S (O _S)	86,8(4)	91,96 (13)

N_S = Atome d'azote de l'acétonitrile, O_S = Atome d'oxygène de l'eau S représentant le solvant

La structure du complexe $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ montre que le métal est hexacoordiné, la sphère de coordination étant constituée des quatre atomes d'azote du macrocycle, de l'atome d'azote pyridinique et de l'atome d'azote d'une molécule d'acétonitrile. Ces deux derniers atomes d'azote, situés en trans l'un de l'autre, occupent les positions axiales de l'octaèdre (angle N₅-Ni-N_S = 172,7°). Les trois liaisons NH et la liaison NCH₂-pyridine des atomes d'azote macrocyclique sont orientées du même côté du plan moyen de la cavité ce qui confère à la structure, selon la nomenclature de Bosnich, une configuration de type I^[12].

La structure du complexe $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ montre que l'atome de nickel est toujours hexacoordiné, la sphère de coordination étant cette fois-ci constituée des quatre atomes d'azote du macrocycle, de l'atome d'azote pyridinique et d'une molécule d'eau. La base de l'octaèdre est ici constituée de trois des quatre atomes d'azote du macrocycle (N₁, N₂, N₄) et de l'oxygène de la molécule d'eau. Les positions axiales de l'octaèdre sont occupées par

l'atome d'azote pyridinique (N_5) et un atome d'azote du macrocycle (N_3) l'angle $N_3-Ni-N_5 = 167,5^\circ$). Dans cette structure, l'atome d'azote pyridinique et la molécule d'eau sont situés en cis par rapport au métal, d'où pour le complexe une configuration de type V^[12].

3.4 Spectroscopie UV-Visible des complexes $[NiL^1(CH_3CN)]$, $[NiL^2(CH_3CN)]$ -type I et $[NiL^2(H_2O)]$ - type V

Afin de mieux appréhender les caractéristiques structurales des complexes $NiL^1(CH_3CN)$, $[NiL^2(CH_3CN)]$ - type I et $[NiL^2(H_2O)]$ - type V, leur étude par spectroscopie UV-Visible a été effectuée entre 300 et 900 nm à l'état solide et en solution (eau, acétonitrile et acide perchlorique 5 mol.L⁻¹). Les valeurs des maxima d'absorption sont l'objet du Tableau II-13, les divers spectres étant rassemblés dans la Figure II-17.

Tableau II-13: Maxima d'absorption des complexes $[NiL^1(CH_3CN)]$, $[NiL^2(CH_3CN)]$ - type I et $[NiL^2(H_2O)]$ - type V

$\lambda / nm(\epsilon/mol^{-1}.l.cm^{-1})$	solide	H ₂ O	HClO ₄ (5 mol.L ⁻¹)
$[NiL^1(CH_3CN)]$	858, 534	839(20), 540(11)	385(90)
$[NiL^2(CH_3CN)]$ -type I	780, 515	782(11), 513(38)	455(70)
$[NiL^2(H_2O)]$ - type V	844, 520	876(23), 523(30)	455(70)

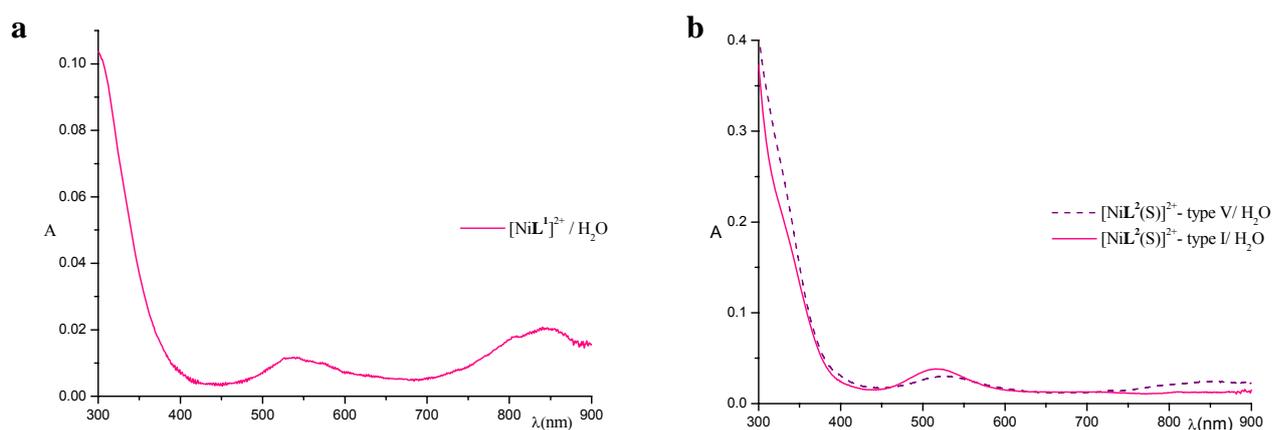


Figure II-17 : Spectres UV-Visible de 300 à 900 nm dans l'eau **a-** $[NiL^1]$ et **b-** $[NiL^2]$ - type I/V

A l'état solide ou en solution les spectres des trois complexes s'interprètent sur la base d'un ion Ni(II) d⁸ haut-spin. En effet, les deux bandes observées respectivement autour de 800 nm et 520 nm correspondent, conformément au diagramme de Tanabe Sugano d'un ion d⁸, aux transitions ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ et ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (Schéma II-5)^[20]. La troisième

transition ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ attendue vers 320 nm est masquée par l'absorbance du ligand ($\lambda < 320$ nm).

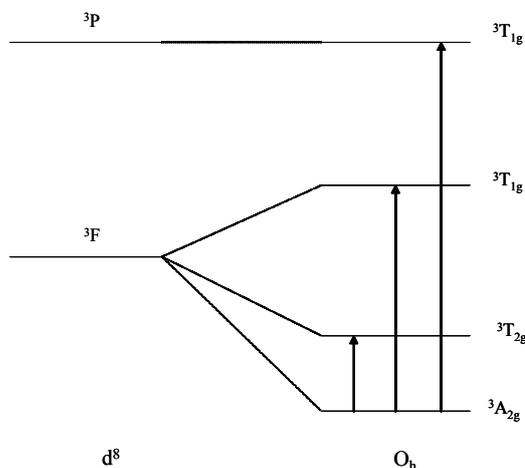


Schéma II-5 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques d'un ion d^8 en symétrie O_H

Pour les trois complexes, les spectres enregistrés à l'état solide et en solution sont similaires. Ceci indique que la sphère de coordination du métal ne subit aucune modification lors du passage en solution. En particulier, aucune bande aux environs de 400 – 500 nm, indicative de la présence d'un complexe de géométrie plan carré, n'est observée. Dans ces conditions opératoires, les trois complexes de nickel existent en solution sous forme de complexes octaédriques haut spin dans lesquels, l'atome d'azote pyridinique reste coordonné au métal.

Une preuve supplémentaire de la coordination de l'atome d'azote pyridinique peut être obtenue par l'enregistrement des spectres des complexes au milieu acide perchlorique 5 mol.L⁻¹. L'évolution des spectres UV-Visible, en particulier pour les complexes $[NiL^2(S)]$ (ou S = CH₃CN ou H₂O) en fonction de l'ajout d'acide perchlorique est présentée à la Figure II-18.

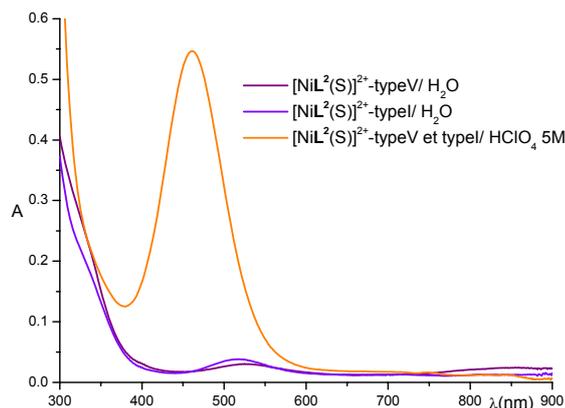


Figure II-18: Spectres UV - Visible des complexes $[NiL^2(S)]^{2+}$ -type I/type V en solution aqueuse et dans l'acide perchlorique 5 mol.L^{-1}

L'ajout d'acide modifie le spectre et les bandes de faible intensité, caractéristiques de la forme octaédrique aux environs de 520 nm, disparaissent au profit d'une bande intense à 455 nm (cette modification spectrale s'accompagne d'un changement de couleur du complexe en solution qui de violet devient jaune en milieu acide). Cette dernière bande est similaire à celle observée dans le spectre du $[Ni(\text{cyclam})]$ de géométrie plan carré^[21]. On peut donc conclure que l'ajout d'acide perchlorique provoque la décoordination de l'atome d'azote pyridinique du métal (Schéma II-6).

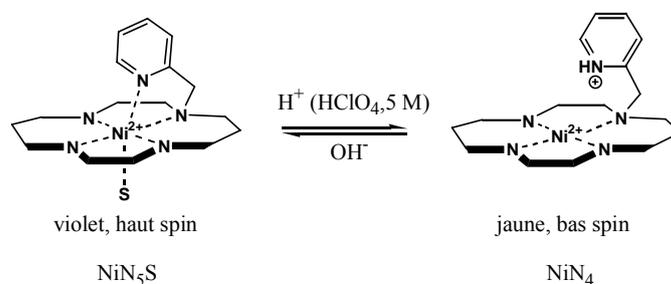


Schéma II-6 : Protonation et déprotonation de l'azote pyridinique du complexe $[NiL^2(S)]$

Cette modification de coordination est de plus réversible puisque l'ajout de base permet de retrouver le spectre caractéristique d'un atome de nickel hexacoordiné.

3.5 Electrochimie des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V

Seules les propriétés électrochimiques des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V ont été étudiées par voltammétrie cyclique en solution aqueuse ou dans l'acétonitrile. L'étude de $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})]$ n'a pas donné de résultats reproductibles. Ceci n'est pas étonnant puisque comme cela a été rappelé dans le chapitre bibliographique, la cavité cyclam (ligand L^2) est mieux adaptée que la cavité cyclen (ligand L^1) pour la stabilisation des degrés d'oxydation inusuels du nickel^[22].

a – Comportement électrochimique en solution aqueuse

Le comportement électrochimique des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V a été étudié dans l'eau en utilisant comme électrolyte support Na_2SO_4 ^[23] ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). L'électrode de travail est en carbone vitreux, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (3 mol.L^{-1}) et la contre électrode est en platine. Les voltammogrammes des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V sont présentés sur la Figure II-19, tandis que les potentiels redox du couple $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ sont récapitulés dans le Tableau II-14.

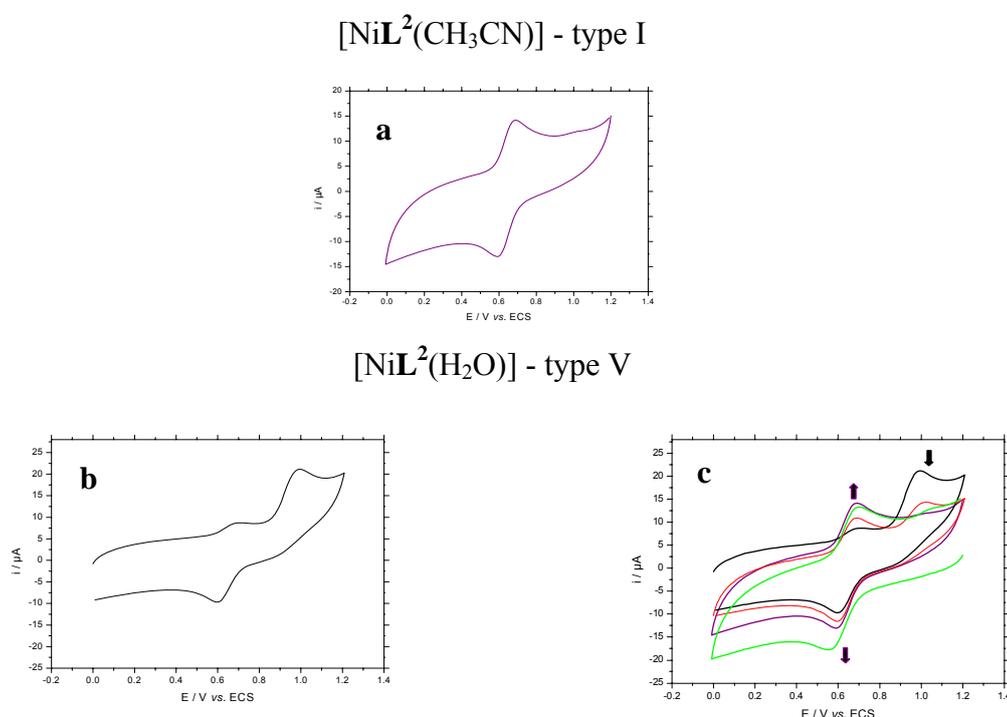


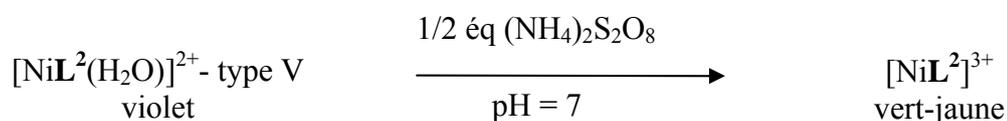
Figure II-19 : Voltammogrammes des complexes **a-** $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ -type I ; **b-** 1^{er} balayage pour $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ -type V ; **c-** évolution de $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ -type V (H_2O , Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Tableau II-14: Potentiels redox des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V en solution aqueuse (Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹)

Complexe	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ / V vs. ECS
$[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I	0,64 ($\Delta E_p=100$ mV)
$[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V	1,00 (irrév ⁴)

Le voltammogramme du complexe $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V est différent de celui du complexe de type I. Au premier balayage, le système d'oxydation $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ est irréversible, le potentiel de pic étant déterminé à 1,00 V / ECS (Figure II-19 b voltammogramme noir). Lorsque le nombre de balayages augmente, le système anodique du complexe de type V évolue (Figure II-19 c voltammogrammes rouge et violet), une disparition du système à 1,00 V est observée au profit de l'apparition d'un système réversible à 0,64 V / ECS. Le système apparaît au potentiel attribué à l'oxydation du Ni^{II} en Ni^{III} dans le complexe de type I. Au bout de quarante cycles, le système à 1,00 V a complètement disparu. Enfin, une électrolyse du complexe $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V effectuée pendant quinze minutes à un potentiel de 1,10 V conduit à l'obtention du système unique correspondant au complexe de type I (voltammogramme vert). Ces observations montrent que l'oxydation du complexe de type V conduit à une espèce instable qui s'isomérise rapidement en complexe de type I.

L'isomérisation du complexe $[\text{NiL}^2]^{3+}$ - type V en complexe $[\text{NiL}^2]^{3+}$ - type I peut être confirmée par l'oxydation chimique de l'isomère $[\text{NiL}^2]$ - type V. A pH = 7, l'ajout d'un demi équivalent de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ provoque l'oxydation du Ni(II) en Ni(III) (équation ci-dessous) et le complexe obtenu présente en voltammétrie un système unique quasi-réversible à 0,64 V / ECS.



Pour rendre compte de ce processus, il est possible de construire le schéma carré suivant (Schéma II-7).

⁴ irrév est adopté pour un système irréversible, dans ce cas il s'agit d'un potentiel de pic et non de demi-vague.

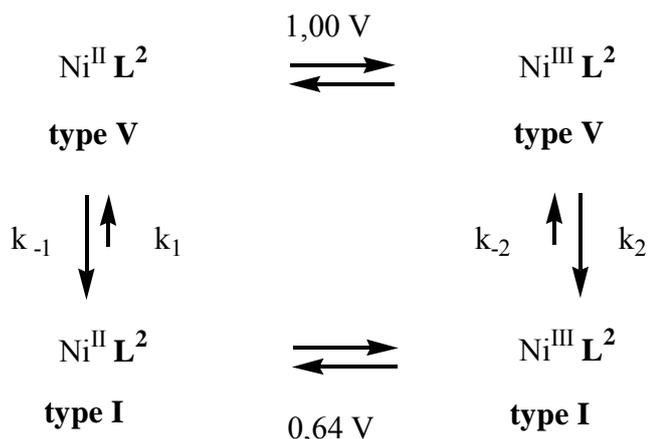


Schéma II-7 : Isomérisation du complexe $[\text{NiL}^2]$ - type V vers $[\text{NiL}^2]$ - type I

Dans ce schéma, intervient aussi une isomérisation lente entre le complexe de type I et l'isomère de type V lorsque le nickel est au degré d'oxydation (II). En effet, le balayage en oxydation du complexe de type I, maintenu préalablement sept jours à température ambiante en solution aqueuse, présente deux systèmes d'oxydation, l'un prédominant à 0,64 V (type I), l'autre moins intense à 1,00 V (type V). La poursuite de balayages en oxydation entraîne la disparition du système de type V au bénéfice du système de type I.

Les structures obtenues par diffraction des rayons X montrent que, dans les complexes de nickel (II) et quel que soit le complexe, l'atome d'azote pyridinique est coordonné au métal. Comme le montrent les spectres RPE des produits d'oxydation enregistrés dans un mélange eau - glycérol à 150 K, il en est de même dans les complexes oxydés (Figure II-20).

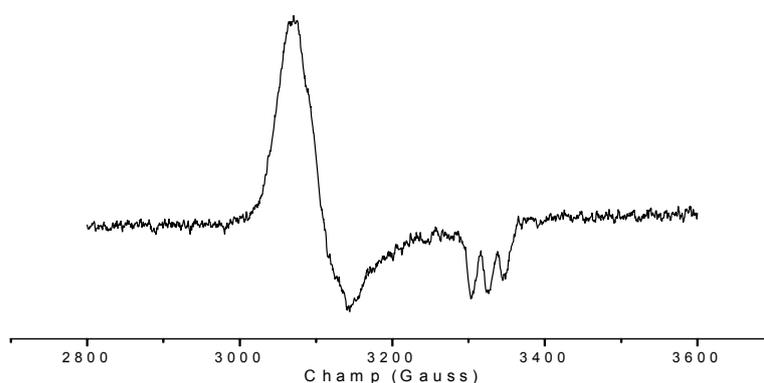


Figure II-20 : Spectre RPE du complexe oxydé $[\text{NiL}^2]^{3+}$ dans le mélange eau - glycérol à 150 K

Quel que soit le complexe de nickel (II) de départ (type I ou type V), les spectres RPE des espèces oxydées sont identiques et de symétrie axiale avec $g_{\perp} > g_{\parallel}$ et une valeur de g_{\perp}

supérieure à 2 ($g_{\perp} = 2,172$, $g_{\parallel} = 2,032$, $A_{\perp} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $A_{\parallel} = 20,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Ces observations sont compatibles avec des complexes de nickel d^7 bas spin^[24]. Il faut remarquer que le signal parallèle comprend trois raies d'intensités respectivement 1:2:1. Cette structure superhyperfine est la signature de la coordination de l'atome d'azote pyridinique sur le nickel.

Pour tester à présent si l'atome d'azote pyridinique demeure coordonné au métal au cours du processus d'isomérisation, un voltammogramme du complexe $[\text{NiL}^2]^{2+}$ - type I en milieu acide perchlorique 5 mol.L^{-1} a été effectué. Les potentiels redox sont récapitulés dans le Tableau II-15.

Tableau II-15: Potentiels redox des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I (HClO_4 5 mol L^{-1}) et $[\text{NiL}^4]$ - type III en solution aqueuse (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Complexe	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ / V vs. ECS
$[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I	0,72 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)
$[\text{NiL}^4]$ - type III	0,72 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)

Bien que le voltammogramme en milieu acide ne soit pas parfaitement résolu, on constate que le système d'oxydation $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ intervient à 0,72 V. Ce potentiel ne correspond ni à celui du complexe de type I, ni à celui du complexe de type V. En revanche, la valeur du potentiel est similaire au potentiel d'oxydation enregistré pour le complexe $[\text{NiL}^4]$ - type III^[25] où L^4 est un ligand méthylbenzyl-cyclam (Schéma II-2) dans lequel la sphère de coordination de l'atome de nickel est NiN_4 . Ceci est une preuve supplémentaire que dans des conditions acides, l'atome d'azote pyridinique n'est pas coordonné au nickel. Par conséquent, dans les conditions de pH neutre dans lesquelles a été étudiée l'isomérisation du complexe $[\text{NiL}^2]^{2+}$, l'atome d'azote pyridinique reste coordonné au métal au cours du processus.

b – Comportement électrochimique en solution dans l'acétonitrile

Les propriétés redox des complexes $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V ont été également étudiées en solution dans l'acétonitrile (Bu_4NPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). L'électrode de travail utilisée est en carbone vitreux, une électrode d'argent sert de pseudo-référence et la contre électrode est en platine. Dans ce solvant, il est alors possible d'étudier en plus de l'oxydation du Ni^{II} en Ni^{III} , la réduction du Ni^{II} en Ni^{I} .

Le comportement redox du complexe $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I a été examiné dans ces conditions. Les voltammogrammes sont présentés à la Figure II-21. et les potentiels redox donnés par rapport au couple Fc^+/Fc sont regroupés dans le Tableau II-16. A titre de comparaison, sont donnés les potentiels redox des complexes $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ et $[\text{NiL}^4]$ de type III déterminés dans les mêmes conditions expérimentales.

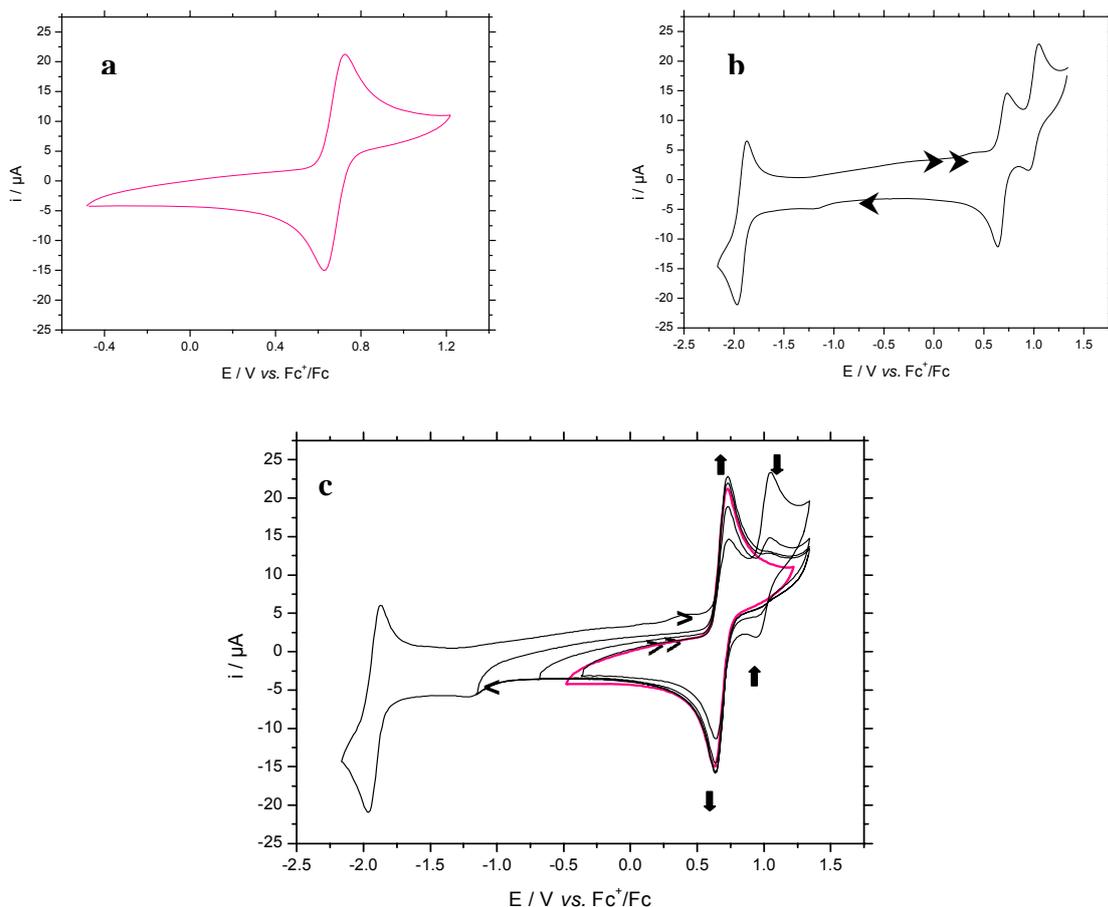


Figure II-21 : Voltammogrammes du complexe $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I en solution dans l'acétonitrile (Bu_4NPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (électrode de carbone vitreux, $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)
a- balayage en oxydation du $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I ; **b-** balayage en réduction puis en oxydation du $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I ; **c-** évolution du $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I en type I⁵

⁵ après réduction et plusieurs cycles d'oxydation ou après un temps de repos à potentiel nul

Tableau II-16: Potentiels redox (V par rapport Fc^+/Fc) des complexes $[NiL^2(CH_3CN)]$ - type I, $[NiL^2(H_2O)]$ - type V et $[NiL^4]$ - type III dans l'acétonitrile (Bu_4NPF_6 0,1 mol.L⁻¹)

Complexe	$E_{1/2}^{ox}$ / V vs. Fc^+/Fc	$E_{1/2}^{red}$ / V vs. Fc^+/Fc
$[NiL^2]$ - type I	0,68 ($\Delta E_p = 90$ mV)	-1,92 ($\Delta E_p = 90$ mV)
$[NiL^2]$ - type V	1,01 ($\Delta E_p = 100$ mV)	-1,92 ($\Delta E_p = 90$ mV)
$[NiL^4]$ - type III	0,80 ($\Delta E_p = 90$ mV)	-1,64 ($\Delta E_p = 90$ mV)
$[Ni(\mathbf{cyclam})]$ - typeIII	0,64 ($\Delta E_p = 90$ mV)	-1,79 ($\Delta E_p = 110$ mV)

Comme le montre le voltammogramme de la Figure II-21 a, au premier balayage en oxydation, le système Ni^{II}/Ni^{III} du complexe $[NiL^2(CH_3CN)]$ - type I est quasi-réversible et intervient à un potentiel de 0,68 V. Tant que la réduction n'est pas examinée, ce signal est reproductible ce qui démontre dans l'acétonitrile, la stabilité du complexe de Ni^{III} formé.

Si l'on examine le comportement en réduction du complexe $[Ni^{II}L^2]$ - type I (flèche simple ► sur le tracé du voltammogramme, Figure II-21 b), la réduction du Ni^{II} en Ni^I donne lieu à un système quasi-réversible à -1,92 V vs. Fc^+/Fc . Si l'on impose à ce moment une augmentation brusque de potentiel au système, le système d'oxydation du nickel présente cette fois-ci deux systèmes séparés à 0,68 V vs. Fc^+/Fc et 1,01 V vs. Fc^+/Fc (flèches doubles ►► sur le tracé du voltammogramme, Figure II-21 b). Cette observation est sans doute favorisée par la réduction du métal⁶. Enfin, si l'on continue à balayer en oxydation à partir de la situation présentée à la Figure II-21 b, le second système à 1,01 V disparaît (flèche ▼, Figure II-21 c) au profit du système à 0,68 V (flèche ▲, Figure II-21 c). Il y a donc à nouveau isomérisation, cette fois-ci rapide, entre le complexe de type V et celui de type I.

Le comportement redox du complexe $[NiL^2(H_2O)]$ - type V, (Figure II-22 a) a été examiné dans les mêmes conditions que le complexe précédent. Les voltammogrammes sont présentés à la Figure II-22.

⁶ S'il n'y a pas de balayage en réduction, le complexe type V n'est pas formé. L'isomérisation type V \rightarrow type I ne peut pas avoir lieu.

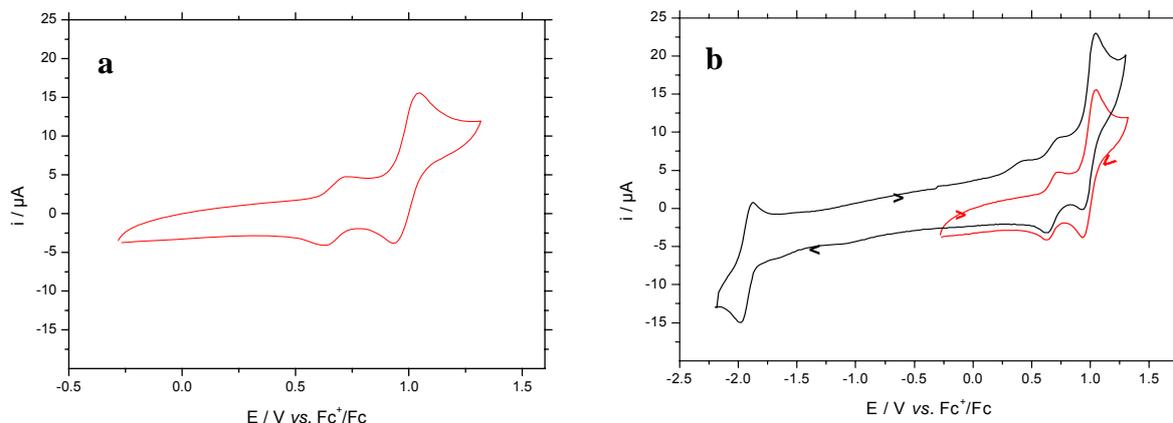


Figure II-22 : Voltammogrammes du complexe $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V en solution dans l'acétonitrile (Bu_4NPF_6 0.1 mol.L^{-1}) (électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Au premier cycle d'oxydation, deux systèmes d'intensités différentes à 0,68V (peu intense) et 1,01V (intense) sont déjà observés. L'allure de ce voltammogramme est inchangée même après plusieurs cycles en oxydation ou après un cycle de réduction (Figure II-22 b). Ce comportement est contradictoire avec celui du complexe $[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ - type I puisqu'il n'indique pour $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ - type V aucune isomérisation en complexe de type I. Une tentative d'explication peut être proposée pour ces expériences dans l'acétonitrile, si l'on reprend les analyses élémentaires des différents complexes. Celles-ci en effet montrent que le complexe $[\text{NiL}^2]$ - type I est strictement anhydre tandis que le complexe $[\text{NiL}^2]$ - type V est monohydraté. Comme par ailleurs le solvant utilisé pour ces mesures est strictement anhydre, ceci semble indiquer que la molécule d'eau de cristallisation du complexe de type V exalte la stabilité de l'espèce $[\text{NiL}^2]^{3+}$ - type V.

C – EN CONCLUSION

Les complexes de cyclen et cyclam méthylpyridine que nous avons synthétisés nous ont permis de montrer que selon la taille de la cavité, la présence d'un groupement coordinant exomacrocyclique peut favoriser l'obtention d'isomères configurationnels.

Lorsque la cavité est de type cyclen, un seul isomère est obtenu, quel que soit le métal (complexes $[\text{CuL}^1]$ et $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})]$). Les données structurales des complexes indiquent que dans le complexe $[\text{CuL}^1]$, le métal est pentacoordiné tandis que dans le complexe $[\text{NiL}^1(\text{CH}_3\text{CN})]$, le métal est hexacoordiné. Pour les deux complexes, l'atome d'azote pyridinique est coordonné au métal. Ces modes de coordination sont maintenus en solution.

Lorsque la cavité est de type cyclam, selon les conditions opératoires, plusieurs complexes isomères configurationnels ont été obtenus. Ce résultat doit être mis au crédit de la flexibilité de la cavité cyclam.

Dans le cas des complexes de Cu(II), les configurations obtenues pour le complexe $[\text{CuL}^2]$ sont les configurations de type I et de type III. Dans chacun des deux complexes le métal est pentacoordiné à l'état solide, l'atome d'azote pyridinique participant à la sphère de coordination du métal. En solution, la coordination est maintenue mais peut être désactivée par ajout d'acide (sans pour autant libérer le métal). L'étude électrochimique en réduction des deux complexes montre qu'il est possible d'isomériser le complexe $[\text{CuL}^2]$ - type III en complexe $[\text{CuL}^2]$ - type I.

Dans le cas des complexes de Ni(II), les configurations obtenues pour le complexe $[\text{NiL}^2]$ sont les configurations de type V et de type I. Dans chacun des deux complexes, le métal est hexacoordiné à l'état solide ($[\text{NiL}^2(\text{CH}_3\text{CN})]$ - type I et $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ - type V), l'atome d'azote pyridinique participant à la sphère de coordination du métal. Comme pour les complexes de cuivre, la coordination de cet atome est maintenue en solution mais peut être désactivée en milieu acide. L'étude électrochimique en oxydation des deux complexes montre qu'il est possible d'isomériser le complexe $[\text{NiL}^2]$ - type V en complexe $[\text{NiL}^2]$ - type I.

La similitude des résultats obtenus en électrochimie pour les complexes formés avec L^2 , montre que l'impulsion électrochimique est nécessaire au franchissement des barrières d'activation associées au processus d'isomérisation.

Références bibliographiques

- [1] M. Le Baccon, F. Chuburu, L. Toupet, H. Handel, M. Soibinet, I. Déchamps-Olivier, J. P. Barbier, M. Aplincourt, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1168.
- [2] a) R. Fournaise, C. Petitfaux, *Talanta*, **1987**, *34*, 385-395. b) R. Fournaise, C. Petitfaux, *Analysis*, **1990**, *18*, 242.
- [3] A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *110*, 17.
- [4] Y. Couturier, C. Petitfaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, 855.
- [5] S. Aoki, D. Kagata, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13377.
- [6] P. Gans, A. Sabbatini, A. Vacca, *Hyperquad Simulation and Speciation*. **1998-2000**, Protonics Software.
- [7] K. J. Powell, Academic software, Mini SC Database, version 5.3, **1999**.
- [8] Spartan'04, Wavefunction, Inc. Irvine CA.
- [9] *Gaussian 98* (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, M. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malik, A. D. Rabuk, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, G. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburg PA, **1998**.
- [10] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedjik, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [11] V. J. Thöm, C. C. Fox, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5947.
- [12] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1102.
- [13] a) C. Bucher, E. Duval, J. M. Barbe, J. N. Verpeaux, C. Amatore, R. Guilard, C. R. Acad. Sci. Paris, *série IIc, Chimie*, **2000**, *3*, 211. b) C. Bucher, J. C. Moutet, J. Pécaut, G. Royal, E. Saint-Aman, F. Thomas, S. Torelli, M. Ungureanu, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2242.
- [14] a) S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Déchamps-Olivier, F. Chuburu, M. Aplincourt, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3472. b) V. J. Thöm, C. C. Fox, J. C. A. Boeyens, R. D.

- Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3198. c) B. J. Hathaway, A. A. G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, *5*, 1.
- [15] a) G. Wulfsberg, *Chimie Inorganique*, Dunod, Paris, **2002**. b) L. Fabbrizzi, P. Paoletti, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1502.
- [16] M. Gaspar, R. Grazina, A. Bodor, E. Farkas, M. A. Santos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 799.
- [17] H. Kurosaki, C. Bucher, E. Espinosa, J. M. Barbe, G. Guillard, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *322*, 145.
- [18] C. Amatore, J. M. Barbe, C. Bucher, E. Duval, R. Guillard, J. N. Verpeaux, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, *356*, 267.
- [19] a) C. Amatore, J. M. Barbe, C. Bucher, E. Duval, R. Guillard, J. N. Verpeaux, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *356*, 267. b) C. Bucher, J. C. Moutet, J. Pécaut, G. Royal, E. Saint-Aman, F. Thomas, S. Torelli, M. Ungureanu, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2242. c) C. Bucher, J. C. Moutet, J. Pécaut, G. Royal, E. Saint-Aman, F. Thomas, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3777.
- [20] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^{ème} édition, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [21] a) G. J. Bridger, R. T. Skerlj, S. Padmanabhan, S. A. Martellucci, G. W. Henson, M. J. Abramo, H. C. Joao, M. Witvrouw, K. De Vreese, R. Pauwells, E. De Clercq, *J. Med. Chem.*, **1996**, *39*, 109. b) S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Déchamps, F. Chuburu, M. Aplincourt, V. Patinec, M. Le Baccon, H. Handel, T. Roisnel, *New. J. Chem.*, **2006**, *30*, 392.
- [22] a) A. Bencini, L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2544. b) A. Buttafava, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, G. Poli, B. Seghi, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1456.
- [23] E. Kimura, T. Koike, K. Uenishi, R. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1110.
- [24] F. V. Lovecchio, E. S. Gore, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3109.
- [25] Y. Dong, G. A. Lawrence, L. F. Lindoy, P. Turner, *Dalton Trans.*, **2003**, 1567.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

A - SYNTHÈSE DES LIGANDS L^1 , L^2 , L^3 ET L^4

La synthèse des ligands L^1 , L^2 , L^3 et L^4 est réalisée à partir des bisaminals de cyclen et cyclam. La condensation du glyoxal sur la tétramine est obtenue par addition goutte à goutte d'une solution méthanolique équimolaire de glyoxal à une solution méthanolique du macrocycle. Le mélange réactionnel est agité pendant une journée à température ambiante. Après évaporation, le produit est repris dans l'éther afin d'enlever les polymères formés au cours de la synthèse. Après filtration, l'éther est évaporé. Les bisaminals cyclen-glyoxal ou cyclam-glyoxal sont récupérés sous forme d'un solide blanc.

1. Synthèse du 2- (bromométhyl)-pyridine

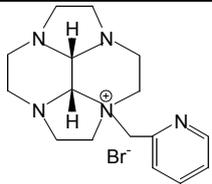
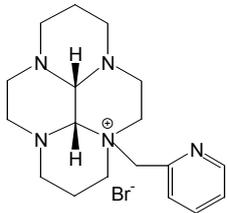
4 mmol de 2-(bromométhyl)-pyridine bromohydraté sont neutralisés dans 10 mL de carbonate de potassium en solution aqueuse à 2 mol.L^{-1} ($\text{pH} \approx 12$). La température dans le ballon est maintenue à $T \approx 0^\circ\text{C}$ à l'aide d'un bain de glace. Après 15 minutes, le 2-(bromométhyl)-pyridine est extrait à l'éther (30 mL). Après séchage et filtration de la phase organique, le 2-(bromométhyl)-pyridine est isolé par évaporation au rotavapor ($T = 40^\circ\text{C}$, $P = 400 \text{ mbar}$). Le produit d'une couleur rouge intense, fortement lacrymogène se dégrade rapidement. Il est donc utilisé dès son extraction.

2. Synthèse des ligands protégés

2.1 Cyclen-méthylpyridine protégé et cyclam-méthylpyridine protégé

4,0 mmol de 2- (bromométhyl)-pyridine dissous dans 10 mL de THF sec sont ajoutés goutte à goutte à 10 mL de THF sec contenant 4,5 mmol ($\approx 1,1$ équivalent) de bisaminal cyclen-glyoxal ou cyclam-glyoxal. Après agitation à température ambiante, le bisaminal du cyclen-méthylpyridine ou du cyclam-méthylpyridine précipite. Le produit est ensuite filtré, lavé au THF sec et séché sous le vide de la rampe.

La formation des bisaminals fonctionnalisés a été vérifiée par RMN du ^{13}C , les déplacements chimiques $\delta(^{13}\text{C})$ étant regroupés dans le tableau ci-dessous.

Bis-aminal	Temps réactionnel	$\delta(\text{ppm})$ RMN ^{13}C (D_2O)
	3 jours	CH_2N : 44,3-48,0-48,1-48,5-48,6-49,2-51,6-54,8-59,1 CH_{am} : 63,9-75,1 CH_{ar} : 126,23-130,0-139,05-147,08-150,71
	7 jours	CH_2N : 43,3-44,3-48,2-48,7-51,7-58,5-62,2-62,5 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$: 18,44-18,88 CH_{am} : 72,1-83,6 CH_{ar} : 126,3-128,6-139,4-147,7-150,8

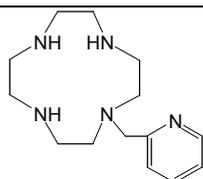
2.2 Cyclen-benzyle protégé et cyclam-benzyle protégé

Les bisaminals cyclen-benzyl et cyclam-benzyl ont été synthétisés selon le protocole expérimental publié par Lukeš et *coll.*⁷ Les données spectroscopiques obtenues pour ces composés sont en bon accord avec les données publiées.

3. Déprotection des bisaminals

Les bisaminals fonctionnalisés sont déprotégés par hydrazinolyse (10 mL d'hydrate d'hydrazine, reflux pendant huit heures). Après refroidissement, le ballon est placé au réfrigérateur pour favoriser la précipitation du produit déprotégé. Le ligand est ensuite isolé par filtration puis repris plusieurs fois dans l'éthanol afin d'éliminer toute trace de polyhydrazone. Après séchage sous le vide de la rampe, la pureté des produits **L**¹, **L**², **L**³ et **L**⁴ est contrôlée par RMN ^{13}C , analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

⁷ J. Rohovec, R. Gyepes, I. Cisařová, J. Rudovský, I. Lukeš, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 1249.

**L¹**

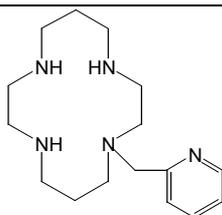
R = 85 %

 $\delta(^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 43,2-44,3-45,0-51,0PyrCH₂N : 59,7CH_{ar} : 123,0-124,5-138,1-148,0-158,3 $\delta(^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 2,49 (t, 4 H)-2,52 (m, 8 H)-2,67 (t, 4 H)PyrCH₂N : 3,63 (s, 2 H)CH_{ar} : 7,28 (t, 1 H)-7,44 (d, 1 H)-7,76 (t, 1 H)-8,35 (d, 1 H) $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_5, 0,25\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 0,5\text{H}_2\text{O}$: Calculé (%) : C, 61,34-H, 9,76-N, 24,67-C/N, 2,49

Trouvé (%) : C, 61,70-H, 9,67-N, 24,65-C/N, 2,50

ESI-MS (*m/z*) : [L¹H]⁺ : Calculé : 264,2

Trouvé : 264,1 (100%)

**L²**

R = 86 %

 $\delta(^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 46,1-46,7-47,2-48,0-49,0-54,1CH₂CH₂N : 25,3-27,2PyrCH₂N : 59,2CH_{ar} : 123,4-124,4-138,3-148,4-159,0 $\delta(^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 2,62 (t, 2 H)-2,75 (t, 2 H)-2,85 (t, 2 H)-2,92 (t, 2 H)

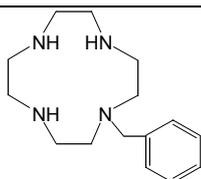
2,98 (t, 2 H)-3,07 (t, 2 H)-3,18 (t, 2 H)-3,20 (t, 2 H)

CH₂CH₂N : 1,56 (q, 2 H)-1,77 (q, 2 H)PyrCH₂N : 3,62 (s, 2 H)CH_{ar} : 7,31 (t, 1 H)-7,49 (d, 1 H)-7,81 (t, 1 H)-8,41 (d, 1 H) $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5, \text{H}_2\text{O}$: Calculé (%) : C, 62,10-H, 10,10-N, 22,63-C/N, 2,74

Trouvé (%) : C, 62,44-H, 10,15-N, 22,66-C/N, 2,76

ESI-MS (*m/z*) : [L²H]⁺ : Calculé : 292,3

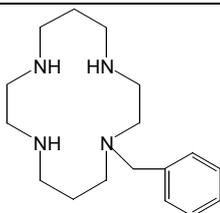
Trouvé : 292,3 (100%)

**L³**

R = 80 %

 $\delta(^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 43,8-44,9-45,6-50,9-58,6ArCH₂N : 58,6CH_{ar} : 127,6-128,9-129,9-139,7 $\delta(^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 2,50 (t, 4 H)-2,54 (m, 8 H)-2,67 (t, 4 H)ArCH₂N : 3,53 (s, 2 H)CH_{ar} : 7,29 (m, 5 H)C₁₅H₂₆N₄, 0,25 H₂O : Calculé (%) : C, 67,50-H, 10,00-N, 21,00-C/N, 3,21

Trouvé (%) : C, 67,15-H, 9,51-N, 21,05-C/N, 3,19

**L⁴**

R = 83 %

 $\delta(^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 44,3-45,0-45,4-46,1-46,2-47,1-51,5-52,0CH₂CH₂N : 23,5-25,3ArCH₂N : 55,95CH_{ar} : 125,7-126,9-127,9-137,7 $\delta(^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm})$ CH₂N : 2,40 (t, 2 H)-2,42 (t, 2 H)-2,53 (t, 2 H)-2,58 (t, 2 H)

2,60 (t, 2 H)-2,66 (t, 2 H)-2,69 (t, 2 H)-2,70 (t, 2 H)

CH₂CH₂N : 1,56 (q, 2 H)-1,78 (q, 2 H)ArCH₂N : 3,50 (s, 2 H)CH_{ar} : 7,34 (m, 5 H)C₁₇H₃₀N₄, 0,75 H₂O : Calculé (%) : C, 67,17-H, 10,45-N, 18,43-C/N, 3,64

Trouvé (%) : C, 67,37-H, 11,03-N, 18,66-C/N, 3,61

B - SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET DE NICKEL (II) AVEC LES LIGANDS L¹ ET L²

1. Synthèse des complexes de cuivre (II) avec les ligands L¹ et L²

1.1 Synthèse des complexes [CuL¹](ClO₄)₂ et [CuL²](ClO₄)₂ - type I

5 mL d'une solution méthanolique contenant 1 équivalent (0,32 mmol) de perchlorate de cuivre hexahydraté Cu(ClO₄)₂ · 6 H₂O sont ajoutés goutte à goutte à 0,32 mmol de ligand (L¹ ou L²) solubilisé dans 15 mL de méthanol. La solution bleue est chauffée à reflux pendant deux heures, puis concentrée au minimum par évaporation et lavée à l'éther. Le solide bleu est filtré et séché sous vide. Des monocristaux bleus sont ensuite obtenus par diffusion d'éther dans une solution de complexe solubilisé dans l'acétonitrile.

1.2 Synthèse de complexe [CuL²](PF₆)₂ - type III

Sous azote, 5 mL d'une solution méthanolique contenant 1 équivalent (0,17 mmol) de Cu(CH₃CN)₄PF₆ (blanc) sont ajoutés goutte à goutte à 0,17 mmol de L² solubilisé dans 15 mL de méthanol. Au bout d'une heure, le mélange réactionnel devient bleu ; il est maintenu sous agitation à température ambiante pendant un jour. La solution bleue est concentrée au minimum (environ 5 mL) par évaporation du solvant. Un précipité violet obtenu après lavage avec l'éther est filtré et séché sous la rampe. Des monocristaux violets sont isolés par diffusion lente d'éther à une solution de complexe solubilisé dans le méthanol.

2. Synthèse des complexes de nickel (II) avec les ligands L¹ et L²

2.1 Synthèse du complexe [NiL¹](ClO₄)₂

5 mL d'une solution méthanolique contenant 0,36 mmol de perchlorate de nickel hexahydraté Ni(ClO₄)₂ · 6 H₂O sont ajoutés goutte à goutte à 0,32 mmol de L¹ solubilisé dans 15 mL de méthanol. Le mélange violet est chauffé à reflux pendant deux heures. La solution concentrée au minimum par évaporation du solvant est lavée avec de l'éther. Le solide violet est filtré et séché sous le vide de la rampe. Des monocristaux violets sont obtenus par diffusion de l'éther dans une solution de complexe solubilisé dans l'acétonitrile.

2.2 Synthèse des complexes $[\text{NiL}^2](\text{ClO}_4)_2$ - type I/type V

5 mL d'une solution méthanolique contenant 0,71 mmol de perchlorate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés goutte à goutte à 0,64 mmol de L^2 solubilisé dans 15 mL de méthanol. La solution violette est chauffée à reflux pour une heure puis agitée à température ambiante pendant un jour. Un précipité rose se forme : il est isolé de la solution violette surnageante et redissous dans l'acétonitrile. Des monocristaux roses sont obtenus par diffusion lente d'éther dans l'acétonitrile (isomère type I). Le filtrat violet est ensuite concentré au minimum par évaporation et des monocristaux violets sont obtenus par évaporation lente de la solution (isomère type V).

2.3 Oxydation du complexe $[\text{NiL}^2](\text{ClO}_4)_2$

0,07 mmol du complexe $[\text{NiL}^2](\text{ClO}_4)_2$ ont été solubilisés dans 5 mL d'eau. A cette solution violette, un demi équivalent de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissous dans 5 mL d'eau ont été ajoutés goutte à goutte : la solution devient vert-jaune. Le pH de la solution est ajusté à $\text{pH} = 7$ par l'ajout de quelques gouttes de NaOH et le mélange est maintenu sous l'agitation pendant une heure. Après évaporation, le produit est séché sous le vide de la rampe.

3. Contrôle de la pureté des complexes de cuivre (II) et nickel (II) avec les ligands $\text{L}^{1,2}$

La pureté des complexes a été contrôlée par analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Les analyses élémentaires des différents complexes de cuivre et de nickel $[\text{CuL}^{1,2}]$ et $[\text{NiL}^{1,2}]$ sont données dans le Tableau ci-dessous.

Formule		% C	% H	% N	$\frac{\%C}{\%N}$	Couleur
$[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{CuCl}_2\text{O}_8, \text{H}_2\text{O}$	Expérimental	31,06	4,72	12,70	2,44	Bleu
	Théorique	30,92	5,00	12,88	2,40	
$[\text{CuL}^2](\text{ClO}_4)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{CuCl}_2\text{O}_8$	Expérimental	34,65	5,01	12,48	2,78	Bleu
	Théorique	34,70	5,28	12,64	2,75	
$[\text{CuL}^2](\text{PF}_6)_2, \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{CuP}_2\text{F}_{12}, \text{CH}_3\text{OH}$	Expérimental	30,29	4,73	10,45	2,90	Violet
	Théorique	30,16	4,91	10,35	2,91	
$[\text{NiL}^1](\text{ClO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{NiCl}_2\text{O}_8, 2 \text{H}_2\text{O}$	Expérimental	30,44	4,64	12,38	2,46	Violet
	Théorique	30,19	5,25	12,57	2,40	
$[\text{NiL}^2](\text{ClO}_4)_2$ -type I $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{NiCl}_2\text{O}_8$	Expérimental	35,03	5,15	12,52	2,80	Rose
	Théorique	35,00	5,32	12,75	2,75	

[NiL ²](ClO ₄) ₂ ·0,25H ₂ O-typeV C ₁₆ H ₂₉ N ₅ NiCl ₂ O ₈ ·0,25H ₂ O	Expérimental	34,58	4,96	12,43	2,78	Violet
	Théorique	34,72	5,37	12,65	2,75	

L'analyse des complexes par spectroscopie infra-rouge permet de vérifier la présence des contre-ions perchlorate (deux bandes vers 630 et 1100 cm⁻¹) ou hexafluorophosphate (560 et 840 cm⁻¹).

Les analyses des complexes de cuivre et de nickel par spectrométrie de masse (ESI-MS) sont reportées dans le Tableau suivant.

Formule	Pic moléculaire et fragments	
	Expérimental	Théorique
[CuL ¹ (ClO ₄)] ⁺	425	425
[CuL ¹ H ₁] ⁺	325	325
[CuL ² (ClO ₄)] ⁺	453	453
[CuL ² H ₁] ⁺	353	353
[CuL ² (PF ₆)] ⁺	499,02	499,14
[CuL ² H ₁] ⁺	353,07	353,16
[NiL ¹ (ClO ₄)] ⁺	420,2	420,1
[NiL ¹ H ₁] ⁺	320,2	320,1
[NiL ² (ClO ₄)] ⁺	448,1	448,1
[NiL ² H ₁] ⁺	348,14	348,14

CHAPITRE III

Synthèse et étude physicochimique des complexes dinucléaires de cuivre (II) et nickel (II) formés avec des ligands bismacrocycliques à espaceur pyridine (L⁵, L⁶) ou pyrazine (L⁷, L⁸)

L'objet de ce chapitre est d'étudier les propriétés physicochimiques des complexes de cuivre (II) et de nickel (II) formés avec des ligands bismacrocycliques. Les bismacrocycles étudiés sont constitués de deux cavités identiques (cyclen ou cyclam) séparées par un espaceur fonctionnalisé de type pyridine (L^5 et L^6) ou pyrazine (L^7 et L^8). Dans un premier temps, nous présenterons les propriétés acido-basiques de ces ligands ainsi que l'étude de la complexation du cuivre (II) en solution. Dans un second temps, les caractéristiques structurales des complexes de cuivre (II) et nickel (II) seront décrites. Enfin, le rôle de l'espaceur fonctionnalisé sur le comportement redox ainsi que sur l'empreinte RPE des complexes sera examiné.

A – SYNTHÈSE ET ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES LIGANDS BISMACROCYCLIQUES L^5 , L^6 , L^7 ET L^8

1. Synthèse des ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8

La synthèse des ligands bismacrocycliques a été effectuée à Brest par l'équipe du Professeur Handel ^[1]. L'action de deux équivalents de cyclen-glyoxal ou cyclam-glyoxal sur le lien dihalogéné, conduit, dans l'acétonitrile et à température ambiante, à la précipitation des bisaminals intermédiaires (Schéma III-1).

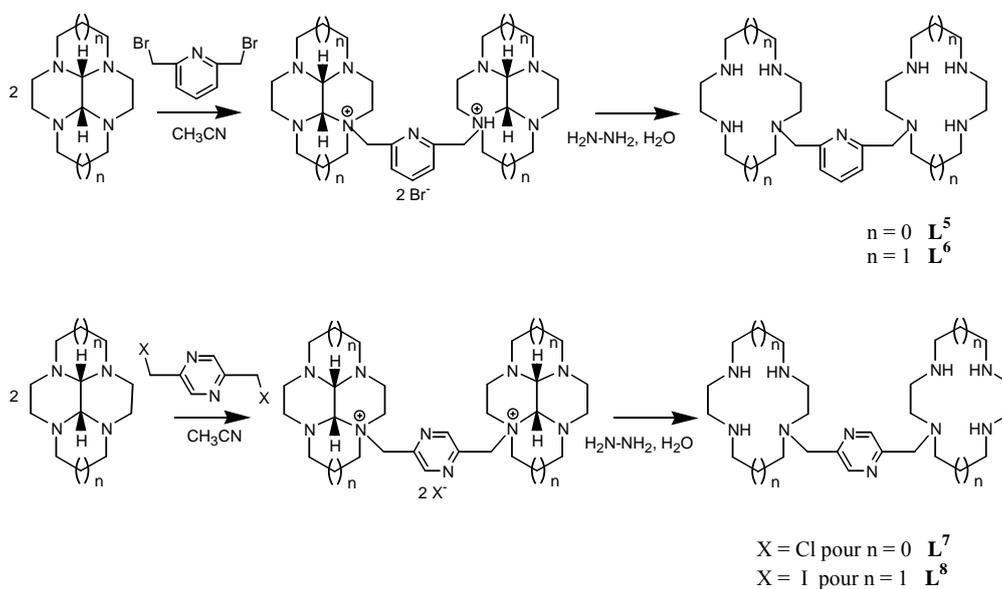


Schéma III-1 : Synthèse des ligands bismacrocycliques L^5 , L^6 , L^7 et L^8

Ces disels sont récupérés par filtration, puis déprotégés par hydrazinolyse. Après refroidissement de la solution, les bismacrocycles qui se présentent sous forme de solides

blancs, sont filtrés. Ils sont ensuite contrôlés par RMN du ^{13}C , leur pureté étant vérifiée conjointement par analyse élémentaire et spectrométrie de masse.

2. Etude potentiométrique des ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8

2.1 Allure des courbes expérimentales de neutralisation

Les propriétés acido-basiques des ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8 ont été étudiées par potentiométrie, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les ligands L^1 et L^2 .

Sur les Figures III-1a et 1b sont tracées les courbes de neutralisation des ligands biscyclens (L^5 et L^7) et biscyclams (L^6 et L^8) par KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe pour laquelle le pictogramme est \blacktriangle correspond au dosage de 4 mL d'acide nitrique $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

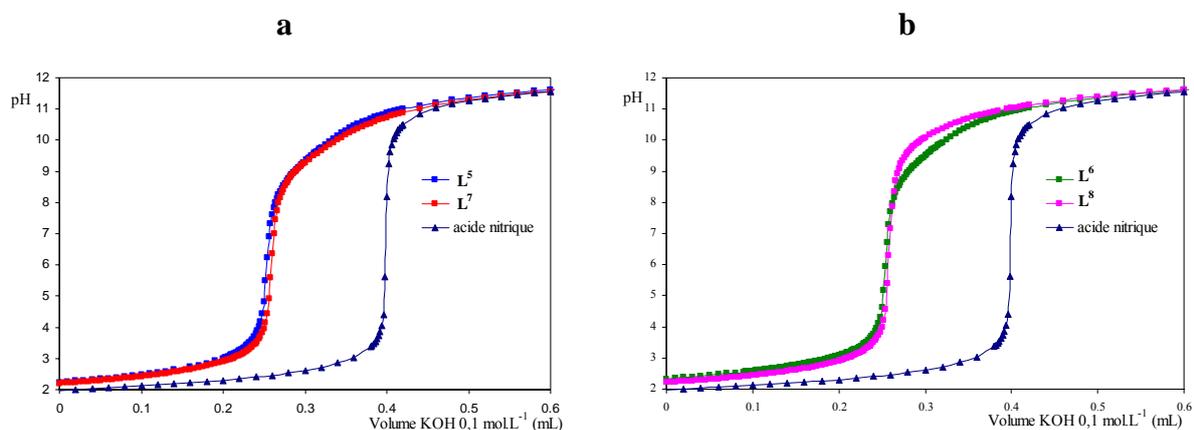


Figure III-1 : Courbe de neutralisation des ligands en présence de l'acide nitrique $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 a- biscyclens L^5 et L^7 ; b- biscyclams L^6 et L^8

L'hypothèse de départ consiste à considérer le comportement acido-basique de chaque cavité comme indépendant l'un de l'autre^[2,3]. Dans ce cas, chaque ligand possède quatre acidités relativement fortes et quatre acidités relativement faibles, ces acidités étant associées aux sites de protonation des cavités. Il faut ensuite prendre en compte le(s) atome(s) d'azote de l'espaceur potentiellement protonable(s).

L'allure des courbes de dosage est similaire à celle des ligands monosubstitués L^{1-4} étudiés au chapitre II. Avant l'équivalence ($\text{pH} < 4$), les ligands présentent des valeurs de pH supérieures à celles de l'acide nitrique seul. Cette différence est due à la consommation de protons par le ligand qui se reprotone en partie. Dans cette zone de pH, il y a neutralisation des acidités les plus fortes du ligand. Après l'équivalence (au delà de $\text{pH} = 8$), l'aplatissement de la courbe est caractéristique de la neutralisation des acidités faibles du ligand. La

différence des volumes équivalents entre la courbe de neutralisation de l'acide nitrique seul et celle du ligand permet alors de déterminer le nombre de protons restant fixés sur le ligand à $\text{pH} = 7$. Pour les ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8 cette différence est égale à quatre fois la quantité de ligand introduite. Ceci signifie que le ligand possède quatre acidités relativement faibles, ce qui confirme notre hypothèse.

2.2 Courbes de neutralisation calculées et détermination des constantes de protonation

Pour chaque ligand, les couples de valeurs (pH , volume de KOH ajouté) d'au minimum six dosages ont été exploités à l'aide du logiciel PROTAF. Le résultat de l'affinement pour les ligands L^6 et L^8 est représenté à titre d'exemple sur les Figures III-2a et III-2 b.

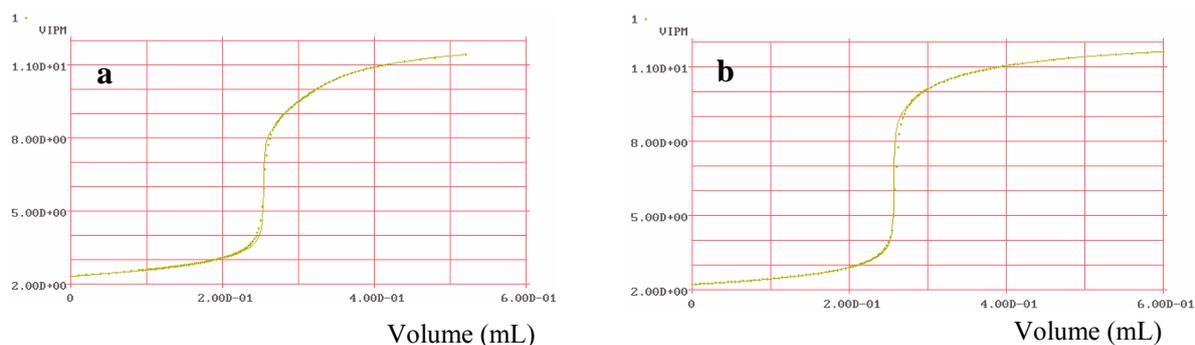


Figure III-2 : Courbes de neutralisation expérimentale (•) et calculée (-) par PROTAF pour les ligands : a- L^6 ; b- L^8

L'ensemble des résultats obtenus pour les ligands étudiés L^5 , L^6 , L^7 et L^8 est récapitulé dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Constantes de protonation $\log K_{01h}$ des ligands étudiés. $I = 1$ (KNO_3), $20^\circ C$

$\log K_{01h}$	L⁵	L⁶	L⁷	L⁸
$L + H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	11,4(2)	11,4(2)	10,7(2)	11,4(2)
$[LH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	10,35(7)	10,73(4)	10,44(6)	11,07(6)
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	9,62(3)	9,83(3)	9,60(5)	10,65(4)
$[LH_3]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	8,49(4)	8,73(2)	8,71(2)	9,56(2)
$[LH_4]^{4+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_5]^{5+}$	2,6(1)	2,6(1)	1,9(1)	2,0(1)
$[LH_5]^{5+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_6]^{6+}$	<2	2,8(2)	<2	<2

a- Les valeurs entre parenthèses correspondent à un intervalle de confiance, calculé pour un seuil de confiance de 95%.

b- K_{01h} correspond à l'équilibre de protonation :

$$LH_{h-1}^{(h-1)+} + H^+ \xrightleftharpoons{K_{01h}} LH_h^{h+}$$

Les ligands **L⁵** et **L⁶** possèdent a priori neuf sites protonables, les ligands **L⁷** et **L⁸** en possédant dix. Les titrages effectués permettent d'atteindre avec une précision convenable cinq constantes de protonation pour les ligands **L⁵**, **L⁷** et **L⁸** ; pour le ligand **L⁶** une sixième constante peut être obtenue. Les autres constantes d'acidité sont trop faibles pour être calculées dans les conditions expérimentales utilisées.

Pour chaque bismacrocycle, les quatre premières constantes de protonation ($\log K_{01h} = 11,4$ à $8,5$) sont attribuées à la protonation de deux atomes d'azote de chaque cavité macrocyclique et plus précisément aux fonctions amine secondaire. La considération des contraintes électrostatiques induites par l'ajout successif de protons permet de proposer une séquence de protonation alternée sur chaque macrocycle^[2,3]. Autrement dit, la première et la troisième constante seront attribuées à la protonation des atomes d'azote secondaires d'une cavité tandis que la deuxième et la quatrième constante seront attribuées à la protonation des atomes d'azote secondaires de l'autre cavité.

Dans le cas du ligand **L⁶**, il faut remarquer la détermination d'une constante de protonation supplémentaire ainsi qu'une inversion entre les valeurs de la cinquième et la sixième constante de protonation : ceci montre que l'ajout d'un cinquième proton est plus difficile que l'ajout d'un sixième proton. Etant donné l'intervalle de confiance calculé pour chacune de ces constantes, il est toutefois hasardeux d'aller plus avant dans l'interprétation de ces valeurs.

Il est intéressant de comparer les valeurs des quatre premières constantes de protonation des bismacrocyclus L^5 , L^6 , L^7 et L^8 avec celles de ligands similaires dans lesquels les espaceurs sont des groupements méta-xylyl (ligands L^9 (cavité cyclen) et L^{11} (cavité cyclam)) ou para-xylyl (ligands L^{10} (cavité cyclen) et L^{12} (cavité cyclam))^[2]. Ces valeurs, obtenues dans les mêmes conditions opératoires sont reprises dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Comparaison des quatre premières constantes de protonation des biscyclens (L^5 , L^9), (L^7 , L^{11}) et biscyclams (L^6 , L^9), (L^8 , L^{12}) $I = 1$ (KNO_3), $20^\circ C$

log K_{0th}	Biscyclens				Biscyclams			
	L^5	L^9 ^[4]	L^7	L^{11} ^[2]	L^6	L^{10} ^[4]	L^8	L^{12} ^[2]
$L + H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	11,4 (2)	11,3	10,7 (2)	11,1	11,4 (2)	12,13	11,4 (2)	12,3
$[LH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	10,35 (7)	10,49	10,44 (6)	10,5	10,73 (4)	10,49	11,07 (6)	11,1
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	9,62 (3)	9,50	9,60 (5)	9,44	9,83 (3)	9,65	10,65 (4)	9,80
$[LH_3]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	8,49 (4)	8,83	8,71 (2)	8,75	8,73 (2)	8,83	9,56 (2)	8,9

L'intérêt de cette comparaison est d'estimer le rôle des atomes d'azote présents sur les espaceurs pyridine et pyrazine sur la stabilisation des protons insérés dans les cavités macrocycliques. Si l'on se base aussi sur les résultats obtenus pour les ligands L^1 et L^2 étudiés dans le chapitre précédent, on s'attend à ce que les constantes de protonation calculées pour les ligands à espaceur fonctionnalisé soient supérieures à celles calculées pour les ligands à espaceur non fonctionnalisé (à un même stade de protonation).

Dans le cas des ligands bismacrocycliques, les valeurs des constantes reportées dans le Tableau III-2 sont voisines. Il semble donc que le rôle de stabilisation joué par les hétéroatomes présents sur l'espaceur ne soit pas aussi significatif dans les ligands bismacrocycliques L^5 , L^6 , L^7 et L^8 qu'il ne l'était dans les ligands monocycliques L^1 et L^2 .

L'analyse de la séquence de protonation ne fait jusqu'à présent pas référence à la protonation des atomes d'azote portés par les espaceurs pyridine ou pyrazine. Un examen des constantes de protonation déterminées pour les hétérocycles azotés aromatiques^[5] montre que

la substitution du cycle par un ou deux groupements méthylamine s'accompagne d'une diminution de la constante de protonation de l'atome d'azote (Schéma III-2)^[5].

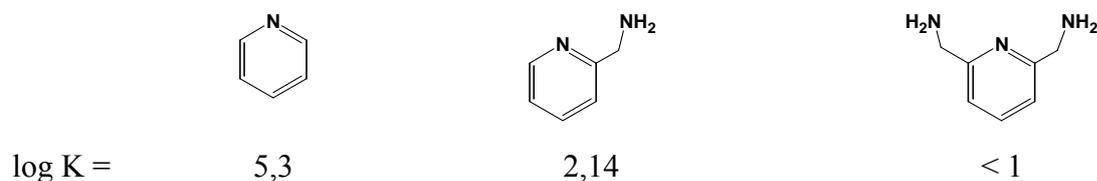


Schéma III-2: Evolution des constantes de protonation dans des pyridines substituées

Par ailleurs, les données disponibles pour les atomes d'azote de type pyrazinique^[5] montrent que l'affinité protonique de ces atomes est faible ; ils ne peuvent se protoner que dans une zone de pH inférieure à 1,5. Dans les conditions de titrages mises en œuvre, il semble donc difficile de déterminer les constantes de protonation associées aux atomes d'azote pyridinique ou pyrazinique.

Les courbes de répartition des différentes espèces protonées des ligands L^{5-8} ont été tracées par HYSS (Figures III-3a à d).

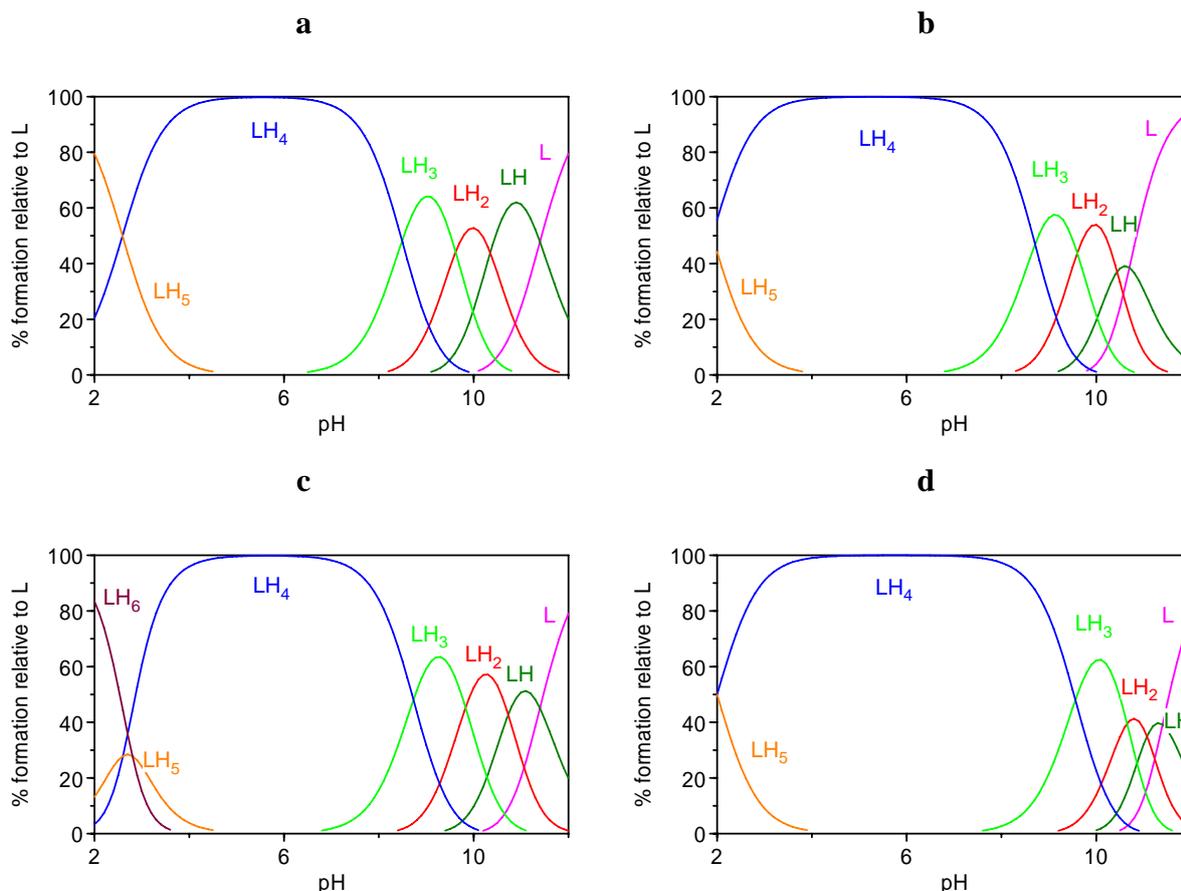


Figure III-3 : Courbes de répartition des ligands et de leurs espèces protonées en fonction du pH ([ligand] = 10^{-3} mol.L⁻¹) : a- L⁵; b- L⁷; c- L⁶; d- L⁸

L'examen des courbes de répartition des espèces en fonction du pH montre que pour des valeurs de pH supérieures à 8, les espèces $[LH_3]^{3+}$, $[LH_2]^{2+}$, $[LH]^+$ et **L** coexistent en solution. Par contre, dans la zone de pH comprise entre 4 et 8, seule l'espèce $[LH_4]^{4+}$ est présente. Enfin, pour des valeurs de pH inférieures à 4, l'espèce $[LH_4]^{4+}$ coexiste avec l'espèce $[LH_5]^{5+}$ (et $[LH_6]^{6+}$ dans le cas du ligand **L**⁶). En milieu acide, c'est donc majoritairement sous ces formes que les différents ligands participeront à la complexation.

Dans le but de préciser la séquence de protonation des ligands bismacrocycliques en milieu acide, l'étude de l'évolution des spectres UV des ligands en fonction du pH couplée à l'étude de l'évolution des déplacements chimiques des protons aromatiques des espaceurs en fonction du pH a été effectuée.

3. Etude de la protonation des ligands par spectrophotométrie UV et par spectroscopie RMN ¹H

L'évolution des spectres UV et RMN ¹H en fonction du pH a été menée sur les ligands **L**⁵ et **L**⁶. Par manque de produit, l'étude n'a pu être menée à bien pour les ligands **L**⁷ et **L**⁸.

Le suivi de la bande UV de l'espaceur pyridine (ligands **L**⁵ et **L**⁶) a été effectué en solution aqueuse entre pH ~ 2,5 et pH ~ 12 et entre 230 nm et 320 nm. Les faisceaux des spectres correspondants sont représentés sur les Figures III-4 a et III-4 b.

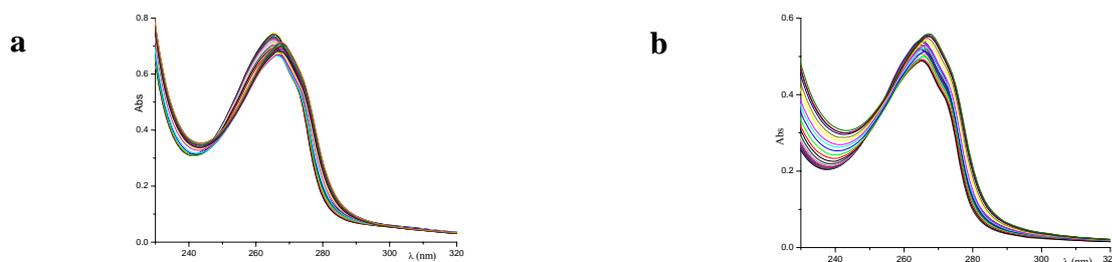


Figure III-4 : Evolution des spectres UV en fonction du pH ($2,5 < \text{pH} < 12$) des ligands
a– biscyclen-pyridine **L**⁵; **b**–biscyclam-pyridine **L**⁶

Pour les ligands **L**⁵ et **L**⁶, on s'attend à ce que la protonation de l'atome d'azote de l'espaceur s'accompagne d'un effet hyperchrome pour la bande associée au groupement pyridine ($\lambda = 262 \text{ nm}$)^[6]. Comme le montrent les Figures III-4a et III-4b, dans la gamme de pH comprise entre 2,5 et 12, les spectres UV présentent peu, voire pas d'évolution, contrairement à ce qui a été précédemment observé pour les macrocycles monoN-fonctionnalisés **L**¹ et **L**².

Si l'étude est poursuivie à pH plus acide, ($pH < 2,5$), un léger effet hyperchrome est observé pour le ligand L^5 (Figure III-5 a). Dans le cas du ligand L^6 , l'effet hyperchrome est plus marqué (Figure III-5 b).

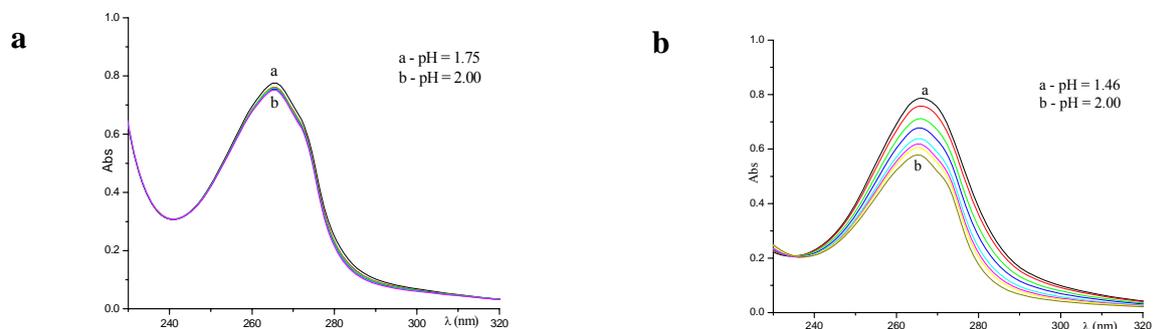


Figure III-5 : Evolution des spectres UV en fonction du pH ($pH < 2,5$) des ligands
a– biscyclen-pyridine L^5 ; **b**–biscyclam-pyridine L^6

L'évolution en fonction du pH des signaux des protons pyridiniques du ligand L^5 est présentée dans les Figures III-6 et 7.

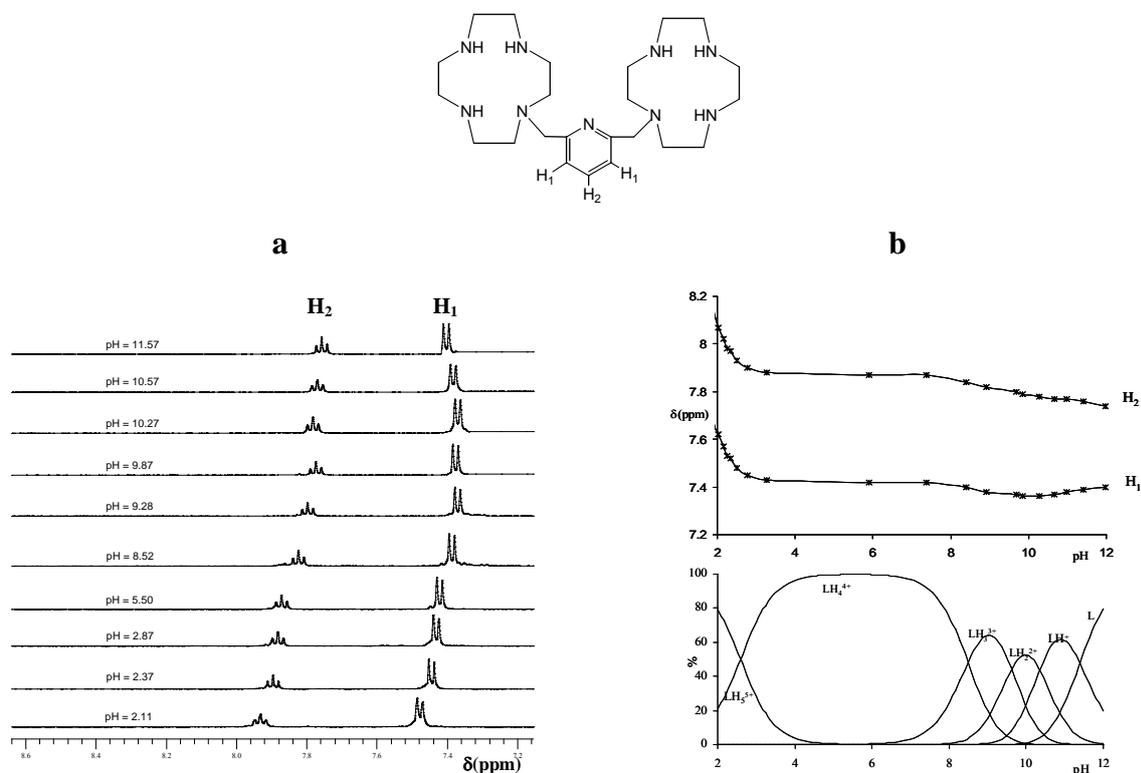


Figure III-6 : Ligand L^5 : Evolution des $\delta(^1H_{aromatiques})$ en fonction du pH : $2,11 < pH < 11,57$

Pour des valeurs de pH supérieures à 4, le diagramme de distribution des espèces protonées indique que les formes L^5 , $[L^5H]^+$, $[L^5H_2]^{2+}$, $[L^5H_3]^{3+}$ et $[L^5H_4]^{4+}$ sont majoritaires. Comme les premières protonations du ligand interviennent dans la cavité macrocyclique, les signaux des protons aromatiques sont peu affectés par l'insertion des premiers protons.

En dessous de pH = 2, domaine dans lequel l'espèce $[L^5H_5]^{5+}$ est majoritaire, l'insertion d'un cinquième proton s'accompagne d'un déblindage des signaux associés aux protons pyridiniques (Figure III-7).

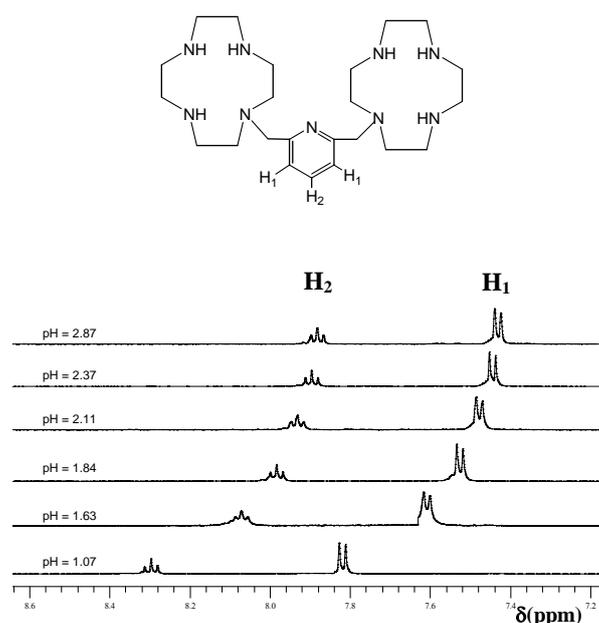


Figure III-7 : Ligand L^5 : Evolution des $\delta(^1H_{aromatiques})$ en fonction du pH : $1,07 < pH < 2,87$

Ce comportement tend à montrer que l'azote pyridinique dans le ligand L^5 ne peut être protoné qu'en dessous de pH = 2.

L'évolution en fonction du pH des signaux des protons pyridiniques du ligand L^6 est présentée dans les Figures III-8 et 9.

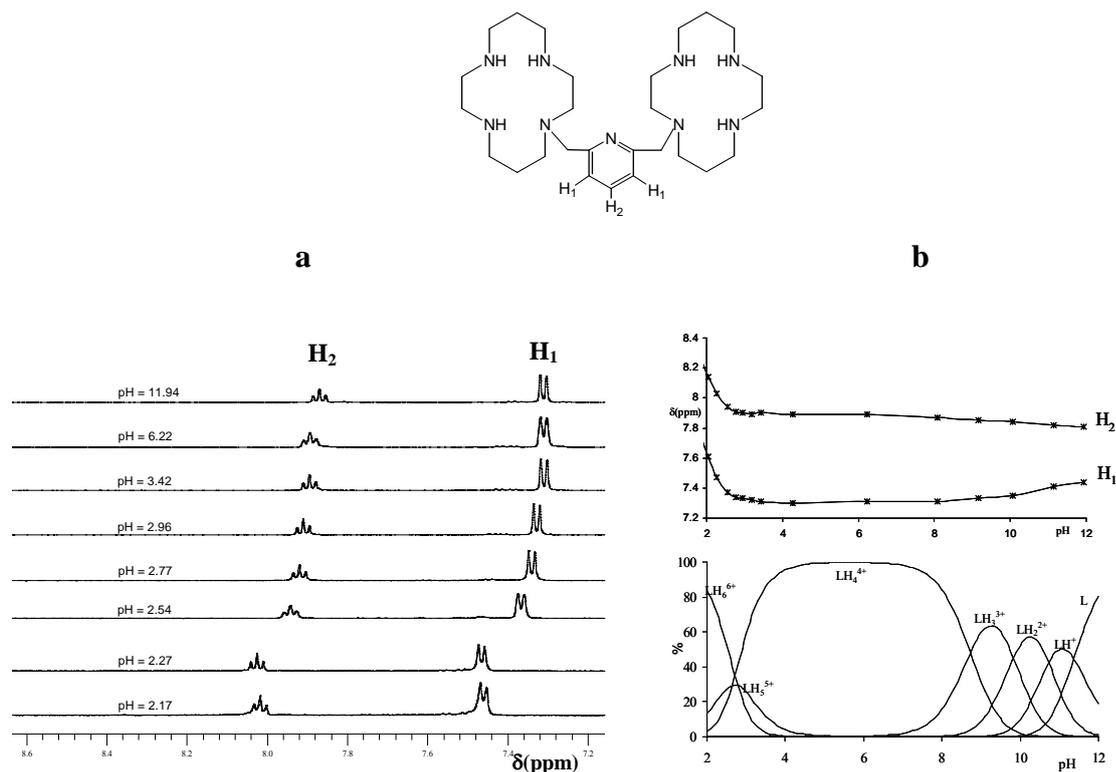


Figure III-8 : Ligand L^6 : Evolution des $\delta(^1H_{aromatiques})$ en fonction du pH : $2,17 < pH < 11,94$

Pour des valeurs de pH supérieures à 4, le diagramme de distribution des espèces protonées indique que les formes L^6 , $[L^6H]^+$, $[L^6H_2]^{2+}$, $[L^6H_3]^{3+}$ et $[L^6H_4]^{4+}$ sont majoritaires. Comme pour le ligand L^5 , les premières protonations du ligand interviennent dans la cavité macrocyclique : les déplacements chimiques des protons pyridiniques sont donc peu affectés par la diminution du pH. Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 3, les espèces $[L^6H_4]^{4+}$, $[L^6H_5]^{5+}$ et $[L^6H_6]^{6+}$ coexistent. Cette fois ci, l'influence du pH sur les déplacements chimiques des protons pyridiniques n'est plus négligeable et un déblindage assez net des signaux ($\Delta\delta \approx 0,5$ ppm) est observé (Figure III-9).

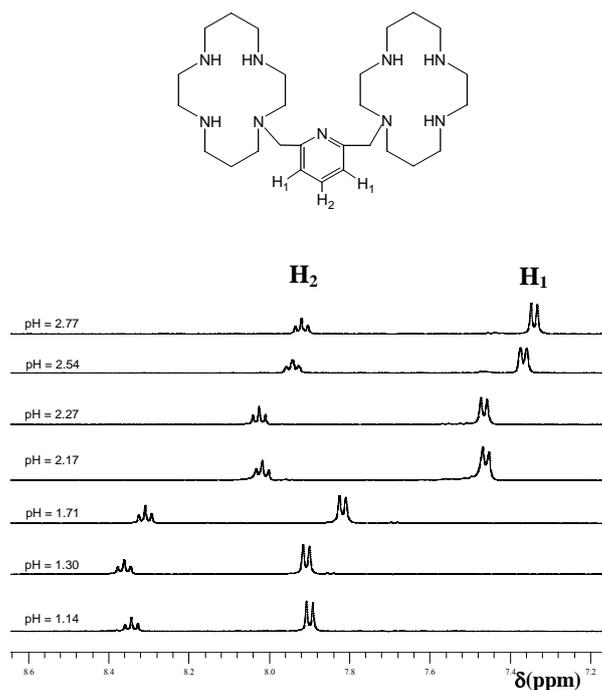


Figure III-9 : Ligand L^6 : Evolution des $\delta(^1H_{aromatiques})$ en fonction du pH : $1,14 < pH < 2,77$

Ce résultat doit être rapproché de l'effet hyperchrome observé à pH acide pour la bande UV du groupe pyridine dans ce ligand. Dans ce domaine de pH, l'azote pyridinique peut donc être protoné. Etant donné le recouvrement des domaines d'existence des espèces $[L^6H_5]^{5+}$ et $[L^6H_6]^{6+}$ il est toutefois difficile de déterminer pour quel degré de protonation du ligand ($[L^6H_5]^{5+}$ ou $[L^6H_6]^{6+}$), l'atome d'azote pyridinique est concerné.

Si l'on résume le comportement acido-basique des ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8 sur la base des divers résultats exposés dans ce paragraphe, les deux molécules présentent des séquences de protonation similaires. L'addition des quatre premiers protons intervient dans la cavité macrocyclique. En milieu acide, pour le ligand L^5 , la protonation de l'atome d'azote pyridinique n'a pu être mise en évidence. Pour le ligand L^6 , la protonation de l'atome d'azote pyridinique a pu être mise en évidence par spectroscopie sans pour autant préciser à quel degré de protonation du ligand elle correspond. Pour les ligands L^7 et L^8 , l'analyse spectroscopique n'a pu être effectuée mais sur la base des données bibliographiques, on peut penser qu'il est peu probable que, dans la zone de pH explorée par potentiométrie, les atomes d'azote pyraziniques soient protonés.

B – SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET NICKEL (II) FORMÉS AVEC LES LIGANDS L^5, L^6, L^7 ET L^8

1. Etude de la stabilité thermodynamique des complexes de cuivre (II) avec les ligands L^5, L^6, L^7 et L^8

La présence de deux cavités complexantes dans les ligands L^5, L^6, L^7 et L^8 implique qu'en fonction de la quantité de métal introduite, des complexes mono- ou dinucléaires peuvent être obtenus. Pour cette raison, des rapports $R = [Ligand]/[Métal]$ compris entre 0,5 et 2 ont été étudiés.

Dans le Schéma III-3, figurent les équations bilan de formation des complexes mono- et dinucléaires. Comme le montrent les équations (a) et (b), la formation des complexes mono- et dinucléaires libère le même nombre de protons.

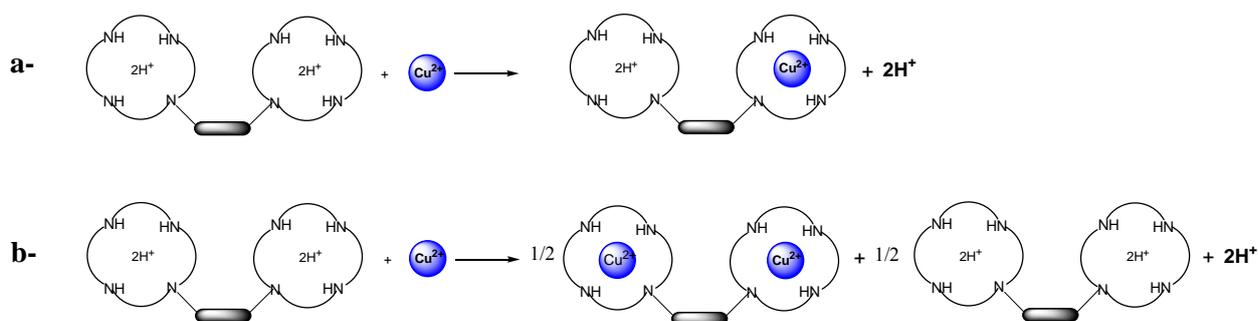


Schéma III-3 : Equations de formation des complexes mono- et dinucléaires à partir de ligands bismacrocycliques

La détermination par potentiométrie du nombre de protons libérés par la complexation du ligand n'est donc pas suffisante pour distinguer la formation des espèces mononucléaires de celle des espèces dinucléaires. En préalable à l'étude potentiométrique il faut donc mettre en œuvre une analyse du système par une technique capable de distinguer les complexes mononucléaires des complexes dinucléaires. Pour cela, le suivi en fonction du pH du signal RPE des solutions aux différents rapports étudiés est une méthode de choix. En effet, comme cela a été précisé dans le chapitre bibliographique, le spectre RPE d'un complexe mononucléaire de Cu(II) présente un signal de quatre raies équidistantes alors que dans le cas de la formation de complexe dinucléaire celui-ci comporte plus de quatre raies.

1.1 Suivi RPE des systèmes L^{5-8} -Cu(II) en fonction du pH et de la valeur de R

L'évolution du spectre RPE en fonction du pH à différents rapports $R = [L]/[Cu(II)]$ ($R = 0,56, 0,72, 1,3$ et $1,8$) a été suivie dans l'eau à 150 K pour les ligands L^5, L^6, L^7 et L^8 . Les paramètres spectroscopiques $g_{//}$ et $A_{//}$ obtenus sont rassemblés dans le Tableau III-3 et, à titre d'exemple, l'évolution en fonction du pH des spectres RPE du ligand L^5 en présence de cuivre pour le rapport $R = 1,3$, est présentée sur la Figure III-10.

Tableau III-2 : Paramètres RPE des complexes mononucléaires¹ $[CuL^iH_2]$

Ligands	Complexes	$g_{//}$	$A_{//}$
Bismacrocycles	$[CuL^5H_2]$	2,20	183
	$[CuL^6H_2]$	2,19	194
	$[CuL^7H_2]$	2,19	186
	$[CuL^8H_2]$	2,19	187
Monomacrocycles	$[CuL^1]$	2,19	175
	$[CuL^2]$ - type I ^[7]	2,19	177
	$[CuL^2]$ - type III ^[7]	2,20	188
	$[Cu(\text{cyclen})]$	2,20	184
	$[Cu(\text{cyclam})]$	2,19	205

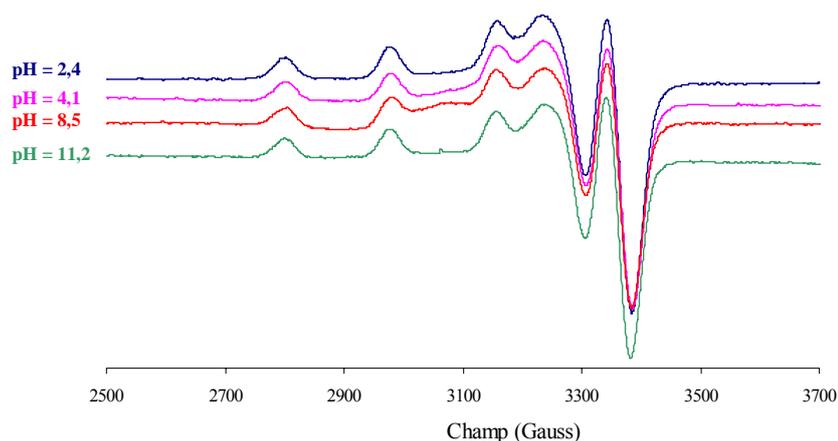


Figure III-10 : Evolution en fonction du pH du système L^5 -Cu(II) pour un rapport $R = [L^5]/[Cu] = 1,3$

¹ Dans le but de simplifier l'écriture des complexes, les complexes $[ML^iH_n]^{2+n}$ où $i = 5-8$ et $n = 2-0$ seront notés $[ML^iH_n]$ où $i = 5-8$ et $n = 2-0$.

Pour tous les rapports supérieurs à 1 et quel que soit le pH, les spectres enregistrés présentent un signal de quatre raies équidistantes. Ceci indique que quel que soit le ligand bismacrocyclique, lorsque le système étudié est tel que le rapport $R = [Ligand]/[Métal]$ est supérieur à 1, les espèces obtenues sont exclusivement mononucléaires. La comparaison des paramètres spectroscopiques $g_{//}$ et $A_{//}$ obtenus pour les complexes mononucléaires basés sur les ligands L^5 et L^7 sont comparables à ceux des complexes mononucléaires de référence $[CuL^1]$ et $[Cu(cyclen)]$ ^[7]. Ceci suggère que dans les complexes mononucléaires $[CuL^{5,7}H_n]$ la sphère de coordination du métal est, comme dans le complexe de référence, pentacoordinée (soit de type CuN_5 soit de type CuN_4O). Pour les ligands L^6 et L^8 , les paramètres $g_{//}$ et $A_{//}$ sont similaires à ceux des complexes référence $[CuL^2]$ et $[Cu(cyclam)]$. Ceci suggère que dans les complexes mononucléaires $[CuL^{6,8}H_n]$ la présence d'atomes coordinants sur l'espaceur provoque une déformation de la sphère de coordination du métal. Il y a donc probablement intervention, dans la sphère de coordination du métal, des atomes d'azote portés par les espaceurs pyridine ou pyrazine.

Ces résultats indiquent donc qu'au cours de la détermination des constantes globales de formation des complexes basés sur les ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8 , lorsque le rapport $R = [L]/[M]$ sera supérieur à 1, les entités à prendre en compte seront de stoechiométrie $[CuLH_n]$. Dans ces complexes, l'une des cavités sera complexée tandis que le degré de protonation de l'autre cavité dépendra du pH.

Pour les solutions de rapport $R = [L]/[M]$ inférieur à 1, quel que soit le pH, les spectres présentent dans la zone parallèle un signal de plusieurs raies indiquant la présence de complexes dinucléaires^[2]. A titre d'exemple, l'évolution en fonction du pH des spectres RPE du ligand L^5 en présence de cuivre pour le rapport $R = 0,72$, est présentée à la Figure III-11.

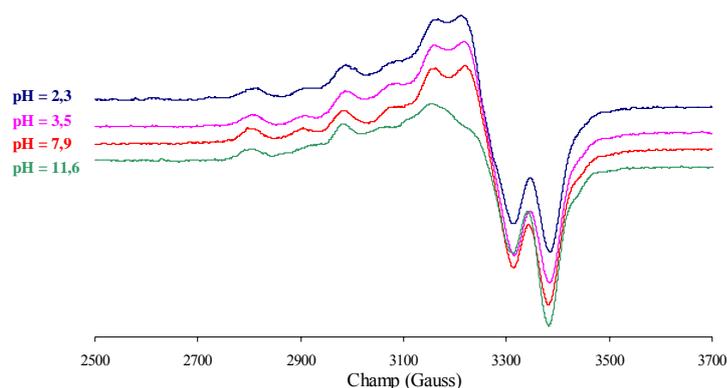


Figure III-11 : Evolution en fonction du pH du système $L^5-Cu(II)$ pour un rapport $R=[L^5]/[M]=0,72$

L'étude des signaux RPE des complexes dinucléaires sera traitée en détail dans le paragraphe C-2 de ce chapitre.

Ces résultats indiquent donc qu'au cours de la détermination des constantes globales de formation des complexes basés sur les ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8 , lorsque le rapport $R = [L]/[M]$ sera inférieur à 1, les entités à prendre en compte seront de stoechiométrie $[Cu_2L]$.

1.2 Détermination des constantes de formation des complexes

a – Dosage de solutions Cu(II) - ligand à partir de pH voisin de 2

Les constantes globales de formation β_{mlh} des complexes du Cu(II) en présence des ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8 ont été déterminées à une température de $20,0^\circ C$ et à une force ionique de 1 en KNO_3 . Les études potentiométriques ont été réalisées par ajout de KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu HNO_3 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, pour des solutions de ligand de concentration de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et des rapports $R = [L]/[M]$ compris entre 0,56 et 2. Comme pour les ligands L^1 et L^2 , la cinétique de formation des complexes nécessite que les solutions contenant ligand et métal aux différents rapports étudiés, soient préparées préalablement et stockées à $40^\circ C$ sous argon. Un volume de 4 mL de chacune des solutions est après trois à six semaines d'incubation.

Sur la Figure III-12 sont représentées à titre d'exemple, les courbes de neutralisation de 4 mL de solution biscyclen-pyrazine L^7 -Cu(II) à différents rapports $R = [L]/[M]$. Ce ligand a été choisi car à $pH = 2$, les atomes d'azote de l'espaceur ne sont pas protonés.

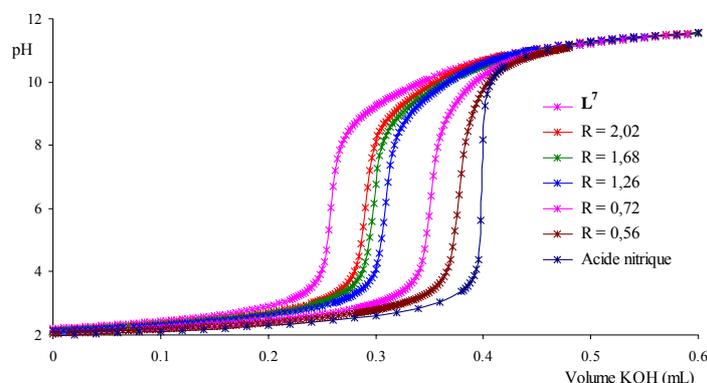
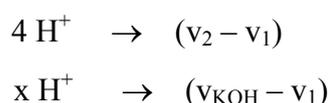


Figure III-12 : Courbes de neutralisation de solutions L^7 - Cu(II) ; $[L^7] = 0,90.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 1$ à $20^\circ C$ (Intervalle de temps $\Delta t = 3$ semaines à $40^\circ C$)

Au début des titrages, comme cela est attendu, les courbes de neutralisation des solutions L^7 -Cu(II) présentent par rapport à celle du ligand seul, une diminution de pH due à la complexation.

Pour tous les rapports étudiés, le tracé des courbes dérivées des courbes de neutralisation met en évidence la présence d'un seul point d'équivalence vers $pH = 7$ (Figure III-13). La différence entre le volume équivalent de la courbe de neutralisation du ligand seul et celui des différentes courbes du système $[L^7]$ -[Cu(II)] dépend de la valeur de R. Cet écart correspond au nombre de protons supplémentaires libérés par la complexation ; il augmente lorsque la quantité de métal introduite augmente c'est-à-dire lorsque le rapport $R = [L]/[M]$ diminue.

Le nombre de protons libérés par la complexation peut être calculé en transformant les courbes $pH = f(v_{KOH})$ en courbes $pH = f(\text{nombre de protons libérés par le ligand } L^7H_n)$, selon la relation :



où x représente le nombre de protons libérés par le ligand $[LH_4]^{4+}$: $x = 4 \frac{(v_{KOH} - v_1)}{(v_2 - v_1)}$

avec $v_1 =$ volume équivalent déterminé pour le dosage de L^7

$v_2 =$ volume équivalent déterminé pour le dosage de la solution d'acide nitrique

A titre d'exemple les courbes de neutralisation du ligand L^7 en fonction du nombre de protons libérés et les courbes dérivées correspondantes sont représentées à la Figure III-13.

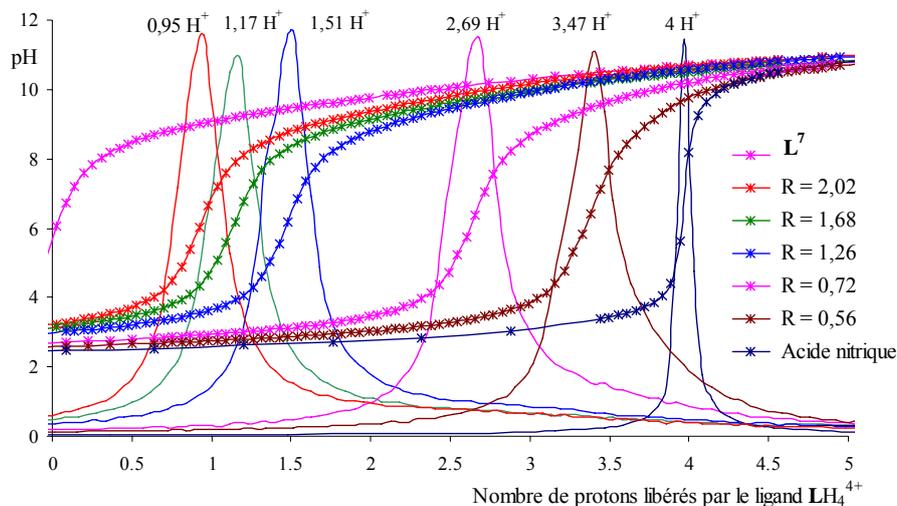
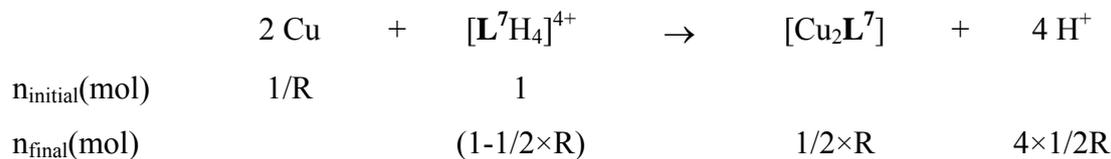
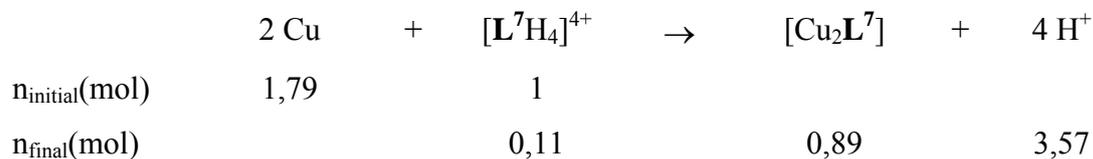


Figure III-13 : Courbes de neutralisation tracées en fonction du nombre de protons libérés par le ligand L^7H_4 et courbes dérivées, $[L^7] = 0,90.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Considérons tout d'abord un rapport $R = [L]/[M] < 1$. Pour cette valeur de R , l'analyse RPE précédente indique que les espèces formées sont de type dinucléaire ($[Cu_2L^7]$). Considérons de plus que la formation de ces espèces correspond à une réaction totale. Dans ce cas, l'équation du dosage et le bilan des espèces sont :



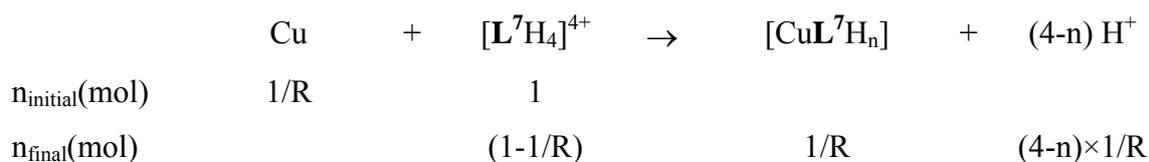
Pour $R = [L]/[M] = 0,56$, le bilan s'exprimera selon :



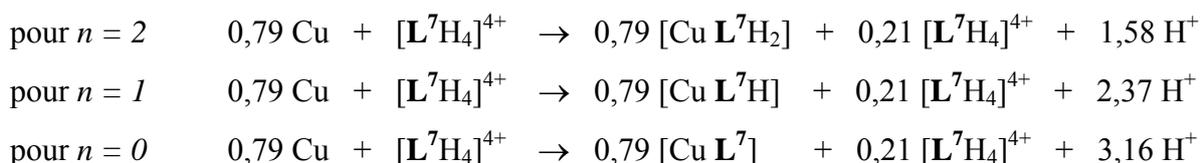
La formation totale de l'espèce dinucléaire $[Cu_2L^7]$ doit donc conduire à la libération de 3,57 protons. Le nombre de protons libérés déterminé à partir des courbes expérimentales est de 3,47 protons. La concordance entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est satisfaisante ; elle peut être vérifiée aussi pour le rapport $R = [L]/[M] = 0,72$. Cet accord

confirme donc pour des valeurs de $R < 1$, l'hypothèse de formation d'un complexe dinucléaire $[Cu_2 L^7]$ stable.

Considérons maintenant le cas des rapports $R = [L]/[M] > 1$. Pour cette valeur de R, l'analyse RPE précédente indique que les espèces formées sont de type mononucléaire ($[CuL^7H_n]$). Dans ce cas, une cavité est occupée par le métal et l'autre est protonée n fois ($0 < n < 2$). Comme précédemment, l'équation du dosage et le bilan des espèces mononucléaires peut être représentés comme ci-dessous :



Pour $R = [L]/[M] = 1,26$, selon le degré de protonation du complexe formé à $pH = 7$, il faut alors considérer les bilans matières suivants :



Comme précédemment, la comparaison entre le nombre de protons libérés expérimentalement à l'équivalence et le nombre de protons calculé théoriquement pour une formation totale de complexe permet de préciser la stoechiométrie des complexes mononucléaires formés. Pour un rapport $[L]/[M] = 1,26$, le nombre de proton déterminé à partir des courbes expérimentales est de 1,51 protons. Il est en accord avec les 1,58 protons calculés lorsque l'on considère la formation de l'espèce mononucléaire diprotonée $[CuL^7H_2]$. La formation de l'espèce $[CuL^7H_2]$ est confirmée pour les rapports $R = [L]/[M] = 1,68$ et 2,02.

Pour les rapports supérieurs à 1, à l'équivalence l'espèce majoritaire formée est donc $[CuL^7H_2]$. Après l'équivalence, cette espèce se déprotonne successivement pour former les entités $[CuL^7H]$ et $[CuL^7]$.

b- Stabilité thermodynamique des complexes

Les constantes globales de formation β_{mnh} correspondant à l'équilibre :



$$\text{avec} \quad \beta_{\text{Cu}_m \text{L}_\ell \text{H}_h} = \frac{[\text{Cu}_m \text{L}_\ell \text{H}_h]}{[\text{Cu}]^m [\text{L}]^\ell [\text{H}]^h}$$

ont été déterminées à partir de dix titrages exploités indépendamment à l'aide du logiciel PROTAF. Une bonne adéquation entre les courbes expérimentales et les courbes calculées a été obtenue en faisant intervenir, comme l'analyse précédente l'a indiqué, la formation de l'espèce $[\text{Cu}_2\text{L}]$ pour $R = [L]/[M] < 1$, et les espèces $[\text{CuLH}_2]$, $[\text{CuLH}]$ et $[\text{CuL}]$ pour $R = [L]/[M] > 1$.

b.1- Complexes mononucléaires

Les constantes globales de formation des complexes $[\text{CuL}^{5-8}\text{H}_n]$ où $n = 0-2$ sont rassemblées dans le Tableau III-4. A titre de comparaison les résultats obtenus pour les bismacrocycles à espaceur xylyl (L^{9-12})^[2, 4] sont aussi donnés.

Tableau III-4 : Constantes globales de formation des complexes $[\text{CuL}^{5-8}\text{H}_n]$ où $n = 0-2$, $I = 1$ (KNO_3), 20°C

		Biscyclens				Biscyclams			
		L^5	L^{9*}	L^7	L^{11*}	L^6	L^{10*}	L^8	L^{12*}
$\text{Cu} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]$	$\log \beta_{110}$	23,4 (3)	19,3	20,0 (3)	19,6	22,9 (2)	23,1	20,9 (4)	23,5
$\text{Cu} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}]$	$\log \beta_{111}$	33,1 (2)	30,6	30,0 (3)	30,4	33,0 (1)	32,7	32,0 (3)	33,8
$\text{Cu} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}_2]$	$\log \beta_{112}$	40,5 (3)	39,8	39,0 (2)	39,4	41,0 (2)	42,0	42,2 (2)	42,3
$\text{Cu} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL(OH)}] + \text{H}^+$	$\log \beta_{11-1}$	13,0 (4)	/	/	/	12,3 (3)	/	/	/

* références [2,4]

Les valeurs entre parenthèses correspondent à un intervalle de confiance calculé pour un seuil de confiance de 95 %

Les courbes de répartition des complexes mononucléaires issus des ligands L^5 à L^8 ont été tracées pour les rapports $R = [L]/[M] = 1,1$ (Figures III-14 a à III-14 d).

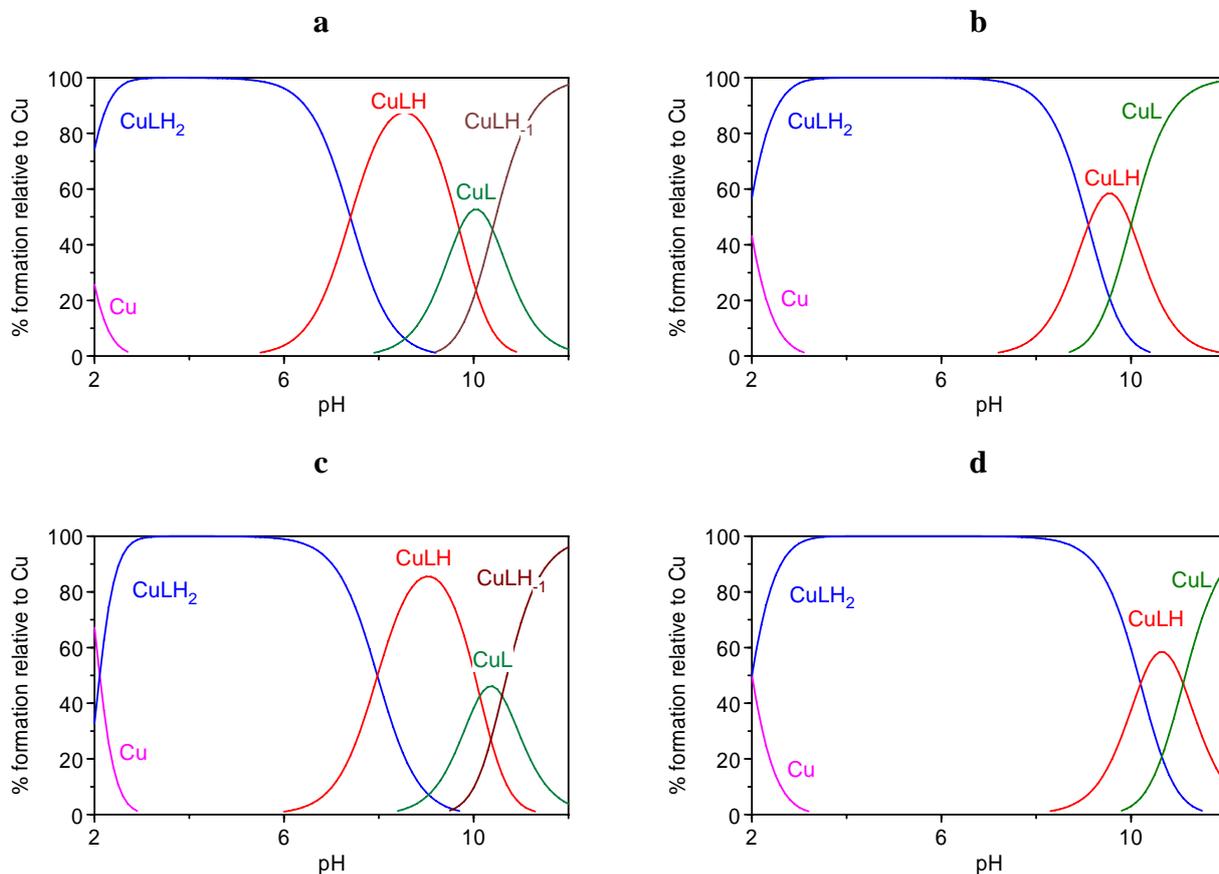


Figure III-14 : Courbes de répartition pour $R = [L]/[M]=1,1$ des complexes de cuivre (II) $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a- L^5 ; b- L^7 ; c- L^6 ; d- L^8

Quel que soit le ligand, les valeurs des constantes globales de formation des complexes de cuivre sont élevées. Dans le cas des ligands possédant un espaceur pyridine (L^5 et L^6), une constante supplémentaire correspondant à la formation d'un complexe déprotoné de type $[\text{CuL}(\text{OH})]$ doit être prise en considération.

Pour les ligands basés sur des cavités de type cyclen, les résultats obtenus montrent que la constante de formation du complexe mononucléaire $[\text{CuL}^5]$ est plus élevée que celle de son homologue $[\text{CuL}^9]$. Cette augmentation peut être associée à une stabilisation supplémentaire du cuivre dans la cavité consécutive à la participation de l'atome d'azote pyridinique à la sphère de coordination du métal. Les résultats obtenus pour le complexe mononucléaire $[\text{CuL}^7]$ ne permettent pas d'être aussi affirmatif pour la participation d'un

atome d'azote pyrazinique à la sphère de coordination du métal (constante de formation de $[CuL^7]$ similaire à celle de son homologue $[CuL^{11}]$).

Il en est de même dans le cas des ligands basés sur les cavités de type cyclam (ligands L^6 et L^8). La présence d'atomes coordinants supplémentaires sur l'espaceur ne se traduit pas par une augmentation nette de la constante de formation des complexes mononucléaires correspondants.

Il est par ailleurs possible d'estimer l'influence de la complexation de la première cavité sur la protonation de la seconde. Pour cela, les constantes successives de protonation de l'espèce $[CuL]$ ont été calculées (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Constantes successives de protonation de l'espèce $[CuL]$. Comparaison avec les deux premières constantes de protonation du ligand L seul.

	L^5	L^6	L^7	L^8
$CuL + H^+ \rightleftharpoons [CuLH]$	9,7	10,1	10,0	11,1
$CuLH + H^+ \rightleftharpoons [CuLH_2]$	7,4	8,0	9,0	10,2
$L + H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	11,4	11,4	10,7	11,4
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	9,62	9,83	9,60	10,65

Si l'on compare les valeurs des constantes successives de protonation des cavités restées libres dans les espèces $[CuL]$, aux constantes de mono- et diprotonation des ligands seuls, on observe que ces constantes sont moins élevées. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des bismacrocycles à espaceur pyridine L^5 et L^6 . Ceci indique que la complexation d'une cavité renforce l'acidité des protons ionisables de la cavité non complexée, ce qui est souvent observé pour ce type de ligand^[4, 8].

La meilleure façon de comparer le pouvoir complexant des ligands étudiés est de calculer la quantité de cuivre restant libre en solution. Le logarithme de la fraction de cuivre libre en solution en fonction du pH est tracé sur la Figure III-15.

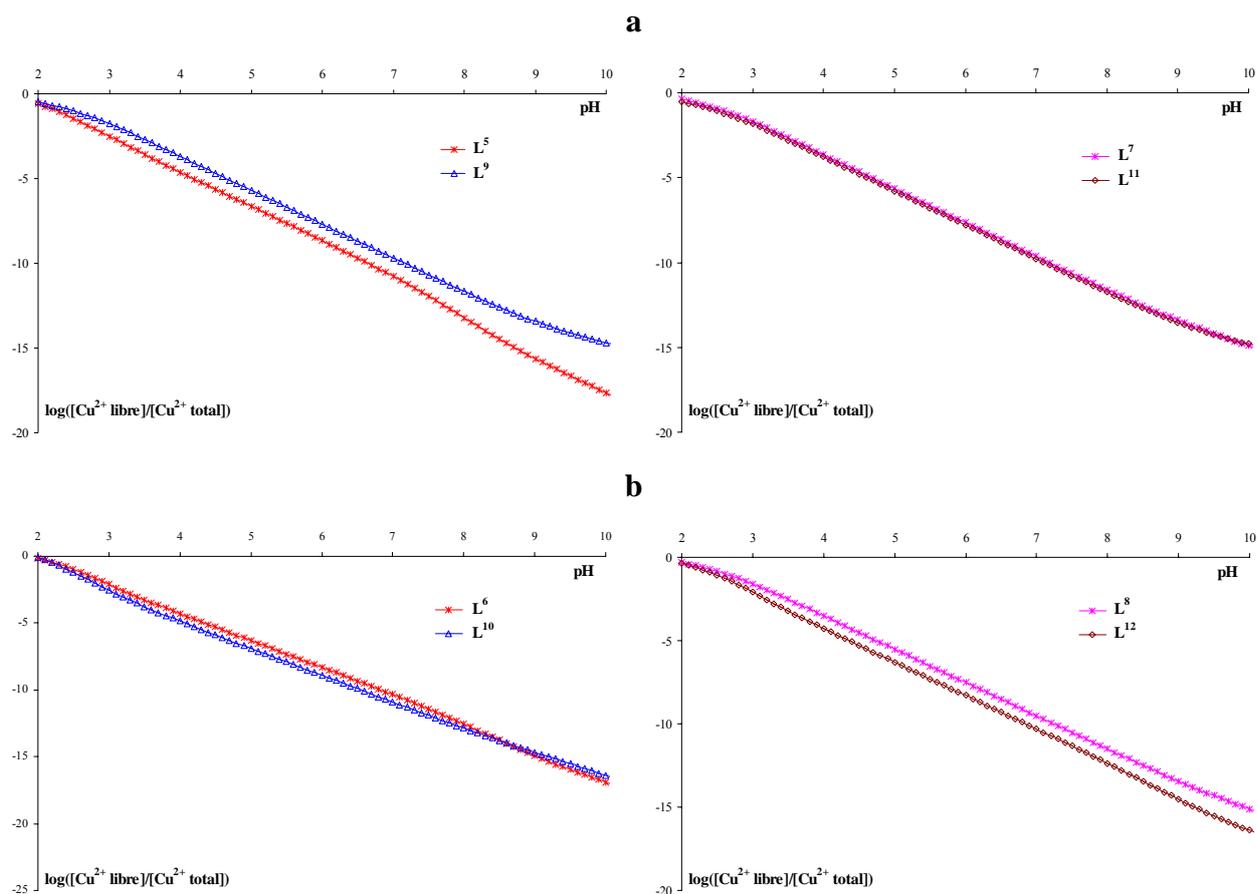


Figure III-15 : Courbe $\log([Cu^{2+} \text{ libre}]/[Cu^{2+} \text{ total}])$ en fonction du pH, $R = [L]/[M] = 1,1$; $[Cu^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, **a**- bismacrocycles à cavité cyclen ; **b**- bismacrocycles à cavité cyclam

Pour les ligands bismacrocycliques à cavité cyclen, le pouvoir complexant du ligand biscyclen-pyridine L^5 est plus important que celui de son homologue biscyclen-métaxylyl L^9 et ce sur toute la gamme de pH. Ce gain de stabilité peut être dû à la participation de l'atome d'azote pyridinique à la coordination du métal. Pour ce qui est du ligand biscyclen-pyrazine L^7 , les propriétés complexantes sont identiques à celle de son homologue biscyclen-paraxylyl L^{11} . Ceci indique que si l'un des atomes d'azote pyrazinique est coordonné au métal, la coordination ne se traduit pas par un gain de stabilité pour le complexe. Pour les ligands bismacrocycliques à cavité cyclam, si les capacités complexantes des ligands homologues L^6 et L^{10} sont similaires, on constate que celle du ligand biscyclam-pyrazine L^8 est inférieure à celle de son homologue biscyclam-paraxylyl L^{12} .

b.2- Complexes dinucléaires

Les valeurs des constantes globales de formation calculées pour les complexes dinucléaires $[Cu_2L^{5-8}]$ sont rassemblées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Constantes globales de formation des complexes dinucléaires $[Cu_2L^{5-8}]$, $I = 1$ (KNO_3), $20^\circ C$

		Biscyclens				Biscyclams			
		L^5	L^{9*}	L^7	L^{11*}	L^6	L^{10*}	L^8	L^{12*}
$2Cu + L \rightleftharpoons Cu_2L$	$\log \beta_{210}$	40,0 (2)	39,9	39,2 (3)	39,2	42,1 (7)	42,8	41,9 (2)	44,0

* références [2, 4]

Il est aussi intéressant de calculer la constante de complexation du second métal à partir des complexes mononucléaires $[CuL^{5-8}]$ (Tableau III-7) selon :



Tableau III-7 : Constantes de complexation associées à l'insertion d'un second métal dans les complexes bismacrocycliques mononucléaires, $I = 1$ (KNO_3), $20^\circ C$

		Biscyclens				Biscyclams			
		L^5	L^{9*}	L^7	L^{11*}	L^6	L^{10*}	L^8	L^{12*}
$Cu + L \rightleftharpoons [CuL]$	$\log \beta_{210}$	23,4 (3)	19,3	20,0 (3)	19,6	22,9 (2)	23,1	20,9 (4)	23,5
$Cu + [CuL] \rightleftharpoons [Cu_2L]$	$\log K$	16,6	20,6	19,2	19,6	19,2	19,7	21,0	20,5

* références [2,4]

Pour le complexe formé avec le ligand biscyclen-pyrazine L^7 , la constante d'équilibre associée à l'insertion d'un deuxième métal est similaire à celle de la première insertion du métal, comme dans les cas des biscyclens à espaceur xylyl L^9 et L^{11} . Les deux cavités complexent donc le cuivre (II) indépendamment l'une de l'autre. La sphère de coordination du métal est probablement de même nature pour les deux métaux insérés. Dans le cas du ligand L^5 , la constante d'équilibre associée à l'insertion du deuxième métal est beaucoup moins importante que celle du premier. Cette différence de stabilité suggère que la

coordination des deux atomes de cuivre dans le ligand L^5 n'est pas la même dans l'une et l'autre des cavités. On peut supposer que pour l'un des deux métaux, l'atome d'azote pyridinique participe à sa sphère de coordination.

Pour les complexes basés sur les ligands L^6 et L^8 , les écarts entre les valeurs des constantes calculées pour l'insertion du premier et du second métal sont similaires à celles déterminées pour les ligands à espaceur non fonctionnalisé L^{10} et L^{12} . Comme dans les ligands L^{10} et L^{12} les sphères de coordination des métaux sont identiques, on peut supposer qu'il en est de même dans les ligands L^6 et L^8 .

Les courbes de répartition des espèces ont été tracées pour des complexes dinucléaires formés à un rapport $R = [L]/[M] = 0,6$ (Figures III- 16 a à d).

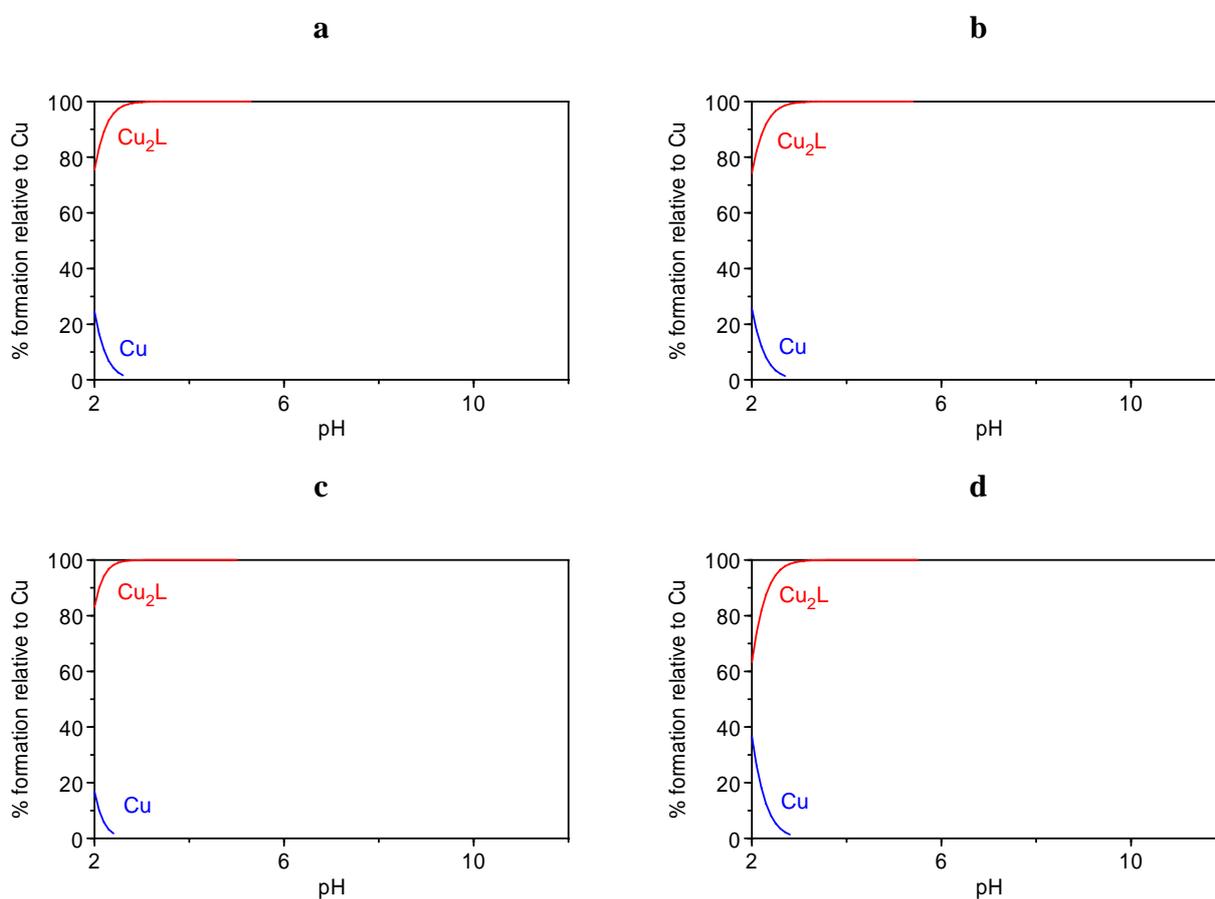


Figure III-16 : Courbes de répartition pour $R = [L]/[M] = 0,6$ des complexes de cuivre (II) $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a- L^5 ; b- L^7 ; c- L^6 ; d- L^8

Elles confirment que pour le rapport $R = 0,6$, l'espèce dinucléaire $[\text{Cu}_2\text{L}]$ est totalement formée dès $\text{pH} = 2,5$.

Comme précédemment, dans le but de comparer le pouvoir complexant des ligands étudiés, le calcul de la quantité de cuivre libre restante en solution a été effectué. Le logarithme de la fraction de cuivre libre en solution en fonction du pH est tracé sur les Figures III-17.

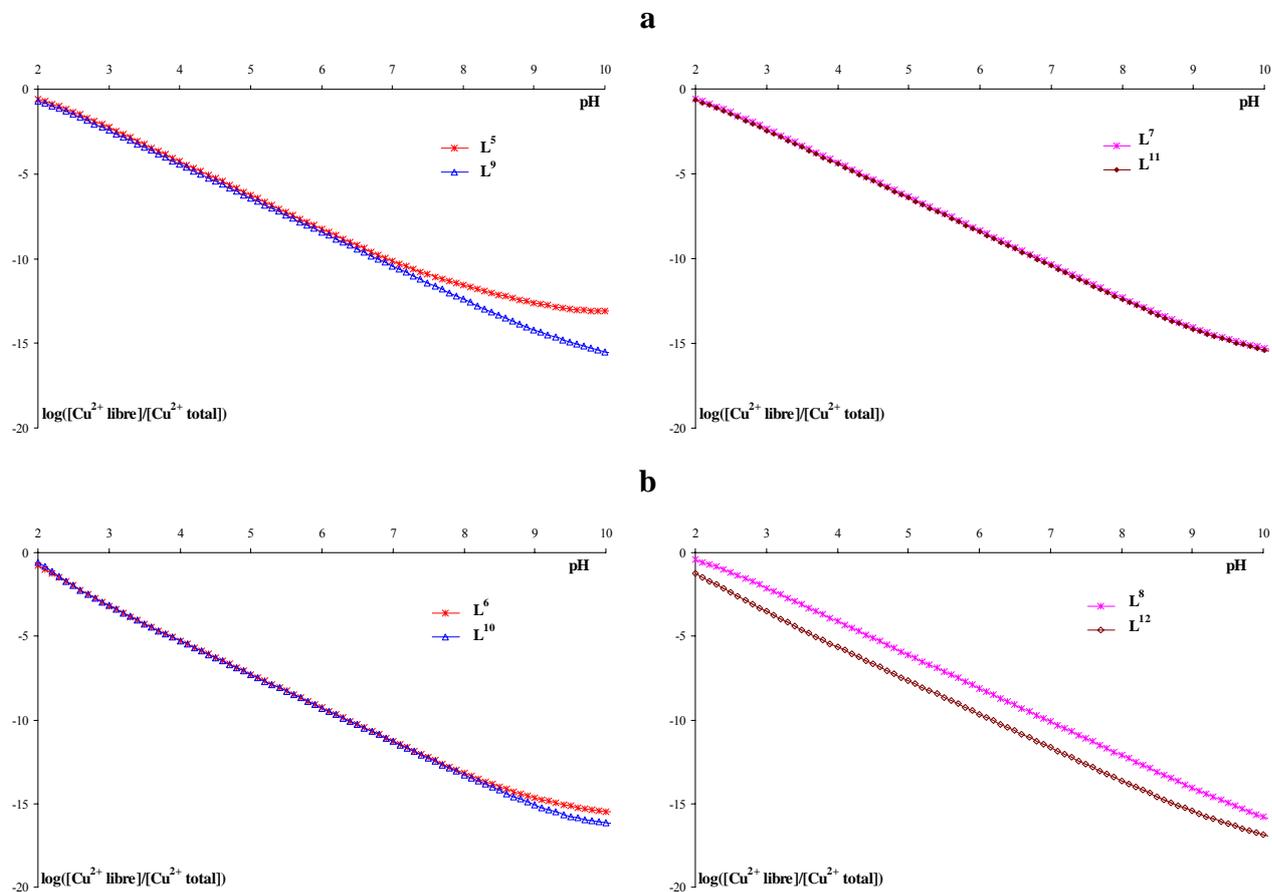


Figure III-17 : Courbe $\log([Cu^{2+} \text{ libre}]/[Cu^{2+} \text{ total}])$ en fonction du pH $R = [L]/[M] = 0,6$; $[Cu^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, **a**- bismacrocycles à cavité cyclen ; **b**- bismacrocycles à cavité cyclam

Pour les quatre bismacrocycles à cavité cyclen, la quantité de cuivre libre en solution est similaire jusqu'à $\text{pH} = 7$. Ceci signifie que ces ligands ont le même pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre (II) dans cette zone de pH. Pour les bismacrocycles à cavité cyclam, le ligand L^6 présente jusqu'à $\text{pH} = 9$, un pouvoir complexant similaire à son homologue L^{10} tandis que le ligand L^8 présente une capacité complexante plus faible que celle de son homologue L^{12} sur toute la gamme de pH.

2. Synthèse et caractérisation des complexes dinucléaires $[Cu_2L]$ formés avec les ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8

2.1 Synthèse des complexes $[Cu_2L^{5-8}](X_4)_4$ (X = ClO₄, BF₄)

Tous les complexes cuivriques dinucléaires ont été synthétisés selon le même mode opératoire. Le sel de cuivre (perchlorate ou tétrafluoroborate) est ajouté dans un rapport de 2 à une solution méthanolique du ligand. Après deux heures de réaction, les solutions obtenues sont partiellement évaporées et l'ajout d'éther provoque la précipitation du complexe.

Des monocristaux des complexes $[Cu_2L^5](BF_4)_4$, $[Cu_2L^7](BF_4)_4$ et $[Cu_2L^8](ClO_4)_4$ ont été isolés par diffusion d'éther dans une solution de complexe dissous dans l'acétonitrile.

2.2 Caractérisation cristallographique du complexe $[Cu_2L^5](BF_4)_4$

La structure du complexe $[Cu_2L^5](BF_4)_4$ a été déterminée par diffraction des rayons X. Ce complexe cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace P_{bca}) avec huit unités par maille (*cf.* Annexe Tableau C). Une représentation Schakal du complexe $[Cu_2L^5]$ est présentée à la Figure III-18 et une sélection de valeurs des longueurs et angles de liaison est donnée dans le Tableau III-8.

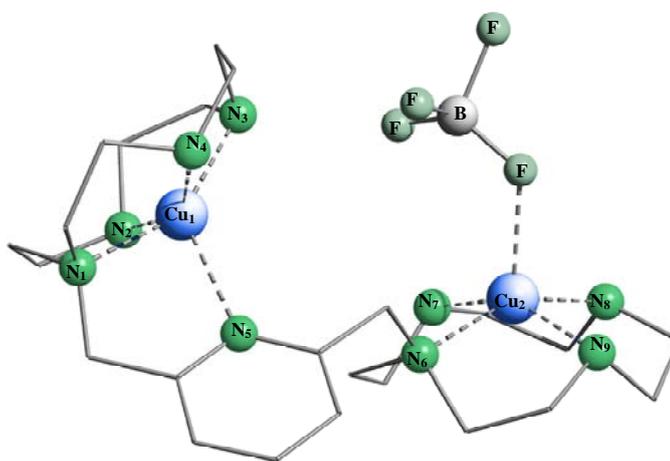


Figure III-18 : Structure du complexe $[Cu_2L^5](BF_4)$ (atomes d'hydrogène exclus)

Tableau III-8 : Longueurs (Å) et angles de liaison (°) principaux du complexe $[Cu_2L^5(BF_4)]$

Longueurs de liaison			
$Cu_1 - N_1$	2,041(6)	$Cu_2 - N_6$	2,064(6)
$Cu_1 - N_2$	2,030(7)	$Cu_2 - N_7$	2,029(6)
$Cu_1 - N_3$	2,033(7)	$Cu_2 - N_8$	2,038(7)
$Cu_1 - N_4$	2,019(7)	$Cu_2 - N_9$	2,021(7)
$Cu_1 - N_5$	2,266(6)	$Cu_2 - F$	2,135(6)
$d_{Cu_1 - Cu_2} = 5,779 \text{ \AA}$			
Angles de liaison			
$N_1 - Cu_1 - N_2$	86,8(3)	$N_6 - Cu_2 - N_7$	86,9(3)
$N_1 - Cu_1 - N_3$	149,4(3)	$N_6 - Cu_2 - N_8$	151,7(3)
$N_1 - Cu_1 - N_4$	85,5(3)	$N_6 - Cu_2 - N_9$	86,2(3)
$N_1 - Cu_1 - N_5$	80,4(2)	$N_6 - Cu_2 - F$	109,1(3)
$N_2 - Cu_1 - N_3$	85,5(3)	$N_7 - Cu_2 - N_8$	86,2(3)
$N_2 - Cu_1 - N_4$	148,5(3)	$N_7 - Cu_2 - N_9$	149,4(3)
$N_2 - Cu_1 - N_5$	113,3(3)	$N_7 - Cu_2 - F$	102,7(3)
$N_3 - Cu_1 - N_4$	85,9(3)	$N_8 - Cu_2 - N_9$	85,8(3)
$N_3 - Cu_1 - N_5$	129,6(3)	$N_8 - Cu_2 - F$	99,2(3)
$N_4 - Cu_1 - N_5$	95,4(3)	$N_9 - Cu_2 - F$	107,7(3)

La structure montre que les deux cations métalliques (Cu_1 et Cu_2) sont pentacoordinés dans une géométrie pyramide à base carrée ($\tau_1 = 0,015$ et $\tau_2 = 0,038$)^[9]. La base de la pyramide est formée par les quatre atomes d'azote du macrocycle. La sphère de coordination d'un des deux métaux est complétée en position axiale par l'atome d'azote pyridinique ($d(Cu_1-N_{pyr}) = 2,266 \text{ \AA}$). Pour l'autre centre métallique, la sphère de coordination est complétée par le contre-ion (BF_4). Les deux centres métalliques sont situés dessus du plan moyen des quatre atomes d'azote de la cavité ($d = 0,54 \text{ \AA}$ pour Cu_1 et $d = 0,51 \text{ \AA}$ pour Cu_2). Ces valeurs sont similaires à celle déterminée pour l'atome de cuivre inséré dans une cavité cyclen ($d = 0,51 \text{ \AA}$)^[10]. Les longueurs de liaisons moyennes $Cu-N_{secondaires}$ sont du même ordre de grandeur pour les deux atomes de cuivre : $d_{Cu_1-N} = 2,027 \text{ \AA}$ et $d_{Cu_2-N} = 2,029 \text{ \AA}$. Comme cela a été observé dans les complexes $[CuL^1]$ et $[CuL^2]$, les liaisons $Cu-N_{tertiaires}$ sont plus longues ($d_{Cu_1-N_1} = 2,041 \text{ \AA}$ et $d_{Cu_2-N_6} = 2,064 \text{ \AA}$).

La coordination de l'atome d'azote pyridinique a pour conséquence de raccourcir fortement la distance Cu_1-Cu_2 ($d_{Cu_1-Cu_2} = 5,779 \text{ \AA}$). Cette distance est plus courte d'environ 4 \AA par rapport au complexe de cuivre homologue $[Cu_2L^9]$ comprenant un espaceur méta-xylyl ($d_{Cu_1-Cu_2} = 9,713 \text{ \AA}$)^[4].

2.3 Caractérisation cristallographique du complexe $[Cu_2L^7](BF_4)_4$

Le complexe $[Cu_2L^7](BF_4)_4$ cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace P_{bca}) avec quatre unités par maille (cf. Annexe Tableau C). Une présentation Schakal du cation $[Cu_2L^7]$ est représentée sur la Figure III-19 tandis que les longueurs et les angles de liaison sont donnés dans le Tableau III-9.

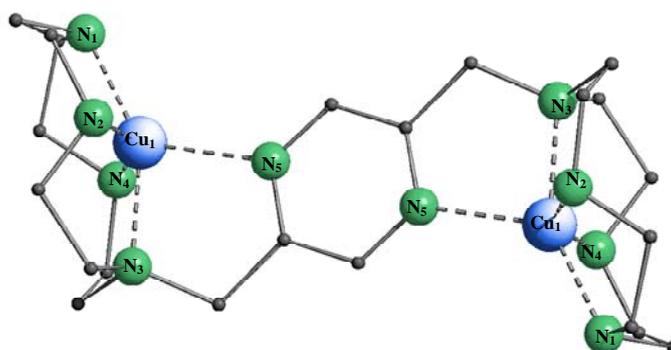


Figure III-19 : Structure du complexe $[Cu_2L^7]$

Tableau III-9 : Longueurs (Å) et angles de liaison (°) principaux du complexe $[Cu_2L^7]$

Longueurs de liaison			
$Cu_1 - N_1$	2,000(4)	$Cu_1 - N_4$	2,012(3)
$Cu_1 - N_2$	2,018(3)	$Cu_1 - N_5$	2,159(3)
$Cu_1 - N_3$	2,047(3)		
$d_{Cu_1 - Cu_2} = 7,025 \text{ \AA}$			
Angles de liaison			
$N_1 - Cu_1 - N_2$	85,92(16)	$N_2 - Cu_1 - N_5$	113,16(13)
$N_1 - Cu_1 - N_3$	151,25(13)	$N_3 - Cu_1 - N_5$	81,62(11)
$N_1 - Cu_1 - N_4$	85,31(16)	$N_4 - Cu_1 - N_2$	147,90(14)
$N_1 - Cu_1 - N_5$	126,69(13)	$N_4 - Cu_1 - N_3$	86,38(13)
$N_2 - Cu_1 - N_3$	86,64(14)	$N_4 - Cu_1 - N_5$	96,72(13)

La structure du complexe $[Cu_2L^7](BF_4)_4$ est centrosymétrique. Les deux atomes de cuivre sont tous deux dans un environnement pentacoordiné de géométrie pyramide à base carrée. La base de chaque pyramide est formée par les quatre atomes d'azote du macrocycle, la position axiale étant occupée par l'atome d'azote pyrazinique ($d_{Cu-N_{pyrazine}} = 2,159 \text{ \AA}$). Les longueurs de liaison $Cu-N_{macrocycle}$ sont similaires à celles décrites sur la structure précédente.

La distance intramoléculaire Cu_1-Cu_2 est égale à $7,025 \text{ \AA}$. Elle est comprise entre la distance Cu_1-Cu_2 du complexe $[Cu_2L^5](BF_4)_4$ précédent ($d_{Cu_1-Cu_2} = 5,779 \text{ \AA}$) et celle de son

complexe de cuivre homologue $[Cu_2L^{11}]$ comprenant un espaceur para-xylyl ($d_{Cu_1-Cu_2} = 11,539 \text{ \AA}$)^[4]. Par rapport à ce dernier complexe, l'espaceur pyrazine rapproche à nouveau les deux centres métalliques.

2.4 Caractérisation cristallographique des complexes $[Cu_2L^8](ClO_4)_4$

La structure du complexe $[Cu_2L^8](ClO_4)_4$ n'a pu totalement être élucidée en raison de la mauvaise qualité des cristaux obtenus. L'analyse par diffraction des rayons X a néanmoins permis de caractériser l'environnement des deux cations métalliques. Sur la Figure III-20 est représentée une structure partielle du complexe $[Cu_2L^8](ClO_4)_4$.

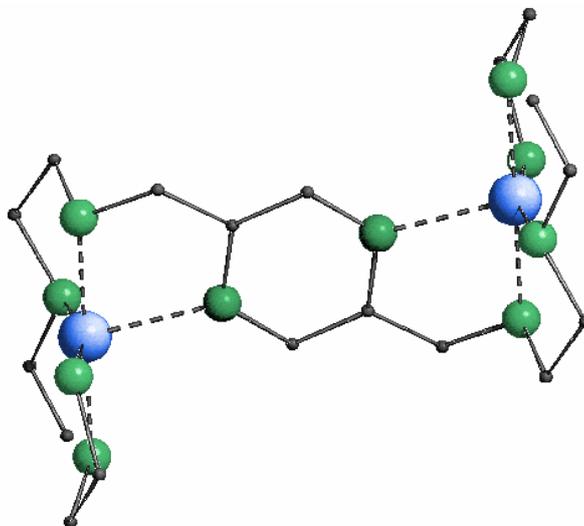


Figure III-20 : Structure partielle du complexe $[Cu_2L^8]$

Celle-ci montre que les deux cations métalliques Cu_1 et Cu_2 ont le même environnement pentacoordiné, constitué des quatre atomes d'azote du macrocycle et d'un atome d'azote pyrazinique. La distance intramoléculaire Cu_1-Cu_2 que l'on peut déterminer est égale à $7,2 \text{ \AA}$. A nouveau, elle est plus courte que la distance métal-métal déterminée dans le complexe homologue $[Cu_2L^{12}]$ comprenant un espaceur para-xylyl ($d_{Cu_1-Cu_2} > 9,6 \text{ \AA}$)^[11].

2.5 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible des complexes $[Cu_2L^{5-8}]$

Les spectres d'absorption des complexes de cuivre enregistrés entre 400 nm et 900 nm en solution comme à l'état solide, présentent une seule bande large (Figure III-21). Les valeurs de longueur d'onde au maximum d'absorption sont reportées dans le Tableau III-10.

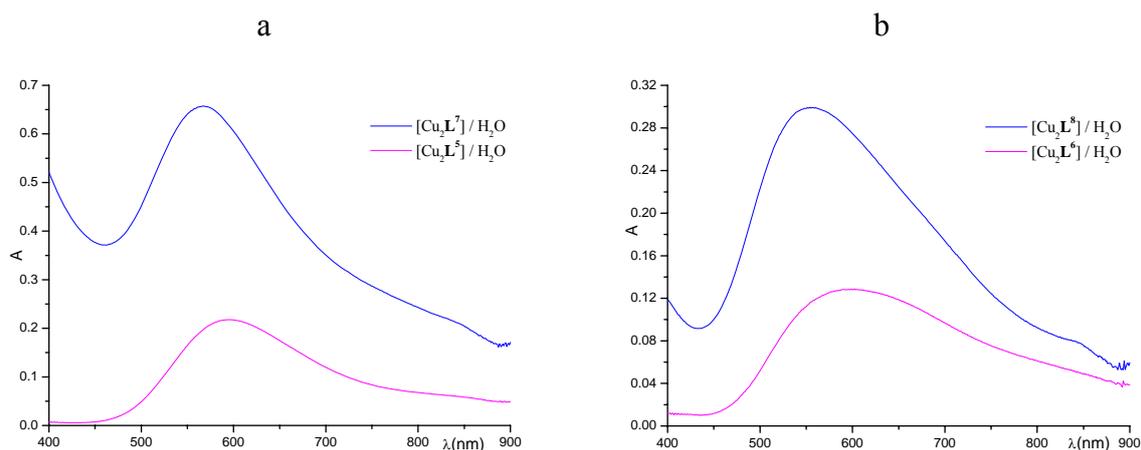


Figure III-21 : Spectres dans l'eau des complexes a- $[Cu_2L^{5,7}]$; b- $[Cu_2L^{6,8}]$ ($400 < \lambda < 900$ nm)

Tableau III-10 : Maxima d'absorption des complexes $[Cu_2L^{5-8}]$ - Comparaison avec les maxima d'absorption des complexes $[Cu_2L^{1,2}]$

	λ (nm)	Solide	H ₂ O	CH ₃ CN
biscyclens	$[Cu_2L^5]$	593	584	592
	$[Cu_2L^7]$	570	568	575
	$[CuL^1]^*$	600	595	601
biscyclams	$[Cu_2L^6]$	512	522	520
	$[Cu_2L^8]$	540	556	551
	$[CuL^2]$ type III*	551	541	550
	$[CuL^2]$ type III - milieu acide		511	

* cf. chapitre II – Tableau II-8 page 73

Les valeurs des maxima d'absorption associés aux transitions $d \rightarrow d^*$ du cuivre déterminés pour les complexes de cuivre à motif biscyclen $[Cu_2L^{5,7}]$ sont comparables à celles déterminées pour le complexe référence $[CuL^1]$. Ces valeurs sont caractéristiques d'atomes de cuivre dans un environnement pentacoordiné^[1,12]. Les maxima d'absorbance des spectres obtenus en solution sont par ailleurs similaires à ceux enregistrés à l'état solide. Cela indique que la coordination des métaux est peu, voire pas modifiée au cours de la mise en solution du complexe. En solution, le complexe $[Cu_2L^5]$ est donc tel que l'un des deux métaux participe à un chromophore de type CuN_5 dans lequel l'atome d'azote de l'espaceur pyridine est coordonné. L'autre métal participe à un chromophore de type CuN_4F ou, étant donné le

caractère peu coordinant du contre-ion tétrafluoroborate, à un chromophore de type CuN_4S où S représente une molécule de solvant.

Pour le complexe $[Cu_2L^7]$, en solution les atomes d'azote pyraziniques restent coordonnés aux métaux, ceux-ci participant chacun à un chromophore de type CuN_5 .

Dans le cas des complexes de cuivre $[Cu_2L^{6,8}]$ basés sur des ligands bis-cyclam, les positions des bandes associées aux ions métalliques dans chacun des complexes doivent être distinguées. Les valeurs des maxima d'absorption déterminées sous diverses conditions pour le complexe $[Cu_2L^8]$ sont similaires à celle déterminées pour le complexe référence $[CuL^2]$ de type III. Ces valeurs sont caractéristiques d'atomes de cuivre dans un environnement pentacoordiné^[1,12]. Le maximum d'absorbance du spectre de $[Cu_2L^8]$ obtenu en solution est par ailleurs similaire à celui enregistré à l'état solide. Cela indique à nouveau que la coordination des métaux est peu voire pas modifiée au cours de la mise en solution du complexe. Donc pour $[Cu_2L^8]$, en solution les atomes d'azote pyraziniques restent coordonnés aux métaux, ceux-ci participant chacun à un chromophore de type CuN_5 .

Pour le complexe $[Cu_2L^6]$, dans l'eau, le maximum d'absorption de ce complexe est compris entre celui du complexe référence $[CuL^2]$ ($\lambda = 541$ nm) dans lequel le métal est pentacoordiné et celui de cette même référence enregistré en condition acide ($\lambda = 511$ nm), dans lequel le métal est tétracoordiné. En fait, pour $[Cu_2L^6]$, deux structures peuvent correspondre au spectre enregistré : - celle dans laquelle l'atome d'azote pyridinique est coordonné à un centre métallique sur deux (chromophore CuN_5 dans une cavité et CuN_4 dans l'autre)

- celle dans laquelle l'atome d'azote pyridinique n'est coordonné à aucun centre métallique (deux chromophores CuN_4 de géométrie plan carré^[13]).

Il est donc difficile d'identifier en solution la sphère de coordination des deux métaux sur la base des spectres de $[Cu_2L^6]$ enregistrés dans le visible.

3. Synthèse et caractérisation des complexes dinucléaires $[Ni_2L]$ avec les ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8

3.1 Synthèse des complexes $[Ni_2L^{5-8}](X_4)_4$ ($X = ClO_4, BF_4$)

Les complexes dinucléaires de nickel (II) avec les ligands étudiés ont été synthétisés selon un mode opératoire identique à celui utilisé pour les complexes de cuivre.

Le sel de nickel (perchlorate ou tétrafluoroborate) est ajouté dans un rapport de 2 à une solution méthanolique du ligand. Après deux heures de réaction, les solutions obtenues sont

partiellement évaporées et l'ajout d'éther provoque la précipitation du complexe. Des monocristaux ont été obtenus seulement avec le ligand L^7 .

3.2 Caractérisation cristallographique du complexe $[Ni_2L^7](ClO_4)_4$

Le complexe $[Ni_2L^7]$ de couleur jaune cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P_{2_1/a}$) avec quatre unités par maille (cf. Annexe Tableau D). La structure du complexe $[Ni_2L^7]$ est représentée à la Figure III-22.

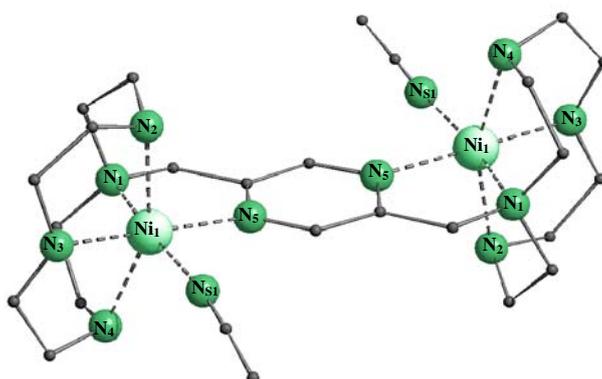


Figure III-22 : Structure du complexe $[Ni_2L^7(CH_3CN)_2]$

Tableau III-11 : Longueurs (Å) et angles de liaison (°) principaux du complexe $[Ni_2L^7(CH_3CN)_2]$

Longueurs de liaison			
$Ni_1 - N_1$	2,123(7)	$Ni_1 - N_4$	2,147(8)
$Ni_1 - N_2$	2,127(7)	$Ni_1 - N_5$	2,099(6)
$Ni_1 - N_3$	2,098(7)	$Ni_1 - N_{S1}$	2,112(9)
$d_{Ni1-Ni2} = 6,927 \text{ \AA}$			
Angles de liaison			
$N_1 - Ni_1 - N_2$	84,5(3)	$N_3 - Ni_1 - N_4$	81,5(3)
$N_1 - Ni_1 - N_4$	83,1(3)	$N_3 - Ni_1 - N_{S1}$	84,4(3)
$N_1 - Ni_1 - N_{S1}$	169,3(3)	$N_4 - Ni_1 - N_{S1}$	94,4(3)
$N_2 - Ni_1 - N_4$	156,0(3)	$N_5 - Ni_1 - N_1$	80,9(3)
$N_2 - Ni_1 - N_{S1}$	101,2(3)	$N_5 - Ni_1 - N_2$	94,2(3)
$N_3 - Ni_1 - N_1$	105,5(3)	$N_5 - Ni_1 - N_4$	104,1(3)
$N_3 - Ni_1 - N_2$	82,0(3)	$N_5 - Ni_1 - N_{S1}$	89,6(3)
$N_3 - Ni_1 - N_5$	172,1(3)		

N_{S1} = atome d'azote de l'acétonitrile (métal Ni_1)

La structure du complexe $[Ni_2L^7(CH_3CN)_2]$ fait apparaître un axe C_2 . Les deux cations métalliques possèdent un environnement octaédrique similaire : chaque sphère de coordination est constituée par les atomes d'azote du macrocycle, un atome d'azote pyrazinique et une molécule d'acétonitrile (solvant de cristallisation). Autour de chaque

métal, l'angle entre l'atome d'azote pyridinique, le Ni₁(II) et l'atome d'azote de la molécule d'acétonitrile est proche de 90° ($N_5-Ni_1-N_{S1} = 89,6^\circ$). Par conséquent, l'atome d'azote pyrazinique et l'atome d'azote de la molécule d'acétonitrile sont en position cis par rapport au métal Ni(II). Ceci confère aux cavités une configuration de type V.

3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible des complexes $[Ni_2L^{5-8}]$

La caractérisation en spectroscopie UV-Visible des complexes $[Ni_2L^{5-8}]$ a été effectuée entre 300 et 900 nm, à l'état solide et en solution (eau, acétonitrile). Les valeurs des maxima d'absorption sont rassemblées dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Maxima d'absorption relatifs aux complexes $[Ni_2L^{5-8}]$

	λ (nm)	Solide	H ₂ O	CH ₃ CN
Biscyclens	$[Ni_2L^5]$	560, 800	339, 563, 818	566, 806, 863
	$[Ni_2L^7]$	532, 809	529, 848	530, 839
Biscyclams	$[Ni_2L^6]$	466	456	468
	$[Ni_2L^8]$	532, 800	527, 840	530, 840

Les spectres UV-visible des complexes $[Ni_2L^{5,7,8}]$ s'interprètent sur la base d'un atome de nickel (II) d^8 octaédrique. En effet, les bandes observées aux environs de 800 nm et 530 nm correspondent, conformément au diagramme de Tanabe Sugano d'un ion d^8 haut spin, aux transitions $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ et $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$, la troisième transition $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ étant masquée par l'absorbance du ligand^[14]. La géométrie du complexe est conservée lorsque le complexe est mis en solution ($\lambda_{max} = 532$ nm pour $[Ni_2L^{7,8}]_{solide}$ et $\lambda_{max} = 527$ nm pour $[Ni_2L^{7,8}]_{eau}$). En solution, il semble donc que les atomes d'azote de l'espaceur pyridine ou pyrazine restent coordonnés aux métaux.

Le spectre UV-visible du complexe basé sur le ligand biscyclam-pyridine $[Ni_2L^6]$ se distingue des spectres précédents. En effet, celui-ci présente une seule bande centrée à 456 nm dans l'eau et à 468 nm dans l'acétonitrile. Cette valeur est comparable à celle du $[Ni(\text{cyclam})]$ ($\lambda_{max} = 450$ nm)^[13] dans lequel le métal participe à un chromophore de type NiN₄ dans une géométrie de type plan carré. Ce résultat suggère que dans le complexe $[Ni_2L^6]$, l'atome d'azote pyridinique n'intervient pas dans la coordination du métal.

C –ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET NICKEL (II) BASES SUR LES LIGANDS L^5, L^6, L^7 ET L^8

1. Etude électrochimique des complexes de cuivre (II) et de nickel (II) basés sur les ligands L^6 et L^8

Comme cela a été évoqué dans les chapitres précédents, la cavité cyclam est mieux adaptée que la cavité cyclen pour la stabilisation des degrés d'oxydation inusuels du cuivre et du nickel. Pour cette raison, seule l'étude électrochimique des complexes bismacrocycliques basés sur des cavités cyclam a été entreprise.

1.1 Electrochimie des complexes $[Cu_2L^{6,8}]$

Les caractéristiques électrochimiques des complexes de cuivre basés sur des ligands biscyclams à espaceur pyridyl et pyrazyl, ont été obtenues en voltammétrie cyclique en solution dans l'acétonitrile, l'électrode de travail étant une électrode de carbone vitreux. A titre de comparaison, le voltammogramme du $[Cu(\text{cyclam})]$ a été enregistré dans les mêmes conditions. Les potentiels redox mesurés par rapport au couple Fc^+/Fc des différents complexes sont reportés dans le Tableau III-13, l'ensemble des voltammogrammes étant regroupé à la Figure III-23.

Tableau III-13 : Potentiels redox (V vs. Fc^+/Fc) des complexes $[Cu_2L^{6,8}]$ en solution dans l'acétonitrile ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} Bu_4NPF_6$)

	$E_p^{ox} / V \text{ vs. } Fc^+/Fc$	$E_p^{red} / V \text{ vs. } Fc^+/Fc$
$[Cu_2L^6]$	1,15	-1,22
$[Cu_2L^8]$	1,27	-1,25
$[Cu(\text{cyclam})]$	$E_{1/2}^{ox} = 1,02 (\Delta E_p = 80 \text{ mV})$	$E_{1/2}^{red} = -1,28 (\Delta E_p = 100 \text{ mV})$

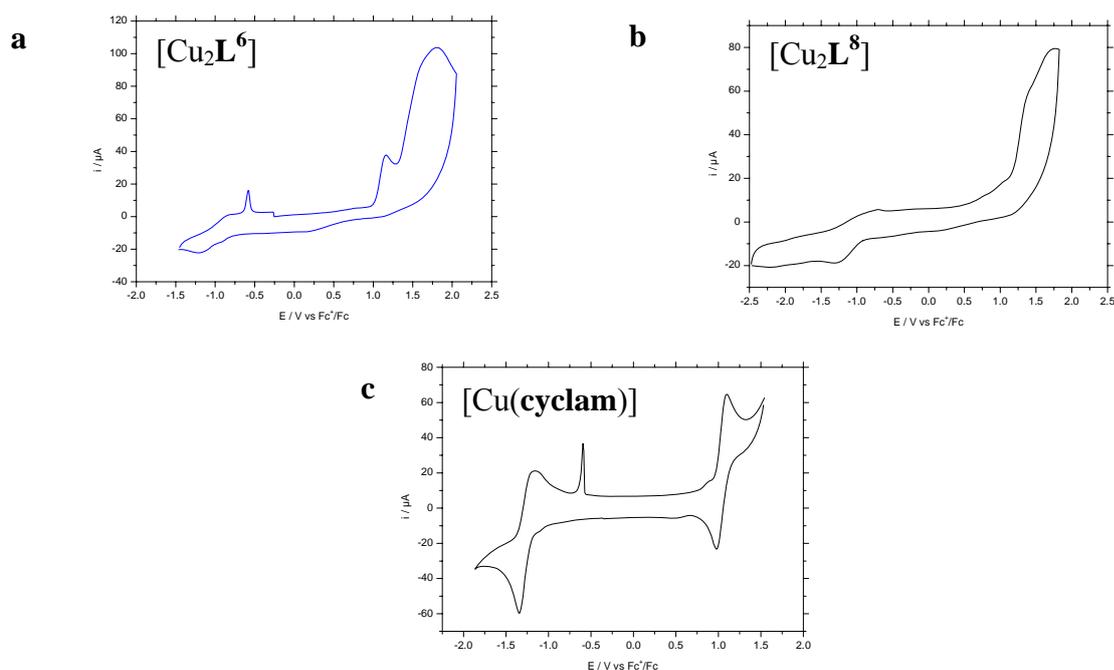


Figure III-23 : Voltammogrammes des complexes $[Cu_2L^{6,8}]$ en solution dans l'acétonitrile (électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les systèmes d'oxydation et de réduction obtenus pour les complexes $[Cu_2L^{6,8}]$ sont, contrairement à ceux du $[Cu(\text{cyclam})]$, irréversibles.

En réduction, les complexes $[Cu_2L^{6,8}]$ présentent un comportement similaire dans l'acétonitrile : ils sont réduits de façon irréversible et l'on peut constater la présence d'un pic de redissolution de cuivre métallique aux alentours de $-0,60 \text{ V}$, suite à la démétallation du complexe. L'intensité de ce pic augmente lorsque le balayage est poussé à des potentiels plus cathodiques. Toutefois, si le balayage est inversé immédiatement après l'observation du système Cu^{II} / Cu^I , les phénomènes de redissolution peuvent être évités et l'on peut observer une réoxydation faible de l'espèce réduite.

En oxydation, les fortes intensités de courant anodiques détectées lors du premier cycle (de l'ordre de $80\text{-}100 \mu\text{A}$) illustrent l'instabilité du Cu^{III} dans les complexes $[Cu_2L^{6,8}]$. Par ailleurs, l'intensité du signal décroît avec le nombre de cycles d'oxydation ce qui montre que les espèces oxydées formées sont instables et réagissent rapidement avec le milieu. Comme les espèces de Cu^{III} sont fortement oxydantes, elles peuvent oxyder le ligand et donc renforcer l'instabilité du système. Enfin, des phénomènes d'adsorption se manifestant par la formation d'un dépôt à l'électrode, viennent perturber les échanges électroniques d'où la complexité du signal.

1.2 Electrochimie des complexes $[Ni_2L^{6,8}]$

Le comportement électrochimique des complexes de nickel basés sur les ligands biscyclams à espaceur pyridyl et pyrazyl a été étudié en solution dans l'acétonitrile (Bu_4NPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), l'électrode de travail étant une électrode de carbone vitreux, une électrode d'argent étant utilisée comme pseudo-référence, la contre électrode étant en platine. Sur la Figure III-24 sont reportés les voltammogrammes des complexes $[Ni_2L^{6,8}]$, ainsi qu'à titre d'exemples ceux des complexes $[Ni_2L^{10, 12}]^{[1b]}$ basés sur des ligands biscyclams à espaceur xylyl.

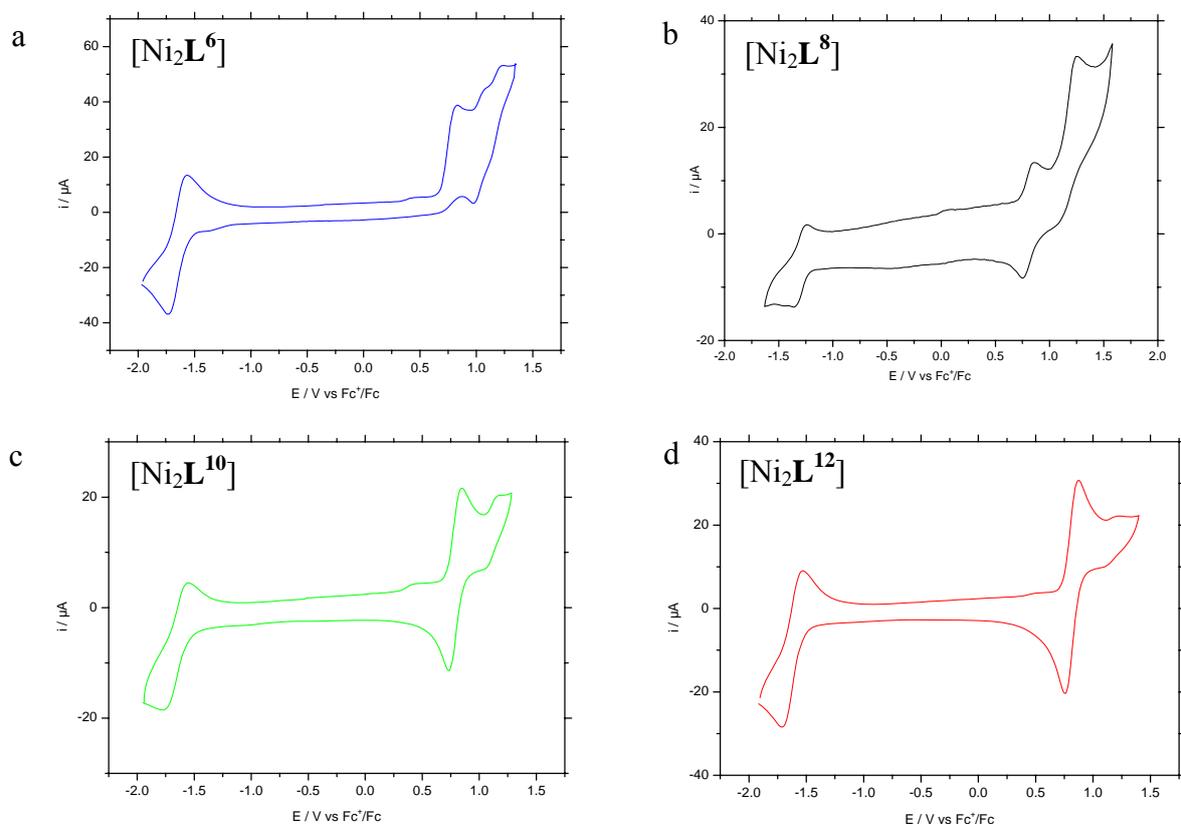


Figure III-24 : Voltammogrammes des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ en solution dans l'acétonitrile (électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Pour chacun des complexes, l'allure du voltammogramme est indépendante de la nature du contre ion (ClO_4^- ou BF_4^-) présent. Pour un même échange électronique, la comparaison entre les potentiels anodiques et cathodiques mesurés montre que les écarts entre ces potentiels sont plus élevés dans le cas des complexes dinucléaires que dans les complexes mononucléaires (cf. chapitre II). Les systèmes possèdent donc une cinétique plus lente lorsque le nombre d'électrons échangés croît au cours du processus redox.

En réduction, un seul système quasi réversible est observé pour les complexes étudiés.

En oxydation, les voltammogrammes des complexes dinucléaires présentent de façon générale plusieurs systèmes, comme cela a déjà été observé pour les complexes $[NiL^2]$ (cf. chapitre II). Pour les complexes à espaceur de type pyrazyl ($[Ni_2L^8]$) ou xylyl ($[Ni_2L^{10}]$ et $[Ni_2L^{12}]$) deux systèmes d'oxydation quasi-réversibles sont observés. Pour le complexe à espaceur pyridine $[Ni_2L^6]$ trois systèmes d'oxydation sont détectés, le premier étant cette fois irréversible (Tableau III-14). Le voltammogramme de $[Ni_2L^6]$ étant par ailleurs parfaitement reproductible, ceci montre que pour ce complexe, l'espèce formée lors de la première oxydation n'est que minoritairement réduite au même potentiel lors du balayage retour.

Les potentiels redox sont donnés par rapport au couple Fc^+/Fc et font l'objet du Tableau III-14. Les potentiels redox associés aux systèmes précédents sont regroupés dans le Tableau II-16, les valeurs des potentiels étant déterminées par rapport au couple Fc^+/Fc .

Tableau III-14 : Potentiels redox (V vs. Fc^+/Fc) des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ en solution dans l'acétonitrile ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} Bu_4NPF_6$)

	$E_{1/2}^{ox} / V \text{ vs. } Fc^+/Fc$	$E_{1/2}^{red} / V \text{ vs. } Fc^+/Fc$
$[Ni_2L^6]$	0,84 (irrév.) 1,03 ($\Delta E_p = 110 \text{ mV}$) 1,18 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)	-1,65 ($\Delta E_p = 170 \text{ mV}$)
$[Ni_2L^8]$	0,80 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) 1,16 ($\Delta E_p = 200 \text{ mV}$)	-1,35 ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$)
$[Ni_2L^{10}]$	0,80 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) 1,12 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)	-1,66 ($\Delta E_p = 200 \text{ mV}$)
$[Ni_2L^{12}]$	0,80 ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$) 1,16 ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$)	-1,62 ($\Delta E_p = 180 \text{ mV}$)
$[Ni(\text{cyclam})]$	0,64 ($\Delta E_p = 90 \text{ mV}$)	-1,79 ($\Delta E_p = 110 \text{ mV}$)

Quel que soit le complexe dinucléaire, les valeurs des potentiels sont déplacées d'environ 150 mV vers les valeurs positives par rapport à la référence $[Ni(\text{cyclam})]$. Ce

déplacement est dû à la N-fonctionnalisation du macrocycle. En effet, la N-substitution s'accompagne d'une élongation préférentielle de la liaison métal-azote tertiaire et d'un affaiblissement du caractère donneur du ligand. En conséquence, il y a stabilisation des orbitales combinaisons antiliantes entre le métal et le ligand. De ce fait, le retrait d'un électron occupant une de ces orbitales est alors moins favorable. Autrement dit, la N-substitution du macrocycle a pour effet de rendre plus difficile l'oxydation et plus facile la réduction du composé.

Par ailleurs, le premier système d'oxydation intervient à un potentiel voisin de 0,80 V vs. Fc^+/Fc . Ce signal doit être rapproché de celui déterminé dans le cas du complexe $[NiL^4]$, dans lequel le métal est inséré dans une cavité cyclam de type III. Par analogie, il est donc possible d'attribuer le premier système d'oxydation des complexes bismacrocycliques $[Ni_2L^{6,8}]$ et $[Ni_2L^{10,12}]$ à l'oxydation de complexes en configuration de type III.

Afin de déterminer l'origine des systèmes d'oxydation supplémentaires observés dans chacun des cas, une étude détaillée du système d'oxydation de ces quatre complexes a été entreprise.

a – Etude détaillée du système d'oxydation des complexes

a.1- Etude en voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV)

Le comportement en oxydation mis en évidence pour les quatre complexes $[Ni_2L^{6,8}]$ et $[Ni_2L^{10,12}]$ diffère notablement de celui décrit par Fabbrizzi et *coll.* ^[15] dans les mêmes conditions. En effet, pour les complexes $[Ni_2L^{10}]$ et $[Ni_2L^{12}]$ un seul système d'oxydation a été décrit. Comme la pureté des complexes est satisfaisante, il faut donc penser qu'au cours de l'expérience, plusieurs espèces bismacrocycliques complexées sont successivement oxydées. Pour mieux appréhender le comportement de ces espèces en solution au cours du processus électrochimique, des expériences complémentaires ont alors été effectuées. L'étude précédente a été tout d'abord reprise en voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV) car cette technique différentielle permettant de mieux séparer des systèmes proches lorsqu'un simple balayage ne peut le faire (Figure III-25).

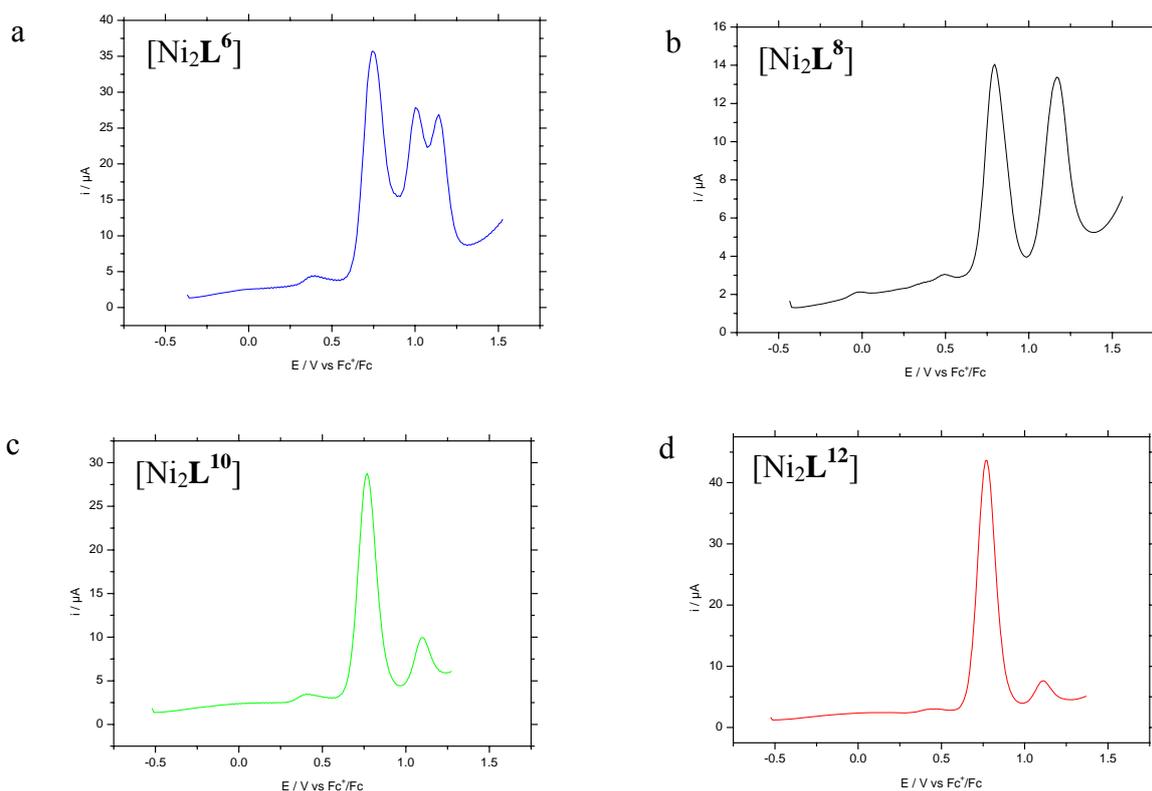


Figure III-25 : Balayages en DPV des systèmes d'oxydation des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ (CH_3CN , électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, impulsion de potentiel 10 mV)

L'étude en DPV montre que pour tous les complexes au moins deux espèces sont présentes dans le milieu. Pour le complexe à espaceur pyrazine $[Ni_2L^8]$, les deux systèmes d'oxydation sont d'intensité égale ; pour les complexes à espaceur xylyl $[Ni_2L^{10}]$ et $[Ni_2L^{12}]$ le premier système est prépondérant. Le comportement du complexe à espaceur pyridine $[Ni_2L^6]$ se distingue de celui des complexes précédents puisque son second système d'oxydation, d'intensité comparable au premier, est dédoublé.

a.2- Influence du solvant

L'étude du comportement des quatre complexes $[Ni_2L^6]$, $[Ni_2L^8]$, $[Ni_2L^{10}]$ et $[Ni_2L^{12}]$ a été effectuée dans le DMF, solvant moins coordonnant que l'acétonitrile^[16] dans le but d'estimer l'influence du solvant sur l'allure des voltammogrammes. Les voltammogrammes sont représentés dans la Figure III-26 et les caractéristiques données dans le Tableau III-15.

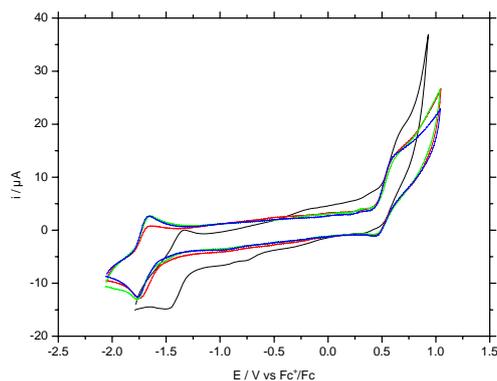


Figure III-26 : Voltammogrammes des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ en solution dans le DMF (électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) - bleu : $[Ni_2L^6]$, noir : $[Ni_2L^8]$, vert : $[Ni_2L^{10}]$, rouge : $[Ni_2L^{12}]$.

Tableau III-15 : Potentiels redox (V vs Fc^+/Fc) des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ en solution dans DMF

	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ / V vs. Fc^+/Fc	$E_{1/2}^{\text{red}}$ / V vs. Fc^+/Fc
$[Ni_2L^6]$	0,52 ($\Delta E_p = 160 \text{ mV}$)	-1,71 ($\Delta E_p = 90 \text{ mV}$)
$[Ni_2L^8]$	0,56 ($\Delta E_p = 200 \text{ mV}$)	-1,40 ($\Delta E_p = 150 \text{ mV}$)
$[Ni_2L^{10}]$	0,53 ($\Delta E_p = 150 \text{ mV}$)	-1,70 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)
$[Ni_2L^{12}]$	0,52 ($\Delta E_p = 150 \text{ mV}$)	-1,69 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$)

En solution dans le DMF, le comportement électrochimique des quatre complexes est comparable et les quatre voltammogrammes sont superposables. Les complexes sont oxydés à des potentiels plus bas que dans l'acétonitrile (0,52V au lieu de 0,80V). Les systèmes sont quasi réversibles puisque dans tous les cas, une vague retour est observée lors de la réduction de l'espèce oxydée ($i_p^C / i_p^A \approx 1$). La comparaison des voltammogrammes enregistrés dans les deux solvants montre, dans le DMF, la disparition du second système d'oxydation.

a.3- Influence de la température et de la vitesse de balayage

Sur la Figure III-27, l'influence de la température sur le comportement électrochimique du système d'oxydation du complexe référence $[Ni_2L^{12}]$ est représentée à titre d'exemple.

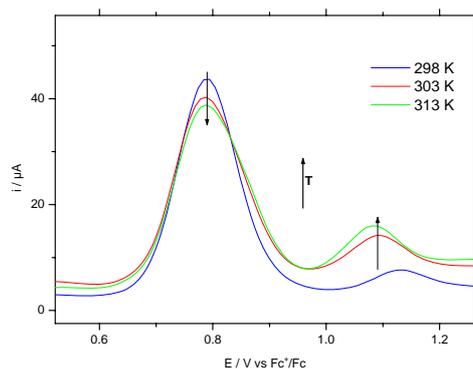


Figure III-27 : Balayages en DPV du complexe $[Ni_2L^{12}]$ en solution dans l'acétonitrile (électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ - bleu : température ambiante 298K, rouge : 303K, vert : 313K)

Dans l'acétonitrile, l'augmentation de la température se traduit pour ce complexe, par une modification des proportions des espèces oxydées (Figure III-27).

Pour le complexe $[Ni_2L^6]$, l'augmentation de la température exerce le même type d'influence sur les proportions des deux systèmes d'oxydation. Ces observations montrent que pour ces complexes, une légère conversion du premier système dans le second est favorisée par chauffage.

Une diminution de température provoque aussi une modification de l'allure des voltammogrammes (Figure III-28).

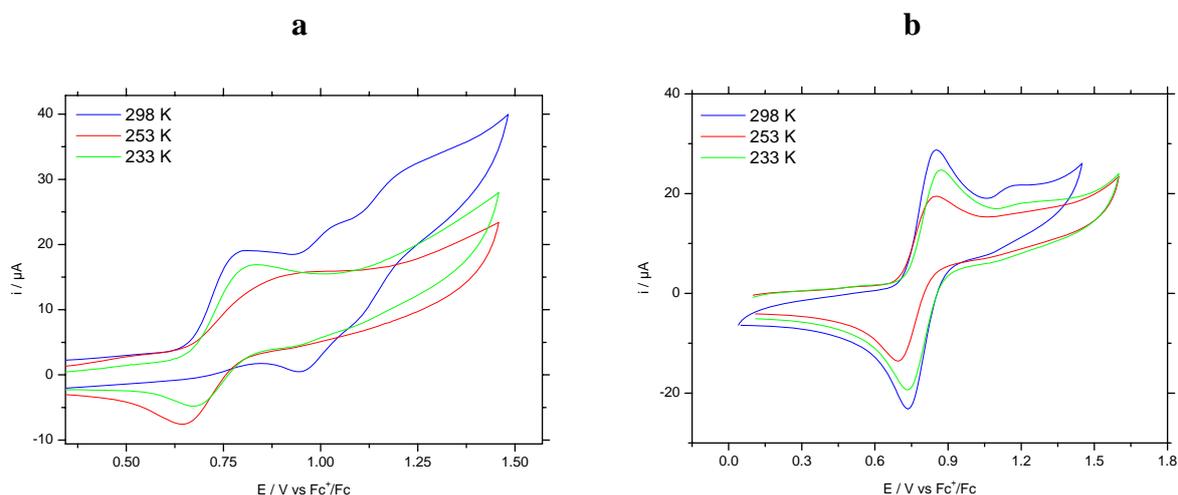


Figure III-28 : Voltammogrammes des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ en solution (CH_3CN , électrode de carbone vitreux, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) en fonction de la température : **a-** $[Ni_2L^6]$; **b-** $[Ni_2L^{12}]$ (bleu : 298K, vert : 253K, rouge : 233K)

Pour les complexes $[Ni_2L^6]$ et $[Ni_2L^{12}]$, cette modification est significative puisque l'abaissement de la température s'accompagne de la disparition du second système

d'oxydation. Cette disparition montre que pour chaque complexe, les deux systèmes d'oxydation sont interdépendants. Si l'on examine en particulier les voltammogrammes enregistrés pour à espaceur pyridine $[Ni_2L^6]$, on constate tout d'abord qu'à température ambiante, l'espèce formée lors de la première oxydation n'est que minoritairement réduite au même potentiel lors du balayage retour : ceci signifie que cette espèce oxydée se réarrange. Si la température est abaissée, un gain de réversibilité du premier système d'oxydation est observé. L'abaissement de température empêche le réarrangement de l'espèce oxydée d'où une réversibilité accrue pour ce système à basse température.

Les expériences précédentes suggèrent donc que les espèces impliquées dans les deux systèmes d'oxydation de chacun des complexes précédents participent à un équilibre d'isomérisation. Ceci peut être confirmé grâce à l'enregistrement de ces mêmes voltammogrammes à diverses vitesses de balayage en potentiel ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1} < v < 2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). Sur la Figure III-29 sont représentés les voltammogrammes des complexes $[Ni_2L^{12}]$ et sur la Figure III-30 sont représentés ceux du complexe $[Ni_2L^6]$.

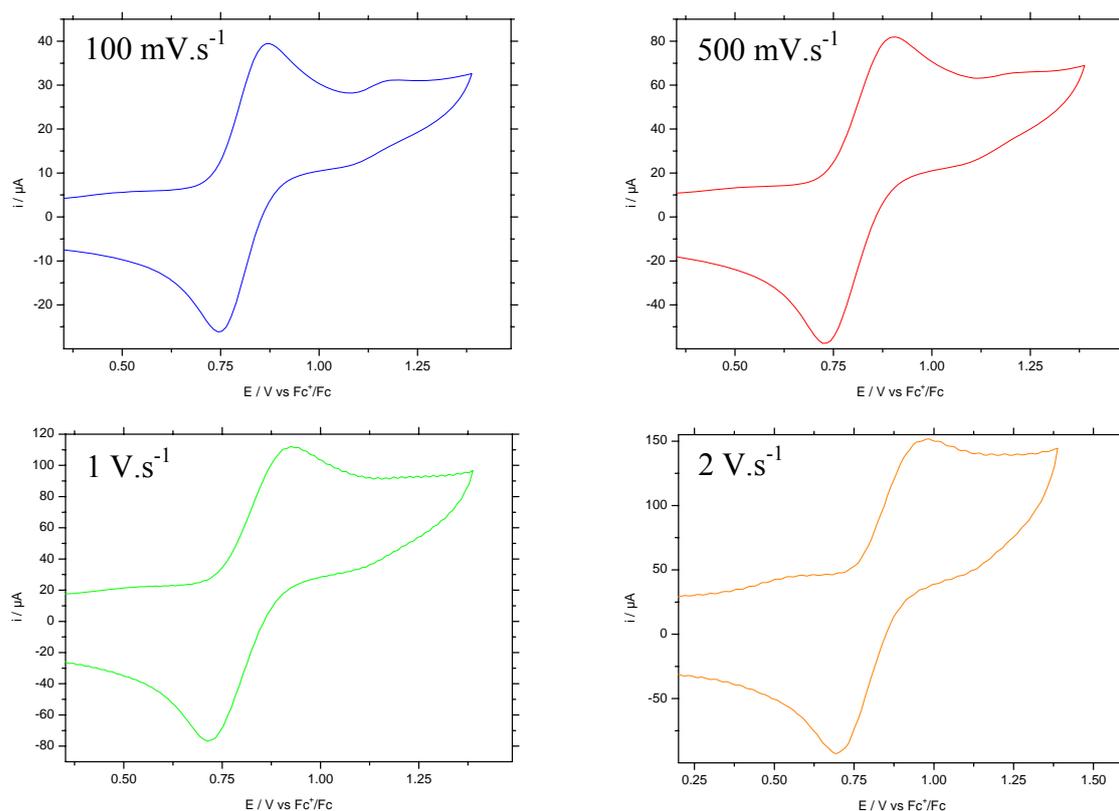


Figure III-29 : Voltammogrammes des complexes $[Ni_2L^{12}]$ en solution dans l'acétonitrile (électrode de carbone vitreux), à différentes vitesses de balayage en potentiel

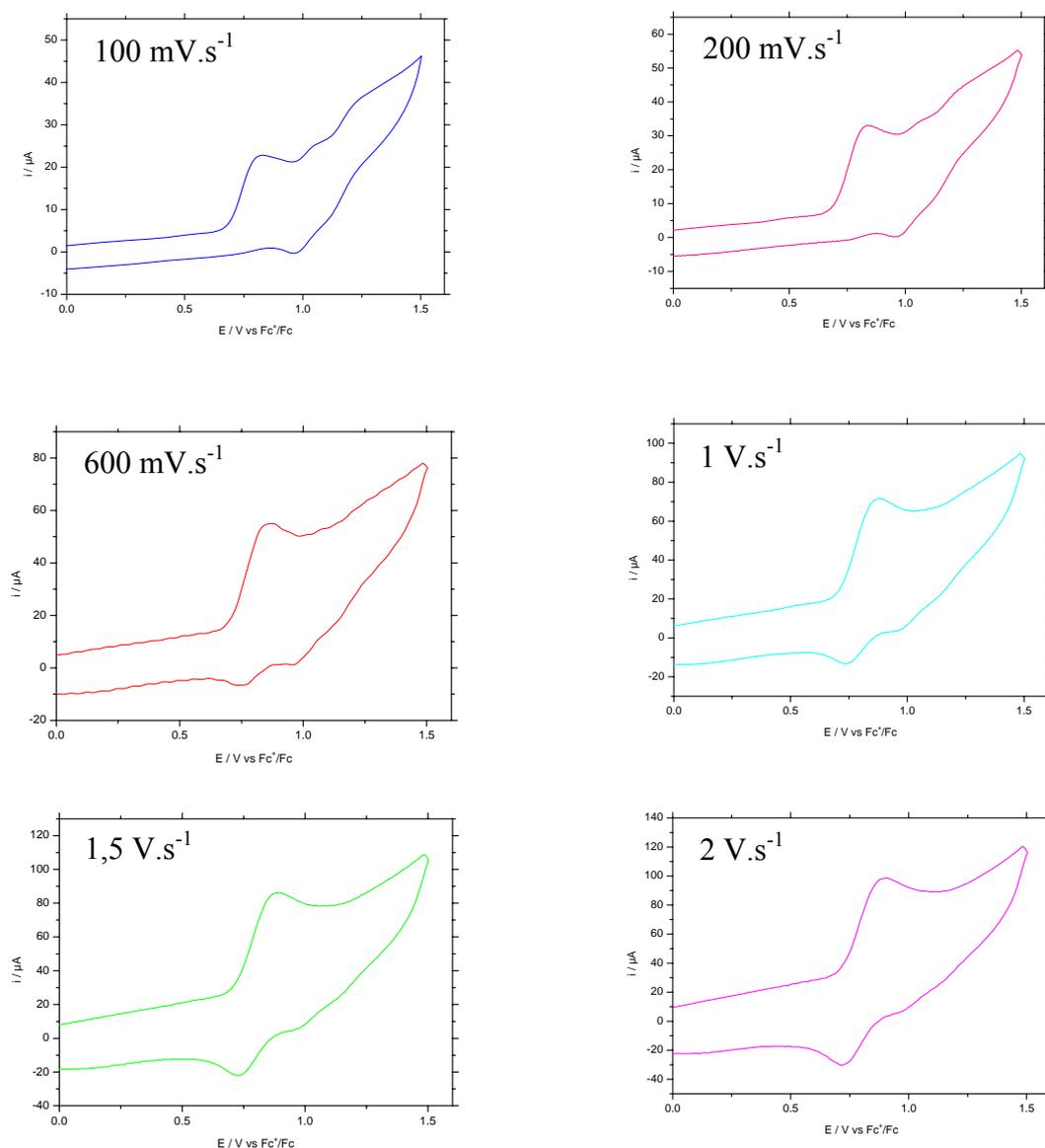


Figure III-30 : Voltammogrammes du complexe $[Ni_2L^6]$ en solution dans l'acétonitrile (électrode de carbone vitreux), en fonction de la vitesse de balayage en potentiel

Lorsque les vitesses de balayage augmentent ($v = 2 V \cdot s^{-1}$) pour les complexes à espaceur pyridine (et xylol), l'intensité du second système d'oxydation diminue progressivement jusqu'à disparaître. De plus, le premier système d'oxydation du complexe $[Ni_2L^6]$ devient réversible (ce comportement est d'ailleurs comparable à celui observé lorsque la température d'enregistrement du voltammogramme est progressivement diminuée jusqu'à 233K).

a.4- $[Ni_2L^8]$, un cas particulier

En ce qui concerne le complexe à espaceur pyrazine $[Ni_2L^8]$, aucune modification des proportions des espèces oxydées n'a été observée, ni en fonction de la température, ni en fonction de la vitesse de balayage en potentiel. Au cours de l'étude, il a par ailleurs été possible de préparer un échantillon de ce complexe dans lequel les proportions des deux formes sont modifiées (Figure III-31).

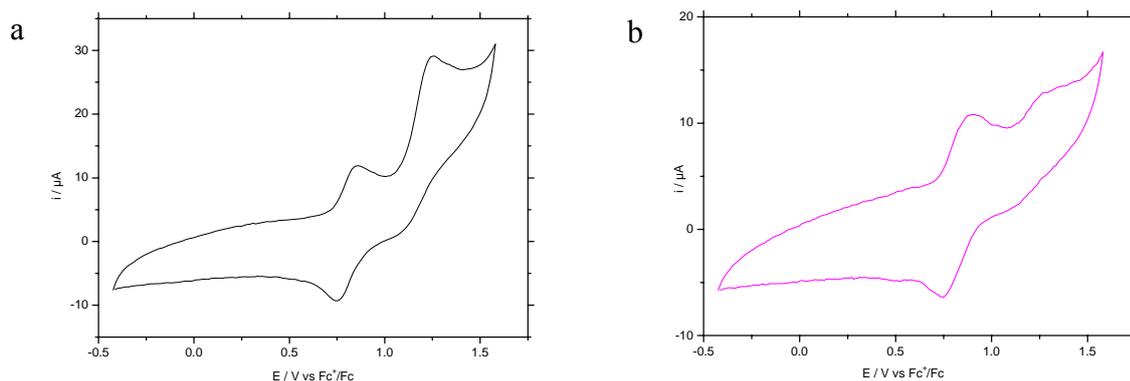


Figure III-31 : Voltammogrammes des deux échantillons de $[Ni_2L^8]$ isolés (CH_3CN , électrode de carbone vitreux), **a**- $[Ni_2L^8]$ - type III/type V ; **b**- $[Ni_2L^8]$ - type III majoritaire

La comparaison des deux voltammogrammes montre que dans ce nouvel échantillon (Figure III-31b), il y a disparition partielle du second système. Ces proportions sont maintenues, quelles que soient les conditions opératoires. Par conséquent, quelle que soit la proportion des deux formes présentes en solution, elles ne s'interconvertissent pas.

b – Interprétation du comportement des complexes en oxydation

L'ensemble de ces données suggère que les complexes de $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ existent en solution sous forme de plusieurs isomères configurationnels. Un tel comportement a d'ailleurs été mis en évidence en solution aqueuse pour le complexe $[Zn_2(\text{biscyclam} - \text{paraxylyl})]$ ^[17]. En combinant les résultats obtenus lors de cette étude et de celle effectuée pour les complexes basés sur les ligands à cavité cyclam L^2 et L^4 (chapitre II), il est possible d'établir une correspondance entre les potentiels redox déterminés pour l'ensemble des complexes de nickel et leurs configurations (Tableau III-16).

Tableau III-16 : Potentiels redox (V vs. Fc^+/Fc) des complexes de nickel dans l'acétonitrile (Bu_4NPF_6 0,1 mol.L⁻¹)

	$E_{1/2}^{ox}$ / V vs. Fc^+/Fc		
	type I	type III	type V
$[Ni_2L^6]$		0,84	1,03 ; 1,18
$[Ni_2L^8]$		0,80	1,16
$[Ni_2L^{10}]$		0,80	1,12
$[Ni_2L^{12}]$		0,80	1,16
$[NiL^2]$	0,68		1,01
$[NiL^4]$		0,80	

Par comparaison avec le premier complexe référence $[NiL^4]$ de configuration type III, il est possible d'attribuer, comme cela a été évoqué précédemment, le premier système d'oxydation des complexes bismacrocycliques $[Ni_2L^{6,8}]$ (et $[Ni_2L^{10,12}]$) à $E_{1/2}^{ox} \approx 0,80V$ à l'oxydation de deux Ni(II) engagés dans des cavités macrocycliques de configuration type III. De la même façon, par comparaison avec le second complexe référence $[NiL^2]$ de configuration type V, le second système d'oxydation à $E_{1/2}^{ox} \approx 1,10V$ peut être associé à l'oxydation de deux Ni(II) engagés dans des cavités macrocycliques de configuration type V.

Pour le complexe à espaceur pyridine $[Ni_2L^6]$ (comme pour les complexes à espaceur xylyl $[Ni_2L^{10,12}]$), lorsque la vitesse de balayage augmente, le réarrangement observé à vitesse de balayage normale par la forme oxydée type III, n'est plus observé à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique. Autrement dit, lorsque la vitesse de balayage est plus élevée, la réaction d'isomérisation type III \rightarrow type V n'a pas le temps de s'établir^[18].

De la même façon, lorsque la température d'enregistrement du voltammogramme est abaissée, la cinétique d'isomérisation type III \rightarrow type V est nettement ralentie.

Enfin, lorsque le comportement redox est étudié dans un solvant non coordonnant la cinétique d'isomérisation est à nouveau considérablement ralentie jusqu'à provoquer une disparition du second système d'oxydation. Ceci suggère d'ailleurs, que le processus

d'isomérisation s'accompagne de la décoordination d'une molécule de solvant à partir du complexe type III octaédrique.

Le comportement redox du complexe à espaceur pyridine $[Ni_2L^6]$ (ainsi que celui des complexes à espaceur xylyl ($[Ni_2L^{10,12}]$)) peut être résumé dans le schéma carré suivant (Schéma III-4) :

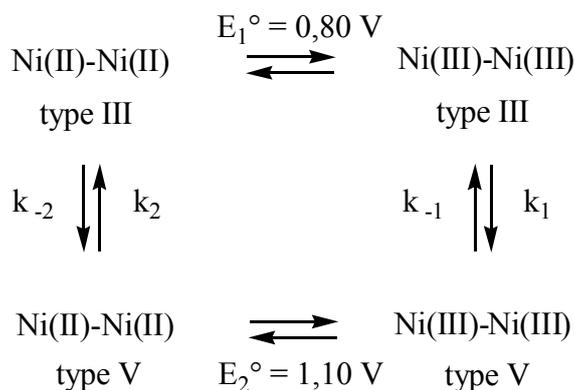


Schéma III-4 : Mécanisme d'oxydation des complexes $[Ni_2L^6]$, $[Ni_2L^{10,12}]$

Le schéma carré précédent implique que les deux centres métalliques sont oxydés au même potentiel (E_1° pour le complexe type III et E_2° pour le complexe type V). Or, le processus d'échange électronique est certainement plus complexe que ne le laisse supposer le schéma carré. En effet, comme les complexes sont dinucléaires, on peut s'attendre à une oxydation consécutive des deux centres métalliques qui peuvent, selon la distance intermétallique, se comporter soit de façon indépendante soit de façon synergique.

Si les deux centres métalliques sont éloignés l'un de l'autre et ne sont donc pas en interaction, la réponse électrochimique du système doit être similaire à celle d'un système mononucléaire présentant une seule étape de transfert électronique (l'intensité du courant mesuré étant double dans le système dinucléaire) (Schéma III-5). Une seule vague d'oxydation correspondant à l'échange de deux électrons est alors observée en voltammétrie cyclique et la courbe de DPV se présente sous la forme d'un pic unique.

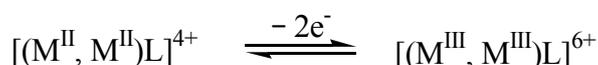


Schéma III-5 : Comportement indépendant des deux centres métalliques

En revanche, si les deux centres métalliques sont proches, des interactions électrostatiques répulsives se développent entre les cations complexés ; ceux-ci ne se comportent alors plus de façon indépendante. Dans ce cas l'oxydation (ou la réduction) d'un des deux métaux repousse à des potentiels supérieurs l'oxydation du second ^[15, 19]. Il y a alors stabilisation d'une espèce intermédiaire à valence mixte, qui se traduit par un dédoublement des systèmes d'oxydation (ou de réduction) en voltammétrie cyclique et par la présence de deux pics distincts en DPV (Schéma III-6).



Schéma III-6 : Comportement synergique des métaux

Si on reprend le comportement en oxydation des complexes dinucléaires $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ (Figure III-32), on constate que pour tous les complexes en configuration type III le système d'oxydation est unique ($E_{1/2}^{ox} = 0,80$ V). Dans ce cas, les deux métaux se comportent de façon indépendante et leur oxydation intervient au même potentiel.

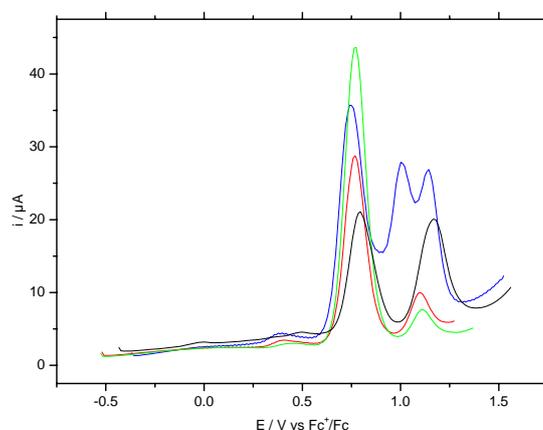


Figure III-32 : Balayages en DPV de l'oxydation des complexes $[Ni_2(\text{biscyclam})]$ en solution dans l'acétonitrile (électrode de carbone vitreux, impulsion de potentiel : 10 mV) - bleu : $[Ni_2L^6]$, noir : $[Ni_2L^8]$, vert : $[Ni_2L^{10}]$, rouge : $[Ni_2L^{12}]$

Si on compare pour les trois complexes l'oxydation des espèces de type V, une seule vague d'oxydation pour les complexes à espaceur pyrazyl et xylyl est observée ($E_{1/2}^{ox} \approx 1,15$ V). Pour ces composés, les deux métaux se comportent à nouveau de façon indépendante et leur oxydation intervient au même potentiel. En revanche, pour le complexe à espaceur pyridyl, un dédoublement de ce système d'oxydation est obtenu. On peut alors proposer que dans le complexe $[Ni_2L^6]$ de configuration type V, les deux métaux influent l'un

sur l'autre et la stabilisation d'une espèce à valence mixte peut être envisagée. Dans cette configuration de complexe, il est possible que l'atome d'azote pyridinique ait pour effet de rapprocher les deux centres métalliques et ainsi favoriser leur interaction. Toutefois, l'hypothèse que l'azote du cycle pyridinique se lie à l'un des deux métaux n'est pas à exclure (c'est-à-dire qu'un ion Ni(II) peut être entouré de quatre coordinats tandis que l'autre est entouré de cinq coordinats). L'analyse électrochimique du complexe ne permet pas de trancher entre ces deux éventualités.

Afin de préciser l'existence d'interactions entre métaux complexés, l'étude par Résonance Paramagnétique Electronique des complexes de cuivre a été effectuée.

2. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique des complexes de cuivre (II) basés sur les ligands L⁵⁻⁸

Comme cela a été précisé dans les rappels bibliographiques, une bonne façon de caractériser l'interaction métal-métal dans les complexes dinucléaires, est d'examiner le comportement des deux centres magnétiques par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Pour cette raison, l'étude par RPE des complexes dinucléaires $[Cu_2L^{5-8}]$ a été effectuée. Les spectres ont été enregistrés en solution dans le DMF à 150 K en bande X.

2.1 Spectres RPE des complexes $[Cu_2L^{5,6}]$

Les spectres RPE des complexes de cuivre $[Cu_2L^{5,6}]$ ainsi que les spectres simulés correspondants sont représentés sur les Figures III-33 et III-34. Les spectres RPE des complexes de cuivre à espaceur xylyl $[Cu_2L^{9,10}]$ sont reportés à titre d'exemple.

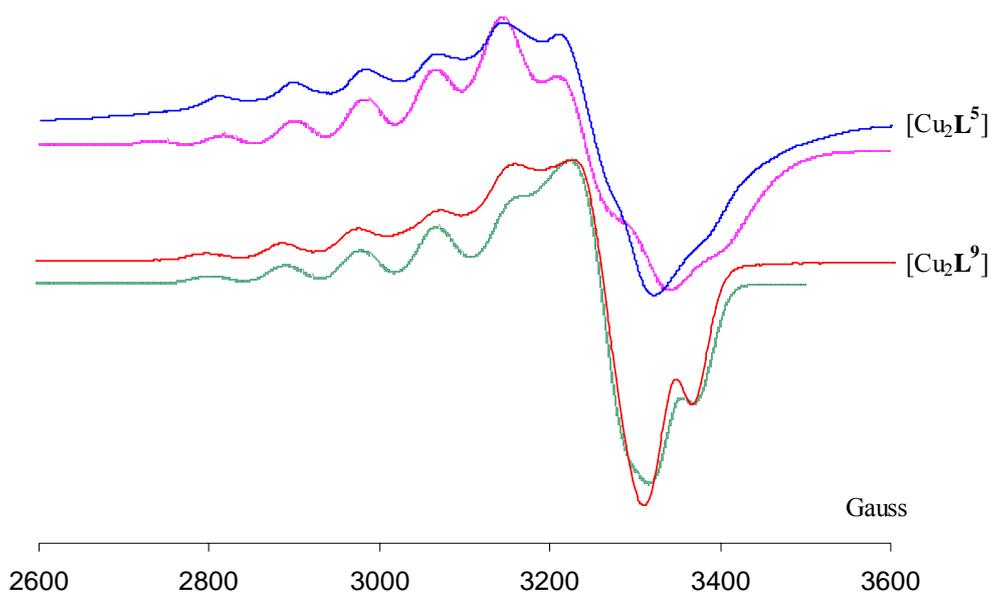


Figure III-32 : Spectres RPE des complexes $[Cu_2L^5]$ et $[Cu_2L^9]$ dans le DMF à 150K
(dans la superposition, les spectres du bas sont obtenus par simulation)

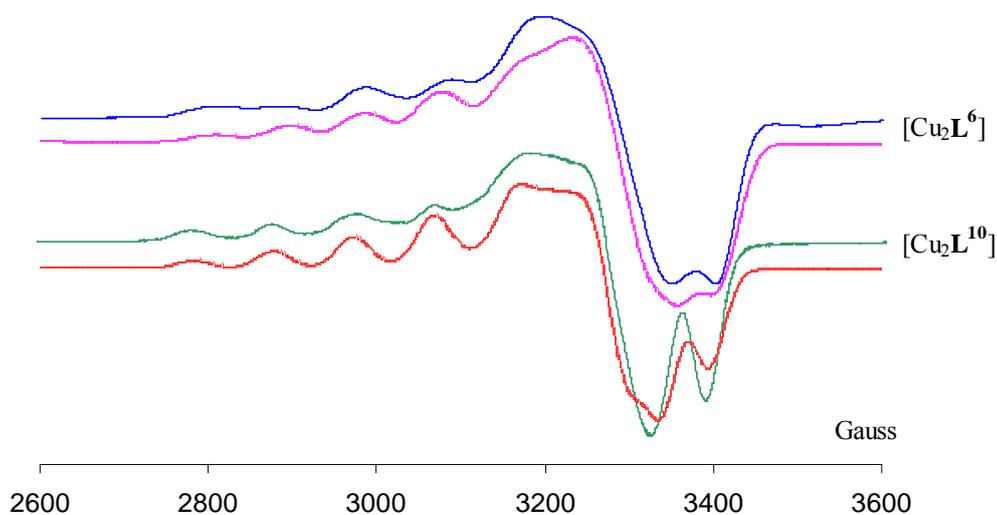


Figure III-33 : Spectres RPE des complexes $[Cu_2L^6]$ et $[Cu_2L^{10}]$ dans le DMF à 150K
(dans la superposition, les spectres du bas sont obtenus par simulation)

Les complexes présentent tous une forte absorption autour de 3200 G caractéristique des transitions autorisées $\Delta M_s = 1$. Les spectres sont typiquement de symétrie axiale ($g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{\parallel}$) avec $g_{\parallel} > g_{\perp}$ pour lesquels l'électron non apparié du métal occupe l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ^[20]. La résolution du système hyperfin donne, dans la région parallèle, un nombre de raies équidistantes égale ou supérieur à sept. L'allure du signal est caractéristique

de deux ions Cu(II) en interaction dipolaire faible^[2, 11, 19c, 21]. La simulation des spectres a donc été réalisée sur la base de l'hamiltonien de Zeeman suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{\text{int}}$$

où \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont les hamiltoniens relatifs aux noyaux 1 et 2 respectivement
 et $\mathcal{H}_{\text{int}} = JS_1S_2 + S_1D_{12}S_2$ où J est la constante d'échange isotrope et D_{12} la constante d'échange dipolaire anisotrope

En l'absence de ligand pontant, l'interaction entre les métaux est purement dipolaire. Dans ce cas, l'hamiltonien d'interaction est restreint au terme $S_1D_{12}S_2$. D'un point de vue électronique, le moment de spin électronique total $S = 1$ traduit l'interaction entre les deux électrons célibataires.

Le résultat des simulations spectrales donnent alors accès aux différents paramètres RPE $g_{//}$, g_{\perp} , $A_{//}$ et $D_{//}$. Leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau III-17.

Tableau III-17: Paramètres RPE des complexes $[Cu_2L^{5,6}]$ (DMF, 150K)

	Nombre de				
	raies	$g_{//}$	g_{\perp}	$A_{//}(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$D_{//}(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
$[Cu_2L^5]$	9	2,195	2,05	80	90
$[Cu_2L^9]$	7	2,192	2,053	88	4
$[CuL^1]^*$	4	2,192	2,045	175	/
$[Cu(\text{cyclen})]^*$	4	2,198	2,057	184	/
$[Cu_2L^6]$	7	2,192	2,037	88,54	14
$[Cu_2L^{10}]$	7	2,190	2,047	95	5
$[CuL^2]^*$	4	2,190	2,045	177,5	/
$[Cu(\text{cyclam})]^*$	4	2,186	2,049	205	/

* les valeurs en italique correspondent aux paramètres connus pour des complexes référence

Les paramètres RPE $g_{//}$ et $A_{//}$ des complexes $[Cu_2L^5]$ et $[Cu_2L^6]$ sont comparables à ceux des complexes à espaceur xylyl $[Cu_2L^9]$ et $[Cu_2L^{10}]$ ^[2]. Les valeurs du paramètre hyperfin $A_{//}$ des complexes dinucléaires sont comme attendu, moitié de ceux des complexes mononucléaires référence. Les atomes de cuivre sont donc dans un environnement identique à celui qu'ils occupent dans les complexes de référence c'est-à-dire pentacoordiné pour le

complexe $[Cu_2L^5]$ à cavité cyclen et dans une géométrie carré plan dans le cas du complexe $[Cu_2L^6]$ à cavité cyclam.

Le spectre du complexe $[Cu_2L^6]$, présente un système hyperfin de sept raies équidistantes dans la région parallèle. Ce signal résulte du couplage entre les électrons célibataires portés par chaque atome de cuivre et les spins nucléaires de ces métaux. Le signal observé correspond alors à la superposition de deux systèmes de sept raies (un pour chacun des deux électrons)^[22]. L'absence de décalage entre ces deux systèmes se traduit par une valeur du paramètre D très faible ($14 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).² Ceci signifie que l'interaction entre les deux électrons célibataires est de même amplitude dans le complexe $[Cu_2L^6]$ à espaceur pyridine et dans le complexe $[Cu_2L^{10}]$ à espaceur xylyl. Vraisemblablement, l'atome d'azote pyridinique n'est pas coordonné au(x) centre(s) métallique(s) dans le complexe $[Cu_2L^6]$ et par conséquent ne rapproche pas les deux ions Cu(II).

Pour le complexe $[Cu_2L^5]$, le spectre présente dans la zone parallèle du spectre un système de neuf raies équidistantes. Ceci signifie que les deux systèmes de sept raies associés aux interactions électrons/noyaux sont décalés. La valeur du paramètre D est estimée à $90 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. L'interaction d'échange anisotrope est donc plus forte entre les deux atomes de cuivre. Comme le montre la structure aux rayons X du complexe $[Cu_2L^5]$, le renforcement de cette interaction peut être corrélé à une distance Cu-Cu courte (5,779 Å).

Une autre preuve du renforcement de l'interaction d'échange anisotrope entre les électrons célibataires dans $[Cu_2L^5]$ est la présence d'un signal à mi-champ (aux environs de 1600 G, Figure III-35). Ce signal correspond à la transition interdite $\Delta M_s = 2$ entre l'état électronique $|1, -1\rangle$ et l'état électronique $|1, +1\rangle$ ^[23].

² Le décalage entre les deux systèmes de 7 raies est directement proportionnel à la valeur du paramètre D. De

plus, le paramètre D est relié à la distance métal métal par la relation^[22] : $r_{Cu-Cu} = \sqrt[3]{\frac{0,65 g^2}{D}}$

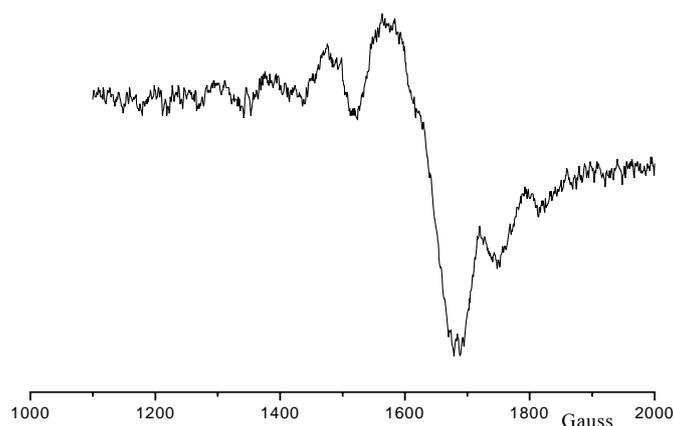


Figure III-35: Spectre RPE du complexe $[Cu_2L^5]$ à mi-champ (DMF, 150K)

L'ensemble de ces données atteste donc de la présence d'une interaction anisotrope dipolaire plus importante au sein du complexe $[Cu_2L^5]$ qu'au sein du complexe $[Cu_2L^6]$ ^[22].

2.2 Spectres RPE des complexes $[Cu_2L^{7,8}]$

Les spectres RPE des complexes de cuivre $[Cu_2L^{7,8}]$ sont représentés sur la Figure III-36.

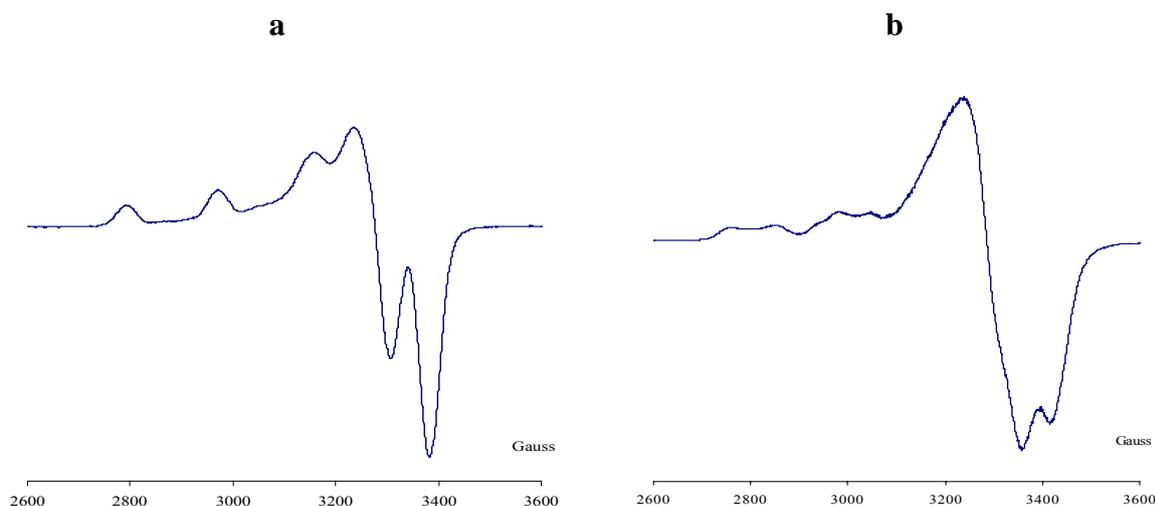


Figure III-36 : Spectres RPE des complexes a- $[Cu_2L^7]$ et b- $[Cu_2L^8]$ en solution gelée dans le DMF(150K)

Les spectres, bien que très différents, sont de symétrie axiale ($g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{\parallel}$) avec $g_{\parallel} > g_{\perp}$ tel que l'électron non apparié de chaque atome de cuivre occupe l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ^[20]. Dans le cas du complexe $[Cu_2L^7]$, le système hyperfin présente dans la région parallèle, un ensemble de quatre raies équidistantes. Ce signal est à rapprocher de celui

observé dans des complexes bismacrocycliques de Cu(II) basés sur des ligands triazacyclononane^[24]. Dans le cas du complexe $[Cu_2L^8]$, le système hyperfin présente dans la région parallèle, un ensemble de raies non équidistantes.

Dans ces complexes à espaceur pyrazine, l'analyse structurale des complexes montre que l'espaceur pyrazine se comporte comme un ligand pontant entre les deux atomes de cuivre. L'hamiltonien Zeeman à prendre en compte au cours de la procédure de simulation est toujours :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + J S_1 S_2 + S_1 D_{12} S_2$$

Dans ces complexes l'échange isotrope J ne peut plus être négligé par rapport à l'échange anisotrope D_{12} (l'espaceur pyrazine se comportant comme un ligand pontant, comme le montrent les structures cristallographiques). Par ailleurs, les structures cristallographiques des complexes $[Cu_2L^7]$ et $[Cu_2L^8]$ ont mis en évidence que les complexes sont centrosymétriques. Dans ce cas, le terme D est égal à zéro^[25]. En absence d'échange anisotrope, l'hamiltonien Zeeman à considérer est alors :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + J S_1 S_2$$

La simulation des spectres nécessite alors de prendre en considération un système de deux ions cuivre de spin électronique $s=1/2$ ainsi que la constante d'échange isotrope J, la distance intermétallique r et les paramètres structuraux τ , ζ , η relatifs à l'orientation des deux chromophores (Schéma III-7)^[26].

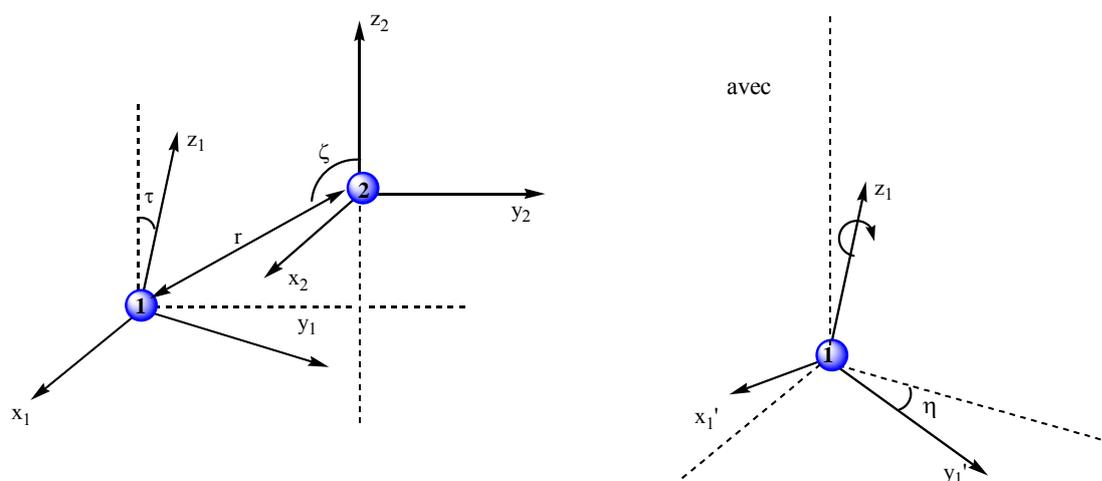


Schéma III-7 : Paramètres structuraux r_{Cu-Cu} , τ , η et ζ

Etant donné la complexité des systèmes, seule la simulation du spectre du complexe $[Cu_2L^7]$ a été tentée grâce au logiciel XSophe^[27]. Pour cela, les paramètres structuraux r , τ , ζ

et η ont été déterminés à partir de la structure aux rayons X de $[Cu_2L^7]$. Ces valeurs sont respectivement $r = 7 \text{ \AA}$, $\tau = 0^\circ$, $\zeta = 30^\circ$ et $\eta = 0^\circ$. La valeur de J utilisée pour reproduire l'allure du spectre à 3200G est de 10^{-4} cm^{-1} (ordre de grandeur du couplage isotrope dans ce type de complexe ^[26]). Enfin, les paramètres RPE utilisés au début de la simulation sont $g_{\perp} = 2.045$, $g_{\parallel} = 2.19$, $A_{\perp} = 20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $A_{\parallel} = 180 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Le résultat de la simulation est indiqué à la Figure III-37.

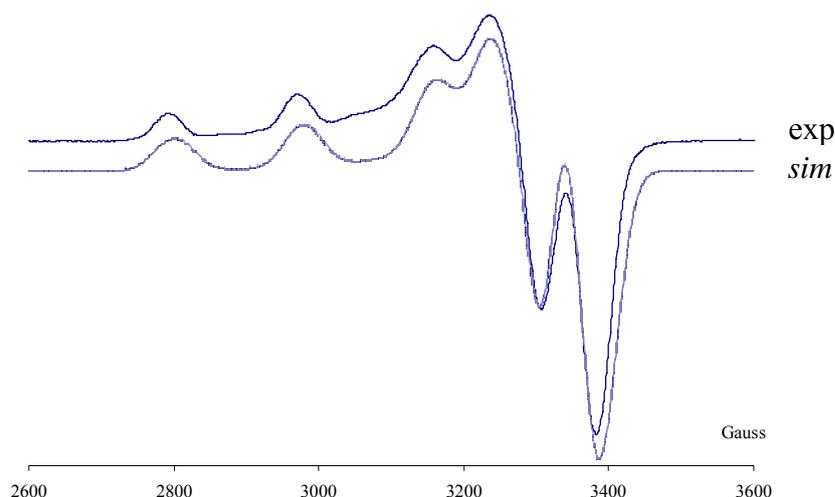


Figure III-37 : Comparaison spectre RPE expérimental et simulé pour $[Cu_2L^7]$

Le résultat de l'affinement permet de proposer pour le complexe $[Cu_2L^7]$ les valeurs optimisées des paramètres RPE suivantes : $g_{\perp} = 2,051$, $g_{\parallel} = 2,195$, $A_{\perp} = 14 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $A_{\parallel} = 179 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

La superposition du spectre expérimental et du spectre théorique laisse penser que le modèle d'hamiltonien choisi est adapté à la description du système. Dans ces complexes centrosymétriques, l'interaction métallique est de type dipolaire isotrope, la symétrie du système annulant l'interaction dipolaire anisotrope. Dans les complexes étudiés, cette interaction magnétique est relativement inefficace ($J \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) malgré l'espaceur pyrazine. Il faut donc en conclure que dans ces complexes, la configuration est telle que pour chaque centre métallique, le recouvrement entre l'orbitale métallique mono-occupée et le doublet de l'atome d'azote pyrazinique n'est pas favorable (orbitales mises en jeu orthogonales)^[28].

D – EN CONCLUSION

L'objectif poursuivi au cours de ce chapitre consacré aux systèmes bismacrocycliques basés sur les ligands L^{5-8} était d'évaluer le rôle des atomes donneurs supplémentaires portés par les espaceurs sur les propriétés physicochimiques des complexes de Cu(II) et Ni(II) correspondants.

L'évaluation des capacités complexantes de ces ligands vis-à-vis du Cu(II) a montré que la présence de ces atomes coordinants supplémentaires n'améliore pas le pouvoir complexant des ligands. Il n'en reste pas moins que ce pouvoir complexant est très élevé ($39 < \log \beta_{mlh} < 42$ pour les complexes dinucléaires $[Cu_2L]$).

Les structures cristallines obtenues pour les complexes $[Cu_2L^{5,7,8}]$ et $[Ni_2L^7]$ montrent sans ambiguïté dans chacun des cas, que les atomes d'azote des espaceurs participent à la sphère de coordination de l'un (espaceur pyridine) ou des deux cations métalliques (espaceur pyrazine). Ceci a pour conséquence de diminuer la distance intermétallique par rapport à celle connue dans les complexes analogues à espaceur xylyl.

Dans la plupart des cas, la sphère de coordination du Cu(II) est maintenue en solution comme le montre l'étude UV-visible menée dans l'eau. Pour les complexes à cavité cyclen, les cations métalliques sont pentacoordinés (chromophores CuN_5/CuN_4S ou CuN_5/CuN_5). Il en est de même pour le complexe à cavité cyclam et à espaceur pyrazine $[Cu_2L^8]$ (chromophores CuN_5/CuN_5). Par contre, pour son homologue à espaceur pyridine, les mesures effectuées ne permettent pas d'être aussi affirmatif. En ce qui concerne les complexes de Ni(II), les spectres UV-visible enregistrés montrent que pour les complexes $[Ni_2L^{5,7,8}]$, le métal est dans un environnement octaédrique, la coordination du ou des atomes d'azote des espaceurs est probablement maintenue en solution. En revanche, pour le complexe $[Ni_2L^6]$ basé sur un ligand biscyclam à espaceur pyridine, le spectre enregistré est caractéristique d'un ion Ni(II) de géométrie plan carré. Ceci tendrait à démontrer que pour ce complexe, la coordination de l'atome d'azote pyridinique n'est pas maintenue en solution. La présence d'espèce octaédrique, en équilibre avec la forme plan carré, ne peut toutefois être exclue définitivement. Il faut en effet remarquer que le coefficient d'extinction molaire associé au complexe plan carré est très supérieur à celui du complexe octaédrique. Il se peut alors que le spectre du complexe octaédrique (dans lequel l'atome d'azote pyridinique serait coordonné au Ni(II)) soit masqué par celui du complexe plan carré.

Les deux cations métalliques étant, de par la nature du ligand, localisés au voisinage l'un de l'autre, il est alors intéressant d'analyser le comportement électronique des métaux complexés. Pour cela, le comportement des complexes de Ni(II) basés sur des ligands biscyclams a été étudié en électrochimie. Pour ces complexes, l'oxydation fait apparaître plusieurs systèmes quasi réversibles. Ce comportement, déjà observé dans le chapitre précédent pour des complexes analogues monomacrocycliques, suggère la présence d'au moins deux isomères configurationnels en solution. La comparaison des valeurs des potentiels d'oxydation avec ceux de systèmes référence a permis d'identifier ces configurations, le premier système majoritaire correspondant à une configuration de type III tandis que le second système minoritaire correspond à une configuration de type V. Pour les complexes basés sur le ligand biscyclam-pyridine, l'évolution des voltammogrammes en fonction de la température et de la vitesse de balayage en potentiel suggère une isomérisation entre ces deux configurations. Cette isomérisation n'a par contre pas été mise en évidence pour les complexes basés sur le ligand biscyclam-pyrazine. Par ailleurs, dans le cas du complexe biscyclam-pyridine de type V, le dédoublement du système d'oxydation a été interprété comme une oxydation consécutive des deux centres métalliques avec stabilisation d'une espèce de type valence mixte $Ni^{II}-Ni^{III}$. Cette oxydation en deux étapes monoélectroniques du complexe de type V doit être corrélée à la proximité spatiale des deux centres métalliques.

L'interaction entre les deux centres métalliques complexés a enfin été examinée par RPE dans le cas des complexes dinucléaires $[Cu_2 L^{5-8}]$.

Références bibliographiques

- [¹] a) M. Le Baccon, F. Chuburu, L. Toupet, H. Handel, M. Soibinet, I. Déchamps-Olivier, J. P. Barbier, M. Aplincourt, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1168. b) S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Déchamps, F. Chuburu, M. Aplincourt, V. Turcry, M. Le Baccon, H. Handel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2658.
- [²] M. Soibinet, I. Déchamps, E. Guillon, J. P. Barbier, M. Aplincourt, F. Chuburu, M. Le Baccon, H. Handel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1984.
- [³] S. Develay, R. Tripier, M. Le Baccon, V. Patinec, G. Serratrice, H. Handel, *Dalton Trans.*, **2005**, 3016.
- [⁴] M. Soibinet, *Thèse de doctorat nouveau régime*, **2002**, Université de Reims Champagne Ardenne.
- [⁵] a) K. J. Powell, Academic software, Mini SC Database, version 5.3, **1999**. b) J. Malik, R. Sheperd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 3203. c) M. Arca, A. Bencini, E. Berni, C. Caltagirone, F. A. Devillanova, F. Isaia, A. Garau, C. Giorgi, V. Lippolis, A. Pera, L. Tei, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6929.
- [⁶] C. Bazzicalupi, A. Bencini, E. Faggi, A. Garau, C. Giorgi, V. Lippolis, A. Perra, B. Valtancoli, *Dalton Trans.*, **2006**, 1409.
- [⁷] S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Déchamps-Olivier, F. Chuburu, M. Aplincourt, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3472.
- [⁸] C. Anda, A. Bencini, E. Berni, S. Ciattini, F. Chuburu, A. Danesi, C. Giorgi, H. Handel, M. Le Baccon, P. Paoletti, R. Tripier, V. Turcry, B. Valtancoli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2044.
- [⁹] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedjik, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [¹⁰] V. J. Thöm, C. C. Fox, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5947.
- [¹¹] S. Brandès, C. Gros, F. Denat, P. Pullumbi, R. Guilard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 65.
- [¹²] a) V. J. Thöm, C. C. Fox, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3198. b) B. J. Hathaway, A. A. G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, 5, 1-43.
- [¹³] M. Hediger, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **1983**, 66, 861.

- [14] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^{ème} édition, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [15] M. Ciampolini, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3527.
- [16] T. Yokoyama, H. Kitagawa, H. Iwasawa, M. Zenchi, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 253, 1.
- [17] X. Liang, J. A. Parkinson, M. Weishäupl, R. O. Gould, S. J. Paisey, H. Park, T. M. Hunter, C. A. Blindauer, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9105.
- [18] a) C. Bucher, J. C. Moutet, J. Pécaut, G. Royal, E. Saint-Aman, F. Thomas, S. Torelli, M. Ungureanu, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2242. b) C. Bucher, J. C. Moutet, J. Pécaut, G. Royal, E. Saint-Aman, F. Thomas, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3777.
- [19] a) L. Fabbrizzi, F. Forlini, A. Perotti, B. Seghi, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 807. b) L. Fabbrizzi, L. Montagna, A. Poggi, T. A. Kaden, L. C. Siegfried, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2671. c) R. Schneider, A. Riesen, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **1986**, 69, 53. d) L. Fabbrizzi, L. Montagna, A. Poggi, T. A. Kaden, L. C. Siegfried, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2631. e) A. Usfer, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **1994**, 77, 23.
- [20] H. Kurosaki, C. Bucher, E. Espinosa, J. M. Barbe, G. Guillard, *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, 322, 145.
- [21] M. Lachkar, R. Guillard, A. Atmani, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1575.
- [22] E. F. Hasty, L. J. Wilson, D. N. Henrickson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1834.
- [23] T. D. Smith, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4123.
- [24] a) B. Graham, G. D. Fallon, M. T. W. Hearn, D. C. R. Hockless, G. Lazarev, L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6366. b) F. H. Fry, L. Spiccia, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5594.
- [25] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [26] P. Comba, Y. D. Lampeka, A. I. Prikhod'ko, G. Rajaraman, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3632.
- [27] M. Griffin, A. Muys, C. Noble, D. Wang, C. Eldershaw, K. E. Gates, K. Burrage, G. R. Hanson, *Mol. Phys. Rep.* **1999**, 26, 60.
- [28] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.

CHAPITRE III

Partie expérimentale

A - SYNTHÈSE DES LIGANDS L⁵, L⁶, L⁷ ET L⁸

1. Synthèse des ligands protégés

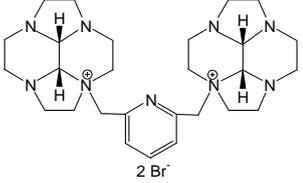
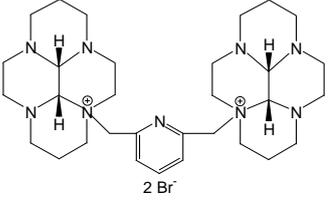
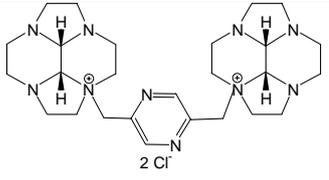
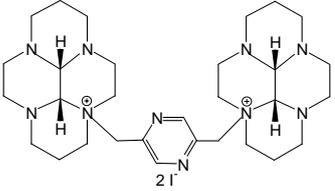
2 mmol du lien dihalogéné [2,6-bis(bromo- ou chlorométhyl)-pyridine] sont solubilisés dans 5 mL d'acétonitrile distillé puis ajoutés goutte à goutte à 4 mmol (2 équivalents) de cyclen-glyoxal (ou cyclam-glyoxal) solubilisés dans 10 mL d'acétonitrile distillé. Après agitation à température ambiante, les bisaminals des bismacrocyclus sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile puis séchés sous le vide de la rampe.

Cas particulier :

A cause de la faible réactivité de cyclam-glyoxal vis-à-vis du dérivé 2,5-bis(chlorométhyl)pyrazine, le ligand bis cyclam-pyrazine L⁸ a été synthétisé à partir du lien 2,5-bis(iodométhyl)pyrazine selon le mode opératoire suivant :

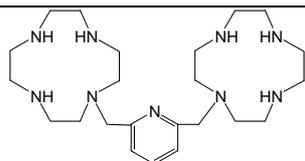
2,8 mmol de 2,5-bis(chlorométhyl)pyrazine et un équivalent d'iodure de sodium sont solubilisés dans 10 mL d'acétonitrile distillé. Après deux heures d'agitation à température ambiante, le précipité blanc de chlorure de sodium formé est filtré et le filtrat est ajouté goutte à goutte sur une solution de 10 mL d'acétonitrile distillé contenant 2 équivalent de cyclam-glyoxal. Le mélange est maintenu sous l'agitation pour une semaine à température ambiante. Le précipité formé est filtré, lavé à l'acétonitrile et séché sous vide.

La formation des bisaminals bismacrocycliques a été contrôlée par RMN du ¹³C, les déplacements chimiques $\delta(^{13}\text{C})$ étant regroupés dans le tableau ci-dessous.

Bis-aminal	Temps réactionnel	$\delta(\text{ppm})$ RMN ^{13}C dans D_2O
 <p>2 Br⁻</p>	2 jours	CH_2N : 62,9-61,2-57,9-51,3-48,4-48,0-47,6-43,7 CH_{am} : 83,6-71,6 CH_{ar} : 149,2-140,4-128,8
 <p>2 Br⁻</p>	5 jours	CH_2N : 69,9-63,0-61,0-54,3-53,7-52,4-50,1-49,1-46,9 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$: 18,9-18,5 CH_{am} : 83,8-82,7 CH_{ar} : 148,9-140,1-130,8
 <p>2 Cl⁻</p>	3 jours	CH_2N : 61,8-57,3-57,2-50,2-47,2-47,1-46,8-46,5-42,7 CH_{am} : 82,9-70,5 CH_{ar} : 145,6-144,9
 <p>2 I⁻</p>	7 jours	CH_2N : 59,9-58,7-52,3-52,9-50,8-50,4-49,1-45,5-41,0 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$: 17,1-17,5 CH_{am} : 81,3-68,5 CH_{ar} : 147,1-144,6

2. Déprotection des bisaminals - Synthèse des ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8

Les ligands protégés sont mis à déprotéger dans 10 mL d'hydrate d'hydrazine. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le ballon est placé au réfrigérateur pour favoriser la précipitation du produit déprotégé. Le solide est isolé par filtration et repris plusieurs fois dans l'éthanol afin d'éliminer toute trace d'hydrate d'hydrazine. Après séchage sous le vide de la rampe, la pureté des produits L^5 , L^6 , L^7 et L^8 est contrôlée par RMN ^{13}C , analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Les résultats sont donnés ci-après.

**L⁵**

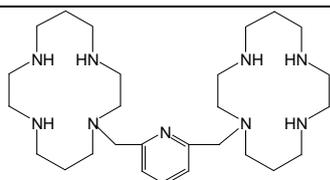
R = 69 %

 $\delta^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ CH_2N : 43,2-44,3-45,0-50,9Pyr CH_2N : 59,6 CH_{ar} : 122,8-138,3-158,4 $\delta^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ CH_2N : 2,48 (t, 8 H)-2,53 (m, 16 H)-2,65 (t, 8 H)Pyr CH_2N : 3,63 (s, 4 H) CH_{ar} : 7,72 (t, 1 H)-7,36 (d, 2 H) $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_9, 1,2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 0,5 \text{H}_2\text{O}$: Calculé (%) : C, 59,59-H, 10,47-N, 24,62-C/N, 2,42

Trouvé (%) : C, 59,50-H, 10,07-N, 24,50-C/N, 2,43

ESI-MS (m/z) : [L^5H]⁺ : Calculé : 448,39

Trouvé : 448,46

**L⁶**

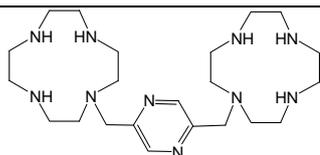
R = 71 %

 $\delta^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ CH_2N : 45,6-46,4-46,7-47,5-47,6-48,6-53,6-53,9 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$: 24,9-26,8Pyr CH_2N : 58,9 CH_{ar} : 122,7-138,6-158,9 $\delta^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ CH_2N : 2,40 (t, 4 H)-2,45 (t, 4 H)-2,49 (t, 4 H)- 2,53 (m, 8 H)-
2,57 (t, 4 H)-2,63 (t, 4 H)-2,64 (t, 4 H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$: 1,54 (q, 4 H)-1,70 (q, 4 H)Pyr CH_2N : 3,56 (s, 4 H) CH_{ar} : 7,79 (t, 1 H)-7,40 (d, 2 H) $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{N}_9, \text{H}_2\text{O}$: Calculé (%) : C, 62,15-H, 10,62-N, 24,16-C/N, 2,57

Trouvé (%) : C, 62,10-H, 10,62-N, 24,21-C/N, 2,57

ESI-MS (m/z) : [L^6H]⁺ : Calculé : 504,45

Trouvé : 504,53

**L⁷**

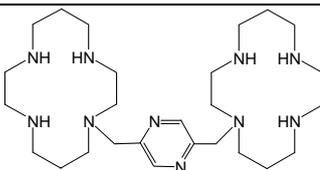
R = 65 %

 $\delta^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ $\text{CH}_2\text{N} : 43,8-44,9-45,6-51,3$ $\text{PyrCH}_2\text{N} : 57,4$ $\text{CH}_{\text{ar}} : 153,5-144,6$ $\delta^1\text{H}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ $\text{CH}_2\text{N} : 2,56 \text{ (t, 8 H)}-2,62 \text{ (m, 16 H)}-2,69 \text{ (t, 8 H)}$ $\text{PyrCH}_2\text{N} : 3,79 \text{ (s, 4 H)}$ $\text{CH}_{\text{ar}} : 8,59 \text{ (s, 2 H)}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_{10}, 3,5 \text{ H}_2\text{O} : \text{Calculé (\%)} : \text{C}, 51,64-\text{H}, 10,04-\text{N}, 27,37-\text{C/N}, 1,90$

Trouvé (%) : C, 51,56-H, 9,82-N, 27,14-C/N, 1,90

 $\text{ESI-MS (m/z)} : [\text{L}^7\text{H}]^+ : \text{Calculé} : 449,4$

Trouvé : 449,4

**L⁸**

R = 65 %

 $\delta^{13}\text{C}, \text{D}_2\text{O} / \text{ppm}$ $\text{CH}_2\text{N} : 46,0- 46,8- 47,1- 47,8-48,1-48,8-54,1-54,2-56,5$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} : 25,3-27,3$ $\text{CH}_{\text{ar}} : 153,6-144,2$ $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_{10}, 1,5 \text{ H}_2\text{O} : \text{Calculé (\%)} : \text{C}, 58,72-\text{H}, 10,42-\text{N}, 26,34-\text{C/N}, 2,23$

Trouvé (%) : C, 58,94-H, 10,41-N, 26,20-C/N, 2,25

 $\text{ESI-MS (m/z)} : [\text{L}^8\text{H}]^+ : \text{Calculé} : 505,4$

Trouvé : 505,5

B - SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET DE NICKEL (II) BASES SUR LES LIGANDS L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸

1. Synthèse des complexes de cuivre (II) et de nickel (II) basés sur les ligands L⁵, L⁶, L⁷ et L⁸

A 0,52 mmol de ligand neutre solubilisés dans 15 mL de méthanol, une solution méthanolique (5 ml) contenant 2 équivalent de sel métallique $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ou $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (M = Cu ou Ni) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 2 heures. Après le chauffage, la solution est concentrée par évaporation (au

minimum 5 mL). Le produit souhaité est obtenu par filtration, après plusieurs lavages à l'éther.

Des monocristaux des complexes $[\text{Cu}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4$, $[\text{Cu}_2\text{L}^7](\text{BF}_4)_4$, $[\text{Cu}_2\text{L}^8](\text{ClO}_4)_4$ et $[\text{Ni}_2\text{L}^7](\text{ClO}_4)_4$ ont été obtenus par diffusion lente d'éther à une solution du complexe dissous dans l'acétonitrile.

3. Contrôle de la pureté des complexes de cuivre (II) et nickel (II) basés sur les ligands L^5 , L^6 , L^7 et L^8

La pureté des complexes a été contrôlée par analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Les analyses élémentaires des différents complexes de cuivre et de nickel $[\text{Cu}_2\text{L}^{5-8}]$ et $[\text{Ni}_2\text{L}^{5-8}]$ sont données dans le tableau suivant.

Formule		% C	% H	% N	$\frac{\% C}{\% N}$	Couleur
$[\text{Cu}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4, 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{Cu}_2\text{B}_4\text{F}_{16}, 3\text{H}_2\text{O}$	Expérimental	28,22	4,83	12,67	2,23	Bleu
	Théorique	28,30	5,27	12,92	2,19	
$[\text{Cu}_2\text{L}^6](\text{BF}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}, (\text{CH}_3\text{OH})$ $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{N}_9\text{Cu}_2\text{B}_4\text{F}_{16}, 2\text{H}_2\text{O}, (\text{CH}_3\text{OH})$	Expérimental	32,17	5,32	11,90	2,70	Mauve
	Théorique	32,15	5,87	12,05	2,67	
$[\text{Cu}_2\text{L}^7](\text{ClO}_4)_4$ $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{O}_{16}$	Expérimental	27,09	4,49	14,20	1,91	Bleu
	Théorique	27,14	4,55	14,13	1,92	
$[\text{Cu}_2\text{L}^8](\text{ClO}_4)_4, 0,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{O}_{16}, 0,5\text{H}_2\text{O}$	Expérimental	30,03	5,02	13,21	2,27	Bleu
	Théorique	30,06	5,14	13,48	2,23	
$[\text{Ni}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4, (\text{CH}_3\text{OH})$ $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{Ni}_2\text{B}_4\text{F}_{16}, (\text{CH}_3\text{OH})$	Expérimental	30,61	5,34	13,69	2,23	Rose
	Théorique	30,53	5,23	13,35	2,29	
$[\text{Ni}_2\text{L}^6](\text{BF}_4)_4, 2,5\text{H}_2\text{O}; 0,5(\text{CH}_3\text{OH})$ $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{N}_9\text{Ni}_2\text{B}_4\text{F}_{16}, 2,5\text{H}_2\text{O}; 0,5(\text{CH}_3\text{OH})$	Expérimental	32,34	5,08	11,99	2,71	Jaune
	Théorique	32,09	5,87	12,25	2,62	
$[\text{Ni}_2\text{L}^7](\text{ClO}_4)_4, \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{Cl}_2\text{O}_{16}, 0,25\text{H}_2\text{O}$	Expérimental	27,10	5,08	14,16	1,91	Jaune
	Théorique	26,91	4,72	14,26	1,89	
$[\text{Ni}_2\text{L}^8](\text{ClO}_4)_4, 2\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{Cl}_4\text{O}_{16}, 2\text{CH}_3\text{OH}$	Expérimental	31,01	5,54	12,92	2,40	Jaune
	Théorique	30,91	5,48	12,93	2,39	

L'analyse des complexes par spectroscopie infra-rouge permet de vérifier la présence des contre-ions perchlorate (deux bandes vers 630 et 1100 cm^{-1}) ou tétrafluoroborate (526 et 1080 cm^{-1}).

Les analyses des complexes de cuivre et de nickel par spectrométrie de masse (ESI-MS) sont reportées dans le Tableau ci-dessous.

Formule	Pic moléculaire et fragments	
	Expérimental	Théorique
$[\text{Cu}_2\text{L}^5(\text{BF}_4)_3]^+$	871,3	871,3
$[\text{Cu}_2\text{L}^6(\text{BF}_4)_3]^+$	887,20	887,32
$[\text{Cu}_2\text{L}^7(\text{BF}_4)_3]^+$	832,47	832,25
$[\text{Cu}_2\text{L}^8(\text{ClO}_4)_3]^+$	927,0	927,1
$[\text{Ni}_2\text{L}^5(\text{ClO}_4)_3]^+$	860,10	860,09
$[\text{Ni}_2\text{L}^7(\text{ClO}_4)_3]^+$	861,09	861,09
$[\text{Ni}_2\text{L}^8(\text{ClO}_4)_3]^+$	917,20	917,15

CONCLUSION GENERALE

L'essentiel de ce travail a été consacré à l'étude de la complexation du nickel et du cuivre par des mono- et bistétraazamacrocycles fonctionnalisés par des groupements de type pyridine ou pyrazine. L'objectif poursuivi a été d'évaluer le rôle de ces groupements sur le comportement électronique des métaux complexés.

Dans le cas des complexes de cyclen et de cyclam pyridine, l'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence que la sphère de coordination du métal comprend l'atome d'azote pyridinique. Ce mode de coordination est maintenu en solution, comme l'ont démontré les diverses expériences menées en potentiométrie, en spectrophotométrie UV-visible et RPE. Dans le cas du ligand cyclam-méthylpyridine, la préparation des complexes de nickel et de cuivre a permis d'isoler dans chaque cas deux complexes, isomères configurationnels l'un de l'autre. Leur étude électrochimique a permis de montrer selon le métal que l'oxydation (pour le nickel) ou la réduction (pour le cuivre) du métal s'accompagne d'une isomérisation d'un isomère configurationnel en l'autre. Ces réarrangements topologiques ne sont possibles que grâce à l'échange électronique.

Dans le cas des complexes bismacrocycliques, l'analyse radiocristallographique des complexes, lorsqu'elle a été possible, montre que les atomes d'azote des espaceurs pyridine et pyrazine participent à nouveau à la coordination du ou des centres métalliques. Ceci a pour conséquence de diminuer la distance entre métaux complexés par rapport aux complexes homologues à espaceur non fonctionnalisé. Dans la plupart des cas (hormis les complexes basés sur les ligands à espaceur pyridine) les analyses effectuées en solution permettent sans ambiguïté de dire que la coordination des atomes présents sur l'espaceur est maintenue en solution. Les propriétés électroniques des complexes dinucléaires formés avec les ligands biscyclams ont ensuite été étudiées par électrochimie et RPE. Comme dans le cas des complexes mononucléaires basés sur une cavité cyclam, les analogues bismacrocycliques $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ et $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam-pyrazine})]$ existent en solution, sous forme de deux isomères configurationnels. L'étude électrochimique du $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ a montré qu'il était à nouveau possible d'induire une isomérisation de ces complexes par changement du degré redox du métal. Par ailleurs, pour une des deux configurations de ce complexe, un comportement interactif entre les métaux a été observé. Ceci semble indiquer que dans ce cas, l'atome d'azote pyridinique rapproche suffisamment les centres métalliques pour induire ces interactions. Dans le cas du $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam-pyrazine})]$, aucune isomérisation entre les deux configurations détectées n'a été mise en évidence. Aucun comportement interactif entre les métaux n'a pu être caractérisé. L'étude en RPE des complexes dinucléaires $[\text{Cu}_2(\text{biscyclen-pyridine})]$ et $[\text{Cu}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ a permis de

mettre en évidence une interaction dipolaire entre les électrons non appariés de chaque cation métallique. Cette interaction est d'autant plus forte que la distance métal-métal est courte. Pour les complexes dinucléaires $[\text{Cu}_2(\text{biscyclen-pyrazine})]$ et $[\text{Cu}_2(\text{biscyclam-pyrazine})]$, la coordination des atomes d'azote de l'espaceur induit une disposition face à face des deux cavités macrocycliques. L'espaceur se comporte comme un ligand pontant entre les deux centres métalliques. Les interactions entre les métaux ne sont plus dipolaires et, selon le ligand, un chemin d'échange magnétique entre les centres métalliques peut exister. Les résultats obtenus montrent alors que les deux complexes ont une signature RPE différente. Comme le complexe $[\text{Cu}_2(\text{biscyclen-pyrazine})]$ est centrosymétrique, les cations complexés sont complètement indépendants et le spectre obtenu est similaire à celui d'un complexe mononucléaire. Dans le cas du complexe $[\text{Cu}_2(\text{biscyclam-pyrazine})]$, la structure est plus distordue ce qui a pour conséquence de rétablir une interaction entre les métaux.

On montre ainsi que les groupements pyridine et pyrazine ne sont pas innocents vis-à-vis du comportement électronique des métaux complexés.

ANNEXE I

Techniques utilisées

Analyse élémentaire

Les compositions centésimales C, H et N ont été obtenues à l'aide d'un analyseur « PERKIN-ELMER 2400 ».

Dosage des métaux

Les pourcentages d'ions métalliques présents dans les complexes ont été déterminés par spectroscopie d'émission atomique (I.C.P : Induced Coupled Plasma) avec un appareil Varian A.E.S. « Liberty Series II ».

Etude potentiométrique

➤ *Matériel utilisé*

Lors de l'étude des ligands et des complexes par potentiométrie, nous utilisons une chaîne de titrage informatisée comprenant :

- un pH-mètre METROHM 713 qui permet de mesurer le pH au millième à l'aide d'une électrode combinée METROHM AG 9101 (référence Ag/AgCl/KCl).
- une microburette à microprocesseur METROHM Dosimat 665 munie d'une unité interchangeable de 1mL. L'extrémité de la pointe plongeant dans la solution est munie d'une soupape anti-diffusion en Téflon.
- une cellule de mesure reliée à un cryostat à circulation d'eau. La température mesurée, à 0,1°C près est fixée à 20°C à l'aide d'une sonde Pt100 reliée au pH-mètre.
- un dispositif de balayage d'argon qui permet d'isoler la solution du milieu extérieur.

La microburette et le pH-mètre sont pilotés par un logiciel développé au laboratoire par J. C. PIERRARD et J. RIMBAULT. Ce système permet d'automatiser les titrages potentiométriques et d'acquérir les couples de mesures (volume de réactif titrant délivré, pH) en vue d'un traitement futur.

La chaîne de mesure est étalonnée à pH = 2,000 par référence avec une solution d'acide nitrique de titre exactement égal à 10^{-2} mol.L⁻¹ et de force ionique de 1 en KNO₃.

➤ *Détermination du produit ionique de l'eau*

Le produit ionique de l'eau à une force ionique de 1 en KNO_3 et à 20 °C a été déterminé avec précision. Ceci est en effet nécessaire car une faible variation de ce paramètre influe sur la précision des valeurs des constantes de protonation des ligands ou de formation des complexes.

La valeur expérimentale du produit ionique est obtenue par exploitation des courbes de titrage d'acide acétique, à différentes concentrations, par de l'hydroxyde de potassium. Le traitement des courbes par le logiciel PROTAF permet l'affinement simultané de la concentration et de la constante d'acidité de l'acide acétique ainsi que le produit ionique de l'eau. Dans nos conditions, la valeur du produit ionique de l'eau est $\text{pK}_e = 13,93 \pm 0,01$.

➤ *Logiciel de calcul PROTAF*

La détermination des constantes d'équilibre est réalisée à l'aide du programme d'affinements multiparamétriques PROTAF basé sur une méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à minimiser la somme pondérée des carrés des résidus sur les variables expérimentales (volume de base ajouté, pH mesuré).

Les résidus sur les variables expérimentales sont définis par $R_{V_i} = V_{i \text{ exp}} - V_{i \text{ affiné}}$ et $R_{\text{pHi}} = \text{pH}_{i \text{ exp}} - \text{pH}_{i \text{ affiné}}$ avec les coefficients de pondération W_{V_i} et W_{pHi} liés à la précision des mesures sur le volume et sur le pH.

La somme pondérée des carrés des résidus est définie par l'équation :

$$S = \sum_i (W_{V_i} R_{V_i}^2 + W_{\text{pHi}} R_{\text{pHi}}^2)$$

Simultanément aux constantes d'équilibre, il est possible d'affiner les autres paramètres de titrage tels que le produit ionique de l'eau et les concentrations des solutions utilisées.

Les constantes d'équilibre affinées sont des constantes de formation globales β_{mlh} correspondant à l'équilibre :



avec
$$\beta_{\text{mlh}} = \frac{[M_m L_\ell H_h]}{[M]^m [L]^\ell [H]^h}$$

Dans le cas particulier de l'étude du ligand seul ($m = 0$, $\ell = 1$), les constantes de protonation β_{01h} sont reliées aux constantes d'acidité K_a par la relation :

$$\beta_{01h} = \prod_{i=1}^h K_{a_{h+1-i}}^{-1}$$

Les valeurs \bar{x} déterminées sont données avec un intervalle de confiance de 95 % selon la loi de Student : $\bar{x} \pm \frac{t \cdot \sigma_{N-1}}{\sqrt{N}}$ où t est le facteur de Student

N le nombre de degrés de liberté

$$\sigma_{N-1} = \frac{\sqrt{\sum_i (\bar{x} - x_i)^2}}{N-1}$$

➤ *Préparation des solutions*

Afin de maintenir constants les coefficients d'activité des différentes espèces présentes en solution, les mesures ont été effectuées à une force ionique fixée par ajout d'un sel de fond. Toutes les solutions sont préparées à une force ionique de $I = 1$ en nitrate de potassium.

• *Préparation et dosage des solutions de ligands*

Les solutions mères des ligands sont préparées à des concentrations voisines de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'acide nitrique $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le titre exact de la solution de ligand est déterminé par titrage. Pour chaque ligand, un minimum de six dosages a été effectué. La concentration du ligand dans la cellule de mesure varie entre $9,2 \times 10^{-4}$ et $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions dosées sont obtenues par prélèvement d'un volume de 2, 3 ou 4 mL de la solution mère. Le dosage est effectué par de l'hydroxyde de potassium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (la solution titrante de KOH étant conservée sous argon pendant au maximum une semaine).

• *Préparation et dosage des solutions de ligands en présence de nitrate de cuivre(II)*

Pour chaque rapport [Ligand]/[Métal], 20 mL de solution sont préparés en mélangeant 10 mL de solution mère de ligand avec une solution à $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en nitrate de cuivre et à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'acide nitrique. Les rapports préparés sont de 1,2 ; 1,5 ; 1,8 et 2,2 pour les complexes avec les ligands macrocycliques monosubstitués, et 0,57 ; 0,72 ; 1,2 ; 1,8 et 2,2 pour les complexes avec les ligands bismacrocyliques. Chaque mélange [Ligand]/[Cu(II)] est séparé en quatre pots contenant chacun 5 mL de solution. Ces pots sont maintenus à $40,0^\circ\text{C}$

sous argon. Après un temps d'incubation de trois, six, neuf ou douze semaines, chaque pot est refroidi à 20°C pendant une durée minimum de un jour. Enfin, 4 mL de solution de chaque pot sont prélevés et dosés par l'hydroxyde de potassium 0,1 mol.L⁻¹.

Etude électrochimique

Les expériences d'électrochimie ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat piloté 'Autolab with PGSTAT12' (ECO Chemie) couplé à une cellule électrochimique à trois électrodes, un disque de platine ou une électrode de carbone vitreux constituant l'électrode de travail. La pseudo-référence est une électrode d'argent en contact avec une solution d'électrolyte support dans le solvant d'étude, ce compartiment étant séparé de la solution analysée par un fritté. Dans le cas des études en milieu aqueux, l'électrode au calomel saturé en chlorure de potassium est utilisée comme référence. Afin de compléter ce montage, une électrode de platine en contact avec la solution étudiée est utilisée comme électrode auxiliaire. Les concentrations en complexe sont toujours de l'ordre de 10⁻³ mol.L⁻¹ ; les fluctuations dans les courants détectés reflètent les variations de concentration. Pour les expériences en solvant organique, l'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (concentration 0,1 mol.L⁻¹) et le couple ferricinium/ferrocène sert de référence pour tous les potentiels mesurés. En milieu acide perchlorique, aucun électrolyte supplémentaire n'a été ajouté. Toutes les solutions sont désaérées avant chaque analyse par barbotage d'argon. Pour l'étude à température variable, la cellule de mesure est reliée à un cryostat à circulation d'eau.

Diffraction des rayons X

Les études cristallographiques ont été réalisées à l'Institut de Chimie de Rennes (centre de Diffractométrie X – UMR CNRS 6226) en collaboration avec le Dr Thierry Roisnel. Les données structurales ont été déterminées à l'aide de diffractomètre CCD Kappa utilisant la radiation monochromatique Mo K ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les données ont été traitées ensuite grâce aux logiciels DENZO^[1], SCALEPACK^[1], SADABS^[2] et EVAL^[3]. Les représentations structurales tridimensionnelles ont été générées à l'aide du programme Schakal99^[4].

Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre « BRUKER AC250 (250,13 MHz) » ou « DRX 500 (500,13 MHz) » au service commun de RMN de l'Université de Reims (H. Baillia – UMR CNRS 6519). Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles et sont donnés par rapport au triméthylsilane (TMS).

Les spectres RMN 2D et les spectres ^1H en fonction du pH ont été enregistrés sur le spectromètre « DRX 500 ». Les concentrations des solutions sont de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pour les spectres bidimensionnels et de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour les spectres ^1H . Les ligands ont été solubilisés dans D_2O et le pD des solutions ajusté par ajout d'une solution de NaOD 4 % ou de DCl 3,5 %. Ces solutions sont obtenues par dilution dans D_2O des solutions mères de NaOD 40 % ou de DCl 35 %. Les valeurs de pH ont été calculées par la relation suivante^[5] :

$$\text{pH} = \text{pD} - 0,40$$

Les spectres des ligands ont été enregistrés après un temps d'équilibre de 24 heures.

Spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés par D. Harakat (UMR CNRS 6519 – Université de Reims) dans l'acétonitrile en mode électrospray positif (appareil Micromass Q-TOF).

Spectroscopie UV-Visible et UV

Les spectres électroniques des complexes ont été enregistrés en solution (dans l'acétonitrile ou dans l'eau à une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et à l'état solide (dépôt du complexe sur un papier filtre sans cendre « SCHLEICHER ET SCHUL ») à l'aide du spectromètre « PERKIN ELMER Lambda 6 » entre 300 et 900 nm.

Les spectres UV des ligands en fonction du pH ont été enregistrés dans l'eau ($\sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), avec un spectromètre « SHIMADZU UV-2410-PC ». Les valeurs de pH ont été ajustées à l'aide de solutions de HCl et NaOH.

Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur le spectromètre « NICOLET AVATAR 320 ». Les échantillons solides ont été dispersés par broyage manuel dans le bromure de potassium puis pastillés.

Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique

Les spectres RPE ont été réalisés à l'aide du spectromètre « BRUKER ESP 300e » équipé d'un gaussmètre « BRUKER E035 M » et fonctionnant en bande X à 9,43 GHz. Les spectres ont été enregistrés en solution (DMF et eau/glycérol) à 150 K (unité variable de température : Bruker ER4111VT). La simulation des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel XSophe version 1.1.4^[6] développé par le Pr. G. Hanson de l'Université du Queensland, Brisbane, Australie.

Références bibliographiques

^[1] Z. Otwinowski, W. Minor, 1997, *Methods in Enzymology*, 276, 307 (C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet (Eds), *New York, Academic Press*).

^[2] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Applied Cryst.*, **1999**, 32, 115.

^[3] Sheldrick, G.M. SADABS version 2.03. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.

^[4] E. Keller, Kristallographisches Institut der Universitaet Hebelstr Freiburg, version 99, 2004

^[5] A. K. Covington, M. Paabo, R. A. Robinson, R. G. Bates, *Anal. Chem.* **1968**, 40, 700.

^[6] M. Griffin, A. Muys, C. Noble, D. Wang, C. Eldershaw, K. E. Gates, K. Burrage, G. R. Hanson, *Mol. Phys. Rep.* **1999**, 26, 60.

ANNEXE II

RMN bidimensionnelle des ligands L¹ et L²

Les spectres bidimensionnels COSY (CORrelation SpectroscopY) ^1H - ^1H et HETCOR (HMBC) ^1H - ^{13}C des ligands L^1 et L^2 ont été enregistrés dans D_2O (500 MHz). L'analyse des différentes corrélations a été menée uniquement au niveau de la sonde pyridinique (protons et carbones du cycle pyridinique ainsi que protons et carbone du groupe méthylène situé en α du macrocycle et de la pyridine).

Pour le ligand L^1 l'étude de la carte COSY ^1H - ^1H (Figure A-1) révèle que :

- le proton H_1 ($\delta_{\text{H}_1} = 8,35$ ppm, doublet) est couplé au proton H_2 ($\delta_{\text{H}_2} = 7,28$ ppm, triplet).
- Le proton H_2 est à son tour couplé au proton H_3 ($\delta_{\text{H}_3} = 7,76$ ppm, triplet) et au proton H_4 ($\delta_{\text{H}_4} = 7,44$ ppm, doublet).
- Le proton H_4 est couplé au proton méthylénique ($\delta_{\text{NCH}_2\text{Pyr}} = 3,63$ ppm, singulet) et au proton H_2 .
- Le proton H_3 est couplé au proton H_2 ($\delta_{\text{H}_3} = 7,76$ ppm, triplet) et au proton H_4 ($\delta_{\text{H}_4} = 7,44$ ppm, doublet).

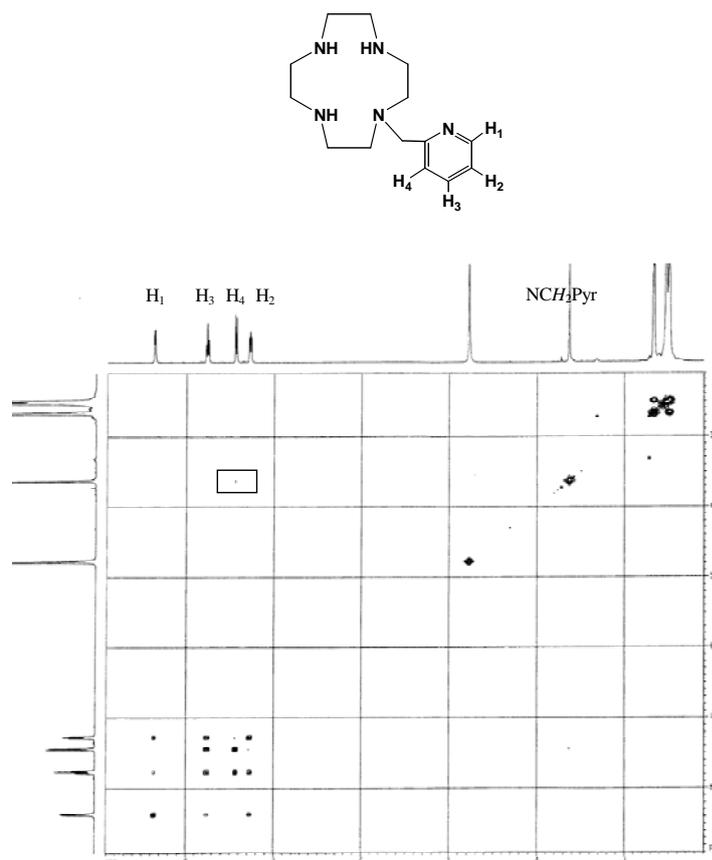


Figure A-1 : Carte COSY ^1H - ^1H du ligand L^1 enregistré dans D_2O , 500 MHz

□ : tache de faible intensité corrélant le proton H_4 avec ceux de NCH_2Pyr

La carte HMBC ^1H - ^{13}C nous a permis de confirmer l'attribution du proton \mathbf{H}_4 par la présence d'une corrélation avec le pic du carbone méthylénique (NCH_2Pyr).

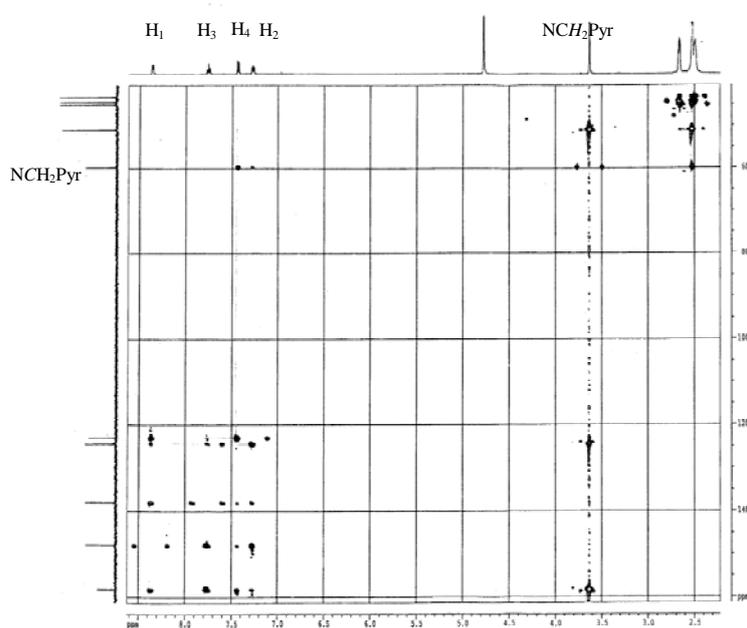


Figure A-2 : Carte HMBC ^1H - ^{13}C du ligand L^1 enregistrée dans D_2O , 500 MHz

Remarque : la séquence HETCOR utilisée n'annule pas complètement les ^1J .

En ce qui concerne le ligand L^2 , une étude identique a été effectuée et l'analyse des cartes 2D est effectuée comme dans le cas du ligand L^1 (Figure A-3). L'étude de la corrélation COSY 1H - 1H (Figure A-3) a montré que les protons pyridiniques sont attribués de la même façon que dans le cas L^1 .

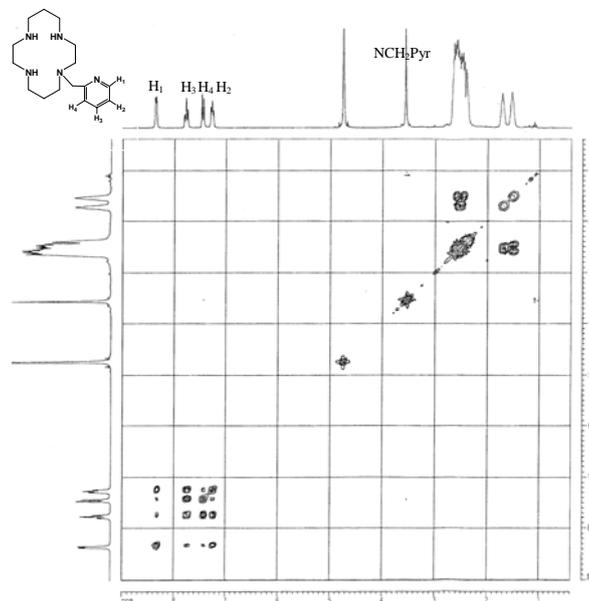


Figure A-3 : Spectre COSY 1H - 1H du ligand L^2 enregistré dans D_2O , 500 MHz

Les déplacements chimiques des protons et carbones pyridiniques des ligands L^1 et L^2 sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

Tableau E : Déplacements chimiques en ppm (multiplicité) associés aux signaux RMN 1H et ^{13}C pour L^1 et L^2 (D_2O , 500 MHz)

Atome		L^1		L^2	
H	C	1H	^{13}C	1H	^{13}C
H ₁	C ₁	8,35 (d, 1 H)	148,00	8,41 (d,1 H))	148,41
H ₂	C ₂	7,28 (t, 1 H)	122,96	7,31 (t,1 H))	123,36
H ₃	C ₃	7,76 (t, 1 H)	138,04	7,81 (t,1 H))	138,31
H ₄	C ₄	7,44 (d, 1 H)	124,45	7,49 (d,1 H))	124,39
NCH ₂ Pyr	NCH ₂ Pyr	3,63 (s, 2 H)	59,71	3,62 (s,1 H))	59,20

ANNEXE III

Données cristallographiques

Complexes mononucléaires de cuivre (II) (décrits dans le chapitre II)**Tableau A** : Données cristallographiques des complexes $[\text{CuL}^{1,2}](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ou PF_6^-)

	$[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2, \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{CuL}^2](\text{ClO}_4)_2$ -type I	$[\text{CuL}^2](\text{PF}_6)_2$ -type III
Formule empirique	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Cu}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Cu}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Cu}$
Masse molaire	566,88	553,88	644,92
Température (K)	120	120	120
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}_{2_1/n}$	$\text{P}_{2_1/c}$	$\text{P}_{2_1/n}$
Couleur	bleu	bleu	violet
a (Å)	11,911(5)	9,978(5)	9,2090(2)
b (Å)	13,695(5)	14,867(5)	17,0482(3)
c (Å)	14,837(5)	15,254(5)	15,5835(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	98,444	97,635(5)	100,95(10)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	2394(16)	2242(15)	2402,01(8)
Z	4	4	4
D_{calc} (g cm ⁻³)	1,573	1,640	1,783
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,189	1,266	1,152
F(000)	1172	1148	1308
λ (Mo K α), (Å)	0,71069	0,71069	0,71073
Nombre de réflexions indépendantes	5427	7794	5490
Nombre de réflexions [$I > 2,0 \sigma(I)$]	3924	6564	4527
R ₁	0,0641	0,0338	0,0424
wR ₂	0,1719	0,0822	0,1078
Qualité d'affinement F ²	1,006	1,053	1,043

$R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$, $wR_2 = \{ \sum [w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [wF_0^4] \}^{1/2}$, les facteurs F_0 et F_c représentent respectivement les facteurs de structure observés et calculés

Complexes mononucléaires de Nickel (II) (décrits dans le chapitre II)**Tableau B** : Données cristallographiques des complexes $[NiL^{1,2}](ClO_4)_2$

	$[NiL^1(CH_3CN)](ClO_4)_2$	$[NiL^2(CH_3CN)](ClO_4)_2$, CH ₃ CN-typeI	$[NiL^2(H_2O)](ClO_4)_2$ -typeV
Formule empirique	C ₁₆ H ₂₈ N ₆ Cl ₂ O ₈ Ni	C ₂₀ H ₃₅ N ₇ Cl ₂ O ₈ Ni	C ₁₆ H ₃₁ N ₅ Cl ₂ O ₉ Ni
Masse molaire	562,05	631,15	567,05
Température (K)	120(2)	120(2)	120(2)
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	P _{bca}	P _{2₁}	P _{2₁2₁2₁}
Couleur	violet	incolore	violet
a (Å)	14,6107(2)	14,2314(11)	9,4023(5)
b (Å)	14,6567(2)	12,7251(11)	15,7925(5)
c (Å)	21,6728(3)	15,5407(12)	16,3876(5)
α (°)	90,000	90,000	90,000
β (°)	90,000	98,313	90,000
γ (°)	90,000(90,000	90,000
Volume (Å ³)	4641,11(11)	2784,8(4)	2433,3(2)
Z	8	4	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,609	1,505	1,549
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,121	0,944	1,073
F(000)	2336	1320	1184
λ(Mo Kα), (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Nombre de réflexions indépendantes	5290	11072	5541
Nombre de réflexions [I>2,0 σ (I)]	4300	8922	4325
R ₁	0,0370	0,1011	0,0435
wR ₂	0,0922	0,2002	0,108
Qualité d'affinement F ²	1,061	1,152	1,011

Complexes dinucléaires de cuivre (II) (décrits dans le chapitre III)**Tableau C : Données cristallographiques des complexes $[Cu_2L^{5,7}](BF_4)_4$**

	$[Cu_2L^5(BF_4)](BF_4)_3$	$[Cu_2L^7](BF_4)_4, (CH_3CN)_2$
Formule empirique	$C_{23}H_{45}N_9B_4F_{16}Cu_2$	$C_{26}H_{50}N_{12}B_4F_{16}Cu_2$
Masse molaire	921,97	1005,1
Température (K)	173	393
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	P_{bca}	P_{bca}
Couleur	bleu	bleu
a (Å)	20,1554(2)	11,574(5)
b (Å)	20,2243(3)	15,620(5)
c (Å)	17,7403(2)	22,322(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	7231,5(2)	4036(2)
Z	8	4
D_{calc} (g cm ⁻³)	1,69	1,654
Coefficient d'absorption (m m ⁻¹)	1,292	1,167
F(000)	3744	2048
λ (Mo K α), (Å)	0,71073	0,71073
Nombre de réflexions indépendantes	11472	4604
Nombre de réflexions [$I > 3,0 \sigma(I)$]	4506	3150
R_1	0,072	0,052
w R_2	0,085	0,1262
Qualité d'affinement F^2	1,200	1,033

Complexe dinucléaire de Nickel (II) (décrit dans le chapitre III)**Tableau D** : Données cristallographiques du complexe $[Ni_2L^7](ClO_4)_4$

	$[Ni_2L^7](CH_3CN)_2](ClO_4)_4, H_2O$
Formule empirique	$C_{26}H_{46}Cl_4N_{12}O_{17}Ni_2$
Masse molaire	1057,95
Température (K)	120(2)
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
Couleur	rouge
a (Å)	17,4392(4)
b (Å)	8,6131(2)
c (Å)	28,5685(7)
α (°)	90,000
β (°)	101,9960
γ (°)	90,000
Volume (Å ³)	4197,44(17)
Z	4
D_{calc} (g cm ⁻³)	1,671
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,236
F(000)	2176
λ (Mo K α), (Å)	0,71073
Nombre de réflexions indépendantes	8418
Nombre de réflexions [$I > 2,0 \sigma(I)$]	4937
R_1	0,1122
wR_2	0,2847
Qualité d'affinement F^2	1,042

In this work, the structural parameters influence on the electronic properties of nickel and copper mono- and bismacrocylic complexes has been evaluated. In that goal, the ligands under study were monoN-functionalised cyclen and cyclam where the pendant arm was a pyridine group and biscyclen and biscyclam where the inter-cavities spacer was a pyridine or a pyrazine linker. In particular, the influence of exomacrocylic coordinating atoms on stereochemical and electronic complexes characteristics was studied.

For cyclen- and cyclam-pyridine complexes, the X-ray crystallographic analysis has shown that the nitrogen pyridinic atom participates to the metal coordination sphere. For the cyclam-methylpyridine ligand, the complexes synthesis allowed us to isolate two configurational isomers. According to the metal, their electrochemical study has highlighted that the oxidation (for nickel) or the reduction (for copper) process is accompanied by a configurational isomerisation between these isomers.

For the bismacrocylic complexes, the X-ray crystallographic analysis has shown when it was possible, that the nitrogen atoms of the spacer (pyridine or pyrazine nitrogen atoms) are also coordinating. By comparison with homologous complexes where the spacer is unfunctionalised, this coordination has resulted in a shorter intermetallic distance. The dinuclear electronic complexes' properties were then examined by electrochemistry and EPR spectroscopy. The electrochemical study of $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ has highlighted an isomerisation process between two configurational isomeric complexes. The copper complexes $[\text{Cu}_2(\text{biscyclen-pyridine})]$ and $[\text{Cu}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ EPR study has above all evidenced an interaction between the unpaired electrons of each metal cation. This interaction is as strong as the intermetallic distance is short. For these dinuclear complexes, the spacer behaves like a bridging ligand between the two metal centers and according to the ligand, a exchange magnetic path way between the metal centers can exist.

Keywords : cyclen, cyclam, mono and bistetraazamacrocycles, pyridine and pyrazine spacers, mono and dinuclear copper(II) and nickel(II) complexes. Thermodynamic stability, configurational isomerism, electronic properties, redox behaviour.

L'objectif poursuivi au cours de ce travail est l'étude de l'influence des paramètres structuraux de complexes mono- et bistétraazamacrocycles de cuivre et de nickel sur leurs propriétés électroniques. Les ligands développés dans ce but sont des cyclens et cyclams monoN-fonctionnalisés par des groupements de type pyridine ou des bismacrocycles basés sur des cavités cyclen ou cyclam séparées par des liens de type pyridine ou pyrazine. L'influence de la présence d'atomes coordinants exomacrocycliques sur les caractéristiques stéréochimiques et électroniques des complexes a ainsi été évaluée.

Dans le cas des complexes de cyclen- et cyclam-pyridine, l'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence que la sphère de coordination du métal comprend l'atome d'azote pyridinique. Dans le cas du ligand cyclam-méthylpyridine, la synthèse des complexes de nickel et de cuivre a permis d'isoler dans chaque cas deux isomères configurationnels. Leur étude électrochimique a permis de montrer que l'oxydation (pour le nickel) ou la réduction (pour le cuivre) du métal s'accompagne d'une isomérisation d'un isomère configurationnel en l'autre. Ces réarrangements topologiques ne sont possibles que grâce à la modification de degré d'oxydation de métal.

Dans le cas des complexes bismacrocycliques, l'analyse radiocristallographique des complexes, lorsqu'elle a été possible, montre que les atomes d'azote des espaceurs pyridine et pyrazine participent à nouveau à la coordination du ou des centres métalliques. Ceci a pour conséquence de diminuer la distance entre métaux complexés par rapport aux complexes homologues à espaceur non fonctionnalisé. Les propriétés électroniques des complexes dinucléaires formés avec les ligands biscyclams ont été étudiées par électrochimie et RPE. L'étude électrochimique du $[\text{Ni}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ a montré qu'il était à nouveau possible d'induire une isomérisation de ces complexes par changement du degré redox du métal. L'étude en RPE des complexes dinucléaires $[\text{Cu}_2(\text{biscyclen-pyridine})]$ et $[\text{Cu}_2(\text{biscyclam-pyridine})]$ a permis de mettre en évidence une interaction entre les électrons non appariés de chaque cation métallique. Cette interaction est d'autant plus forte que la distance métal-métal est courte. Pour les complexes dinucléaires $[\text{Cu}_2(\text{biscyclen-pyrazine})]$ et $[\text{Cu}_2(\text{biscyclam-pyrazine})]$, l'espaceur se comporte comme un ligand pontant entre les deux centres métalliques et selon le ligand, un chemin d'échange magnétique entre les centres métalliques peut exister.

Mots-clés : cyclen, cyclam, mono- et bistétraazamacrocycles, espaceurs pyridine et pyrazine, complexes mono- et dinucléaires de cuivre(II) et nickel(II). Stabilité thermodynamique, isomérisation configurationnelle, propriétés électroniques, comportement redox des complexes.