

### **ECOLE DOCTORALE SCIENCES TECHNOLOGIES SANTE**

## **THESE DE DOCTORAT\***

présentée par

# Sandrine HUBERT

En vue d'obtenir le grade de

### **Docteur en Sciences**

### de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité : CHIMIE

# **COMPLEXES DE CUIVRE, NICKEL ET COBALT AVEC DES LIGANDS POLYAZOTES PENTADENTES LINEAIRES ET HEPTADENTES TRIPODES AMIDO-PYRIDINIQUES ET PYRAZINIQUES :**

Synthese, etudes thermodynamiques et structurales.

Soutenue le 19 octobre 2007 devant la commission d'Examen :

M. Michel APLINCOURT, Professeur, Université de Reims, Président

M. Bernard HENRY, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I, Rapporteur

Mme Clotilde POLICAR-BAUDET, Maître de conférences, Université Paris-Sud, Orsay, Rapporteur

M. Guy SERRATRICE, Professeur, Université Joseph Fourrier, Grenoble I, Examinateur

M. Christian GERARD, Maître de conférences, Université de Reims, Directeur de thèse

M. Aminou MOHAMADOU, Maître de conférences, Université de Reims, Directeur de thèse

<sup>\*</sup> Arrêté du 30 mars 1992

Introduct	ION	4
I. Techniq	UES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDES	10
I.1	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	11
I.1.1	Méthodes d'analyse	11
I.1.1.1	Protométrie	11
<i>I.1.1.2</i>	Méthodes spectroscopiques	13
I.2	Methodes d'etude	16
I.2.1	Protométrie	16
<i>I.2.1.1</i>	Nombre moyen de protons fixés au ligand	16
<i>I.2.1.2</i>	Logiciel de calcul PROTAF	16
I.2.2	Spectrophotométrie UV-Visible	17
<i>I.2.2.1</i>	Méthode de linéarisation	18
<i>I.2.2.2</i>	Logiciel de calcul HYPERQUAD	19
I.2.3	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	19
II.LES LIGA	NDS:SYNTHESES, STRUCTURES ET CONSTANTES D'ACIDITE	22
II.1	SYNTHESE DES LIGANDS	23
II.1.1	Méthode générale de synthèse	23
II.1.1.1	Ligands linéaires : pycdien et pzdien	23
II.1.1.2	Ligands tripodes : trenpicam et tripz	23
II.1.2	Mécanisme probable	24
II.1.3	Contrôle de pureté des ligands	25
II.2	ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X	27
II.3	DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DES LIGANDS EN	
SOLUTION	AQUEUSE	29
II.3.1	Protométrie	29
II.3.2	Spectrophotométrie UV	31
II.3.3	Constantes d'acidités	32
III. Etu	DE DE LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE	36
III.1	ETUDE DES COMPLEXES DE CUIVRE(II)	37

### **SOMMAIRE**

III.1	.1 Ligands linéaires	37
IL	$I.1.1.1  pycdien \ (L^1) \dots \dots$	37
IL	$I.1.1.2  pzdien \ (L^2) \dots$	45
IL	I.1.1.3 Etude de la géométrie des espèces	49
III.1	.2 Ligands tripodes	53
IL	$I.1.2.1  trenpicam \ (L^3) \dots$	53
IL	$I.1.2.2  tripz \ (L^4) \dots$	58
IL	I.1.2.3 Spectres électroniques des espèces	64
III.1	.3 Bilan de la complexation avec le cuivre(II)	70
<b>III.2</b>	ETUDE DES COMPLEXES DE NICKEL(II)	72
III.2	2.1 Ligands linéaires	72
IL	$1.2.1.1  pycdien \ (L^1) \dots$	72
IL	$I.2.1.2  pzdien \ (L^2) \dots$	80
III.2	2.2 Ligands tripodes	84
IL	$1.2.2.1  trenpicam \ (L^3) \dots$	84
IL	$I.2.2.2  tripz \ (L^4) \dots$	89
III.2	Bilan de la complexation avec le nickel(II)	91
III.3	ETUDE DES COMPLEXES DE COBALT(II)	93
III.4	CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE	95
III.4 <i>IV</i> .	CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE Synthese et caracterisation des complexes solides	95 98
III.4 <i>IV</i> . , IV.1	Conclusions sur la complexation en solution aqueuse Synthese et caracterisation des complexes solides Synthese des complexes	95 98 99
III.4 <i>IV.</i> IV.1 IV.1	CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES SYNTHESE DES COMPLEXES 1.1 Composés avec les ligands neutres : [ML](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (M = Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> et	95 98 99
III.4 <i>IV.</i> IV.1 IV.1	CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES SYNTHESE DES COMPLEXES 1.1 Composés avec les ligands neutres : $[ML](ClO_4)_2$ (M = Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> et L = L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup> , L <sup>3</sup> )	95 98 99 99
III.4 <i>IV.</i> IV.1 IV.1 IV.1	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li> <li>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES</li> <li>SYNTHESE DES COMPLEXES</li> <li>Composés avec les ligands neutres : [ML](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et L = L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>)</li> <li>Composés avec les ligands protonnés : [CuL<sup>1</sup>H](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl et</li> </ul>	95 98 99 99
<b>III.4</b> <i>IV.</i> <i>IV.1</i> <i>IV.1</i> <i>IV.1</i>	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li> <li>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES</li> <li>SYNTHESE DES COMPLEXES</li> <li>Composés avec les ligands neutres : [ML](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et L = L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>)</li> <li>Composés avec les ligands protonnés : [CuL<sup>1</sup>H](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl et [Cu(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</li> </ul>	95 98 99 99
<b>III.4</b> <i>IV.</i> <i>IV.1</i> <i>IV.1</i> <i>IV.1</i> <i>IV.1</i>	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li> <li>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES</li> <li>SYNTHESE DES COMPLEXES</li> <li>Composés avec les ligands neutres : [ML](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et L = L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>)</li> <li>Composés avec les ligands protonnés : [CuL<sup>1</sup>H](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl et [Cu(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</li> <li>Composés avec les ligands déprotonnés : [MLH<sub>-1</sub>](ClO<sub>4</sub>) (M = Cu<sup>2+</sup> ou Ni<sup>2+</sup></li> </ul>	95 98 99 99 99
III.4 <i>IV.</i> IV.1 IV.1 IV.1	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li></ul>	95 98 99 99 99 <sup>2+</sup> et 99
III.4 <i>IV.</i> IV.1 IV.1 IV.1 IV.1	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li></ul>	95 98 99 99 99 <sup>2+</sup> et 99 99
III.4 IV. / IV.1 IV.1 IV.1 IV.1 IV.2 IV.3	CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES. SYNTHESE DES COMPLEXES 1.1 Composés avec les ligands neutres : $[ML](ClO_4)_2$ (M = Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> et L = L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup> , L <sup>3</sup> ) 1.2 Composés avec les ligands protonnés : $[CuL^1H](ClO_4)_2Cl$ et $[Cu(L^3H)_2(ClO_4)_2](ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ . 1.3 Composés avec les ligands déprotonnés : $[MLH_1](ClO_4)$ (M = Cu <sup>2+</sup> ou Ni <sup>2</sup> L = L <sup>1</sup> ou L <sup>3</sup> ), $[Ni(L^1H_2)(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$ et $[CoL^3H_3] \cdot NaClO_4 \cdot 2 H_2O$ CONTROLE DE PURETE DES COMPLEXES. CARACTERISATION DES COMPLEXES.	95 98 99 99 99 2+ et 99 99 99
III.4 <i>IV.</i> IV.1 IV.1 IV.1 IV.1 IV.2 IV.3 IV.3	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li> <li>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES.</li> <li>SYNTHESE DES COMPLEXES</li> <li>1.1 Composés avec les ligands neutres : [ML](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et L = L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>)</li> <li>1.2 Composés avec les ligands protonnés : [CuL<sup>1</sup>H](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl et [Cu(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</li> <li>1.3 Composés avec les ligands déprotonnés : [MLH.<sub>1</sub>](ClO<sub>4</sub>) (M = Cu<sup>2+</sup> ou Ni<sup>2</sup> L = L<sup>1</sup> ou L<sup>3</sup>), [Ni(L<sup>1</sup>H.<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O et [CoL<sup>3</sup>H.<sub>3</sub>] · NaClO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</li> <li>CONTROLE DE PURETE DES COMPLEXES.</li> <li>Spectroscopie infrarouge.</li> </ul>	95 98 99 99 99 99 99 99 99 99 99 101
III.4 IV. 1 IV.1 IV.1 IV.1 IV.1 IV.1 IV.2 IV.3 IV.3 IV.3	<ul> <li>CONCLUSIONS SUR LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE</li> <li>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES</li> <li>SYNTHESE DES COMPLEXES</li></ul>	95 98 99 99 99 99 99 99 99 99 99 101 . 101

<i>IV.3</i> .	2.2 Caractérisation des composés par les techniques spectroscopiq	ues 111
IV.4	BILAN SUR LES COMPLEXES SOLIDES	
Conclusi	ON	
Bibliogr	<i>APHIE</i>	

Introduction

La chimie bioinorganique, chimie des éléments inorganiques dans le vivant, est une discipline à part entière depuis les années 1960. En effet, certains ions métalliques se sont avérés être essentiels pour les systèmes biologiques, ils sont coordonnés aux résidus des acides aminés pour former les métalloprotéines. Leurs principales fonctions sont le transport et le stockage du dioxygène (avec le fer ou le cuivre [KAIM, 1994]a), le transfert d'électrons ou encore une activité catalytique, ces métalloprotéines sont appelées métalloenzymes. Par exemple, la superoxyde dismutase, pouvant contenir du manganèse, du fer ou les deux cations cuivre et zinc [BARONDEAU, 2004]) catalyse la dismutation du radical superoxyde en peroxyde d'hydrogène et en dioxygène [FONTECAVE, 1998]. L'uréase contenant du nickel(II) qui dégrade l'urée en dioxyde de carbone et ammoniac [KAIM, 1994]b. Certains mécanismes biologiques restent encore inconnus, c'est pourquoi la synthèse de molécules modèles de taille beaucoup plus réduite imitant leurs fonctions contribue à comprendre ces réactions dans le vivant. Ces nouvelles molécules peuvent également servir de catalyseurs (de nombreuses réactions chimiques ont été inspirées par le vivant), de médicaments comme substituant à des métalloprotéines ou encore d'apport nutritif pour les plantes dans l'agriculture [PIERRE, 2000].

Dans cette optique de modélisation, Mascharak *et coll*. ont travaillé, entre autres, sur la synthèse de composés tels que :

- des analogues à la bléomycine [BROWN, 1986], [BROWN, 1988], [BROWN, 1989] (médicament antitumoral nécessitant un cofacteur Fe<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> dont le mécanisme réactionnel était mal connu)
- des molécules modèle de la nitrile hydratase [NOVERON, 1998],
   [MASCHARAK, 2002] (enzyme catalysant la réaction d'hydratation des nitriles en amides afin de les rendre assimilables par les microorganismes)
- des complexes de fer porteurs de petites molécules telles que le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote [PATRA, 2003], [AFSHAR, 2004], [AFSHAR, 2006].

La plupart des ligands étudiés sont porteurs des groupements pyridine carboxamide (ou picolinamide) [ROWLAND, 2001] dont trois exemples sont montrés ciaprès.



Mukherjee *et coll.* ont également étudié des complexes avec des ligands porteurs de picolinamides [JACOB, 2006] et ont montré que la coordination de ces ligands où la fonction amide est déprotonnée permettait la stabilisation de degrés d'oxydation non usuels tels que Ni(III) ou Ni(IV) [PATRA, 1999]. Récemment, ils se sont intéressés à l'étude des composés dont le ligand (schéma ci-dessous) possédant le groupement 2-pyrazine carboxamide (ou pyrazinamide) [SINGH, 2005]a, [SINGH, 2005]b :



Ils ont alors démontré que la fonction thioether se lie plus fortement au cation métallique avec le ligand porteur des groupements pyrazinamide par rapport au ligand porteur des picolinamides.

De façon générale, ces études portent sur la synthèse et la caractérisation des composés solides, leurs propriétés oxydo-réductrices voire catalytiques [CHAVEZ, 1996]a, [CHAVEZ, 1998].

D'autres équipes étudient la coordination de molécules modèle possédant des groupements carboxamide en solution aqueuse et notamment, le travail de Pierre *et coll.* [CARIS, 1996], [SERRATRICE, 1997], [BARET, 1998], [BARET, 2000] porte plutôt sur l'étude de la coordination de ligands tripodes (molécules modèle de sidérophores) avec les ions Fe<sup>3+</sup>, un exemple de ligand étudié est présenté ci-après.



N-Trenox

Au sein du laboratoire, les ligands étudiés sont linéaires ou tripodes et porteurs de groupements pyridylmethyles ou picolinamides.

Les ligands linéaires sont hexadentés et porteurs d'hétéroatomes azote, soufre ou oxygène [JUBERT, 2001], [JUBERT, 2002], [JUBERT, 2003], [MOHAMADOU, 2004].



L'étude de la coordination de ces différents ligands avec les cations  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  montre que les atomes donneurs azotés sont de meilleurs complexants que les atomes de soufre et d'oxygène (NH >> S > O). Les composés solides obtenus sont tous mononucléaires. Dans le cas du cuivre(II), ils peuvent être de coordinence 4, 5 ou 6 alors que pour les autres cations métalliques, la géométrie est systématiquement octaédrique et tous les atomes donneurs du ligand sont liés au cation.

Les ligands tripodes ont été obtenus à partir de la tris[2-aminoethylamine] (*tren*), sont heptadentés :



L'étude de la coordination du cuivre(II) [GERARD, 2005] et du zinc(II) [MOHAMADOU, 2001] avec le *tpaa* a montré qu'en solution aqueuse, les complexes formés sont mononucléaires. Pourtant, un complexe trinucléaire de cuivre de type  $Cu_3L_2$  a pu être isolé. Par contre, dans le cas du *trenpicam*, l'étude en solution aqueuse indique la présence d'espèces dimères de zinc(II) et un complexe dinucléaire a été isolé sous forme de poudre microcristalline [MOHAMADOU, 2001].

De plus, l'étude bibliographique montre que les complexes présentant une activité catalytique sont généralement polynucléaires.

Ainsi, ces différentes études posent de nouvelles interrogations :

- les ligands linéaires hexadentés forment majoritairement des complexes de géométrie octaédrique, des ligands pentadentés pourraient-ils former des complexes dimères où les cations métalliques seraient reliés par un pont hydroxo ou autre ?
- la coordination *trenpicam*-Cu va-t-elle conduire à la formation de composés dinucléaires, trinucléaires...?

Le travail présenté ici va permettre d'apporter des éléments de réponse à ces questions. En effet, nous allons étudier la coordination de ligands linéaires pentadentés 1,7-bis(2pyridylcarbamoyl)-1,4,7-triazaheptane (*pycdien*) et 1,7-bis(2-pyrazilylcarbamoyl)-1,4,7triazaheptane (*pzdien*) mais aussi de ligands tripodes tris[2-(2-pyridyl)amidoethyl]amine (*trenpicam*) et tris[2-(2-pyrazilyl)amidoethyl]amine (*tripz*). Les ligands *pycdien* et *trenpicam* sont porteurs de groupements picolinamides, le *pzdien* et le *tripz* de pyrazinamides, ce qui nous permettra d'évaluer l'effet d'un second atome d'azote dans le noyau aromatique. Les ligands sont présentés ci-dessous :



 $L^1$ 

1,7-bis(2-pyridylcarbamoyl)-1,4,7triazaheptane

1,7-bis(2-pyrazilylcarbamoyl)-1,4,7triazaheptane

pycdien



 $L^2$ 



De plus, la structure des ligands va nous permettre de comparer les linéaires et les tripodes pour déterminer l'influence du troisième bras.

A notre connaissance, une seule synthèse de complexe de cuivre(II) avec le ligand *pycdien* a été réalisée, Iwasaki *et coll.* [IWASAKI, 1975] ont obtenu un monomère sous forme de poudre microcristalline en 1975. De plus, Mascharak *et coll.* [ROWLAND, 2001] ont travaillé sur un ligand similaire (l'atome d'hydrogène lié à l'azote central est remplacé par un groupement méthyle, l'amine secondaire devient donc tertiaire). La synthèse a conduit à la formation de monocristaux dont l'étude par diffraction des rayons X révèle une forme dimère de type [Cu<sub>2</sub>(LH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>] où les atomes de cuivre sont séparés d'une distance de 5,34 Å. A ce jour, aucune autre équipe n'a publié d'étude dans la littérature sur les ligands *pzdien, trenpicam* et *tripz*.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la coordination du cuivre, nickel et cobalt avec les quatre ligands *pycdien*, *pzdien*, *trenpicam* et *tripz*. Tout d'abord, une étude en solution aqueuse (titrages acido-basiques et spectrophotométriques) afin de déterminer les constantes de complexation ainsi que le pouvoir complexant des différents ligands. Ensuite, afin de proposer une géométrie des composés solides synthétisés, nous avons réalisé une étude structurale (analyse centésimale, méthodes spectroscopiques et éventuellement diffraction des rayons X).

I. Techniques expérimentales et méthodes d'études.

### I.1 <u>Techniques expérimentales</u>

#### I.1.1 <u>Méthodes d'analyse</u>

#### Microanalyse

Les pourcentages en carbone, hydrogène et azote des ligands et des complexes ont été obtenus à l'aide d'un analyseur C, H, N Perkin-Elmer 2400.

#### Dosage des métaux

Les pourcentages en ions métalliques présents dans les complexes ont été déterminés par spectrométrie d'émission atomique avec couplage en plasma induit (ICP-AES) à l'aide d'un appareil Liberty Series II Varian. Les solutions mères (Fluka) ont été dosées par l'EDTA (Sigma) à pH 10 (tampon ammoniacal), en présence des indicateurs colorés PAN pour Cu<sup>2+</sup>, murexide pour Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>.

#### Dosage des chlorures

Les ions chlorures ont été titrés par potentiométrie à l'aide de nitrate d'argent.

#### I.1.1.1 Protométrie

Toutes les mesures ont été effectuées à 25 °C  $\pm$  0,1 °C et en milieu KNO<sub>3</sub> à force ionique constante I = 1 afin de maintenir constants les coefficients d'activité des différentes espèces présentes en solution. Les constantes de formation déterminées sont alors des constantes apparentes exprimées en fonction des concentrations et non des activités.

#### Chaînes de mesures

Une chaîne de titrage informatisée a été utilisée comprenant :

- un pH-mètre METROHM 654 qui permet de mesurer le pH au millième à l'aide d'une électrode combinée METROHM AG 9101
- une microburette à microprocesseur METROHM Dosimat 665 munie d'une unité interchangeable de 1 mL. L'extrémité de la pointe plongeant dans la solution est munie d'une soupape anti-diffusion en Téflon
- une cellule de mesures reliée à un bain thermostaté à circulation d'eau HAAKE
   D8L. La température de travail est mesurée à 0,1 °C près, 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 afin d'éliminer tout risque de carbonatation en milieu basique.

La microburette et le pH-mètre sont pilotés par un logiciel développé au laboratoire. Ce logiciel permet d'automatiser les titrages potentiométriques et d'acquérir les couples de mesures "volume de réactif titrant délivré-pH" pour leur traitement futur. Le réactif est ajouté par incréments variables (le plus petit incrément possible étant de 0,001 mL) fixés par l'utilisateur au moment de l'initialisation du titrage. Après chaque ajout, le pH est mesuré selon des critères de stabilité imposés ou contrôlés. Ces conditions sont introduites dans le programme sous forme de deux paramètres obligatoires : un « critère de stabilité » (CS) qui a généralement pour valeur 0,001, ce qui correspond à la sensibilité du pH-mètre et un « nombre de mesures stables » en général égal à 30, ou un « temps d'attente » exprimé en minutes.

#### > <u>Conditions expérimentales générales</u>

La solution utilisée pour étalonner l'électrode est de l'acide nitrique (Normadose Prolabo) à force ionique 1 et de concentration  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dont le pH est fixé à la valeur de 2,000. La solution est changée chaque jour. La base titrante est KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Les ligands *pycdien* et *trenpicam* sont respectivement tri- et tétra-chlorhydratés, lors des titrages, le pH initial est de l'ordre de 2. Par contre, le *pzdien* et le *tripz* sont isolés sous forme de monochlorhydrate : afin d'obtenir les mêmes conditions de pH, nous avons ajouté deux équivalents d'acide fort (HNO<sub>3</sub>).

#### Etalonnage de l'électrode de verre

En raison de la présence d'équilibres en milieu basique, il est nécessaire d'étalonner l'électrode pour les pH élevés. Nous avons donc titré une solution d'acide acétique par KOH. Les données traitées à l'aide du logiciel PROTAF permettent l'affinement de sa concentration, de sa constante d'acidité et du produit ionique de l'eau. Comme l'acide acétique ne donne pas lieu à un équilibre en milieu basique, cela revient à étalonner l'électrode dans cette zone de pH. L'intérêt de cette méthode par rapport à l'emploi d'un second tampon réside dans le fait que le saut brutal de pH est évité lors du passage du premier tampon au second. Par ailleurs, certains titrages spectrophotométriques ont été effectués en milieu très acide (pH  $\leq 2$ ); un étalonnage de l'électrode a donc été nécessaire. Il a été réalisé avec des solutions d'acide fort pour lesquelles nous avons considéré pH = -log[H<sup>+</sup>].

#### I.1.1.2 <u>Méthodes spectroscopiques</u>

#### Spectrophotométrie UV-Visible

Les titrages spectrophotométriques ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre SHIMADZU UV-2401 PC et UV 160A (cuves en quartz) qui couvre le domaine 200-900 nm. Les spectres entre 400 et 1100 nm ont été mesurés à l'aide du spectrophotomètre SHIMADZU UV 1605 pour les composés de nickel (qui présentent une bande autour de 900 nm).

Pour les mesures en UV, nous avons travaillé sans sel de fond puisque les ions nitrates absorbent dans ce domaine de longueur d'onde. De même, les acides perchlorique et chlorhydrique ont été préférés à l'acide nitrique pour les titrages en milieu très acide car avec certains ligands les solutions concentrées en nitrate conduisaient à la formation d'un précipité.

Les spectres des composés solides ont été enregistrés en utilisant comme support du papier filtre sans cendre Schleicher et Schüll.

#### > <u>Spectroscopie infrarouge</u>

Les spectres IR ont été enregistrés de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> avec un spectrophotomètre NICOLET AVATAR 320 en pastilles de KBr.

#### Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés avec un spectromètre BRUKER AC250 en solution dans  $D_2O$ , les déplacements chimiques étant mesurés par rapport à celui du solvant résiduel.

#### > Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les spectres RPE ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre BRUKER ESP 300, en bande X. Certains d'entre eux ont été mesurés au LIMSAG (Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz) de Dijon à une concentration de 1,5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et à la température de 100 K, les autres au GRECI à une concentration de

 $5.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et à la température de 150 K. De plus, une goutte de glycérol a été ajoutée dans chaque tube afin d'éviter que celui-ci ne casse.

#### > <u>Diffraction des rayons X</u>

Les structures ont été déterminées à l'Institut Lavoisier au sein de l'Université de Versailles. Les données sont collectées à l'aide d'un diffractomètre trois cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD utilisant la radiation monochromatique Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å). La structure est résolue par la méthode directe et affinée par le logiciel SHELX-TL [SHELDRICK, 1999]. Les données cristallographiques et les détails de l'affinement des composés pour lesquels des monocristaux ont été obtenus sont rassemblés dans le **Tableau I-1**.

**Tableau I-1**: Données du cristal et détails de l'affinement de  $[L^{3}H](CIO_{4}), L^{4},$  $[Ni(L^{1}H_{-2})(OH_{2})]_{2} \cdot 6 H_{2}0$  (1),  $[Cu(L^{3}H)_{2}(CIO_{4})_{2}](CIO_{4})_{2} \cdot 2 H_{2}0$  (2) et  $[Co(L^{3}H_{-3})] \cdot NaCIO_{4} \cdot 2 H_{2}0$  (3) avec  $L^{1} = pycdien, L^{3} = trenpicam$  et  $L^{4} = tripz$ .

	$[L^{3}H](ClO_{4})$	$L^4$	1	2	3
М	561,99	464,50	884,24	1422,44	671,87
Type de cristal	Monoclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Cubique
Groupe spatial	P2 <sub>1/c</sub>	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	P2 <sub>1/3</sub>
a (Å)	7,3724(1)	9,4946(3)	7,6511(2)	9,1917(4)	14,2141(1)
b (Å)	27,1686(6)	10,7142(3)	10,3233(3)	11,1254(4)	14,2141(1)
c (Å)	13,3039(3)	11,4486(3)	13,8319(4)	15,5457(7)	14,2141(1)
α (°)	90	83,882(1)	70,562(1)	110,105(2)	90
β (°)	100,696(5)	85,229(1)	83,669(1)	91,377(2)	90
γ (°)	90	70,203(1)	70,251(1)	93,886(2)	90
$V(Å^3)$	2618,44(9)	1088,18(5)	969,64(5)	1487,52(11)	2871,83(3)
T (K)	294	100(2)	296(2)	293(2)	296(2)
Z	4	2	1	1	4
μ(Mo-Kα) (mm <sup>-1</sup> )	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Réflexions mesurées	10162	25922	6880	80466	20313
Nb réflexions indépendantes	6140	6307	4838	8673	2642
R <sub>int</sub>	0,04	0,0234	0,0183	0,0277	0,0326
<i>F</i> (000)	1176	488	464	735	1376
Qualité de l'affinement	1,010	1,066	1,023	1,057	1,093
R1(I>2σ(I))	0,056	0,0378	0,0365	0,0416	0,0475

#### I.2 Méthodes d'étude

#### I.2.1 Protométrie

L'ensemble des études protométriques permet d'identifier les espèces présentes en solution en fonction du pH ainsi que les constantes de protonnation des ligands seuls et les constantes globales de formation des complexes.

#### I.2.1.1 Nombre moyen de protons fixés au ligand

Les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  nous permettent d'obtenir le degré de protonnation des espèces formées dans le domaine de pH étudié. L'apparition de paliers sur ces courbes correspond à la formation quantitative d'espèces qui peuvent alors être identifiées.

Tous les ligands étudiés ont une forme neutre L non protonnée : les protons présents, liés ou non, proviennent de l'ajout d'acide nitrique  $[n(NO_3^-)]$  et de la préparation des chlorhydrates  $[n(Cl^-)]$ ; ils peuvent être libres  $[n(H^+)_{libre}]$ , liés à L  $[n(H^+)_{lié}]$ , ou avoir réagi avec la potasse  $[n(H^+)_{réagi}]$  pour donner de l'eau :

$$n(NO_{3}^{-}) + n(Cl^{-}) = n(H^{+})_{li\acute{e}} + n(H^{+})_{libre} + n(H^{+})_{r\acute{e}agi}$$
$$n(NO_{3}^{-}) + n(Cl^{-}) = n(H^{+})_{li\acute{e}} + n(H^{+})_{libre} + n(K^{+}) - n(OH^{-})_{libre}$$

Soit en concentration :

$$\begin{bmatrix} NO_{3}^{-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Cl^{-} \end{bmatrix} = \overline{n}_{H} \cdot C_{L} + \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} K^{+} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix}$$
$$\overline{n}_{H} = \frac{\begin{bmatrix} NO_{3}^{-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Cl^{-} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} K^{+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix}}{C_{L}}$$

Toutes les concentrations de cette équation sont mesurées ou calculées.

#### I.2.1.2 Logiciel de calcul PROTAF

L'ensemble des résultats de protométrie est exploité avec ce logiciel mis au point par R. Fournaise [FOURNAISE, 1987], [FOURNAISE, 1990].

Ce logiciel permet le calcul des constantes globales de formation d'espèces plus ou moins protonnées ou hydroxydées contenant un ou plusieurs cations métalliques (trois au maximum) et un ou plusieurs ligands (trois au maximum également).

L'équilibre de formation d'une espèce complexe  $M_mL_lH_h$  à partir de la forme non protonnée du ligand s'écrit :

 $mM + lL + hH \implies M_mL_lH_h$ 

et la constante globale de formation correspondante est :

$$\beta_{mlh} = \frac{\left[M_m L_l H_h\right]}{\left[M\right]^m \left[L\right]^l \left[H\right]^h}$$
(les charges étant omises pour plus de clarté)

Ce programme a la capacité de traiter simultanément jusqu'à dix fichiers de mesures, chacun comportant au maximum 150 couples volume-pH. Il permet un affinement global :

- des concentrations des solutions mères, les volumes de ces solutions étant considérés exacts
- des valeurs des constantes de formation des différentes espèces.

Ces affinements prennent en compte les erreurs expérimentales associées aux manipulations et aux dosages. Dans le cas des concentrations, le titre affiné doit être proche du titre déterminé expérimentalement, un écart trop important entre ces deux valeurs signifierait une erreur de manipulation ou l'introduction d'une hypothèse erronée concernant la nature des espèces en solution.

Afin de juger la validité des hypothèses et des résultats, le code de calcul PROTAF détermine :

- la somme minimale pondérée des écarts-types entre les points expérimentaux et les valeurs calculées des couples "volume de réactif titrant-pH", la variance et l'écart-type pour l'ensemble des couples expérimentaux
- pour chaque valeur affinée : cette valeur elle-même, la variance, l'écart-type ainsi que les logarithmes décimaux correspondants.

#### I.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible

A l'aide de cette technique, nous pouvons déterminer le domaine de pH de prédominance des espèces ainsi que les différentes constantes d'équilibre. Les spectres individuels des complexes peuvent alors être calculés, ce qui permet d'avoir une bonne approche du chromophore du cation.

L'appareil mesure les couples "longueur d'onde ( $\lambda$ )-absorbance (A)". A l'aide de la loi de Beer-Lambert (A =  $\epsilon$ .l.C où A est l'absorbance,  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cuve et C la concentration de l'espèce absorbante), nous traçons les courbes  $\varepsilon_{moy} = f(\lambda)$  aux différents pH et  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  à une longueur d'onde précise.  $\varepsilon_{moy}$  est calculé à partir de la concentration en ligand (en UV) ou en métal (dans le domaine visible).

La plupart des mesures ont été étudiées par le logiciel HYPERQUAD. Cependant, en milieu très acide, nous avons eu recours à la méthode de linéarisation pour déterminer les constantes et les spectres électroniques des espèces.

#### I.2.2.1 Méthode de linéarisation

Cette méthode n'est valable que dans le cas d'un seul équilibre entre deux espèces absorbantes.

Soit l'équilibre (en supposant, par exemple, le ligand sous forme  $[LH_2]^{2+}$ ) :

$$M + LH_2 \qquad \qquad MLH + H \qquad K = \frac{[MLH][H]}{[M][LH_2]}$$

(les charges étant omises pour plus de clarté)

Si on note  $\alpha$  la fraction molaire de l'espèce MLH, la fraction molaire de M est (1- $\alpha$ ),

la constante d'équilibre s'écrit :  $K = \frac{\alpha[H]}{(1-\alpha)[LH_2]}$  (1)

La constante d'acidité du couple LH<sub>2</sub>/LH s'écrit :  $Ka_1 = \frac{[LH][H]}{[LH_2]}$ .

Soit la concentration totale en ligand  $C_L = [MLH] + [LH_2] + [LH]$ 

$$C_{L} = \alpha \cdot C_{M} + \left[LH_{2}\right] \left(1 + \frac{\left[H\right]}{Ka_{1}}\right) \text{ nous avons alors } \left[LH_{2}\right] = \frac{C_{L} - \alpha \cdot C_{M}}{1 + \left(\left[H\right]/Ka_{1}\right)}$$

$$(1) \text{ devient } K = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{\left[H\right]\left(1 + \left[H\right]/Ka_{1}\right)}{C_{L} - \alpha C_{M}}$$

$$puis \ \alpha^{2}KC_{M} - \alpha \left(K(C_{M} + C_{L}) + \left[H\right] + \frac{\left[H\right]^{2}}{Ka_{1}}\right) + KC_{L} = 0.$$

Cette équation du second degré en  $\alpha$  possède deux solutions mathématiques dont une seule convient ici l'inégalité  $0 < \alpha < 1$  devant être respectée.

Le coefficient d'extinction molaire moyen  $\epsilon_{moy}$  s'écrit :

$$\varepsilon_{\text{moy}} = \varepsilon_{\text{M}} (1 - \alpha) + \varepsilon_{\text{MLH}} \alpha$$
$$\varepsilon_{\text{moy}} = \alpha (\varepsilon_{\text{MLH}} - \varepsilon_{\text{M}}) + \varepsilon_{\text{M}}$$

 $\alpha$  est calculé pour différentes valeurs de K, la meilleure d'entre elles étant celle qui permet d'obtenir le meilleur coefficient de corrélation pour la droite  $\varepsilon_{moy} = f(\alpha)$ .

#### I.2.2.2 Logiciel de calcul HYPERQUAD

La plupart des mesures des titrages spectrophotométriques sont exploitées par le logiciel HYPERQUAD développé par P. GANS *et coll*. [SABATINI, 1992], [GANS, 1996]. Ce logiciel peut également affiner les courbes de protométrie. Cependant, ce dernier étant une acquisition récente du laboratoire, il n'a été utilisé dans ce travail que pour certains titrages spectrophotométriques.

Ce programme permet un affinement des concentrations des solutions mères (les volumes de ces solutions étant considérés comme exacts), des constantes de formation et des spectres électroniques de chaque espèce absorbante.

Afin de juger la validité des hypothèses et des résultats, le programme HYPERQUAD détermine le  $\chi^2$ , qui donne une indication du caractère aléatoire des résidus, et le  $\sigma$ , qui décrit la qualité de l'ajustement en termes d'erreurs estimées dans les observations expérimentales.

#### I.2.3 <u>Résonance paramagnétique électronique (RPE)</u>

Cette technique, très utilisée en chimie de coordination, repose sur l'interaction entre un champ magnétique extérieur et un moment magnétique permanent d'origine électronique. Ainsi, elle ne peut être utilisée que pour les molécules paramagnétiques (comme des radicaux organiques ou un grand nombre de complexes de métaux de transition ou de terres rares).

Cette technique peut permettre de déterminer l'entourage du cation métallique. Elle a été appliquée pour le suivi de titrages et pour l'étude des complexes solides. Son principe est brièvement exposé ci-dessous [BENCINI, 1999].

#### Généralités

L'électron possède une charge électrique et un moment angulaire intrinsèque, le spin de valeur s =  $\frac{1}{2}$  auquel est associé un moment magnétique  $\vec{\mu}$ .

L'effet Zeeman électronique correspond à l'effet d'un champ magnétique  $\vec{B}$  sur une molécule possédant un moment magnétique  $\vec{\mu}$ . On obtient alors l'équation suivante :

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{S} = -g\beta_e \vec{S}$$

 $\gamma$  : rapport gyromagnétique

h : constante de Planck (6,62.10<sup>-34</sup> J.s)

 $\vec{S}$  : spin électronique de l'électron libre

g : facteur de Landé (2,0023 pour l'électron libre)

 $\beta_e$ : magnéton de Bohr (9,2740.10<sup>-27</sup> J.T<sup>-1</sup>)

En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , l'énergie est :  $E = -\vec{\mu}\vec{B} = g\beta_e\vec{S}\vec{B}$ 

Le champ magnétique variable  $\vec{B}$  créé par le spectromètre RPE possède une direction fixe dans l'espace, qui est choisie comme axe z de quantification du spin électronique. Les niveaux d'énergie (ou niveaux Zeeman) obtenus sont :  $E(m_s) = g\beta_e Bm_s$  avec  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (Schéma I-1).



**Schéma I-1** : Niveaux d'énergie à un champ magnétique  $\vec{B}$ .

Outre l'électroaimant, l'appareil comprend un dispositif émetteur d'onde électromagnétique de fréquence v.

Lorsque la valeur de B correspond à  $\Delta E(m_s) = hv$  pour la transition de spin de  $m_s = -1/2$  à  $m_s = +1/2$ , cette énergie est absorbée par le système, un phénomène de résonance apparaît, d'où l'obtention d'un signal. En pratique, le signal exploité est la courbe dérivée du spectre d'absorption.

On opère à fréquence fixe (en général en bande X, v = 9,4 GHz), en faisant varier le champ magnétique pour obtenir la résonance.

L'étude d'un spectre RPE permet de calculer le facteur de Landé g d'un système. Ce facteur fournit des informations sur l'environnement de l'ion et en particulier de sa sphère de coordination. D'une façon générale, le spectre permet d'obtenir des informations sur les trois composantes de g :  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$  selon les trois axes. Dans le cas d'une symétrie tétragonale souvent observée pour les composés du cuivre, on a :  $g_x = g_y = g_{\perp}$  et  $g_z = g_{//}$ .

#### > <u>Interaction hyperfine</u>

Lorsque le noyau de l'atome auquel appartient l'électron non apparié a un moment magnétique non nul, une structure hyperfine apparaît dans le spectre. Il s'agit du couplage entre le spin électronique S et le spin nucléaire I. En présence d'un champ magnétique, les niveaux d'énergie résultent alors de l'interaction Zeeman et de l'interaction hyperfine. L'équation de l'énergie devient alors :  $E(m_s, m_I) = g\beta_e m_s + Am_s m_I$ .

A : constante hyperfine

m<sub>I</sub>: nombre quantique magnétique de spin nucléaire

Les raies observées sur les spectres correspondent à  $\Delta m_I = 0$  (règle de sélection) et il y a 2nI+1 raies pour un système à n noyaux (2I+1 raies pour un système mononucléaire).

De même que pour g, dans le cas d'une symétrie axiale tétragonale on a  $A_x = A_y = A_{\perp}$ 

et  $A_z = A_{//.}$ 

En pratique, pour les systèmes axiaux en bande X, la levée de dégénérescence du signal perpendiculaire n'est pas observable car la valeur de  $A_{\perp}$  est trop faible.

Dans le cas du cuivre(II), le spin nucléaire vaut 3/2 et le spin électronique 1/2 ; on observe par conséquent 4 raies correspondant au signal parallèle et une seule raie pour le signal perpendiculaire (Schéma I-2).



**Schéma I-2 :** Niveaux d'énergie et transitions observées pour un complexe mononucléaire de cuivre(II).

II. Les ligands : synthèses, structures et constantes d'acidité.

#### II.1 Synthèse des ligands

Les différents ligands ont été obtenus par condensation dans la pyridine d'une polyamine et de l'acide 2-pyridinecarboxylique (ou 2-pyrazinecarboxylique) préalablement activé par le triphénylphosphite, selon la méthode décrite par Vagg *et coll*. [BARNES, 1978]. Les polyamines utilisées sont la diéthylènetriamine et la tris[2-aminoethylamine] notée *tren*.

#### II.1.1 Méthode générale de synthèse

#### II.1.1.1 Ligands linéaires : pycdien et pzdien

A une solution de  $6.10^{-2}$  mol d'acide picolinique (7,39 g) (ou d'acide pyrazinique, 7,45 g) dissous dans la pyridine sont ajoutées goutte à goutte pendant une heure  $3.10^{-2}$  mol de diéthylènetriamine (3,24 mL). Un précipité blanc et pâteux apparaît. Le mélange est chauffé à environ 70 °C pendant une heure. Après refroidissement, un léger excès de triphénylphosphite (3,05.10<sup>-2</sup> mol, 8 mL) est ajouté goutte à goutte en une quinzaine de minutes. L'ensemble est chauffé à environ 100 °C pendant deux heures. On observe la disparition du précipité blanc et l'obtention d'une solution limpide de couleur marron. La pyridine est évaporée à sec jusqu'à l'obtention d'une huile marron. Cette huile est reprise par 100 mL de dichlorométhane, lavée trois fois avec 50 mL d'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Le dichlorométhane est évaporé à sec et l'huile jaune obtenue est reprise par un minimum d'éthanol. L'ajout d'acide chlorhydrique concentré entraîne la précipitation du ligand sous forme de chlorhydrate. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'éthanol et séché sous vide.

#### II.1.1.2 Ligands tripodes : trenpicam et tripz

Ils ont été obtenus par la méthode de synthèse décrite précédemment avec un rapport polyamine/acide égal à 3. La polyamine utilisée est la tris[2-aminoethylamine]. Ces deux ligands ont été isolés sous forme de monocristaux :

la recristallisation du *trenpicam* est faite à partir du ligand sous forme chlorhydratée dissout dans un mélange eau/éthanol (1/5) et addition d'un excès de perchlorate de sodium, le ligand *trenpicam* avait déjà été synthétisé au sein du laboratoire [MOHAMADOU, 2001],

pour le ligand *tripz*, l'huile jaune obtenue est dissoute dans l'éthanol à chaud et le refroidissement à température ambiante entraîne sa cristallisation sous forme neutre L<sup>4</sup>.

#### II.1.2 Mécanisme probable

Le mécanisme présenté ci-après **Schéma II-1** est celui proposé par Yamazaki et Higashi [YAMAZAKI, 1974].



**Schéma II-1 :** Mécanisme supposé de la réaction de synthèse des ligands amidiques linéaires et tripodes.

#### II.1.3 Contrôle de pureté des ligands

Outre l'analyse pondérale comme contrôle de pureté des ligands, la spectroscopie RMN est couramment utilisée.

#### > Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H permet de vérifier la présence des composés recherchés. Les déplacements chimiques des protons des quatre ligands sont donnés dans le **Tableau II-1**. De plus, cette technique est un bon moyen de contrôle de pureté : en effet, les réactifs n'ayant pas totalement réagi, les solvants résiduels ou les produits secondaires apparaissent sur le spectre si la purification est insuffisante.





*trenpicam*  $(L^3)$ 



tripz (L<sup>4</sup>)

	δ(H <sub>1</sub> )	δ(H <sub>2</sub> )	δ(H <sub>3</sub> )	δ(H <sub>4</sub> )	δ(H <sub>5</sub> )	δ(H <sub>6</sub> )
muedien	8,29 (2H)	8,47 (2H)	8,05 (2H)	8,86 (2H)	3,58 (4H)	3,98 (4H)
pyculen	d	t	t	d	t	t
nzdian	8,97 (2H)		8,71 (2H)	8,79 (2H)	3,46 (4H)	3,84 (4H)
pzaien	S	-	d	d	t	t
trannicam	7,85 (3H)	8,21 (3H)	7,85 (3H)	8,59 (3H)	3,72 (6H)	3,93 (6H)
irenpicam	m	t	m	d	t	t
trips	8,19 (3H)		8,59 (3H)	8,64 (3H)	3,75 (6H)	3,92 (6H)
ur ipz	S	-	d	d	t	t

**Tableau II-1 :** Valeurs des déplacements chimiques des protons des ligands dans  $D_2O$ .

 $\delta$  est exprimé en ppm et les abréviations utilisées pour la description des signaux sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet).

#### > <u>Analyses élémentaires</u>

Les points de fusion et les pourcentages en carbone, hydrogène, azote et ions chlorures des quatre ligands sont regroupés dans le **Tableau II-2**.

	Point de fusion (°C)	% C	% H	% N	% Cl
pycdien $\cdot$ 3 HCl $\cdot$	202	42,92	4,98	14,86	23,7
1,5 H <sub>2</sub> O	202	(42,72)	(5,56)	(15,58)	(23,2)
nzdian · HCl · 0.5 H.O	229	46,82	5,22	26,85	10,7
<i>p2uten</i> 11C1 0,511 <sub>2</sub> O		(46,60)	(5,27)	(27,18)	(9,9)
trenpicam · 4 HCl ·	223	43,77	5,04	14,70	21,1
3 H <sub>2</sub> O	223	(43,57)	(5,60)	(14,83)	(21,5)
trinz · HCl · Ho	240	48,13	4,82	26,34	7,6
<i>u up</i> 2 11C1 1120	240	(48,05)	(6,29)	(26,69)	(6,8)

 Tableau II-2 : Analyse centésimale des ligands.

Les valeurs calculées sont données entre parenthèses.

### II.2 Etude structurale par diffraction de rayons X

Seuls les deux ligands tripodes *trenpicam* et *tripz* ont cristallisé sous forme de monocristaux, ce qui a permis l'étude de leur structure par diffraction des rayons X. La structure de ces deux composés est représentée **Figure II-1**. Les longueurs et les angles de liaison pertinents sont donnés dans le **Tableau II-3**.



Figure II-1 : Représentation PLUTON de deux ligands

- (a) [*trenpicam*H]<sup>+</sup>
- (b) *tripz*.

Tableau II-3 : Longueurs (	<ul> <li>A) et angles (°) de liaison</li> </ul>	pour $[L^{3}H](ClO_{4})$ et $L^{4}$
----------------------------	---	-------------------------------------

[L <sup>3</sup> F	] <sup>+</sup>	[L <sup>4</sup> ]	
	Longueurs de	liaisons (Å)	
N(2) - C(3)1,334(5) $N(4) - C(11)$ 1,342(5) $N(6) - C(19)$ 1,346(6) $N(1) - H(01)$ 1,116(8)		N(4) – C(5) N(15) – C(16) N(26) – C(27)	1,3356(13) 1,3361(13) 1,3411(12)
C(3) - O(1) $C(11) - O(2)$ $C(19) - O(3)$ $O(1) - H(01)$	1,242(5) 1,217(5) 1,234(5) 1,7394	C(5) - O(12) C(16) - O(23) C(27) - O(34)	1,2318(12) 1,2276(13) 1,2293(12)

Angles de liaisons (°)						
N(2) - C(3) - C(4) $N(4) - C(11) - C(12)$ $N(6) - C(19) - C(20)$ $N(1) - H(01) - O(1)$	116,0(4) 115,6(4) 116,2(4) 149,99	N(4) - C(5) - C(5) N(15) - C(16) - C(17) N(26) - C(27) - C(28)	114,41(8) 114,88(8) 115,68(8)			

L'étude radiocristallographique du ligand *trenpicam* protonné (**Figure II-1a**) montre qu'il cristallise sous forme de perchlorate,  $[L^{3}H](ClO_{4})$ . La structure montre que le proton fixé sur l'atome d'azote apical du tripode est engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire avec un des trois atomes d'oxygène amidique (NH····O = 2,762 Å). Ceci se traduit par un raccourcissement de la liaison N–C (-0,010 Å) et une augmentation de la longueur de la liaison C=O (+ 0,025 Å) pour ce groupement amidique.

En effet, lorsque l'atome d'oxygène de la fonction amide s'engage dans une liaison hydrogène, l'équilibre amide-iminol se déplace en faveur de la forme iminol (**Schéma II-2**).



Schéma II-2 : Equilibre entre la forme amide et la forme iminol.

L'étude structurale du ligand *tripz* (**Figure II-1b**) montre qu'il cristallise sous forme neutre L<sup>4</sup>. Les longueurs de liaisons N–C et C=O des trois groupements amidiques sont quasiment identiques (valeurs moyennes : N–C = 1,34 Å et C=O = 1,23 Å). La structure de ce ligand montre l'existence de quatre liaisons hydrogène intramoléculaires : trois engageant les atomes d'hydrogène des fonctions amide et les atomes d'azote du noyau pyrazinique adjacent (NH····N<sub>pz</sub> = 2,281 Å, 2,341 Å et 2,362 Å), et la quatrième impliquant une fonction amide et l'atome d'azote apical (NH····N<sub>ap</sub> = 2,505 Å).

### II.3 <u>Détermination des constantes d'acidité des ligands en</u> <u>solution aqueuse</u>

#### II.3.1 Protométrie

La détermination de ces constantes est une étape préliminaire indispensable avant d'aborder l'étude des propriétés complexantes des ligands.

Sur la **Figure II-2** sont représentées les courbes de titrage des solutions des ligands chlorhydratés, en fonction du nombre d'équivalents de KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (I = 1 KNO<sub>3</sub>) ajoutés ; dans le cas du *pzdien* et du *tripz*, deux équivalents d'acide nitrique ont été ajoutés.



**Figure II-2 :** Courbes de neutralisation des solutions de *pycdien* (L<sup>1</sup>), *pzdien* (L<sup>2</sup>), *trenpicam* (L<sup>3</sup>) et *tripz* (L<sup>4</sup>) à environ 1,25.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les allures des courbes de dosage des ligands sont similaires deux à deux : d'un côté les ligands linéaires *pycdien* et *pzdien* et de l'autre les tripodes *trenpicam* et *tripz*.

Pour les ligands linéaires, nous observons :

- un premier saut de pH à pH 5,5 aux alentours de 2 équivalents d'ions OH<sup>-</sup> ajoutés
- un second à pH environ 9,5 pour 3 équivalents OH<sup>-</sup> ajoutés.

Pour les ligands tripodes :

un premier saut à pH environ 4,5, correspondant respectivement à 2 et 2,5 équivalents OH<sup>-</sup> ajoutés pour respectivement *tripz* et *trenpicam*

 le second à pH environ 8,5, correspondant respectivement à environ 3 et 3,5 équivalents OH<sup>-</sup> ajoutés pour *tripz* et *trenpicam*.

Dans tous les cas, l'écart entre le premier et le second saut de pH est d'un équivalent OH<sup>-</sup>. A la demi-équivalence, entre ces deux sauts où le pH est égal au pKa d'un équilibre acido-basique, on observe une valeur proche de 8 pour les ligands linéaires alors qu'elle est proche de 6 pour les tripodes.

Ces courbes de neutralisation ont été converties en courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  où  $\overline{n}_H$  correspond au nombre moyen de protons portés par le ligand. Ces courbes ont l'avantage sur les précédentes de s'affranchir de l'acide fort en excès et permettent une meilleure lisibilité de l'interaction ligand-protons.

Pour les ligands porteurs de picolinamides (L<sup>1</sup> et L<sup>3</sup>), les valeurs de  $\overline{n}_H$  en début de titrage sont supérieures à 1, ce qui indique l'existence de l'espèce  $[LH_2]^{2+}$ .

On observe pour les quatre ligands (Figure II-3) la présence de deux paliers :

- un premier palier à  $\overline{n}_H = 1$ , correspondant à l'espèce  $[LH]^+$  (pour les ligands L<sup>1</sup> et L<sup>2</sup> de pH 3 à 6 et pour L<sup>4</sup> de pH 2,5 à 5)
- − un second palier à  $\overline{n}_{H} = 0$ , correspondant à l'espèce neutre L pour pH ≥ 9,5 pour tous les ligands.



**Figure II-3 :** Courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  des ligands *pycdien* (L<sup>1</sup>), *pzdien* (L<sup>2</sup>), *trenpicam* (L<sup>3</sup>) et *tripz* (L<sup>4</sup>) (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

#### II.3.2 Spectrophotométrie UV

En milieu très acide, la protométrie seule montre ses limites ; en effet, la concentration en  $H^+$  est suffisamment élevée pour ne pas être influencée par les équilibres étudiés. A l'aide de la méthode spectrophotométrique nous mesurons le pH mais aussi les absorbances qui elles sont liées aux espèces en équilibre. Les pKa peuvent être déterminés grâce à l'exploitation des spectres. Toutefois, KNO<sub>3</sub> n'a pu être utilisé comme sel de fond puisque les ions nitrates absorbent en UV. Si ces valeurs de pKa obtenues sans sel de fond ne sont donc pas strictement comparables à celles déterminées par protométrie, elles permettent une bonne approche du comportement des ligands en milieu acide.

Pour le ligand linéaire *pycdien*, l'ajout d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) molaire permet d'obtenir des pH compris entre 3,94 et 0,40 sans pour autant permettre la mise en évidence de la forme  $[L^{1}H_{3}]^{3+}$ .

Le *pzdien* a été étudié de pH 5,15 à 0,58. Les courbes  $\varepsilon_{moy} = f(\lambda)$  présentent deux bandes à environ 205 et 270 nm. La courbe  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  (**Figure II-4**) à 200 nm montre la présence d'un palier de pH 5,15 à 2,36 correspondant à la forme  $[L^2H]^+$  (voir courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  **Figure II-3**). L'évolution du spectre montre que l'espèce  $[L^2H_2]^{2+}$  apparaît pour pH  $\leq 2$ .



**Figure II-4 :**  $\varepsilon_{moy}$  = f(pH) du ligand *pzdien* de pH 5,15 à 0,58 à 200 nm.

Pour le ligand tripode *trenpicam*, les résultats ont été publiés précédemment [MOHAMADOU, 2001] ; les spectres UV ont permis l'étude de l'équilibre  $[L^{3}H_{3}]^{3+}/[L^{3}H_{2}]^{2+}$ .

Pour le *tripz*, l'étude a été menée de pH 5,13 à 0,52. Les spectres  $\varepsilon_{moy} = f(\lambda)$  présentent deux bandes à environ 205 nm et 270 nm, qui varient peu. La courbe  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  (**Figure II-5**) à 270 nm montre la présence d'un palier : pour  $2 \le pH \le 4,5$ , d'après les courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$ , il s'agit de l'espèce  $[L^{4}H]^{+}$ .

Pour pH < 2, les coefficients d'extinction molaire moyens sont supérieurs à ceux du palier, l'espèce  $[L^4H_2]^{2+}$  se forme donc dans ce domaine de pH, ce qui a permis l'étude de l'équilibre  $[L^4H_2]^{2+}/[L^4H]^+$ .



**Figure II-5 :**  $\varepsilon_{moy}$  = f(pH) du ligand *tripz* de pH 5,13 à 0,52 à 270 nm.

#### II.3.3 Constantes d'acidités

Les logarithmes des constantes globales  $\beta_{mlh}$  de protonnation ont été calculés à partir de cinq titrages par ligand à l'aide du logiciel PROTAF. Pour les ligands porteurs de picolinamides *pycdien* et *trenpicam*, les valeurs de  $\beta_{011}$  et  $\beta_{012}$  ont été déterminées par protométrie. La constante de l'équilibre  $[L^{3}H_{3}]^{3+}/[L^{3}H_{2}]^{2+}$  du ligand *trenpicam* a été obtenue par spectrophotométrie UV. Pour les ligands porteurs de pyrazinamides *pzdien* et *tripz*, la constante  $\beta_{011}$  a été calculée à partir des titrages protométriques et celle de  $\beta_{012}$  des titrages spectrophotométriques.

Les valeurs affinées des constantes globales ainsi que les valeurs de pKa calculées sont regroupées dans le **Tableau II-4**.

	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	$\log \beta_{013}$	pKa [LH <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> /[LH <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	pKa $[LH_2]^{2+}/[LH]^+$	pKa [LH] <sup>+</sup> /L
pycdien	8,21 (0,01)	10,46 (0,02)	-	-	2,25 (0,01)	8,21 (0,01)
pzdien	8,05 (0,01)	8,95 <sup>(a)</sup>	-	-	0,9 <sup>(a)</sup>	8,05 (0,01)
trenpicam	6,20 (0,01)	8,50 (0,02)	9,5 <sup>(a)</sup>	1,0 <sup>(a)</sup>	2,30 (0,01)	6,20 (0,01)
tripz	6,01 (0,01)	6,41 <sup>(a)</sup>	-	-	0,4 <sup>(a)</sup>	6,01 (0,01)

**Tableau II-4**: Logarithmes des constantes globales de protonnation et pKa des ligands (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

<sup>(a)</sup> : valeur déterminée à l'aide de spectrophotométrie UV

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écarts-types.

Ces constantes d'équilibre de protonnation ont permis de tracer les courbes de distribution des espèces en fonction du pH. L'exemple du ligand *trenpicam*  $(L^3)$  est donné **Figure II-6**.



**Figure II-6**: Courbes de répartition des espèces en fonction du pH du ligand *trenpicam* pour  $C_L = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

L'espèce  $[L^{3}H_{3}]^{3+}$  majoritaire de pH 0 à 1 se déprotonne pour donner  $[L^{3}H_{2}]^{2+}$  qui se forme à 70 % au maximum et qui a un petit domaine de prédominance ( $1 \le pH \le 2,3$ ). A pH plus élevé, l'espèce  $[L^{3}H]^{+}$  apparaît, son domaine de prédominance est large ( $2,5 \le pH \le 6$ ) et se forme à près de 100 %. Au-delà de pH 6,5, l'espèce neutre  $L^{3}$  est prédominante.

Du fait des écarts entre les valeurs de pKa, ceux-ci peuvent être attribués sans ambiguïté. Les valeurs situées autour de 8 et de 6 correspondent respectivement à l'équilibre de protonnation/déprotonnation de l'azote central pour les ligands linéaires et apical pour les tripodes. Ces valeurs confirment l'ordre des acidités des amines secondaires et tertiaires en solution aqueuse décrit dans la littérature [ALLISON, 1971], [FRENNA, 1985]. Par exemple, Serratrice *et coll*. [SERRATRICE, 1997] avec leur ligand O-TRENSOX, synthétisé à partir du *tren*, ont obtenu une valeur de 6,36 à 25 °C et I = 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>.

Il est notable que les groupements pyridiniques sont plus faciles à protonner que les groupements pyraziniques. En effet, la protonnation de l'atome d'azote aromatique pour le passage de  $[LH]^+$  à  $[LH_2]^{2+}$  se fait beaucoup plus facilement pour le groupement pyridyle ; les ligands *pycdien* et *trenpicam* présentent respectivement des valeurs de pKa = 2,25 et 2,30 alors que pour le *pzdien* et le *tripz* elles sont de 0,4 et 0,9.

Les valeurs des constantes de protonnation de l'atome d'azote pyridinique sont en accord avec celles déterminées au laboratoire pour le *pyctrien* (Schéma II-3) { $pKa([LH_4]^{4+}/[LH_3]^{3+}) = 1,6$  et  $pKa([LH_3]^{3+}/[LH_2]^{2+}) = 2,2$ } [MOHAMADOU, 2001], [JUBERT, 2002]. Ces valeurs de pKa plutôt faibles comparées à celle de la pyridine seule (pKa = 5,41 à 25 °C et I = 1,0 mol.L<sup>-1</sup> [SMITH, 1989]) sont probablement dues à la substitution en position 2 par un groupement amidique électro-attracteur : le doublet libre de l'atome d'azote pyridinique se délocalisant hors du cycle aromatique devient donc moins disponible et fixe plus difficilement un proton.



Schéma II-3 : Ligand pyctrien.

Il est à noter qu'en solution aqueuse, l'atome d'azote amidique est quasiment impossible à protonner, le pKa du couple ammonium/amide ( $-NH_2^+-C=O / -NH-C=O$ ) étant de l'ordre de -8 [FERSHT, 1971], [MARTIN, 1973]. La déprotonnation sous forme amidure

(équilibre  $-NH-C=O / -N^--C=O$ ) est également impossible en solution aqueuse (pKa > 14) [MOLDAY, 1972].
III. Etude de la complexation en solution aqueuse

Une fois les constantes d'acidité des ligands déterminées, nous nous sommes proposés d'étudier la coordination de trois cations métalliques (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>) avec ces quatre ligands. Tout d'abord, une étude en solution aqueuse a permis de déterminer les constantes globales de formation des espèces présentes en solution. Ensuite, une étude structurale a permis de préciser l'influence des noyaux aromatiques sur la géométrie des espèces en solution. Pour ce faire, trois types d'étude ont été menées : la protométrie, la spectrophotométrie visible et la résonance paramagnétique électronique. Nous avons travaillé avec différents rapports  $R = \frac{C_L}{C_M}$  où C<sub>L</sub> est la concentration en ligand et C<sub>M</sub> la concentration en métal. La variété des rapports permet de modifier le poids respectif des différentes espèces. Par exemple, un complexe de type [ML<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sera plus présent dans les rapports R = 2 et 4 que dans le rapport 1 où il pourrait éventuellement ne pas être décelé. Dans le même esprit, des solutions où le métal est en excès par rapport au ligand ont été étudiées afin de mettre en

Quel que soit le ligand étudié, l'introduction des cations  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  conduit à la formation de complexes qui modifient les équilibres acido-basiques. Avec  $Co^{2+}$ , les équilibres thermodynamiques n'ont pu être étudiés à cause d'une réaction lente.

## III.1 Etude des complexes de cuivre(II)

### III.1.1 Ligands linéaires

évidence des complexes polynucléaires.

# III.1.1.1 pycdien $(L^1)$

## > <u>Protométrie</u>

Les courbes de neutralisation du *pycdien* avec  $Cu^{2+}$  aux rapports R = 1,00, 2,00 et 4,01 ( $C_L = 5,56.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) sont données dans la **Figure III-1**. Au rapport R = 0,5, l'hydroxyde de cuivre précipite peu après le début du titrage ce qui indique l'absence probable d'espèce polynucléaire.



**Figure III-1** : Courbes de neutralisation du système *pycdien*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1  $KNO_3$ ).

La formation de complexes en solution entraînant la libération des protons ionisables des ligands, les courbes de neutralisation présentent alors, à volume égal, un abaissement de pH par rapport à celles du ligand seul et un déplacement des volumes équivalents.

Afin de mieux visualiser le nombre de protons libérés lors de la complexation nous avons présenté **Figure III-2** les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  obtenues à partir de ces mêmes titrages.



**Figure III-2** : Courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  du système *pycdien*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Pour R =1,00, 2,00 et 4,01, les courbes présentent trois paliers aux mêmes valeurs de pH : de pH 2,5 à 3,5 pour le premier, de 5,5 à 7,5 pour le deuxième et pour pH  $\ge$  10 pour le troisième.

A pH  $\leq$  3,0, le ligand seul est partiellement protonné sous forme  $[L^1H_2]^{2+}$ . A pH égal, la présence de Cu<sup>2+</sup> entraîne une diminution de  $\overline{n}_H$ , le palier qui suit à  $\overline{n}_H = 1$  permet d'envisager la formation de  $[CuL^1H]^{3+}$  selon l'équilibre :

 $Cu^{2+} + [L^{1}H_{2}]^{2+} \longrightarrow [CuL^{1}H]^{3+} + H^{+}.$ 

Pour R = 1,00, les deux paliers suivants sont à  $\overline{n}_H = -1$  et -2, ces valeurs négatives induisent l'implication de protons n'intervenant pas pour le ligand seul.

- $\overline{n}_H = -1$ : dans cette zone de pH, le *pycdien* libre est sous forme  $[L^1H]^+$ . Deux protons ont alors été mis en jeu selon l'équilibre :  $Cu^{2+} + [L^1H]^+ + 2 OH^- \iff [CuL^1H_{-1}]^+ + 2 H_2O$
- $\overline{n}_H = -2$ : le *pycdien* libre est sous sa forme neutre L<sup>1</sup>. Il y a eu échange de deux protons selon l'équilibre :

Pour R = 2,00, la concentration en cuivre est divisée par deux, la complexation libère donc deux fois moins de protons que pour R = 1,00 d'où des paliers à  $\overline{n}_H$  = 1, 0 et -1. Pour R = 4,01, nous obtenons les mêmes informations (présence de paliers à  $\overline{n}_H$  = 1, 0,5 et -0,5).

Les mesures effectuées pour ces trois rapports sont cohérentes et montrent sans ambiguïté l'existence de  $[CuL^1H_{-1}]^+$  et  $CuL^1H_{-2}$  ainsi que la formation probable de  $[CuL^1H]^{3+}$ que nous tenterons de confirmer à l'aide de l'étude spectrophotométrique qui suit.

L'étude protométrique seule ne permet pas de déterminer si les espèces  $[CuL^{1}H_{-1}]^{+}$  et  $CuL^{1}H_{-2}$  correspondent à la déprotonnation d'atome(s) d'azote amidique ou à la formation d'hydroxo-complexes, comme par exemple  $[CuL^{1}(OH)]^{+}$  et  $CuL^{1}(OH)_{2}$ , selon les équations :

 $Cu^{2+} + [L^{1}H]^{+} + 2 OH^{-} \longleftrightarrow [CuL^{1}(OH)]^{+} + H_{2}O$  $Cu^{2+} + L^{1} + 2 OH^{-} \longleftrightarrow CuL^{1}(OH)_{2}$ 

Dans les années 60, Martell a procédé à l'étude en solution de dérivés de la glycine (**Schéma III-1**) en présence de cations métalliques [KIM, 1964], [KIM, 1966], [MOTEKAITIS, 1974].



Schéma III-1 : Exemples de composés étudiés par Martell.

A l'aide de la spectroscopie infrarouge dans  $D_2O$ , il a observé l'évolution de la bande du groupement amidique en fonction de pD (où pD =  $-\log[D^+]$ ). Il a alors pu montrer la déprotonnation de ce groupement dans les complexes. Plus récemment, Steenland *et coll*. [STEENLAND, 1997], [STEENLAND, 1999] ont également utilisé cette technique afin de mettre en évidence la déprotonnation de l'atome d'azote amidique dans l'étude de complexes formés avec des macrocycles.

Il est à noter que pour des ligands similaires aux nôtres, l'atome d'azote amidique déprotonné est impliqué dans les complexes solides ([NAWATA, 1967], [VAGG, 1982], [BROWN, 1986], [CHAVEZ, 1996]b, [ROWLAND, 2001], [JUBERT, 2002]). Par ailleurs, nous avons isolé deux composés correspondant à ce cas de figure (voir plus loin **Figure IV-3** et **Figure IV-8**).

Ainsi, dans le cas de nos ligands, il est fort probable que l'atome d'azote de la fonction amide soit déprotonné dans les espèces de type  $[MLH_x]^{(2-x)+}$  et que nous n'ayons pas la formation d'hydroxo-complexes.

## > <u>Spectrophotométrie visible</u>

Une étude spectrophotométrique à pH variable a été réalisée parallèlement à l'étude protométrique afin de nous permettre de prouver l'existence de l'espèce  $[CuL^1H]^{3+}$  mais aussi de calculer les constantes globales de formation des complexes ainsi que leurs spectres électroniques.

Les spectres ont été obtenus à partir de trois solutions aqueuses :

- − la première de concentration  $C_L = C_{Cu} = 1,78.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a été neutralisée par addition de potasse 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, dans le domaine 2,51 ≤ pH ≤ 9,97
- la deuxième de concentration  $C_L = C_{Cu} = 3,26.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dosée par de l'acide nitrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, le domaine de pH s'étend alors de 2,26 à 1,25
- la troisième de concentration  $C_L = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_{Cu} = 2,50.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (R = 4,00) dans le domaine 1,91 ≤ pH ≤ 10,12.

L'effet de dilution provoqué par l'ajout de potasse ou d'acide nitrique a été pris en compte lors du tracé des courbes. Les spectres obtenus sont présentés **Figure III-3**.



**Figure III-3 :** Etude spectrophotométrique du système *pycdien*- $Cu^{2+}$  de pH 1,25 à 9,97 au rapport R = 1,00 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Au cours du titrage par l'acide nitrique, le pH évolue de 2,26 à 1,25, les spectres tendent vers celui du cuivre libre sans toutefois l'atteindre, ce qui prouve l'existence d'un complexe dans ce domaine de pH. Nous observons trois types d'évolution des spectres :

- pour 1,25 ≤ pH ≤ 3,70, les spectres présentent une bande large et un faible coefficient d'extinction molaire (ε<sub>moy</sub>)
- pour 3,83 ≤ pH ≤ 8,36, la longueur d'onde au maximum d'absorption se déplace vers 600 nm et le coefficient d'extinction molaire augmente jusque 125 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>
- − pour pH ≥ 8,55, la longueur d'onde au maximum d'absorption augmente jusque vers 630 nm, il en va de même pour le coefficient d'extinction molaire (ε<sub>moy</sub> ≈ 130 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

Afin d'observer les variations de  $\varepsilon_{moy}$ , nous avons ensuite tracé les courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  à 600, 650 et 700 nm (**Figure III-4**).



**Figure III-4** : Courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  du système *pycdien*-Cu<sup>2+</sup> de pH 2,51 à 9,97 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  présentent deux paliers aux trois longueurs d'onde étudiées : le premier pour 2,5  $\leq$  pH  $\leq$  3,5 et le second pour 6  $\leq$  pH  $\leq$  8. D'après l'étude protométrique précédente, dans ces domaines de pH, il s'agit respectivement des espèces [CuL<sup>1</sup>H]<sup>3+</sup> et [CuL<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup>. Les courbes à 650 et 700 nm montrent une augmentation de  $\varepsilon_{moy}$  au-delà de pH 8, ce qui indique la formation de l'espèce CuL<sup>1</sup>H<sub>-2</sub>.

### **Constantes globales de formation**

Les différents titrages protométriques  $(2,5 \le pH \le 11)$  et spectrophotométriques  $(1,25 \le pH \le 9,97)$  nous ont permis de déterminer les valeurs des constantes globales de formation (**Tableau III-1**).

Les données obtenues par protométrie ont été traitées par le logiciel PROTAF et celles par spectrophotométrie visible par HYPERQUAD.

Lors des différents calculs, l'écart-type global est amélioré de façon significative quand nous intégrons au calcul l'espèce  $[CuL^1]^{2+}$ , en plus des espèces majoritaires identifiées plus haut.

**Tableau III-1** : Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *pycdien*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

	$\frac{\log\beta_{111}}{\left[CuL^{1}H\right]^{3+}}$	$\log\beta_{110} \\ [CuL^1]^{2+}$	$\log \beta_{11-1}$ $\left[CuL^{1}H_{-1}\right]^{+}$	$\log \beta_{11-2}$ CuL <sup>1</sup> H-2
Titrages protométriques	-	6,62 (0,08)	2,83 (0,01)	-5,90 (0,03)
Titrages	11,66	6,64	2,81	-5,91
spectrophotométriques	(0,01)	(0,03)	(0,01)	(0,01)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écarts-types.

La valeur de log  $\beta_{111}$  a été déterminée à l'aide de la spectrophotométrie seule, bien que le logiciel PROTAF soit parvenu à déterminer une valeur pour cette constante. Le déplacement de l'équilibre Cu<sup>2+</sup>/[CuL<sup>1</sup>H]<sup>3+</sup> lors du titrage spectrophotométrique est plus important, ce qui a permis d'obtenir un résultat plus fiable. De plus, nous pouvons remarquer que les valeurs des constantes obtenues par protométrie et par spectrophotométrie sont très proches l'une de l'autre bien que les solutions d'étude soient différentes.

Les différentes valeurs des constantes globales de formation déterminées précédemment nous ont permis de tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (**Figure III-5**).



**Figure III-5** : Courbes de répartition des différentes espèces formées pour le système *pycdien*-Cu<sup>2+</sup> au rapport R = 1,00 (C<sub>L</sub> = C<sub>Cu</sub> =  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Comme observé lors des études protométriques et spectrophotométriques, l'espèce  $[CuL^{1}H]^{3+}$  est prédominante pour les pH compris entre 2 et 4,5, son maximum de formation étant de l'ordre de 50 % par rapport à la concentration en cuivre, l'espèce  $[CuL^{1}H_{.1}]^{+}$  atteint quant à elle 100 % de formation pour les pH compris entre 5 et 8. Au-delà de pH 10, l'espèce  $CuL^{1}H_{.2}$  est prédominante (100 % de formation).

Quant à l'espèce  $[CuL^1]^{2+}$ , elle reste très minoritaire puisqu'elle ne dépasse pas 8 % de la concentration en cuivre total entre pH 4 et 5.

## <u>Résonance paramagnétique électronique</u>

Afin de pouvoir confirmer l'environnement du cation métallique des espèces complexes, nous avons effectué un titrage par spectroscopie RPE. Nous avons travaillé à une concentration plus élevée, de l'ordre de 5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, pour une meilleure acquisition du signal. Mais, à cette concentration, un précipité s'est formé au-delà de pH 8.

Dans le domaine de pH de l'étude (2 < pH < 8), les spectres étudiés ne nous ont pas permis d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des composés.

## III.1.1.2 pzdien $(L^2)$

#### Protométrie

De même que pour le ligand *pycdien*, nous avons effectué des titrages protométriques (R = 1,00, 2,00, 4,00 et 0,50 et C<sub>L</sub> = 5,26.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) et spectrophotométriques. Les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  obtenues à partir des courbes de neutralisation sont présentées **Figure III-6**. Pour R = 0,5, il y a formation d'un précipité d'hydroxyde de cuivre : il n'existe donc aucune espèce polynucléaire.



Figure III-6 : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Contrairement au *pycdien*, les valeurs de  $\overline{n}_H$  au début du titrage ne dépassent pas 1, ce qui ne permet pas de conclure quant à l'existence de l'espèce  $[CuL^2H]^{3+}$  puisque son éventuelle formation correspond à l'équation  $Cu^{2+} + [L^2H]^+ \iff [CuL^2H]^{3+}$  où il n'y a pas de protons mis en jeu.

Pour R = 1,00, nous observons trois paliers :

- $\overline{n}_{H} = 1$ , pour un pH compris entre 2,5 et 4, il peut s'agir du ligand *pzdien* libre (sous forme  $[L^{2}H]^{+}$ ) et/ou de l'espèce  $[CuL^{2}H]^{3+}$
- $\overline{n}_{H} = -1$ , dans le domaine de pH 6 à 8, correspondant à la formation de l'espèce [CuL<sup>2</sup>H.<sub>1</sub>]<sup>+</sup>
- $\overline{n}_{H} = -2$ , au-delà de pH 10, il s'agit de l'espèce CuL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub>.

Pour les rapports R = 2,00 et 4,00, les valeurs de  $\overline{n}_H$  des paliers sont respectivement égales à la moitié et au quart de celles obtenues pour R = 1,00 (conformément à la stœchiométrie du dosage).

Deux complexes se forment de façon quantitative :  $[CuL^2H_{-1}]^+$  (pH  $\approx$  7) et CuL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub> (pH  $\geq$  10). L'éventuelle existence de  $[CuL^2H]^{3+}$  reste à confirmer, ce que nous avons fait par titrage spectrophotométrique.

## > <u>Spectrophotométrie visible</u>

Un mélange ligand *pzdien*-cuivre à  $C_L = C_{Cu} = 3,43.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a été dosé à l'aide de KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, les spectres ont été enregistrés de pH 2,26 à 11,02 (**Figure III-7**).



**Figure III-7** : Etude spectrophotométrique du système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> de pH 2,26 à 11,02 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

De pH 2,26 à 3,81, les spectres obtenus correspondent à celui du cation libre. Le ligand *pzdien* ne complexe donc pas le cation  $Cu^{2+}$  en milieu acide et l'espèce  $[CuL^2H]^{3+}$  n'existe pas. Ensuite, jusque pH 8, la longueur d'onde au maximum d'absorption se fixe à 625 nm et les coefficients d'extinction molaire augmentent jusqu'à atteindre la valeur de 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Enfin, au-delà de pH 8, les spectres s'élargissent et deviennent dissymétriques ( $\lambda_{max} = 650$  nm et  $\varepsilon_{moy} \approx 105$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et un épaulement apparaît vers 575 nm.

Afin de mieux cerner le domaine de pH des espèces prédominantes, nous avons tracé  $\varepsilon_{moy} = f(pH) à 650$  et 725 nm (**Figure III-8**).



**Figure III-8**: Courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  du système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> à R = 1,00 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Nous observons trois paliers quelle que soit la longueur d'onde : de 2,3  $\leq$  pH  $\leq$  4 pour le premier palier, de 6  $\leq$  pH  $\leq$  7,5 pour le deuxième et pH  $\geq$  9,5 pour le troisième. D'après les courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  obtenues précédemment, ces deux derniers domaines de pH correspondent à la formation des espèces [CuL<sup>2</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup> et CuL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub>. Le premier palier est dû au cuivre libre.

## > Constantes globales de formation

D'après les études protométriques et spectrophotométriques précédentes, il y a formation de deux espèces :  $[CuL^2H_{.1}]^+$  et  $CuL^2H_{.2}$ . Les valeurs des constantes globales de formation sont rassemblées dans le **Tableau III-2**. Avec ce ligand, l'introduction d'espèces minoritaires comme  $[CuL]^{2+}$  dans le processus de calcul n'a pas conduit à un meilleur affinement des titrages et ont donc été rejetées.

	$\log \beta_{11-1}$	log <sub>β11-2</sub>
	$[CuL^2H_{-1}]^+$	CuL <sup>2</sup> H <sub>-2</sub>
Titragos protomótriquos	1,38	-7,18
r trages protometriques	(0,01)	(0,02)
Titrago sportrophotomátrique	1,37	-7,03
Thage spectrophotometrique	(0,01)	(0,02)

**Tableau III-2**: Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écarts-types.

Les courbes de répartition des espèces associées aux constantes obtenues par protométrie sont représentées Figure III-9 ci-dessous.



**Figure III-9 :** Courbes de répartition des différentes espèces formées pour le système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> (C<sub>L</sub> = C<sub>Cu</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Comme observé lors du titrage spectrophotométrique,  $[CuL^2H_{-1}]^+$  ne se forme qu'à partir de pH 4. Son domaine de prédominance s'étend de pH 5 à 8,5 et son pourcentage de formation maximale est proche de 100 %. Au-delà de pH 8,5,  $CuL^2H_{-2}$  est prédominant.

## <u>Résonance paramagnétique électronique</u>

Nous avons également suivi un titrage au rapport R = 1,00 par spectroscopie RPE, le pH variant de 2,16 à 11,03 par ajout de potasse molaire (**Figure III-10**).



**Figure III-10 :** Spectres RPE à pH variable du système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> au rapport R =1  $(C_L = C_{Cu} = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}).$ 

Les deux premiers spectres à pH 2,16 et 2,94 correspondent à celui du cuivre libre, ce qui est cohérent avec les informations obtenues à l'aide des études effectuées par potentiométrie et spectrophotométrie. A partir de pH 4,02,  $[CuL^2H_{-1}]^+$  apparaît et est observé jusque pH 8,04. Au-delà de ce pH, l'apparition de CuL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub> modifie le spectre. Cependant, les paramètres RPE (g<sub>⊥</sub>, g<sub>//</sub> et A<sub>//</sub>) n'ont pu être déterminés pour ces deux complexes (les bandes étant difficilement indexables).

### III.1.1.3 Etude de la géométrie des espèces

Les spectres électroniques des différentes espèces ont été obtenus à l'aide du logiciel HYPERQUAD à partir des titrages spectrophotométriques.



**Figure III-11 :** Spectres électroniques des différentes espèces du système *pycdien*-Cu<sup>2+</sup>.

Le spectre électronique (**Figure III-11**) de  $[CuL^{1}H]^{3+}$  possède une bande dissymétrique très large ( $\lambda_{max} = 710$  nm) et un coefficient d'extinction molaire faible ( $\varepsilon = 30 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). La comparaison des caractéristiques de ce complexe avec  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ tend à montrer la présence d'azote dans la sphère de coordination de  $[CuL^{1}H]^{3+}$  (coefficient d'extinction molaire supérieur et longueur d'onde d'absorption maximale plus faible, due au champ de ligand de l'atome d'azote plus fort que celui produit par un atome d'oxygène). L'atome d'azote central étant protonné, il ne peut se lier au cation métallique ; les atomes d'azote des noyaux pyridiniques (N<sub>py</sub>) ainsi que les atomes d'oxygène des fonctions amide (O<sub>amid</sub>) peuvent quant à eux se coordonner. En supposant la géométrie du complexe octaédrique, des molécules d'eau (O<sub>H2O</sub>) viennent compléter la sphère de coordination avec un chromophore CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [JUBERT, 2003] comme le montre le **Schéma III-2**.



**Schéma III-2** : Coordinations possibles pour le chromophore  $CuN_2O_4$  de  $[CuL^1H]^{3+}$  (sans géométrie).

L'espèce  $[CuL^1]^{2+}$  présente également une géométrie octaédrique (bande large dissymétrique,  $\lambda_{max} = 625$  nm et  $\epsilon = 70$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Comme l'atome d'azote de l'amine centrale (N<sub>cen</sub>) est déprotonné, le ligand dispose de trois atomes d'azote donneurs. Il est à noter que cette espèce ne se forme qu'à 8 % au maximum ; ses caractéristiques spectrales ( $\lambda_{max}$  et  $\epsilon$ ) sont des moins précises.

Par contre,  $[CuL^1H_1]^+$  présente une bande symétrique assez fine possédant un maximum d'absorption à 605 nm ( $\epsilon = 125 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Ses caractéristiques spectrales et son allure suggèrent un environnement pentacoordonné autour du cuivre [MULQI, 1981], [JUBERT, 2003]. La déprotonnation d'un atome d'azote amidique (N<sub>amid</sub>) implique la liaison de cet atome au cation métallique. De plus, les deux atomes d'azote voisins (N<sub>py</sub> et N<sub>cen</sub>) sont probablement liés également avec la formation de cycles chélatés à cinq chaînons. La pentacoordinence du cuivre serait alors complétée :

- soit par l'atome d'oxygène de la seconde fonction amide (O<sub>amid</sub>) et N<sub>py</sub> adjacent, ou par un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau (O<sub>H2O</sub>) et N<sub>py</sub>. Le chromophore est alors CuN<sub>4</sub>O (Schéma III-3)
- soit par deux atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau, la seconde picolinamide n'étant pas lié. Dans ces conditions, le chromophore est donc CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (Schéma III-3).



**Schéma III-3 :** Chromophores possibles pour l'espèce [CuL<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup> (sans géométrie).

Enfin, la bande du complexe  $CuL^{1}H_{2}$  est large et dissymétrique ; sa longueur d'onde d'absorption maximum est 645 nm ( $\epsilon = 130 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). La seconde fonction amide est déprotonnée et les cinq atomes d'azote du ligand peuvent se lier au cation métallique. Il y a formation de quatre cycles à cinq chaînons. Une molécule d'eau vient compléter la coordinence 6 pour former un entourage octaédrique du cation métallique, ce qui donne un chromophore CuN<sub>5</sub>O (**Schéma III-4**). La longueur d'onde au maximum d'absorption plus élevée que celle de [CuL<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup> peut être due au changement de géométrie.



**Schéma III-4 :** Représentation probable de CuL<sup>1</sup>H<sub>-2</sub> (sans géométrie).

## $\succ$ pzdien (L<sup>2</sup>)

Les spectres électroniques des deux espèces formées par le système *pzdien*-Cu<sup>2+</sup> sont représentés **Figure III-12**.



Figure III-12 : Spectres électroniques des deux espèces du système pzdien-Cu<sup>2+</sup>.

La bande de  $[CuL^2H_{-1}]^+$  est symétrique et sa longueur d'onde au maximum d'absorption est 625 nm ( $\varepsilon = 105 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Cette bande a une allure similaire à celle de  $[CuL^1H_{-1}]^+$  pour le ligand *pycdien*, nous pouvons donc en déduire que le complexe est

pentacoordonné. De plus, on observe un déplacement de 20 nm de la longueur d'onde au maximum d'absorption vers les faibles énergies quand on passe de  $[CuL^{1}H_{.1}]^{+}$  à  $[CuL^{2}H_{.1}]^{+}$ . Ceci peut s'expliquer par la différence de noyau aromatique lié au cation métallique (passage de pyridine à pyrazine). Le chromophore peut être du type  $CuN_{3}O_{2}$  ( $N_{amid}$ ,  $N_{pz}$  et  $N_{cen}$  et 2  $O_{H_{2}O}$ , le second pyrazinamide ne serait pas lié) ou  $CuN_{4}O$  ( $N_{amid}$ ,  $2N_{pz}$  et  $N_{cen}$  et  $O_{H_{2}O}$ ) (Schéma III-5).



Schéma III-5 : Chromophores possibles pour l'espèce [CuL<sup>2</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup> (sans géométrie).

Le spectre de  $CuL^2H_{-2}$  présente un épaulement vers 575 nm et la longueur d'onde au maximum d'absorption est de 650 nm ( $\epsilon = 105 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le second atome d'azote amidique étant déprotonné il se lie au cation  $Cu^{2+}$ . L'allure du spectre étant en outre similaire à celle de  $CuL^1H_{-2}$  octaédrique, nous pouvons supposer un même entourage pour [ $CuL^2H_{-2}$ ]. Le chromophore serait donc également de la forme  $CuN_5O$  (**Schéma III-6**).



Schéma III-6 : Représentation probable de CuL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub> (sans géométrie).

#### III.1.2 Ligands tripodes

III.1.2.1 trenpicam (L<sup>3</sup>)

#### Protométrie

Les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  obtenues d'après les titrages du ligand *trenpicam* en présence de Cu<sup>2+</sup> aux rapports R = 1,01, 2,04 et 3,99 (C<sub>L</sub> = 5,28.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) sont représentées **Figure III-13**. Nous avons également essayé d'étudier ce système à un rapport plus faible (R = 0,5), mais un précipité apparaît dès la mise en solution. Aucune espèce polynucléaire n'a donc été prise en compte.



Figure III-13 : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *trenpicam*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Comme dans le cas du ligand *pycdien*, la courbe du ligand seul (*trenpicam*) et celle au rapport 1,01 présentent des valeurs pour  $\overline{n}_H > 1$ . De plus, à un même pH, nous observons une diminution de  $\overline{n}_H$  après introduction du métal (moins importante toutefois que dans le cas du *pycdien*). Ceci peut indiquer la présence de l'espèce [CuL<sup>3</sup>H]<sup>3+</sup>.

Au rapport R = 1,01, nous observons deux pseudo paliers à  $\overline{n}_H = 1$  (2,5  $\leq$  pH  $\leq$  3) et à  $\overline{n}_H = -1$  (5,5  $\leq$  pH  $\leq$  7) et un palier à  $\overline{n}_H = -2$  pour pH  $\geq$  9,5. Aux rapports R = 2,04 et 3,99, les paliers se situent respectivement à la moitié et au quart des valeurs de  $\overline{n}_H$  pour le rapport 1,01. Les espèces [CuL<sup>3</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup> et CuL<sup>3</sup>H<sub>-2</sub> ont des domaines de prédominance situés respectivement vers pH 6 et à partir de pH 9,5. Il reste donc à prouver l'existence de l'espèce [CuL<sup>3</sup>H]<sup>3+</sup> par des titrages spectrophotométriques.

## > Spectrophotométrie visible

Afin de confirmer l'existence de  $[CuL^{3}H]^{3+}$  et de déterminer sa constante globale de formation, une étude spectrophotométrique a été menée en milieu acide dans le but de déplacer l'équilibre  $Cu^{2+}/[CuL^{3}H]^{3+}$ . Un titrage spectrophotométrique par KOH a permis de confirmer l'existence de  $[CuL^{3}H_{-1}]^{+}$  et  $CuL^{3}H_{-2}$ , ainsi que leur géométrie et leur chromophore probable. Cependant, ces études ont été effectuées sans sel de fond et avec du perchlorate de cuivre. En effet, dans les conditions habituelles (I = 1 KNO<sub>3</sub>), un précipité apparaît quelques

minutes après l'ajout du nitrate de cuivre. Seule la constante de formation de  $[CuL^3H]^{3+}$  obtenue par cette méthode a donc été prise en compte. Bien que les conditions soient différentes de celles de l'étude protométrique en ce qui concerne le sel de fond, la valeur obtenue ne modifie pas de façon significative les courbes de répartition des espèces en fonction du pH.

Ces études ont été effectuées au rapport R = 1,00 ( $C_L = C_{Cu} = 5,19.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ); tout d'abord de pH 1,92 à 11,81 par ajout de potasse 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, puis en milieu très acide, de pH 1,92 à 0,63, par ajout d'acide perchlorique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (**Figure III-14**).



**Figure III-14 :** Etude spectrophotométrique du système *trenpicam*-Cu<sup>2+</sup> de pH 0,63 à 11,81 à R = 1,00 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

En milieu très acide (0,63  $\leq$  pH  $\leq$  2,27), les spectres sont différents de celui de Cu<sup>2+</sup> libre ce qui prouve l'existence d'un complexe protonné. De pH 2,49 à 7,21, la longueur d'onde au maximum d'absorption varie jusqu'à 600 nm et le coefficient d'extinction molaire augmente. Enfin, au-delà de pH 7,46, la longueur d'onde au maximum d'absorption augmente légèrement jusque 625 nm, alors que  $\varepsilon_{moy}$  diminue.

Nous avons ensuite tracé les courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  à 600 et 676 nm (**Figure III-15**). Ces courbes indiquent le domaine de pH des espèces formées de façon plus lisible.



**Figure III-15 :** Courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  du système *trenpicam*-Cu<sup>2+</sup> à R = 1,00 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les courbes présentent deux paliers  $(1,5 \le pH \le 2,5 \text{ pour le premier et } pH \ge 9 \text{ pour le second})$  ainsi qu'un pseudo palier pour celle à 600 nm (pH  $\approx 6,5$ ). Ces observations sont cohérentes avec celles de l'étude protométrique précédente et on admettra l'existence de  $[CuL^{3}H]^{3+}$ ,  $[CuL^{3}H_{-1}]^{+}$  et CuL<sup>3</sup>H<sub>-2</sub>.

## **Constantes globales de formation**

Les valeurs de ces constantes sont rassemblées dans le **Tableau III-3**. Elles ont été déterminées à partir des titrages protométriques à l'aide du logiciel PROTAF, à l'exception de  $\beta_{111}$  obtenu à partir du titrage spectrophotométrique en milieu acide par la méthode de linéarisation. Comme dans le cas du *pycdien*, la prise en compte du complexe [CuL<sup>3</sup>]<sup>2+</sup> apporte une amélioration significative de l'affinement global.

$\log \beta_{111} \\ \left[ CuL^3H \right]^{3+}$	$\log\beta_{110} \\ \left[ CuL^3 \right]^{2+}$	$\log \beta_{11-1}$ $\left[CuL^{3}H_{-1}\right]^{+}$	$\log \beta_{11-2}$ $CuL^{3}H_{-2}$
10,8 <sup>(a)</sup>	6,83	2,72	-5,13
	(0,02)	(0,01)	(0,02)

**Tableau III-3**: Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *trenpicam*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écarts-types.

<sup>(a)</sup> : valeur approchée déterminée par spectrophotométrie visible.

Les courbes de répartition des espèces associées à ces constantes sont représentées **Figure III-16**.



**Figure III-16 :** Courbes de répartition des différentes espèces formées pour le système *trenpicam*-Cu<sup>2+</sup> ( $C_L = C_{Cu} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Le ligand *trenpicam* (L<sup>3</sup>) complexe le cation Cu<sup>2+</sup> dès la mise en solution pour former  $[CuL^{3}H]^{3+}$ . Son domaine de prédominance s'étend de pH 1,5 à 3,5 avec un maximum de formation de 80 %. De pH 3,5 à 4,5,  $[CuL^{3}]^{2+}$  apparaît, son maximum de formation étant de 35 %. L'espèce  $[CuL^{3}H_{-1}]^{+}$  a un large domaine de prédominance (4,5 ≤ pH ≤ 7,5) et son maximum de formation est proche de 100 %. Au-delà de pH 8, CuL<sup>3</sup>H<sub>-2</sub> est prédominante avec un maximum de formation atteignant 100 % à partir de pH 10.

### <u>Résonance paramagnétique électronique</u>

Nous avons ensuite suivi un titrage sans sel de fond à l'aide de la spectroscopie RPE. Le domaine de pH s'étend de 2,05 à 10,28 par ajout de potasse molaire. Cependant, les spectres obtenus n'ont pu être exploités, aucun paramètre RPE n'a pu être déterminé.

## III.1.2.2 tripz $(L^4)$

## > <u>Protométrie</u>

Le système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> a été étudié aux mêmes rapports que précédemment mais aussi aux rapports R = 0,67 et 0,5 (c'est-à-dire 3 Cu<sup>2+</sup> pour 2 L<sup>4</sup> et 2 Cu<sup>2+</sup> pour 1 L<sup>4</sup> avec  $C_L = 5,20.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). En effet, contrairement aux trois ligands précédents, il n'y a pas eu de formation de précipité pour les rapports inférieurs à 1, ce qui permet d'envisager des espèces polynucléaires. Les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  obtenues à partir des courbes de neutralisation sont représentées **Figure III-17**.



**Figure III-17 :** Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Au rapport R = 1,02, nous observons deux paliers ( $\bar{n}_H = 1$  pour 2,5  $\leq$  pH  $\leq$  4 et  $\bar{n}_H = -2$  pour pH  $\geq$  9) et un point d'inflexion à  $\bar{n}_H = -1$  pour pH 6. Aux rapports 2,00 et 3,99, les valeurs des paliers correspondent à la moitié et au quart de celles du rapport 1,02. Ceci est cohérent avec la formation de [CuL<sup>4</sup>H.<sub>1</sub>]<sup>+</sup> et CuL<sup>4</sup>H.<sub>2</sub>. L'absence de valeurs pour  $\bar{n}_H > 1$  ne nous permet pas de conclure quant à l'existence de [CuL<sup>4</sup>H]<sup>3+</sup>.

Au rapport R = 0,50, le système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> présente un palier à  $\overline{n}_H = -4$  pour pH  $\ge$  8,5. Or le ligand *tripz* ne possède que trois fonctions amidiques déprotonnables, il faut donc admettre la déprotonnation d'une molécule d'eau présente dans la sphère de coordination avec formation d'un hydroxo-complexe.

Il y a formation d'espèces polynucléaires, qui coexistent avec des espèces mononucléaires. Un palier de  $\overline{n}_H$  peut correspondre à plusieurs espèces (par exemple, pour R = 1,00, à  $\overline{n}_H = -2$  : CuL<sup>4</sup>H<sub>-2</sub>, [Cu<sub>2</sub>L<sup>4</sup>H<sub>-2</sub>]<sup>2+</sup>...).

#### > <u>Spectrophotométrie visible</u>

Afin d'obtenir plus d'information sur le système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> et donc sur le type de complexes formés (mono ou polynucléaires), nous avons effectué trois titrages spectrophotométriques aux rapports R = 1,00, 0,67 et 0,50 à des concentrations respectives en Cu<sup>2+</sup> de 1,70.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, 4,18.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 4,93.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> par ajout de potasse 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Les titrages spectrophotométriques aux rapports 1,00 et 0,50 sont représentés respectivement **Figure III-18a** et **b**.



**Figure III-18a :** Etudes spectrophotométriques du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> à R = 1,00 de pH 2,50 à 11,52 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).



**Figure III-18b** : Etudes spectrophotométriques du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> à R = 0,50 de pH 2,32 à 11,53 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les  $\varepsilon_{moy}$  sont calculés par rapport à la concentration en cuivre.

Au rapport R = 1,00, on peut distinguer trois zones de pH :

- − pour 2,5 ≤ pH ≤ 3,8 : les spectres sont ceux du cuivre libre, il n'y a pas de complexation en milieu acide. L'espèce  $[CuL^4H]^{3+}$  n'existe donc pas
- − pour 3,8 ≤ pH ≤ 6,5 : les longueurs d'onde au maximum d'absorption (λ<sub>max</sub>) varient vers les fortes énergies jusqu'à 610 nm, le coefficient d'extinction molaire augmente continuellement
- pour 6,5 ≤ pH ≤ 11,5, les λ<sub>max</sub> se décalent jusque vers 595 nm, la bande s'élargit et forme un épaulement vers 675 nm. Le coefficient d'extinction molaire augmente jusqu'à 165 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

De même, au rapport R = 0,50 :

- pour  $2,3 \le pH \le 3,4$ : les spectres sont ceux du cuivre libre
- pour 3,4 ≤ pH ≤ 6,9 : les longueurs d'onde au maximum d'absorption varient de 800 nm à 610 nm et les coefficients d'extinction molaire augmentent jusqu'à 90 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>
- − pour 6,9 ≤ pH ≤ 11,5 : les  $\lambda_{max}$  se décalent jusqu'à 650 nm et  $\varepsilon_{moy}$  ne varie pas.

Les courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  (Figure III-19) présentent un certain nombre de paliers caractéristiques de zones de prédominance d'espèces.



**Figure III-19 :** Courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Avant pH 4, les quatre courbes présentent un palier, il s'agit du cuivre libre (nous avons vu précédemment qu'il n'y a pas complexation avant ce pH).

Si les courbes à 575 nm ont la même allure : pseudo palier vers pH 6 et palier à partir de pH 8-8,5, les valeurs des coefficients d'extinction molaire au rapport R = 0,50 sont en revanche très inférieures, en particulier en milieu basique. A 675 nm, les spectres sont encore plus différents puisque,  $\varepsilon_{moy}$  diminue pour R = 0,50 entre pH 7 et 8, alors qu'il continue d'augmenter dans le rapport R = 1,00. On a donc très probablement formation de complexes polynucléaires.

### **Constantes globales de formation**

Les courbes de titrages protométriques ont été affinées à l'aide du logiciel PROTAF. En plus des espèces mononucléaires prises en compte avec les ligands précédents, des calculs ont été effectués en utilisant différentes combinaisons avec des polynucléaires. Seule l'hypothèse de l'existence de  $[Cu_2L^4H_{-2}]^{2+}$ ,  $[Cu_2L^4H_{-3}]^+$  et  $Cu_2L^4H_{-4}$  a permis un bon affinement sur les cinq rapports étudiés. Il est à noter également que la prise en compte de  $[CuL^4]^{2+}$  n'améliore pas l'écart-type global. Cette espèce a donc été rejetée du calcul. L'affinement des titrages spectrophotométriques à l'aide du logiciel HYPERQUAD conduit aux mêmes conclusions. Les valeurs des constantes d'équilibre sont rassemblées dans le **Tableau III-4**.

	$\log \beta_{11-1}$ $\left[CuL^4H_{-1}\right]^+$	$\frac{\log \beta_{11-2}}{CuL^4H_{-2}}$	$\frac{\log\beta_{21\text{-}2}}{\left[Cu_{2}L^{4}H_{\text{-}2}\right]^{2+}}$	$\log \beta_{21-3}$ $[Cu_2L^4H_{-3}]^+$	$\frac{\log\beta_{21\text{-}4}}{Cu_2L^4H\text{-}4}$
Titrages	-0,51	-8,04	-2,85	-9,69	-16,98
protométriques	(0,02)	(0,07)	(0,04)	(0,04)	(0,04)
Titrages	-0,54	-7,40	-3,08	-9,79	-17,14
spectrophotométriques	(0,01)	(0,03)	(0,02)	(0,02)	(0,02)

**Tableau III-4 :** Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écarts-types.

Les valeurs des constantes  $\beta$  obtenues sont très proches sauf pour CuL<sup>4</sup>H<sub>-2</sub>. Il est à noter que les titrages spectrophotométriques ont été réalisés à des rapports compris entre 0,50 et 1,00. Les courbes de répartition des espèces (**Figure III-20a** et **b**) montrent que CuL<sup>4</sup>H<sub>-2</sub> est quasi inexistant ou en concurrence avec Cu<sub>2</sub>L<sup>4</sup>H<sub>-4</sub> dans la même zone de pH ce qui peut expliquer l'écart sur  $\beta_{11-2}$ . Dans ces conditions, les valeurs prises en compte pour les courbes de répartition des espèces sont celles obtenues par les titrages protométriques.



**Figure III-20a** : Courbes de répartition des espèces du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> à R = 1,00 et  $C_L = C_{Cu} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).



**Figure III-20b** : Courbes de répartition des espèces du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup> à R = 0,50 et C<sub>L</sub> =  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et C<sub>Cu</sub> =  $2.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Au rapport R = 1,00,  $[CuL^4H_{-1}]^+$  est prépondérant, il se forme au maximum à 70 % et son domaine de prédominance est compris entre pH 5 et 7,5. Les espèces dinucléaires  $[Cu_2L^4H_{-2}]^{2+}$  et  $[Cu_2L^4H_{-3}]^+$  sont présentes dans ce même domaine mais ne se forment qu'à 25 % et 15 %. Au-delà de pH 8, les complexes neutres  $CuL^4H_{-2}$  et  $Cu_2L^4H_{-4}$  sont présents dans les mêmes proportions. Ces courbes de répartition sont calculées à partir du pourcentage en cuivre. Ramené en pourcentage du ligand,  $Cu_2L^4H_{-4}$  ne représente plus que 25 %, le reste du ligand étant sous forme L<sup>4</sup>. Ceci explique la présence d'un palier sur la courbe  $\overline{n}_H = f(pH)$  à  $\overline{n}_H = -2$  bien que deux espèces soient présentes.

Au rapport R = 0,50, le maximum de l'espèce  $[CuL^4H_{-1}]^+$  est compris entre pH 4,5 et 6 et ne représente que 30 % du cuivre total. La prédominance des trois complexes dinucléaires conduit à la disparition quasi complète de CuL<sup>4</sup>H<sub>-2</sub>.

## <u>Résonance paramagnétique électronique</u>

Comme pour les ligands *pycdien* et *trenpicam*, les titrages suivis par spectroscopie RPE ne donnent pas d'informations supplémentaires.

## III.1.2.3 Spectres électroniques des espèces

## ➢ trenpicam (L<sup>3</sup>)

Les données obtenues pour ce ligand ont été traitées à l'aide d'HYPERQUAD dans le but d'obtenir les spectres électroniques des complexes (**Figure III-21**).



Figure III-21 : Spectres électroniques des espèces du système trenpicam-Cu<sup>2+</sup>.

Le spectre de  $[CuL^3H]^{3+}$  présente une bande large dissymétrique, dont la longueur d'onde au maximum d'absorption est 760 nm ( $\epsilon \approx 25 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Comme dans le cas du *pycdien* ( $\lambda_{max} = 710$  nm et  $\epsilon = 35 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), ces caractéristiques nous permettent de proposer une géométrie octaédrique autour du cation métallique avec implication d'atomes d'azote. Deux chromophores sont possibles (**Schéma III-7**) :

- CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 3 N<sub>py</sub> et 3 atomes d'oxygène provenant des groupements amidiques ou de molécules d'eau
- CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : n'impliquant plus que 2 N<sub>py</sub>, le troisième bras n'étant pas lié au cation Cu<sup>2+</sup>.

La comparaison des  $\lambda_{max}$  des espèces  $[CuLH]^{3+}$  (L = L<sup>1</sup> ou L<sup>3</sup>) montre un décalage vers les faibles énergies du *pycdien* (chromophore CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) au *trenpicam*. Le chromophore le plus probable pour  $[CuL^{3}H]^{3+}$  est donc également CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Schéma III-7** : Représentations possibles pour le chromophore  $CuN_2O_4$  de  $[CuL^3H]^{3+}$  (sans géométrie).

Le spectre de  $[CuL^3]^{2+}$  présente une bande large et dissymétrique ( $\lambda_{max} = 625$  nm et  $\epsilon \approx 55$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Les caractéristiques et l'allure du spectre nous laissent supposer une géométrie octaédrique autour de Cu<sup>2+</sup>. L'atome d'azote apical étant déprotonné, le chromophore peut être CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ou CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le passage de  $[CuL^3H]^{3+}$  à  $[CuL^3]^{2+}$  provoque un déplacement de  $\lambda_{max}$  d'environ 135 nm vers les énergies élevées. Ceci indique la présence d'au moins un atome d'azote supplémentaire dans la sphère de coordination du cuivre. Les chromophores possibles (**Schéma III-8**) sont donc CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> et CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (N<sub>ap</sub>, 3 N<sub>py</sub>, O<sub>amid</sub> et/ou O<sub>H2O</sub>).



Schéma III-8 : Représentations possibles pour [CuL<sup>3</sup>]<sup>2+</sup> (sans géométrie).

L'espèce  $[CuL^{3}H_{-1}]^{+}$  présente une bande symétrique relativement fine avec une longueur d'onde au maximum d'absorption de 600 nm ( $\epsilon \approx 140 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Ces caractéristiques nous laissent supposer une géométrie pentacoordonnée. Un atome d'azote amidique est déprotonné, il se lie donc au cation. Les atomes d'azote du noyau pyridinique (N<sub>py</sub>) adjacent et de l'amine apicale (N<sub>ap</sub>) se coordonnent également avec formation de deux cycles stables à cinq chaînons. La pentacoordinence peut être complétée soit par  $N_{py}$  et  $O_{amid}$ , soit par  $N_{py}$  et  $O_{H_{2}O}$ , soit par 2  $O_{H_{2}O}$ . Les chromophores possibles seraient alors :

- CuN<sub>4</sub>O (Schéma III-9) : le troisième « bras » du ligand n'étant pas lié



**Schéma III-9** : Représentations possibles pour le chromophore  $CuN_4O$  de  $[CuL^3H_{-1}]^+$  (sans géométrie).

- CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (Schéma III-10) : un seul « bras » du ligand complexant le cation.



**Schéma III-10 :** Représentation possible pour le chromophore  $CuN_3O_2$  de  $[CuL^3H_{-1}]^+$  (sans géométrie).

Enfin, la bande du spectre de CuL<sup>3</sup>H<sub>-2</sub> est large et dissymétrique ( $\lambda_{max} = 625$  nm et  $\epsilon \approx 135$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Son allure est similaire à celle de CuL<sup>1</sup>H<sub>-2</sub> du *pycdien*. On peut en déduire une géométrie octaédrique avec un chromophore CuN<sub>5</sub>O (2 N<sub>amid</sub>, 2 N<sub>py</sub>, N<sub>ap</sub> et O<sub>H2O</sub>, le troisième « bras » du ligand n'étant pas lié **Schéma III-11**).



**Schéma III-11 :** Chromophore CuN₅O pour CuL<sup>3</sup>H<sub>-2</sub> (sans géométrie).

## ➢ <u>tripz (L<sup>4</sup>)</u>

Les spectres électroniques des complexes du ligand sont représentés Figure III-22.



Figure III-22 : Spectres électroniques des espèces du système tripz-Cu<sup>2+</sup>.

L'allure de la bande du complexe mononucléaire  $CuL^4H_{-2}$  n'est pas caractéristique d'une géométrie en particulier. Par contre, les allures des spectres des autres espèces correspondent à des complexes pentacoordonnés. Les longueurs d'onde au maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) et les coefficients d'extinction molaire ( $\varepsilon_{max}$ ) sont rassemblés dans le **Tableau III-5**. Les coefficients d'extinction molaire des complexes dinucléaires sont donnés ici par mole de complexe (et non de cuivre).

	$[CuL^4H_1]^+$	CuL	<sup>4</sup> H <sub>-2</sub>	$[Cu_2L^4H_2]^{2+}$	$\left[\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{L}^{4}\mathrm{H}_{-3}\right]^{+}$	$Cu_2L^4H_{-4}$
$\lambda_{max}$ (nm)	615	585	675	600	625	650
$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	125	190	ép	210	175	185

**Tableau III-5** : Données spectrales des espèces formées du système *tripz*-Cu<sup>2+</sup>.

ép : épaulement.

Dans  $[CuL^4H_{.1}]^+$  un atome d'azote amidique est déprotonné, il est donc lié au cation  $Cu^{2+}$ . L'allure du spectre étant très similaire à celle de  $[CuL^2H_{.1}]^+$  avec le *pzdien*, l'espèce peut donc être pentacoordonnée avec un chromophore du type :

CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: N<sub>amid</sub>, N<sub>ap</sub>, N<sub>pz</sub> et 2 atomes d'oxygène provenant des fonctions amide ou de molécules d'eau (Schéma III-12)



**Schéma III-12 :** Représentation possible pour le chromophore  $CuN_3O_2$  de  $[CuL^4H_{-1}]^+$  (sans géométrie).

CuN<sub>4</sub>O : N<sub>amid</sub>, N<sub>ap</sub>, 2 N<sub>pz</sub> et 1 atome d'oxygène provenant d'une fonction amide ou d'une molécule d'eau (Schéma III-13).



**Schéma III-13** : Représentation possible pour le chromophore  $CuN_4O$  de  $[CuL^4H_{-1}]^+$  (sans géométrie).

Dans l'espèce neutre  $CuL^4H_{-2}$ , deux atomes d'azote amidique sont déprotonnés et la longueur d'onde au maximum d'absorption se décale vers les fortes énergies, ce qui est cohérent avec l'apport d'au moins un atome d'azote amidique (N<sub>amid</sub>) supplémentaire dans la sphère de coordination.

La bande des spectres de  $[CuL^4H_{.1}]^+$  et de  $[Cu_2L^4H_{.2}]^{2+}$  étant à peu près de la même largeur, il est probable que chaque atome de cuivre du complexe dinucléaire ait le même environnement. On aurait alors deux chromophores possibles : 2 CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ou 2 CuN<sub>4</sub>O. Dans le premier cas, il faut six atomes d'azote capables de se lier au cuivre : 2 N<sub>amid</sub>, 2 N<sub>pz</sub> adjacents, N<sub>ap</sub> et N<sub>pz</sub> (le troisième bras serait donc lié). Dans le second cas, il en faut huit ; les seconds atomes d'azote des noyaux pyraziniques interviendraient alors. Cependant, d'après les modèles moléculaires, il y a trop de contraintes stériques dans cette configuration. Le chromophore de  $[Cu_2L^4H_{.2}]^{2+}$  est donc a priori CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> pour chaque atome de cuivre (les atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau et/ou de la troisième fonction amide non déprotonnée **Schéma III-14**).



**Schéma III-14 :** Représentation possible de  $[Cu_2L^4H_{-2}]^{2+}$  (sans géométrie).

Enfin, les longueurs d'onde au maximum d'absorption des espèces  $[Cu_2L^4H_{-3}]^+$  et  $Cu_2L^4H_{-4}$  se décalent vers les faibles énergies par rapport à  $[Cu_2L^4H_{-2}]^{2+}$  (décalage de 600 à 625 nm et 650 nm, respectivement). Si la géométrie autour du cation est conservée, cela signifie qu'aucun atome d'azote n'entre dans la sphère de coordination de  $Cu^{2+}$ . Les déprotonnations supplémentaires proviendraient alors de molécules d'eau pour former des hydroxo-complexes. On aurait alors  $[Cu_2(L^4H_{-2})(OH)]^+$  et  $Cu_2(L^4H_{-2})(OH)_2$ . Ainsi, la fonction amide du troisième « bras » ne se déprotonnerait pas.

#### III.1.3 Bilan de la complexation avec le cuivre(II)

Bien que la forme  $[LH]^+$  existe dans la même zone de pH (pKa  $\approx 8$  pour les ligands linéaires et pKa  $\approx 6$  pour les tripodes), seuls les ligands porteurs de picolinamides (*pycdien* et *trenpicam*) forment des complexes de type  $[CuLH]^{3+}$  et  $[CuL]^{2+}$ . Le noyau pyrazinique ne se lierait au cation Cu<sup>2+</sup> qu'en même temps que l'atome d'azote amidique (N<sub>amid</sub>) déprotonné (il y aurait formation d'un cycle à cinq chaînons dans le cas où le noyau est adjacent à cette fonction amide).

Les ligands *pycdien* et *trenpicam* ( $L^1$  et  $L^3$ ) forment tous deux quatre complexes de même type :  $[CuLH]^{3+}$ ,  $[CuL]^{2+}$ ,  $[CuLH_1]^+$  et CuLH\_2. L'ensemble de leurs spectres électroniques est présenté **Figure III-23**.



**Figure III-23**: Spectres électroniques des espèces des systèmes *pycdien* ( $L^1$ ) et *trenpicam* ( $L^3$ ) avec Cu<sup>2+</sup>.

Les allures des spectres des complexes de même type sont très similaires. Le cation  $Cu^{2+}$  possède donc le même environnement et la même géométrie que le ligand soit linéaire ou tripode : le troisième « bras » du *trenpicam* n'intervient probablement pas lors de la complexation.

Pour les ligands porteurs de pyrazinamides, les espèces  $[CuLH_1]^+$  et CuLH\_2 existent pour les deux ligands (L<sup>2</sup> et L<sup>4</sup>). Le ligand *pzdien* ne forme pas d'espèce dinucléaire alors que le ligand *tripz* en forme trois. Ce dernier utilise donc son troisième « bras » pour stabiliser la complexation du second atome de cuivre. Afin de comparer les pouvoirs complexants de ces ligands vis-à-vis du cuivre en s'affranchissant de la compétition proton-métal, les courbes  $\log \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}} = f(pH)$  ont été tracées (**Figure III-24**) pour R =1,00 et C<sub>Cu</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Il s'agit de déterminer la quantité de cuivre libre en solution. Plus les valeurs de  $\log \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}}$  sont négatives et plus le pouvoir complexant du ligand est fort.



Figure III-24 : Courbes  $\log \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}} = f(pH)$  des quatre ligands à R = 1,00 (C<sub>L</sub> = C<sub>Cu</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Avant pH 6, les courbes des ligands porteurs de pyrazinamides (*pzdien* et *tripz*) se superposent et sont proches de la courbe du *pycdien*, leur pouvoir complexant est similaire. Par contre, celui du *trenpicam* est légèrement plus élevé. Au-delà de pH 8, c'est en revanche le ligand *tripz* qui possède le meilleur pouvoir complexant. Celui du ligand *trenpicam* devient alors similaire à ceux des ligands linéaires.

Quel que soit le pH, pour les ligands linéaires, le *pycdien* a un pouvoir complexant légèrement supérieur à celui du *pzdien*. Toutefois, les ligands tripodes, et notamment le *tripz*, ont un comportement différent, qui est dû pour ce dernier à la formation de complexes dinucléaires en milieu basique.
# III.2 Etude des complexes de nickel(II)

Après l'étude des systèmes L/Cu<sup>2+</sup>, nous nous sommes intéressés à la coordination des ligands avec le nickel. Cette étude est également basée sur la protométrie et la spectrophotométrie visible. Lors de l'étude protométrique, les mesures sont effectuées aux rapports R = 1, 2, 4 et 0,5 ; ce dernier rapport a conduit à la précipitation d'hydroxyde de nickel quel que soit le ligand étudié.

#### III.2.1 Ligands linéaires

III.2.1.1 pycdien  $(L^1)$ 

#### > <u>Protométrie</u>

Le système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> a été titré aux rapports R = 1,00, 2,00 et 4,01  $(C_L = 5,34.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ . Les courbes de neutralisation obtenues ont été converties en courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  (Figure III-25).



Figure III-25 : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

A l'instar de l'ion Cu<sup>2+</sup> et quel que soit le rapport, les valeurs de  $\overline{n}_H$  sont supérieures à 1 au début du titrage. Toutefois, dans la zone de pH 2,5-5,5, les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  sont quasiment superposées, ce qui ne permet pas de distinguer entre les réactions suivantes :  $- [L^{1}H_{2}]^{2+} + OH^{-} \longleftrightarrow [L^{1}H]^{+} + H_{2}O$  $- [L^{1}H_{2}]^{2+} + Ni^{2+} + OH^{-} \longleftrightarrow [NiL^{1}H]^{3+} + H_{2}O.$ 

La spectrophotométrie visible nous permettra de confirmer ou d'infirmer l'existence de [NiL<sup>1</sup>H]<sup>3+</sup>.

Nous observons également un autre palier à  $\overline{n}_H = -2$  (R = 1,00) en fin de titrage (pH  $\geq 10$ ) ainsi qu'un point d'inflexion à pH 8 pour  $\overline{n}_H = -1$ . Les espèces associées sont respectivement NiL<sup>1</sup>H<sub>-2</sub> et [NiL<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup> qui se forment de façon significative.

Aux rapports R = 2,00 et 4,00, les valeurs de  $\overline{n}_{H}$  aux paliers et aux points d'inflexion correspondent respectivement à la moitié et au quart des valeurs obtenues pour le rapport 1,00, ce qui confirme l'existence des deux complexes proposés.

## > <u>Spectrophotométrie visible</u>

Les coefficients d'extinction molaire des complexes du nickel étant faibles, nous devons travailler avec des concentrations élevées.

Nous avons effectué trois titrages (Figure III-26a et b) :

- deux au rapport R = 1,00 : le premier de pH 1,15 à 10,69 par ajout de KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ( $C_L = C_{Ni} = 4,87.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et le second de pH 1,93 à 0,84 par ajout de HNO<sub>3</sub> molaire ( $C_L = C_{Ni} = 8,39.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )
- le troisième à R = 3,99 de pH 1,22 à 11,84 par ajout de KOH molaire  $(C_L = 1,19.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_{Ni} = 2,98.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}).$



**Figure III-26a** : Titrages spectrophotométriques du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> à R = 1,00 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).



**Figure III-26b** : Titrages spectrophotométriques du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> à R = 3,99 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

En milieu basique, les spectres évoluent différemment pour les rapports R = 1,00 et 3,99 : des espèces de stœchiométrie  $L/Ni^{2+} \ge 2$  se forment donc probablement. Nous observons également qu'autour de pH 1, les spectres sont différents de celui du nickel libre, ce qui confirme l'existence de  $[NiL^{1}H]^{3+}$ .  $\varepsilon_{moy}$  augmente avec le pH (**Figure III-27**) pour

atteindre un palier vers pH 2,5 correspondant à la formation maximale de  $[NiL^{1}H]^{3+}$  et qui se prolonge vers pH 5-5,5.



Figure III-27 : Courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

A partir de pH 7, l'évolution des spectres indique des comportements différents selon le rapport. Alors que dans le rapport R = 3,99, les courbes présentent un palier de pH 8 à 12 révélant la présence d'une espèce, celles de rapport R = 1,00 présentent une augmentation importante de  $\varepsilon_{moy}$  à partir de pH 8,5 qui montre qu'un nouvel équilibre apparaît dans ce domaine de pH. Dans le rapport R = 3,99, le comportement différent peut être dû à l'existence de complexe de stœchiométrie 1 : 2 ou plus.

#### > Constantes globales de formation

La constante de formation de  $[NiL^{1}H]^{3+}$  a été déterminée par la méthode de linéarisation à partir des données obtenues par le titrage spectrophotométrique en milieu très acide. Lors de l'affinement des titrages protométriques, la prise en compte du complexe de stœchiométrie 1 : 2 NiL<sup>1</sup><sub>2</sub>H<sub>-2</sub>, que l'on supposera a priori Ni(L<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>, conduit au plus faible écart-type global. Les valeurs des constantes d'équilibre sont rassemblées dans le **Tableau III-6**.

$\log \beta_{111}$ $[NiL^1H]^{3+}$	$\log \beta_{11-1}$ $[NiL^{1}H_{-1}]^{+}$	$\log \beta_{12-2}$ Ni(L <sup>1</sup> H-1) <sub>2</sub>	log β <sub>11-2</sub> NiL <sup>1</sup> H. <sub>2</sub>
10,4 <sup>(a)</sup>	-2,00	-5,98	-11,09
	(0,02)	(0,03)	(0,02)

**Tableau III-6** : Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

<sup>(a)</sup> : déterminée à partir de l'étude spectrophotométrique

Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type.

Dans ce système, les résultats obtenus par protométrie ou spectrophotométrie sont incohérents; ce phénomène est probablement dû à la présence d'une intense bande de transfert de charge et aux faibles coefficients d'extinction molaire des complexes de nickel(II).

Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH sont représentées **FigureIII-**28a et b.



**Figure III-28a :** Courbes de répartitions des espèces du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> à R = 1,00 ( $C_L = C_{Ni} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).



**Figure III-28b :** Courbes de répartitions des espèces du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup> à R = 4,00 ( $C_L$  = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et  $C_{Ni}$  = 2,5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les courbes de répartition des espèces indiquent qu'il y a complexation dès pH 1. Cependant, l'espèce  $[NiL^{1}H]^{3+}$  ne se forme au maximum qu'à environ 10 % ; la complexation n'évolue plus jusqu'à pH 5,5. Le domaine de prédominance de  $[NiL^{1}H_{-1}]^{+}$  est plus large au rapport R = 1,00 (de pH 7 à 9) qu'au rapport R = 4,00 (6,5 à 7,5) ; en effet, dans ce dernier rapport, Ni(L<sup>1</sup>H\_{-1})\_{2} apparaît dès pH 6,5 pour se former quantitativement vers pH 9 alors qu'il est presque inexistant pour R = 1,00. De même, NiL<sup>1</sup>H\_{-2} formé dès pH 7 et présent quantitativement vers pH 10,5 dans le rapport 1,00 devient quasi inexistant dans le rapport 4,00.

#### > Spectres électroniques des espèces

L'allure des spectres et la valeur du coefficient d'extinction molaire inférieure à  $40 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  indiquent une hexacoordination du cation Ni<sup>2+</sup> [LEVER, 1984]. En théorie, trois bandes sont attendues :

—	de 7 000 à 13 000 cm <sup>-1</sup> :	$^{3}A_{2}(F) \longrightarrow ^{3}T_{2}(F)$	$v_1$
_	de 11 000 à 20 000 cm <sup>-1</sup> :	$^{3}A_{2}(F) \longrightarrow ^{3}T_{1}(F)$	$v_2$
_	de 19 000 à 27 000 $\text{cm}^{-1}$ :	$^{3}A_{2}(F) \longrightarrow ^{3}T_{1}(P)$	<b>v</b> <sub>3</sub>

Mais le plus souvent, ces bandes ne sont pas toutes observées, la bande  $v_3$ , située dans le domaine des hautes énergies est masquée par une bande de transfert de charge. Seules les

deux premières transitions ont été mises en évidence. La première transition correspond à l'énergie de dédoublement du champ de ligand (10 Dq). La combinaison de  $v_1$  avec  $v_2$  permet de déterminer le paramètre de Racah B, et de calculer éventuellement la position de la troisième transition à l'aide des relations :

$$-v_1 = 10 \text{ Dq}$$
 (1)

$$- v_2 = 7,5 \text{ B} + 15 \text{ Dq} - 0,5 \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180BDq}$$
(2)

$$- v_3 = 7,5 \text{ B} + 15 \text{ Dq} + 0,5 \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180BDq}$$
(3)

La combinaison des relations (1) et (2) permet de calculer la valeur de B :  $B = \frac{3v_1v_2 - v_2^2 - 2v_1^2}{27v_1 - 15v_2}$ Et la combinaison des trois relations permet d'obtenir v<sub>3</sub>.  $v_2 + v_3 = 15 \text{ B} + 3 v_1 \text{ donc } v_3 = 15 \text{ B} + 3 v_1 - v_2.$ 

Afin de déterminer  $v_1$ , nous avons effectué des mesures à l'aide d'un spectrophotomètre atteignant 1100 nm en longueur d'onde. Des spectres ont été enregistrés pour des solutions de pH et des rapports fixés : pH = 4,87 et 6,74 pour R = 1,00 et pH = 9,04 pour R = 4,00 ; les valeurs de pH ont été choisies de façon à obtenir une concentration significative de chacun des complexes. Pour chaque valeur de pH, il existe au maximum deux espèces absorbantes pour lesquelles l'un des  $\varepsilon$  est connu, ce qui permet de calculer le spectre de l'autre complexe.

Les coefficients d'extinction molaire faibles font que nous travaillons à des concentrations très élevées. Au-delà de pH 8, un précipité se forme et nous n'avons par conséquent pas pu obtenir le spectre de NiL<sup>1</sup>H.<sub>2</sub>. Les spectres des trois espèces sont présentés **Figure III-29**.



**Figure III-29 :** Spectres électroniques de  $[NiL^{1}H]^{3+}$ ,  $[NiL^{1}H_{-1}]^{+}$  et  $Ni(L^{1}H_{-1})_{2}$  pour le système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup>.

Les spectres tracés en fonction de l'énergie v (en cm<sup>-1</sup>) permettent un accès direct au paramètre de Racah B et à la valeur de 10 Dq. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau III-7**. Les allures des spectres indiquent que les trois espèces sont hexacoordinées.

**Tableau III-7**: Valeurs des paramètres de Racah et de la troisième transition de  $[NiL^{1}H]^{3+}$  et  $[Ni(L^{1}H_{-1})_{2}]$  (v et B en cm<sup>-1</sup>,  $\varepsilon$  en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

	$\nu_1$	ε <sub>1</sub>	$v_2$	ε2	В	V3
$[NiL^{1}H]^{3+}$	9820	6,1	16130	6,6	955	27660
$Ni(L^1H_{-1})_2$	11360	48,2	18350	14,4	971	30290

La présence d'un épaulement sur la première bande du spectre de  $[NiL^{1}H_{-1}]^{+}$  est caractéristique d'un abaissement de symétrie et rend impossible les calculs de 10 Dq et B. Le déplacement des bandes vers les hautes énergies lors du passage de  $[NiL^{1}H]^{3+}$  à  $Ni(L^{1}H_{-1})_{2}$  indique une augmentation du nombre d'atomes d'azote dans la sphère de coordination.

Le chromophore de  $[NiL^1H]^{3+}$  est probablement  $NiN_2O_4$  (2  $N_{py}$ , 4 atomes d'oxygène :  $O_{amid}$  et/ou  $O_{H_2O}$  selon trois possibilités montrées **Schéma III-15**).



Schéma III-15 : Représentations possibles pour [NiL<sup>1</sup>H]<sup>3+</sup> (sans géométrie).

L'espèce  $[Ni(L^1H_{-1})_2]$  possède probablement un chromophore NiN<sub>6</sub>, chaque ligand pouvant être lié au nickel par trois atomes d'azote (N<sub>py</sub>, N<sub>amid</sub> et N<sub>cen</sub>) (**Schéma III-16**).



**Schéma III-16 :** Représentation probable de Ni(L<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>)<sub>2</sub> (sans géométrie).

Cette structure possible présente quatre cycles à cinq chaînons.

# III.2.1.2 pzdien $(L^2)$

#### > <u>Protométrie</u>

Le système *pzdien*-Ni<sup>2+</sup> a été étudié aux rapports R = 1,00, 2,00 et 4,00  $(C_L = 5,25.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ ; les courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  sont représentées **Figure III-30**.



Figure III-30 : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *pzdien*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

En présence ou non de nickel, les courbes présentent un long palier à  $\overline{n}_H = 1$  qui commence dès le début du titrage. Cette situation ne permet pas de conclure quant à l'existence de  $[NiL^2H]^{3+}$ . Sa non-existence sera confirmée par l'étude spectrophotométrique qui suit. La courbe du rapport R = 1,00 présente :

- un point d'inflexion à pH 8 pour  $\overline{n}_H = -1$ ; il peut s'agir de la formation de  $[NiL^2H_{-1}]^+$
- − un palier à  $\overline{n}_H = -2$  pour pH ≥ 10, qui est cohérent avec la formation quantitative NiL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub>.

La présence de paliers aux rapports R = 2,00 et 4,00 à la moitié et au quart des valeurs du rapport 1,00 est en accord avec la formation de NiL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub>.

#### Spectrophotométrie visible

Une étude spectrophotométrique a été menée de pH 1,51 à 8,47 (**Figure III-31**), à une concentration de l'ordre de 3,4.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> ( $\mathbf{R} = 1,00$ ) par ajout de potasse molaire. Les coefficients d'extinction molaire étant faibles, la concentration en complexe doit être élevée, ce qui a entraîné dans nos conditions expérimentales la formation d'un précipité à partir de pH 9.



**Figure-III-31 :** Etude spectrophotométrique du système *pzdien*-Ni<sup>2+</sup> au rapport R = 1,00 de pH 1,51 à 8,47 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

De pH 1,51 à 5,54, les spectres ont la même allure pour  $\lambda > 750$  nm laquelle correspond à celle du nickel libre ce qui indique l'absence d'un complexe protonné. Les différences observées aux longueurs d'onde inférieures sont dues à l'intense bande de transfert de charge. En effet, ce phénomène s'accentue vers les pH plus basiques. Il nous a donc été impossible de déterminer les spectres électroniques des différentes espèces de même que les constantes de formation par cette méthode.

#### Constantes globales de formation

Les valeurs des constantes globales de formation déterminées à l'aide des titrages protométriques sont rassemblées dans le **Tableau III-8**. Comme dans le cas du *pycdien*, la prise en compte de Ni( $L^2H_{-1}$ )<sub>2</sub> conduit à l'écart-type global le plus faible. Les courbes de répartition des espèces associées à ces constantes sont représentées **Figure III-32a** et b.

**Tableau III-8 :** Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *pzdien*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

$\log \beta_{11-1}$	$\log \beta_{12-2}$	$\log \beta_{11-2}$
$\left[\mathrm{NiL}^{2}\mathrm{H}_{-1}\right]^{+}$	$Ni(L^2H_{-1})_2$	NiL <sup>2</sup> H-2
-3,57	-7,55	-11,96
(0,02)	(0,02)	(0,03)

Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type.



**Figure III-32a** : Courbes de répartition des espèces du système *pzdien*-Ni<sup>2+</sup> à R = 1,00 ( $C_L = C_{Ni} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).



**Figure III-32b :** Courbes de répartition des espèces du système *pzdien*-Ni<sup>2+</sup> à R = 2,00 ( $C_L = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $C_{Ni} = 5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

La complexation du nickel par le ligand *pzdien* ne commence qu'à partir de pH 6 avec la formation de  $[NiL^2H_{-1}]^+$  et ce quel que soit le rapport. Cette espèce ne se forme qu'à 40 % au maximum. Comme dans le cas du *pycdien*, la prédominance de NiL<sup>2</sup>H<sub>-2</sub> et Ni(L<sup>2</sup>H<sub>-1</sub>)<sub>2</sub> s'inverse selon le rapport.

#### III.2.2 Ligands tripodes

### III.2.2.1 trenpicam (L<sup>3</sup>)

#### > <u>Protométrie</u>

Le système *trenpicam*-Ni<sup>2+</sup> a été étudié aux rapports R = 1,00, 1,99 et 3,98  $(C_L = 5,05.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ . Les données des titrages ont été converties en courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$  et sont rassemblées **Figure III-33**.



Figure III-33 : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *trenpicam*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les faibles écarts entre les courbes en l'absence et en présence de Ni<sup>2+</sup> au début des titrages ne permettent pas de conclure quant à l'existence de  $[NiL^3H]^{3+}$ . Les courbes se séparent à partir de pH 4,5 avec pour le rapport R = 1,00 :

- un pseudo-palier à  $\overline{n}_{H} = 0$  autour de pH 6,5, qui indiquerait la présence de  $[NiL^{3}]^{2+}$
- − un palier à  $\overline{n}_H = -3$  pour pH ≥ 10, probablement lié à la formation quantitative de [NiL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub>]<sup>-</sup>.

Aux rapports 1,99 et 3,98, les paliers sont situés à la moitié et au quart des valeurs du rapport 1,00, ce qui est cohérent avec la formation des espèces citées ci-dessus. L'étude spectrophotométrique nous permet de confirmer la présence de l'espèce  $[NiL^{3}H]^{3+}$ .

#### Spectrophotométrie visible

Nous avons effectué deux titrages spectrophotométriques au rapport R = 1,00( $C_L = C_{Ni} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'un de pH 1,05 à 0,45 par ajout d'acide nitrique molaire et l'autre de pH 1,05 à 4,01 par ajout de potasse molaire ; au-delà de pH 4, un précipité apparaît, dû à la concentration élevée à laquelle nous travaillons. Les spectres obtenus sont présentés **Figure III-34**.



**Figure III-34 :** Titrages spectrophotométriques du système *trenpicam*-Ni<sup>2+</sup> à R = 1,00 de pH 0,45 à 4,01 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Dès pH 0,45, le spectre est différent de celui du nickel libre, il y a donc complexation. La courbe  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  (Figure III-35) présente un palier de pH 2,25 à 4, et dans ce domaine de pH, la courbe  $\overline{n}_H = f(pH)$  pour R = 1,00 présente également un palier à  $\overline{n}_H = 1$ . Il s'agit donc de l'espèce [NiL<sup>3</sup>H]<sup>3+</sup>.



**Figure III-35** : Courbes  $\varepsilon_{moy} = f(pH)$  du système *trenpicam*-Ni<sup>2+</sup> de pH 0,45 à 4,01 à 620 nm au rapport R = 1,00 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Le pH de précipitation étant relativement peu élevé, seule la constante  $\beta_{111}$  a été déterminée par la méthode de linéarisation.

#### **Constantes globales de formation**

Les valeurs des constantes globales de formation sont rassemblées dans le **Tableau III-9**, seul log  $\beta_{111}$  a été déterminé à l'aide du logiciel HYPERQUAD à partir du titrage spectrophotométrique. Le meilleur affinement obtenu à l'aide du code de calcul PROTAF prend en compte les espèces  $[NiL^3H_{-1}]^+$  et NiL<sup>3</sup>H<sub>-2</sub> en plus de celles déterminées précédemment. Les courbes de répartition des espèces au rapport R = 1,00 représentées **Figure III-36**.

**Tableau III-9**: Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *trenpicam*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{11-1}$	$\log \beta_{11-2}$	$\log \beta_{11-3}$
$[NiL^{3}H]^{3+}$	$[NiL^3]^{2+}$	$[NiL^{3}H_{-1}]^{+}$	NiL <sup>3</sup> H <sub>-2</sub>	[NiL <sup>3</sup> H <sub>-3</sub> ] <sup>-</sup>
9,6 <sup>(a)</sup>	4,70	-3,00	-11,16	-20,64
(0,1)	(0,02)	(0,03)	(0,03)	(0,05)

<sup>(a)</sup> : déterminée par l'étude spectrophotométrique

Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type.



**Figure III-36** : Courbes de répartition des espèces du système *trenpicam*-Ni<sup>2+</sup> au rapport R = 1,00 ( $C_L = C_{Ni} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Le complexe protonné  $[NiL^{3}H]^{3+}$  est présent de pH 2 à 5 avec un maximum de formation autour de 50 %. Contrairement à tous les cas précédents, l'espèce formée à partir du ligand neutre  $[NiL^{3}]^{2+}$  atteint 70 à 80 % du nickel total vers pH 6,5.  $[NiL^{3}H_{.1}]^{+}$  a un domaine de prédominance restreint et ne se forme qu'à 40 % au maximum. De plus, un complexe tridéprotonné anionique  $[NiL^{3}H_{.3}]^{-}$  se forme de façon quantitative à partir de pH 10, phénomène non observé avec le cuivre.

#### ➢ Spectre électronique de [NiL<sup>3</sup>H]<sup>3+</sup>

Afin d'obtenir la valeur de la première transition et donc de 10 Dq, nous avons enregistré le spectre d'une solution à pH = 1,05 ( $C_L = C_{Ni} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , R = 1,00) à l'aide du spectrophotomètre atteignant 1100 nm en longueur d'onde (**Figure III-37**). Comme précédemment dans le cas du système *pycdien*-Ni<sup>2+</sup>, nous avons calculé la concentration en complexe et en nickel libre à ce pH, et déduit le spectre du complexe à partir du spectre mesuré.



**Figure III-37 :** Spectre électronique de [NiL<sup>3</sup>H]<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> libre.

L'allure du spectre de cette espèce est typique d'une géométrie octaédrique. La première bande se situe à 9840 cm<sup>-1</sup> (10 Dq) et la deuxième à 16080 cm<sup>-1</sup> : la valeur de B est donc égale à 918 cm<sup>-1</sup> et  $v_3$  à 27200 cm<sup>-1</sup>. Le chromophore peut être soit :

- $NiN_2O_4: 2 N_{py} \ et \ 4 \ O \ (O_{amid} \ et/ou \ O_{H_2O})$
- $NiN_3O_3$ : 3  $N_{py}$  et 3 O ( $O_{amid}$  et/ou  $O_{H_2O}$ ).

Les spectres de  $[NiLH]^{3+}$  du *pycdien* et du *trenpicam* ont même allure ce qui permet de proposer le même chromophore pour ces deux composés : NiN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Schéma III-17**).



**Schéma III-17 :** Représentations possibles de  $[NiL^{3}H]^{3+}$  de chromophore  $NiN_{2}O_{4}$  (sans géométrie).

# III.2.2.2 <u>tripz (L<sup>4</sup>)</u>

#### > <u>Protométrie</u>

Les données des titrages dans les rapports R = 1,00, 2,00 et 4,00 avec  $C_L = 5,23.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  du système *tripz*-Ni<sup>2+</sup> ont été converties en courbes  $\overline{n}_H = f(pH)$ (Figure III-38).



Figure III-38 : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *tripz*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Comme pour le *trenpicam*, au rapport 1,00, il y a présence d'un palier pour  $\overline{n}_H = -3$ au-delà de pH 10, qui indique a priori la formation de [NiL<sup>4</sup>H<sub>-3</sub>]<sup>-</sup>; les courbes aux rapports 2,00 et 4,00 sont conformes à cette hypothèse. Ces courbes ne donnent là encore aucune indication quant à l'existence de [NiL<sup>4</sup>H]<sup>3+</sup>. L'étude par spectrophotométrie visible doit donc permettre de déterminer l'existence ou non de cette dernière espèce.

#### > <u>Spectrophotométrie visible</u>

Les spectres représentés **Figure III-39** ont été enregistrés de pH 1,48 à 11,02 par ajout de potasse molaire pour une solution de rapport 1,00 ( $C_L = C_{Ni} = 1,85.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).



**Figure III-39 :** Titrage spectrophotométrique du système *tripz*-Ni<sup>2+</sup> à R = 1,00 ( $C_L = C_{Ni} = 1,85.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 °C et I = KNO<sub>3</sub>).

L'allure des spectres varie peu jusqu'à pH 5 et la large bande de transfert de charge masque la transition d-d de Ni(II). Par conséquent, ni les constantes de formation ni les spectres électroniques n'ont pu être déterminés par cette méthode. Toutefois, ce titrage montre l'absence de  $[NiL^4H]^{3+}$  supposé se former entre pH 2,5 et 5.

#### **Constantes globales de formation**

Le **Tableau III-10** rassemble les constantes globales de formation du système *tripz*-Ni<sup>2+</sup> obtenues à partir des titrages protométriques.

$\log \beta_{11-1}$ $[NiL^4H_{-1}]^+$	log β <sub>11-2</sub> NiL <sup>4</sup> H. <sub>2</sub>	log β <sub>11-3</sub> [NiL <sup>4</sup> H <sub>-3</sub> ] <sup>-</sup>
-5,27	-12,52	-21,59
(0,04)	(0,01)	(0,01)

**Tableau III-10 :** Logarithmes des constantes globales de formation pour le système *tripz*-Ni<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type.

Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH sont présentées **Figure III-40**.



**Figure III-40 :** Courbes de répartition des espèces du système *tripz*-Ni<sup>2+</sup> au rapport R = 1,00 ( $C_L = C_{Ni} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

La complexation ne commence qu'à partir de pH 6,5 avec la formation de  $[NiL^4H_{-1}]^+$  qui n'existe qu'à 10 % au maximum. Au-delà de pH 9,5, c'est  $[NiL^4H_{-3}]^-$  qui prédomine.

#### III.2.3 Bilan de la complexation avec le nickel(II)

Les deux ligands linéaires forment trois mêmes types d'espèces [NiLH<sub>-1</sub>]<sup>+</sup>, Ni(LH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub> et NiLH<sub>-2</sub>. Cependant, dans le cas du *pzdien*, nous n'avons pu déterminer les spectres électroniques de chaque espèce et il nous est donc impossible de comparer leur géométrie.

Puisque Ni(LH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub> existe pour les deux ligands, la nature du noyau aromatique n'a que peu d'influence dans ce complexe.

Comme dans le cas du cuivre, seuls les ligands porteurs de picolinamides *pycdien* et *trenpicam* complexent le nickel sous forme protonnée et neutre en formant [NiLH]<sup>3+</sup> et [NiL]<sup>2+</sup>: le noyau pyridinique se lie plus facilement que le noyau pyrazinique au nickel.

Les spectres de  $[NiLH]^{3+}$  (**Figure III-41**) ont une allure similaire que le ligand soit linéaire ou tripode ; le troisième « bras » du *trenpicam* n'interviendrait donc pas lors de la formation de ce complexe en milieu acide.



**Figure III-41** : Spectres électroniques de  $[NiLH]^{3+}$  pour le *pycdien* (L<sup>1</sup>) et le *trenpicam* (L<sup>3</sup>).

Les spectres des ligands porteurs de pyrazinamides *pzdien* et *tripz* montrent une large bande de transfert de charge qui dissimule les bandes de transition du nickel complexé.

Enfin, nous avons tracé les courbes de  $\log \frac{[Ni^{2+}]}{C_{Ni}} = f(pH)$  (**Figure III-42**) afin de déterminer le pouvoir complexant des ligands vis-à-vis du nickel.



Jusque pH 8-9, le nickel libre reste supérieur à 10 % du nickel total, ce qui indique un faible pouvoir complexant. Au-delà de pH 9,5, les courbes des ligands tripodes se rejoignent, de même que celles des ligands linéaires. Le pouvoir complexant des ligands tripodes étant plus fort que celui des linéaires, dans ce domaine de pH, le nombre d'atomes donneurs entre donc en compte avec notamment la formation de [NiLH<sub>-3</sub>]<sup>-</sup>.

#### III.3 Etude des complexes de cobalt(II)

Après l'étude en solution des ligands en présence de cuivre ou de nickel, nous nous sommes intéressés à l'interaction de nos ligands avec l'ion Co<sup>2+</sup>.

D'une façon générale, hormis l'habituel palier à  $\bar{n}_H = 1$ , les courbes ne présentent pas de paliers à des valeurs entières de  $\bar{n}_H$  (par exemple, le cas du système *pycdien*-Co<sup>2+</sup> **Figure III-43**). Le cobalt(II) donne souvent lieu à des réactions de complexation lentes et/ou une oxydation de Co(II) en Co(III).



**Figure III-43** : Courbes  $\overline{n}_{H} = f(pH)$  du système *pycdien*-Co<sup>2+</sup> (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré des spectres à pH fixe à intervalles de temps réguliers. Par exemple, dans le cas du système *pycdien*-Co<sup>2+</sup> initialement à pH 6,0 (**Figure III-44**), les spectres ne sont pas stabilisés après 1h30.



**Figure III-44 :** Spectres obtenus de t = 0 à 1h30' du système *pycdien*-Co<sup>2+</sup> à R = 1,00 à pH  $\approx$  6,0 (25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

# III.4 Conclusions sur la complexation en solution aqueuse

Les différentes constantes globales de formation des complexes obtenues par protométrie avec le cuivre et le nickel sont rassemblées dans le **Tableau III-11**.

Tableau III-11	: Constantes	globales	de formation	des diff	férents o	complexes	(25 '	'C et
I = 1 KNO <sub>3</sub> ).								

	Ligand	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
log B111	pycdien	11,66 (0,01)	10,4
105 pill	trenpicam	10,8	9,6
109 β110	pycdien	6,62 (0,08)	-
105 p110	trenpicam	6,83 (0,02)	4,70 (0,02)
	pycdien	2,83 (0,01)	-2,00 (0,02)
log Bu	pzdien	1,38 (0,01)	-3,57 (0,02)
10g p11-1	trenpicam	2,72 (0,01)	-3,00 (0,03)
	tripz	-0,51 (0,02)	-5,27 (0,04)
log Bio o	pycdien	-	-5,98 (0,03)
log p12-2	pzdien	-	-7,55 (0,02)
	pycdien	-5,90 (0,03)	-11,09 (0,02)
ίοσ βιι ο	pzdien	-7,18 (0,02)	-11,96 (0,03)
105 p11-2	trenpicam	-5,13 (0,02)	-11,16 (0,03)
	tripz	-8,04 (0,07)	-12,52 (0,01)
log B11 2	trenpicam	-	-20,64 (0,05)
108 p11-3	tripz	-	-21,59 (0,01)
log β <sub>21-2</sub>	tripz	-2,85 (0,04)	-
$\log \beta_{21-3}$	tripz	-9,69 (0,04)	-
$\log \beta_{21-4}$	tripz	-16,98 (0,04)	-

Seuls les ligands porteurs de picolinamides *pycdien* et *trenpicam* complexent le cuivre et le nickel sous forme protonnée et neutre ( $[MLH]^{3+}$  et  $[ML]^{2+}$ ). Ceci indique bien que le noyau pyridinique se lie plus facilement à un cation métallique (Cu<sup>2+</sup> ou Ni<sup>2+</sup>) que le noyau pyrazinique.

Seul le nickel forme avec les ligands linéaires l'espèce  $Ni(LH_{-1})_2$  et avec les tripodes [NiLH\_3]<sup>-</sup>. Il n'y a pas non plus formation de complexes dinucléaires avec le nickel. Ainsi, le comportement des ligands est différent selon le cation métallique. Seules les espèces [MLH\_1]<sup>+</sup> et MLH\_2 sont communes aux deux cations métalliques.

Afin de comparer le pouvoir complexant des ligands selon le cation métallique, nous avons rassemblé **Figure III-45** les courbes donnant la fraction molaire du métal libre en fonction du pH.



Figure III-45 : Courbes  $\log \frac{[M^{2+}]}{C_M} = f(pH)$  (M<sup>2+</sup> = Cu<sup>2+</sup> ou Ni<sup>2+</sup>) pour les quatre ligands (C<sub>L</sub> = C<sub>M</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, 25 °C et I = 1 KNO<sub>3</sub>).

De pH 2 à 5, les ligands complexent le cuivre et le nickel dans les mêmes proportions, à l'exception du *trenpicam*, qui complexe légèrement plus le cuivre. Puis, au-delà de pH 9, c'est le ligand *tripz* qui a le pouvoir complexant le plus fort avec le cuivre puisqu'il est le seul à donner des complexes dinucléaires. De manière générale, les quatre ligands ont un meilleur pouvoir complexant avec le cuivre qu'avec le nickel, ce qui est en accord avec la série d'Irving-Williams. Quel que soit le cation métallique, le pouvoir complexant des ligands linéaires est plus faible que celui du ligand tripode *tripz* en milieu basique, son troisième « bras » intervient donc dans la stabilisation des espèces complexées dans ce domaine de pH. En revanche, pour le *trenpicam*, l'influence du troisième « bras » varie selon le cation métallique : avec le cuivre(II), il n'intervient pas quel que soit le pH, et avec le nickel(II) en milieu acide, il n'intervient pas non plus mais en milieu basique, son pouvoir complexant, similaire à celui du *tripz*, indique qu'il intervient.

IV. Synthèse et caractérisation des complexes solides

#### IV.1 Synthèse des complexes

# IV.1.1 <u>Composés avec les ligands neutres : $[ML](ClO_4)_2$ (M = $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , <u>Co<sup>2+</sup> et L = L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup></u>)</u>

Les ligands chlorhydratés sont extraits afin de les obtenir sous forme neutre L. Un équivalent de perchlorate métallique est ajouté goutte à goutte à la solution de ligand dans l'éthanol. Le complexe  $[ML](ClO_4)_2$  précipite instantanément. Il est lavé à l'éthanol, filtré puis séché sous vide.

# IV.1.2 <u>Composés avec les ligands protonnés : $[CuL^{1}H](ClO_{4})_{2}Cl$ et [ $Cu(L^{3}H)_{2}(ClO_{4})_{2}](ClO_{4})_{2} \cdot 2 H_{2}O$ </u>

Afin de synthétiser ces espèces, le perchlorate métallique ( $10^{-3}$  mol), dissout dans un minimum d'eau (5 mL), est ajouté goutte à goutte à une solution de ligand chlorhydraté ( $10^{-3}$  mol dans 5 mL). Le mélange est agité à température ambiante, le précipité obtenu est lavé à l'eau puis séché sous vide. Dans le cas du *trenpicam* (L<sup>3</sup>), la recristallisation a été réalisée dans l'eau et la lente concentration à température ambiante permet d'obtenir des cristaux de couleur bleue.

# IV.1.3 <u>Composés avec les ligands déprotonnés : $[MLH_{-1}](ClO_4)$ (M = $Cu^{2+}$ ou Ni<sup>2+</sup> et L = L<sup>1</sup> ou L<sup>3</sup>), $[Ni(L^1H_{-2})(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$ et $[CoL^3H_{-3}] \cdot NaClO_4 \cdot 2 H_2O$ </u>

A 10<sup>-3</sup> mol de ligand chlorhydraté dissout dans l'eau (10 mL) nous ajoutons goutte à goutte une solution aqueuse de 10<sup>-3</sup> mol de perchlorate métallique. L'ajout de carbonate de sodium solide permet de fixer le pH à la valeur voulue. Ce pH est déterminé à partir des courbes de répartition des espèces obtenues lors de l'étude en solution aqueuse (partie III).

Pour les complexes cationiques de type  $[MLH_{-1}]^+$ , l'ajout d'éthanol entraîne la précipitation des composés. Ceux-ci sont filtrés, lavés à l'éthanol puis séchés sous vide.

#### IV.2 Contrôle de pureté des complexes

Les pourcentages de carbone, hydrogène, azote et métal donnés dans le **Tableau IV-1** permettent de proposer une stœchiométrie pour ces complexes.

	Point de				
Complexes	fusion	%C	%Н	%N	%M
	(°C)				
	284	31,69	3,40	11,29	10,1
	204	(31,39)	(3,29)	(11,44)	(10,4)
$[Cul^{-1}](ClO_{1})_{c}$	254	33,40	3,55	12,08	11,2
	234	(33,38)	(3,33)	(12,16)	(11,0)
$[C_{11}]^{1}H_{12}(C(0_{1})) + 2.5 H_{2}O_{1}$	218	37,02	4,11	13,22	11,2
[Cull II.]](ClO4) 2,5 II20	210	(36,96)	(4,42)	(13,46)	(12,2)
$[Ni]$ $^{1}(ClO_{4})_{2}$	273	33,78	3,93	11,92	8,5
	215	(33,64)	(3,33)	(12,27)	(10,3)
$[Ni(I^{1}H_{2})(OH_{2})]_{2} : 6 H_{2}O$	316	43,60	5,60	15,75	13,5
	510	(43,47)	(5,70)	(15,84)	(13,3)
$[C_{\rm H}]^{2}[(C_{\rm H}]_{\rm O})$ , $(A_{\rm H}]_{\rm O}$	226	26,13	2,86	14,69	11,7
$[Cull ](ClO4)_2 + H_2O$	230	(25,87)	(3,85)	(15,09)	(9,8)
$[Nil ^2](C[0_i)_i + H_i O_i)$	> 400	28,66	3,43	15,95	8,9
$[NIL](CIO_4)_2  II_2O$		(28,44)	(3,22)	(16,59)	(9,9)
$[C_{11}(1)^{3}H_{12}(C_{11}(1)), 1(C_{11}(1)), 2)$	245	40,46	4,24	14,09	5,0
$[Cu(L 11)_2(ClO_4)_2](ClO_4)_2 2 11_2O$	243	(40,52)	(4,22)	(13,79)	(4,5)
$[Cyl]^{3}(C O_{1}) \rightarrow 2$ H.O	217	37,11	3,37	12,27	9,9
$[Cull ](ClO4)_2 = 5 H_2O$	217	(37,04)	(4,24)	(12,60)	(8,2)
$[Nil 3](ClO_t)_{2}$	265	40,36	3,89	13,59	7,5
	205	(40,07)	(3,76)	(13,64)	(8,2)
$[N]$ $^{3}$ $^{3}$ $^{1}$ $^{1}$ $(C O_{2}) \cdot 25$ $^{1}$ $^{2}$ $^{2}$ $^{2}$ $^{2}$	243	43,53	4,15	15,11	7,3
$[\text{NIL II.}](\text{CIO}_4) = 2,5 \text{ II}_2\text{O}$	243	(43,43)	(4,67)	(14,78)	(8,2)
$[C_{0}]^{3}[(C_{1}]_{0}]_{0} + 2H_{2}O$	243	38,18	4,07	12,84	7,6
$[COL_{J}(CIO_{4})_{2} \ 2 \ H_{2}O$	273	(38,15)	(4,11)	(12,98)	(7,8)
$[C_{0}I_{a}^{3}H_{a}] \cdot N_{2}C[O_{a} \cdot 2H_{a}O_{a}]$	> 100	42,92	4,29	14,26	9,2
[COL 11-3] Mac104 2 1120	~ 400	(42,64)	(4,15)	(14,51)	(8,7)

 Tableau IV-1 : Analyse centésimale des complexes obtenus.

Les valeurs calculées sont données entre parenthèses.

 $L^1$  = pycdien,  $L^2$  = pzdien et  $L^3$  = trenpicam.

# IV.3 Caractérisation des complexes

#### IV.3.1 Spectroscopie infrarouge

Cette technique permet de savoir s'il y a complexation ou non par comparaison du spectre du ligand libre avec celui du composé obtenu. En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et dans notre cas, celles de la fonction amide.

La fonction amide est caractérisée par plusieurs bandes (Tableau IV-2):

- la bande de vibration  $\nu_{\text{N-H}}$ , forte, vers 3270 cm $^{-1}$  et une plus faible vers 3100- 3070 cm $^{-1}$
- la bande amide I vers 1680-1630 cm<sup>-1</sup> est constituée principalement de la bande de vibration  $v_{C=O}$
- $les bandes amide II et III vers 1570-1515 cm<sup>-1</sup> et 1290 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuables aussi bien à la bande de vibration v<sub>C-N</sub> qu'à la bande de déformation <math display="inline">\delta_{N-H}$
- une autre bande vers  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans les complexes cationiques (**Figure IV-1a**), la bande de vibration du contre-anion  $ClO_4^-$  a été mise en évidence vers 1090 cm<sup>-1</sup>. Parfois, la bande de l'ion perchlorate, très large et intense, masque les bandes des groupements pyridiniques vers 1100-1000 cm<sup>-1</sup>. Les spectres infrarouge des complexes cristallisant avec des molécules d'eau présentent une bande large et intense dans la région 3400-3200 cm<sup>-1</sup> nettement observée (**Figure IV-1b**) dans le cas de [NiL<sup>1</sup>H<sub>-2</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.



**Figure IV-1a** : Spectre infrarouge du *trenpicam* (L<sup>3</sup>) et de  $[CoL^3](CIO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ .



**Figure IV-1b** : Spectre infrarouge du *pycdien*  $(L^1)$  et de  $[Ni(L^1H_2)(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$ .

	Amide I	Amide II	Amide III
pycdien · 3 HCl · 1,5 H <sub>2</sub> O ( $L^1$ )	1684	1565	1293
[CuL <sup>1</sup> H](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl	1638	1564	1276
$[CuL^1](ClO_4)_2$	1634	1562	1274
$[CuL^{1}H_{-1}](ClO_{4}) \cdot 2,5 H_{2}O$	1624	1570	1260
$[NiL^1](ClO_4)_2$	1636	1566	1268
$[Ni(L^{1}H_{-2})(OH_{2})]_{2} \cdot 6 H_{2}O$	1618	1560	1261
pzdien · HCl · 0,5 H <sub>2</sub> O (L <sup>2</sup> )	1670	1546	1292
$[CuL^2](ClO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	1639	×	×
$[NiL^2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1641	×	×
<i>trenpicam</i> · 4 HCl · 3 H <sub>2</sub> O (L <sup>3</sup> )	1680	1560	1292
$[CuL^3](ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$	1636	1564	1272
$[Cu(L^{3}H)_{2}(ClO_{4})_{2}](ClO_{4})_{2} \cdot 2 H_{2}O$	1638	1566	1268
$[NiL^3](ClO_4)_2$	1635	1566	1268
[NiL <sup>3</sup> H <sub>-1</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) · 2,5 H <sub>2</sub> O	1635	1564	1266
$[CoL^{3}](ClO_{4})_{2} \cdot 2 H_{2}O$	1634	1564	1266
$CoL^{3}H_{-3} \cdot NaClO_{4} \cdot 2 H_{2}O$	1622	×	1268

**Tableau IV-2** : Bandes infrarouge des groupements amidiques dans les ligands et les complexes.

× : bandes n'ayant pu être indexées.

Les bandes amide I et III se déplacent vers les faibles énergies lors de la complexation alors que la bande amide II varie peu.

Deux grandes tendances se dégagent au niveau du déplacement de la bande amide I dans les complexes :

- entre 1640 et 1635 cm<sup>-1</sup> pour ceux de type ML ou MLH ou M(LH)<sub>2</sub>
- vers 1620 cm<sup>-1</sup> pour ceux où le ligand est complètement déprotonné  $([Ni(L^1H_2)(OH_2)]_2 \text{ et } CoL^3H_3).$

Le plus grand décalage de la bande amide I vers les faibles énergies lors du passage d'un complexe de type MLH ou ML à un de type MLH<sub>2</sub> (linéaire) ou MLH<sub>3</sub> (tripode), a également été observé [KIM, 1966], [MOTEKAITIS, 1974], [JUBERT, 2002] lors de l'étude des complexes avec des ligands dérivés de la glycine.

La comparaison des spectres de  $L^3 \cdot 4$  HCl (*trenpicam* seul) et de  $[Cu(L^3H)_2](ClO_4)_4 \cdot 2$  H<sub>2</sub>O dans le domaine 1690-1600 cm<sup>-1</sup> (**Figure IV-2**) montre l'apparition d'une bande supplémentaire à 1638 cm<sup>-1</sup> due à la complexation.



**Figure IV-2** : Spectres infrarouge de  $L^3 \cdot 4$  HCl et de  $[Cu(L^3H)_2(CIO_4)_2](CIO_4)_2 \cdot 2 H_2O$  dans le domaine 1690-1600 cm<sup>-1</sup>.

Le fait que les deux bandes à 1680 et 1605 cm<sup>-1</sup> (correspondant respectivement aux vibrations d'élongation  $v_{C=O}$  et  $v_{C=N}$  pyridinique) se retrouvent dans le complexe indique que certains groupements C=O amidiques et C=N pyridiniques du ligand ne sont pas liées au métal.

Cependant, dans le cas des complexes  $MLH_x$  (où x = 2 ou 3 correspondant à la déprotonnation complète du ligand), les vibrations d'élongation des noyaux pyridiniques ne permettent pas la mise en évidence de la disparition de la vibration de déformation  $\delta_{N-H}$ .

#### IV.3.2 Etudes structurales des complexes

Lors de la synthèse des complexes nous avons isolé :

- trois composés sous forme de monocristaux dont l'étude structurale a été réalisée par diffraction des rayons X,
- les autres, obtenus sous forme de poudre, ont été caractérisés par les différentes techniques spectroscopiques (visible, RPE ou RMN).

#### IV.3.2.1 <u>Détermination structurale par diffraction des rayons X</u>

## **Complexe de nickel(II) avec le** $pycdien : [Ni(L^1H_{-2})(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$

L'étude radiocristallographique montre que ce composé est constitué par un complexe moléculaire et six molécules d'eau non coordonnées. La structure est un dimère centrosymétrique (**Figure IV-3**) dont chaque centre métallique est lié à cinq atomes d'azote  $(2 N_{py}, 2 N_{amid} \text{ et } 1 N_{amine})$  et à un atome d'oxygène d'une molécule d'eau coordonnée. Un même ligand est lié au premier nickel(II) par un groupement pyridylcarboxamide et par l'atome d'azote central et au second nickel(II) par le second groupement pyridylcarboxamide. Les deux cations Ni<sup>2+</sup> ont le même environnement octaédrique avec le plan équatorial constitué par trois atomes d'azote (2 N<sub>amid</sub> et 1 N<sub>py</sub>) et un atome d'oxygène. Les positions axiales sont occupées par deux atomes d'azote, 1 N<sub>py</sub> et 1 N<sub>amine</sub>.



**Figure IV-3** : Représentation Platon de  $[Ni(L^{1}H_{-2})(OH_{2})]_{2} \cdot 6 H_{2}O$ .

La liaison Ni–N<sub>amid</sub> (moyenne 2,03 Å) beaucoup plus courte que Ni–N<sub>amine</sub> (2,18 Å) et Ni–N<sub>py</sub> (moyenne 2,14 Å) (**Tableau IV-3**) indique les propriétés  $\sigma$  donneur de l'atome d'azote amidique déprotonné. Les longueurs des trois liaisons Ni–N sont en accord avec les valeurs obtenues de composés synthétisés au laboratoire [JUBERT, 2002]. Les deux atomes d'azote des groupements carboxamide occupent des positions *trans* sur chaque nickel(II). La distance intramoléculaire Ni····Ni est de 5,576 Å.

Les angles formés par les atomes donneurs en *trans* du nickel sont 170,8, 157,4 et 167,1°, éloignés de 180° pour un octaèdre parfait indiquent une forte distorsion autour de chaque centre métallique.

Liaiso	ons (Å)	Angles (°)	
Ni-N(1)	2,1513(17)	N(1)-Ni-N(3)	157,36(7)
Ni-N(2)	1,9986(16)	N(2)-Ni-N(4A)	170,80(7)
Ni–N(3)	2,1806(16)	N(5A)-Ni-O(3)	167,05(7)
Ni-N(4A)	2,0634(16)	N(1)-Ni-N(2)	77,24(7)
Ni–N(5A)	2,1337(16)	N(1)-Ni-N(4A)	102,00(7)
Ni-O(3)	2,0993(16)	N(1)-Ni-N(5A)	87,16(7)
Ni····Ni	5,576	N(1)-Ni-O(3)	93,49(7)
		N(2)–Ni–N(3)	81,12(6)
		N(2)-Ni-N(5A)	92,89(7)
		N(2)-Ni-O(3)	97,49(8)
		N(3)-Ni-N(4A)	100,43(6)
		N(3)-Ni-N(5A)	77,91(6)
		N(3)-Ni-O(3)	88,67(7)
		N(4A)–Ni–N(5A)	77,91(6)
		N(4A)-Ni-O(3)	91,62(7)

**Tableau IV-3 :** Longueurs de liaisons et angles de  $[Ni(L^1H_{-2})(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$ .

Le réseau cristallin dans ce complexe est stabilisé par deux liaisons hydrogène intramoléculaires et plusieurs intermoléculaires (**Figure IV-4**). Les liaisons intramoléculaires sont formées par l'hydrogène de l'amine secondaire et l'atome d'azote amidique déprotonné avec une distance  $N_{amid}$ ····H $N_{amine}$  de 2,981 Å. Les liaisons intermoléculaires forment une super-structure basée sur les interactions entre les atomes d'oxygène coordonnés et non coordonnés des molécules d'eau et les oxygènes des groupements carboxamides.



**Figure IV-4 :** Représentation partielle de  $[Ni(L^1H_{-2})(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$  montrant les liaisons hydrogène (seuls les atomes engagés dans de telles liaisons sont représentés).

L'insert présente les liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau.

Quatre des six molécules d'eau de cristallisation interagissent à travers des liaisons hydrogène formant ainsi un losange dans lequel deux atomes d'oxygène opposés se comportent comme donneurs et les deux autres comme accepteurs d'hydrogène (insert **Figure IV-4**), la distance  $O_{H20}$ ····H $O_{H20}$  étant 2,783 Å. Les atomes d'oxygène donneurs forment des liaisons hydrogène avec deux complexes voisins à travers les molécules d'eau coordonnées. Les atomes d'oxygène accepteurs pontent deux complexes à travers les atomes d'oxygène du groupement carboxamide avec une distance  $O_{amid}$ ····H $O_{H20}$  de 2,714 Å. La propagation de ces systèmes de liaison hydrogène crée une structure polymérique en strates à deux dimensions [HUBERT, 2007].

#### $\succ \underline{\text{Complexe de cuivre(II) avec le trenpicam : [Cu(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> <math>\geq 2 \text{ H}_2O}$

Le complexe est centrosymétrique (**Figure IV-5**) avec deux ligands tripodes liés à l'ion Cu(II) par un seul groupement picolinamide (les deux autres bras restant libres). Cette structure est d'autant plus surprenante que les sites de coordination non occupés par le ligand le sont par deux anions perchlorate. Ce composé cristallise avec deux molécules d'eau et deux anions perchlorates supplémentaires. L'environnement autour du cuivre(II) est octaédrique
avec les trois angles *trans* métalliques de 180° (**Tableau IV-4**). Le plan équatorial est formé de deux azotes pyridiniques et deux oxygènes amidiques, mutuellement en *trans*. Les positions axiales sont occupées par les atomes d'oxygène de deux anions perchlorates coordonnés. Les liaisons Cu–O<sub>ClO4</sub> (2,67 Å) beaucoup plus longues que Cu–O<sub>amid</sub> (1,96 Å) et Cu–N<sub>py</sub> (1,98 Å) révèlent un effet Jahn-Teller important.



**Figure IV-5** : Représentation Platon de  $[Cu(L^{3}H)_{2}(CIO_{4})_{2}](CIO_{4})_{2} \cdot 2 H_{2}O$ .

<b>Tableau IV-4</b> :Longueurs de liaisons et angles de [Cu(L <sup>3</sup> H) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 ŀ	H₂O.
---	------

		Liaisons (Å)		Angles (°)	
		Cu-O <sub>amid</sub>	1,9590(11)	$O_{ClO4}(1)$ – $Cu$ – $O_{ClO4}(2)$	180,0
(	$OCIO_4(1)$	Cu-N <sub>py</sub>	1,9768(15)	$O_{amid}(1)$ – $Cu$ – $O_{amid}(2)$	180,0
$O_{amid}(2)$	Npy(1)	Cu-O <sub>ClO4</sub>	2,676(2)	N <sub>py</sub> (1)–Cu–N <sub>py</sub> (2)	180,0
N <sub>py</sub> (2)	$O_{amid}(1)$			$O_{amid}(1)$ –Cu– $N_{py}(1)$	82,94(5)
(	) $C(0, (2))$			$O_{amid}(1)$ –Cu– $N_{py}(2)$	97,06(5)
	$5CIO_4(2)$			$O_{ClO4}(1)$ – $Cu$ – $O_{amid}(1)$	86,23(6)
				$O_{ClO4}(1)$ – $Cu$ – $O_{amid}(2)$	93,77(6)
				O <sub>ClO4</sub> (1)–Cu–N <sub>py</sub> (1)	94,07(8)
				O <sub>ClO4</sub> (1)–Cu–N <sub>py</sub> (2)	85,93(7)

Le réseau cristallin de ce complexe est stabilisé par différents types de liaisons hydrogène (Figure IV-6).

On observe deux types de liaisons intramoléculaires :

- le proton de l'azote apical est lié à trois atomes donneurs (2 N<sub>amid</sub> et 1 O<sub>amid</sub>) des trois bras du ligand formant ainsi un centre tris-chélaté avec une distance <sup>+</sup>N<sub>ap</sub>H····N<sub>amid</sub> de 2,95 et 2,99 Å et <sup>+</sup>N<sub>ap</sub>H····O<sub>amid</sub> de 2,73 Å,
- chacun des deux azotes pyridiniques non coordonnés se comporte comme accepteur de l'hydrogène du groupement amide adjacent ; les distances NH····N<sub>py</sub> sont de 2,73 et 2,67 Å.

Les groupements amidiques sont engagés dans deux types de liaisons intermoléculaires :

- deux atomes d'oxygène d'un anion perchlorate libre forment des liaisons avec deux hydrogènes amidiques de deux bras du tripode ; les distances O<sub>ClO4</sub>····HN<sub>amid</sub> sont respectivement de 2,84 et 3,22 Å,
- les deux groupements picolinamides des bras non coordonnés de deux complexes voisins interagissent dans un système de liaisons hydrogène : un des bras se comportant comme donneur et le second comme accepteur. La distance N<sub>amid</sub>H····O<sub>amid</sub>(2) est de 2,85 Å. La propagation de ces liaisons hydrogène donne un système polynucléaire à une dimension.



Figure IV-6 : Liaisons hydrogène dans le réseau cristallin de  $[Cu(L^{3}H)_{2}(CIO_{4})_{2}](CIO_{4})_{2}\cdot 2\ H_{2}O.$ 

## **Complexe de cobalt(III) avec le** *trenpicam* : CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

L'étude cristallographique montre que le cobalt forme avec le *trenpicam* tridéprotonné un complexe moléculaire cristallisant avec une molécule de NaClO<sub>4</sub> et deux molécules d'eau désordonnées. L'ion sodium est complexé par cinq atomes d'oxygène dont trois provenant d'un groupement amidique des trois complexes voisins et deux des molécules d'eau de cristallisation (**Figure IV-7**). Ainsi, les trois atomes d'oxygène des groupements amidiques du complexe sont liés à trois ions sodium créant une propagation en trois dimensions.



**Figure IV-7**: Propagation en trois dimensions formée par les atomes d'oxygène amidiques et l'ion sodium dans le composé  $CoL^{3}H_{.3} \cdot NaClO_{4} \cdot 2 H_{2}O$ .

Cette étude montre qu'il y a eu oxydation du cobalt(II) en cobalt(III) lors de la synthèse. Le cation Co<sup>3+</sup>, lié à trois atomes d'azote pyridinique et à trois amidique, est dans un environnement octaédrique (**Figure IV-8**).

Le complexe présente un axe de symétrie d'ordre 3 passant par l'azote apical et le cation métallique central. Les longueurs de liaisons Co–N<sub>py</sub> et Co–N<sub>amid</sub> respectivement de 1,96 et 1,93 Å sont en accord avec la déprotonnation des atomes d'azote amidiques. La valeur de la liaison Co-N<sub>py</sub> est conforme à celle trouvée dans la littérature, par contre celle de Co-N<sub>amid</sub> est légèrement plus grande (1,88 Å en moyenne) [JUBERT, 2002], [ALCOCK, 2005]. Les valeurs des angles de liaison (*trans* N<sub>py</sub>–Co–N<sub>amid</sub> de 176° et *cis* N<sub>py</sub>–Co–N<sub>amid</sub> de 88°) indiquent une légère distorsion de l'octaèdre.



Figure IV-8 : Représentation Mercury de CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub>.

#### IV.3.2.2 Caractérisation des composés par les techniques spectroscopiques

Afin d'avoir des informations structurales pour des composés isolés sous forme de poudre, nous avons réalisé diverses études spectroscopiques.

#### Composés de cuivre(II)

De manière générale, les spectres des composés de cuivre(II) ne présentent qu'une seule bande dans le domaine du visible [LEVER, 1984]. Les composés octaédriques présentent une bande large et dissymétrique correspondant à la transition  ${}^{2}E_{g} \longrightarrow {}^{2}T_{2g}$ . Par contre, la bande des composés pentacoordonnés est assez symétrique et relativement fine. De plus, la longueur d'onde au maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) donne une indication sur le chromophore pour une même géométrie, par exemple, pour un chromophore CuO<sub>6</sub> la bande se situe autour de 750 nm et pour CuN<sub>6</sub> autour de 600 nm [HATHAWAY, 1972].

La comparaison des spectres électroniques des complexes à l'état solide et en solution dans le DMF permet de voir l'effet du solvant sur le cation métallique. Les spectres électroniques des deux complexes ( $[CuL^1H](ClO_4)_2Cl$  et  $[Cu(L^3H)_2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$ ) où le ligand est protonné à l'état solide sont totalement différents de ceux en solution dans le DMF. Par contre, les quatre autres composés de cuivre(II) ( $[CuL^1](ClO_4)_2$ ,  $[CuL^1H_{-1}](ClO_4)$ ,  $[CuL^2](ClO_4)_2$  et  $[CuL^3](ClO_4)_2$ ) présentent des spectres similaires en solution et à l'état solide. Les spectres des six composés de cuivre(II) en solution dans le DMF sont représentés dans la **Figure IV-9**.



Figure IV-9 : Spectres des complexes de cuivre(II) en solution dans le DMF.

Pour les deux complexes  $[CuL^{1}H](ClO_{4})_{2}Cl$  et  $[Cu(L^{3}H)_{2}(ClO_{4})_{2}](ClO_{4})_{2}$ , à l'état solide, le maximum d'absorption se situe respectivement à 715 et 640 nm. L'étude par diffraction des rayons X du complexe  $[Cu(L^{3}H)_{2}(ClO_{4})_{2}](ClO_{4})_{2}$  montre qu'il présente un chromophore  $CuN_{2}O_{2}(O)_{2}$ . La position de la longueur d'onde au maximum d'absorption ( $\lambda_{max} = 640$  nm) beaucoup plus proche de celui des composés carrés de chromophore  $CuN_{2}O_{2}$  ( $\lambda_{max} = 610$  nm) [OLSON, 1971] est en accord avec la coordination très faible des anions perchlorate. Dans le cas du complexe  $[CuL^{1}H](ClO_{4})_{2}Cl$ , en raison de la protonnation de l'amine secondaire du ligand et de l'absence de molécules d'eau dans le composé, la coordination se fait par quatre atomes donneurs du ligand (2 N<sub>py</sub> et 2 O<sub>amid</sub>) et par deux anions perchlorate ; le chromophore de ces deux complexes serait  $CuN_{2}O_{2}(O)_{2}$ . Cependant, on observe une différence de 75 nm au niveau de la position de la longueur d'onde au maximum d'absorption des deux composés indiquant probablement une géométrie octaédrique moins déformée dans le cas de [CuL<sup>1</sup>H](ClO\_{4})\_{2}Cl.

En solution dans le DMF, les spectres électroniques de ces deux composés montrent que la longueur d'onde au maximum d'absorption se déplace vers les basses énergies d'environ 125 nm. La position du maximum d'absorption (850 et 765 nm respectivement pour  $[CuL^{1}H](ClO_{4})_{2}Cl$  et  $[Cu(L^{3}H)_{2}(ClO_{4})_{2}](ClO_{4})_{2})$  et la valeur du coefficient d'extinction molaire relativement faible ( $\varepsilon_{max} \approx 35 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) est en accord avec une géométrie octaédrique plus ou moins déformée avec la coordination de deux molécules de solvant.

Afin d'obtenir des informations sur les atomes coordonnés, nous avons entrepris l'étude par spectroscopie RPE. A l'état solide, à 150 K, on obtient une bande large centrée à 3250 G. En solution dans le DMF (**Figure IV-10**) ces deux composés possèdent des paramètres spectroscopiques similaires (**Tableau IV-5**).



**Figure IV-10 :** Spectres RPE de  $[CuL^1H]^{3+}$ ,  $[CuL^1]^{2+}$  et  $[CuL^1H_{-1}]^+$  en solution dans le DMF à 150 K.

Le quotient  $g_{II}/A_{II}$  est un indice empirique de la déformation du plan équatorial (xy). Addison *et coll*. [SAKAGUSHI, 1979] l'ont utilisé pour déterminer la géométrie de leurs composés tétracoordonnés : pour une valeur inférieure à 135 cm, il s'agit d'un plan carré et pour une valeur supérieure à 150 cm d'un tétraèdre. De même, Zaleski *et coll*. [BENITES, 2000] considèrent une absence de distorsion du plan équatorial si le rapport est inférieur à 135 cm dans une géométrie octaédrique.

Le rapport  $\frac{g_{\parallel}}{A_{\parallel}}$  égal à 163 cm pour  $[CuL^1H](ClO_4)_2Cl$  et 159 cm pour  $[Cu(L^3H)_2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$  montre une distorsion du plan équatorial dans ces deux composés. Nous pouvons donc dire que ces deux complexes présentent le même environnement en solution avec probablement un chromophore CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Schéma IV-1).



Schéma IV-1 : Structures possibles de [Cu(L<sup>1</sup>H)]<sup>3+</sup>.

Complexes	g⊥	<b>g</b> //	$A_{//}$ (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	$g_{\parallel}/A_{\parallel}$ (cm)
$[CuL^{1}H](ClO_{4})_{2}Cl$	2,07	2,31	142	163
$[CuL^1](ClO_4)_2$	2,07	2,30	145	159
$[CuL^1H_{-1}](ClO_4)$	2,05	2,21	190	116
$[CuL^2](ClO_4)_2$	2,07	2,37	143	166
$[CuL^3](ClO_4)_2$	2,08	2,31	145	159
$[Cu(L^{3}H)_{2}](ClO_{4})_{4}$	2,08	2,33	147	159

Tableau IV-5 : Paramètres RPE des complexes de cuivre(II) dans le DMF.

Les trois complexes, dans lesquels le ligand est neutre, présentent des spectres électroniques similaires. Pour chaque composé, les spectres obtenus, à l'état solide et en solution dans le DMF sont pratiquement identiques. Ces spectres (**Figure IV-9**) sont caractérisés par une bande large dissymétrique ( $\lambda_{max} \# 635$  nm) avec une intensité relativement faible ( $65 < \varepsilon_{max} < 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) caractéristique d'un environnement octaédrique. La comparaison de la longueur d'onde maximum ( $\lambda_{max}$ ) de ces trois complexes avec ceux décrits précédemment montre qu'elle se déplace d'environ 150 nm vers les fortes énergies. Ceci tend à prouver la présence d'atome(s) d'azote supplémentaire(s) dans la sphère de coordination des complexes de type CuL. La spectroscopie RPE montre que ces trois composés sont octaédriques. Le fait qu'ils possèdent des paramètres RPE similaires indique que :

- l'environnement du cation Cu<sup>2+</sup> pour les trois composés est le même,
- le troisième bras du ligand tripode  $L^3$  ne se lie pas au cuivre(II).

Comme le ligand *pycdien*  $L^1$  ne possède que trois atomes d'azote disponibles, le chromophore de ces composés ne peut être que CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Les paramètres spectroscopiques déterminés pour ces composés sont en accord avec eux obtenus par Mendoza-Diaz *et coll*. [MARTIN-POLO, 1995] dans l'étude de complexes de cuivre(II) avec la méthionine.

Le spectre électronique du seul composé de cuivre(II) isolé avec le ligand déprotonné  $[CuL^{1}H_{-1}](ClO_{4})$  présente une bande symétrique relativement fine ( $\lambda_{max} = 610$  nm) d'intensité assez élevée ( $\epsilon_{max} = 230$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) caractéristique d'une géométrie pyramidale à base carrée [HATHAWAY, 1987]. Les paramètres du spectre RPE du complexe et en particulier la valeur de A<sub>//</sub> très élevée (190.10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>) est en accord avec la pentacoordinence du composé pour un chromophore CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ou CuN<sub>4</sub>O. Le fait que :

- les composés octaédriques de type CuL avec le chromophore CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> qui ont une valeur de λ<sub>max</sub> = 635 nm très proche de celle du composé pentacoordonné (λ<sub>max</sub> = 610 nm),
- la longueur d'onde au maximum d'absorption du composé de cuivre(II) avec un ligand hexadenté linéaire amidique de géométrie pyramidale à base carrée soit à 550 nm [JUBERT, 2002],

semble indiquer que ce composé  $[CuL^1H_{-1}](ClO_4)$  possède un chromophore  $CuN_3O_2$ . Les trois atomes d'azote donneurs proviennent d'un noyau pyridinique, de la fonction amide déprotonnée adjacente et de l'amine centrale, et les atomes d'oxygène du solvant ou de la seconde fonction amide (**Schéma IV-2**).



**Schéma IV-2 :** Structure possible pour [CuL<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>]<sup>+</sup>.

### > Composés de nickel(II)

Une étude spectrophotométrique dans le domaine visible a également été effectuée pour les composés isolés sous forme solide :  $[NiL^1](ClO_4)_2$ ,  $[NiL^2](ClO_4)_2$ ,  $[NiL^3](ClO_4)_2$  et  $[NiL^3H_1](ClO_4)$ . Comme vu précédemment lors de l'étude en solution, un nickel(II) octaédrique présente un spectre avec trois bandes de transition correspondant à :

$$- {}^{3}A_{2}(F) \longrightarrow {}^{3}T_{2}(F) \qquad v_{1} = 10 \text{ Dq},$$
$$- {}^{3}A_{2}(F) \longrightarrow {}^{3}T_{1}(F) \qquad v_{2},$$
$$- {}^{3}A_{2}(F) \longrightarrow {}^{3}T_{1}(P) \qquad v_{3}.$$

La dernière bande est généralement masquée par la bande de transfert de charge.

Les spectres de nos complexes de nickel(II) sous forme solide et en solution dans le DMF sont identiques. En solution dans le DMF (**Figure IV-11** et **Tableau IV-6**), ils présentent deux bandes avec des coefficients d'extinction molaire faibles: une première bande située au-delà de 850 nm ( $\epsilon \# 7 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et la seconde entre 500 et 650 nm ( $7,5 \le \epsilon \le 18,0 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).



Figure IV-11 : Spectres des composés en solution dans le DMF.

	$[NiL^1]X_2$	$[NiL^2]X_2$	$[NiL^3]X_2$	[NiL <sup>3</sup> H <sub>-1</sub> ]X
$\lambda_1 (nm)$	> 1100	910	985	955
$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	-	6,5	7,5	6,1
$\lambda_2 (nm)$	$650^*$	650 <sup>*</sup>	575	550 <sup>*</sup>
$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	8,5	7,5	11,5	18,0
$10 \text{ Dq (cm}^{-1})$	< 9000	10990	10150	10470

**Tableau IV-6 :** Longueurs d'ondes au maximum d'absorption.

 $X:\mathsf{ClO}_4$ 

\* : valeur approchée, la bande de transfert de charge masque en partie la bande de transition électronique.

La bande de transfert de charge des composés en solution dans le DMF, très intense, masque en partie la bande  $v_2$ . De ce fait, la position de la transition  $v_3$  et le paramètre de Racah B n'ont pas été calculés.

Toutefois, la première transition  $v_1$  équivalente à 10 Dq permet d'obtenir des informations sur le chromophore de ces composés. En effet, la plus grande valeur de 10 Dq à 10990 cm<sup>-1</sup> correspond au complexe [NiL<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, qui possède donc le plus grand nombre d'atomes d'azote dans sa sphère de coordination. Le ligand *pzdien* dispose de trois atomes d'azote donneurs pouvant se lier (2 N<sub>pz</sub> et N<sub>amine</sub>). Comme le composé est octaédrique, trois atomes d'oxygène viennent compléter la coordinence 6, ils proviennent des fonctions amidiques et du solvant. Le chromophore serait donc NiN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Pour les deux complexes  $[NiL^3](ClO_4)_2$  et  $[NiL^3H_{-1}](ClO_4)$  avec le ligand *trenpicam* L<sup>3</sup>, la valeur de 10 Dq inférieure à celle du composé précédent (respectivement 10150 et 10470 cm<sup>-1</sup>) implique la présence de deux ou trois atomes d'azote dans la sphère de coordination, les atomes d'azote provenant des noyaux pyridiniques et/ou de l'amine tertiaire et ceux d'oxygène des fonctions amide et du solvant (le chromophore peut être NiN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou NiN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>). Cependant, dans le cas de  $[NiL^3H_{-1}](ClO_4)$ , un azote amidique déprotonné produit un champ plus fort qu'un atome d'azote d'amine secondaire ou pyridinique. Ainsi, le chromophore ne peut pas être NiN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, car la valeur de 10 Dq de ce complexe serait plus grande que celle de  $[NiL^2](ClO_4)_2$ . Ces deux complexes possèdent probablement un chromophore NiN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La valeur de 10 Dq de  $[NiL^1](ClO_4)_2$  (< 9000 cm<sup>-1</sup>) inférieure à celles des composés précédents indique qu'il y a au maximum deux atomes d'azote dans la sphère de coordination : le ligand possède trois atomes d'azote (2 N<sub>py</sub> et N<sub>amine</sub>) et deux oxygènes amidiques susceptibles de se lier. Comme le complexe est octaédrique, l'hexacoordination du nickel(II) est complétée par la fixation de deux molécules de solvant ; son chromophore serait NiN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### Composés de cobalt(II) et cobalt(III)

Plusieurs essais de synthèse de complexe de cobalt avec les quatre ligands ont été réalisés. Mais seuls les composés  $[Co^{(II)}L^3](ClO_4)_2$  et  $Co^{(III)}L^3H_{-3}$  avec le ligand *trenpicam* ont été isolés. La synthèse a été faite à partir d'un sel de cobalt(II), l'obtention d'un complexe de cobalt(III) implique une oxydation par le dioxygène de l'air.

L'étude par spectroscopie électronique montre que les spectres de ces deux composés à l'état solide ou en solution dans le DMF sont identiques.

Le complexe de cobalt(II) présente une bande large possédant un épaulement vers les basses énergies dont le maximum d'absorption se situe à 515 nm (**Figure IV-12**). L'allure de ce spectre, caractéristique d'un composé de cobalt(II) dans un environnement octaédrique [LEVER, 1984] est en accord avec les transitions :



**Figure IV-12** : Spectres électroniques de  $[CoL^3](ClO_4)_2$  et  $CoL^3H_{-3}$  en solution dans le DMF.

Dans le cas du composé de cobalt(III), on observe une seule bande [LEVER, 1984], masquée en partie par la bande de transfert de charge (**Figure IV-12**) correspondant à la transition  ${}^{1}A_{1g}$   $\longrightarrow$   ${}^{1}T_{1g}$ .

Le diamagnétisme du composé de cobalt(III) nous a permis d'entreprendre une étude par spectroscopie RMN, afin de mettre en évidence une éventuelle existence d'isomères ainsi que la rétention de la configuration en solution.

Nous avons d'abord étudié les spectres  ${}^{1}$ H (**Figure IV-13**) et  ${}^{13}$ C (**Figure IV-14**) à une dimension.



Figure IV-13 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub> dans D<sub>2</sub>O.
H py : protons portés par le cycle pyridinique
H aliph : protons portés par la chaîne aliphatique.

Les signaux présents au-delà de 7 ppm correspondent aux atomes d'hydrogène portés par les noyaux pyridiniques et ceux compris entre 2 et 3,5 ppm à ceux des groupements aliphatiques. Les données obtenues sont détaillées dans le **Tableau IV-7**.

Déplacements chimiques (ppm)	Multiplicité (constante de couplage)	Intégration (nb H)
2,11	ddd	1
2,95	multiplet	2
3,28	d ( <i>J</i> = 13,9 Hz)	1
7,20	d ( <i>J</i> = 5,6 Hz)	1
7,53	ddd $(J = 7,7 \text{ Hz}, J = 5,6 \text{ Hz}; J = 1,2 \text{ Hz})$	1
8,08	dd ( <i>J</i> = 7,8 Hz ; <i>J</i> = 1,0 Hz)	1
8,24	td ( $J = 7,7 \text{ Hz}$ ; $J = 1,2 \text{ Hz}$ )	1

**Tableau IV-7 :** Déplacements chimiques, multiplicités et intégrations obtenus à partir du spectre <sup>1</sup>H dans D<sub>2</sub>O de CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub>.

ddd : doublet de doublet de doublet

Comme dans le cas du ligand seul, les spectres de <sup>13</sup>C CPD (Composite Pulse Decoupling, **Figure IV-14**) et DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) confirment la présence d'un axe de symétrie C<sub>3</sub> (les trois « bras » sont donc identiques). Il n'y a donc pas présence d'isomères en solution dans le DMF.



Figure IV-14 : Spectre <sup>13</sup>C CPD dans D<sub>2</sub>O de CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub>.

C quat : carbone quaternaire ;

CH py : carbone du noyau pyridinique ;

CH<sub>2</sub> aliph : carbones aliphatiques.

Le spectre DEPT nous a permis de différencier les carbones portant un ou plusieurs atomes d'hydrogène des carbones quaternaires, qui n'apparaissent pas sur le spectre. Les résultats sont exposés dans le **Tableau IV-8**.

C quaternaire	CH pyridinique	CH <sub>2</sub> aliphatique
170.7	149,7	51.0
	142,0	- ,-
155 1	129,8	42 7
	125,8	,,

**Tableau IV-8 :** Déplacements chimiques des atomes de carbone de  $CoL^{3}H_{.3}$  dans  $D_{2}O$ .

La numérotation des atomes de carbone et d'hydrogène choisie est représentée **Schéma IV-3** ci-après.



**Schéma IV-3** : Numérotation des atomes de carbone et d'hydrogène du complexe CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub>.

Co n'apparaît pas pour plus de clarté.

Afin d'attribuer les autres atomes de carbone et ceux d'hydrogène, nous avons eu recours aux spectres à deux dimensions :

- COSY : COrrelation SpectroscopY pour le couplage <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H
- HMQC : Heteronuclear Multiple Quantum Coherence pour le couplage hétéronucléaire <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C à courte distance
- HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Connectivity pour le couplage hétéronucléaire
   <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C à longue distance.

Sur ces spectres, les taches de corrélation indiquent une forte interaction entre les atomes concernés.

Ainsi, sur le spectre HMQC (**Figure IV-15**), les taches représentent l'interaction entre un atome de carbone et le(s) hydrogène(s) qu'il porte. Nous avons donc :

С		Н
42,7	$\leftrightarrow$	2,11 et 3,28
51,0	$\leftrightarrow$	2,95
125,8	$\leftrightarrow$	8,08
129,8	$\leftrightarrow$	7,53
142,0	$\leftrightarrow$	8,24
149,7	$\leftrightarrow$	7,20.

Les protons à 2,11 et 3,28 sont donc géminés (portés par le même carbone). Le multiplet à 2,95 correspond aux deux atomes d'hydrogène portés par le carbone voisin.



**Figure IV-15 :** Spectre HMQC de  $CoL^{3}H_{-3}$  dans  $D_{2}O$ .

Le spectre COSY (**Figure IV-16**) nous donne des informations supplémentaires sur le noyau pyridinique. En effet, les taches de corrélation indiquent les signaux impliqués dans les différents couplages.



**Figure IV-16 :** Spectre COSY de CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub> dans D<sub>2</sub>O.

Ainsi, le proton apparaissant sous forme de doublet à 7,20 ppm (ou 8,08 ppm) se couple fortement avec le proton sous forme de triplet à 7,53 ppm (ou 8,24 ppm), de même que les deux protons sous forme de triplets à 7,53 et 8,24 ppm. Nous avons donc :

7,20 (d)  $\leftrightarrow$  7,53 (t)  $\leftrightarrow$  8,24 (t)  $\leftrightarrow$  8,08 (d).

Concernant les protons aliphatiques, aucune information supplémentaire n'est apportée : par exemple, le doublet à 3,28 ppm présente de fortes corrélations avec son géminé et avec ceux portés par le carbone voisin. Le spectre HMBC (**Figure IV-17**) montre les corrélations  ${}^{1}\text{H}{}^{-13}\text{C}$  à longue distance. En effet, le carbone du carbonyle (C<sub>6</sub>) corrèle avec les protons géminés à 2,11 et 3,28 ppm ; il s'agit des protons H<sub>7</sub>. Nous pouvons ainsi attribuer C<sub>7</sub>, puis C<sub>8</sub> et H<sub>8</sub>. Les déplacements chimiques des différents atomes de carbone et des protons sont donnés dans le **Tableau IV-9**.



**Figure IV-17 :** Spectre HMBC de  $CoL^{3}H_{-3}$  dans  $D_{2}O$ .

Pour le noyau pyridinique, on constate que le carbone quaternaire  $C_5$  interagit peu avec le triplet à 7,53 ppm, il s'agit donc du proton le plus éloigné de ce carbone, il est alors en position *para*- de C<sub>5</sub>. Nous pouvons donc attribuer H<sub>3</sub> à 7,53 ppm. Ainsi, tous les protons et les carbones du noyau pyridinique sont attribués.

De même, le signal à 170,7 ppm correspondant au carbonyle C<sub>6</sub>, présente une corrélation avec le doublet à 8,24 ppm et le triplet à 8,08 ppm confirmant cette hypothèse. En effet, les protons  $H_3$  et  $H_4$  sont plus éloignés du carbonyle comparativement aux protons  $H_2$  et  $H_1$ .

La complexation de Co(III) par le ligand entraîne une modification des déplacements chimiques des protons du noyau aromatique. En effet, le multiplet à 7,85 ppm du *trenpicam* seul donne un doublet et un triplet dans le complexe. Ce qui prouve bien l'implication du noyau pyridinique dans la complexation. De plus, le blindage du carbone quaternaire  $C_6$ indique que la fonction amide intervient également dans la complexation.

	$L^3 \cdot 4$	HC1	CoL <sup>3</sup> H <sub>-3</sub>	
	<sup>1</sup> H (ppm)	<sup>13</sup> C (ppm)	<sup>1</sup> H (ppm)	<sup>13</sup> C (ppm)
1	7,85	123,5	8,08	125,8
2	8,21	142,4	8,24	142,0
3	7,85	128,4	7,53	129,8
4	8,59	145,2	7,20	149,7
5	-	141,2	-	155,1
6	-	160,7	-	170,7
7	3,72	33,8	2,11 et 3,28	42,7
8	3,93	51,7	2,95	51,0

**Tableau IV-9** : Valeurs des déplacements chimiques de  $CoL^{3}H_{-3}$  et de  $L^{3} \cdot 4$  HCl dans  $D_{2}O$ .

<u>Remarque</u> : Le signal à 2,11 ppm, qui intègre pour un hydrogène, correspond à un doublet de doublet. Il présente donc une constante de couplage avec chacun des trois protons voisins, plus précisément avec le proton géminé et les deux protons portés par le carbone adjacent. En théorie, ce type de signal donne huit raies, mais ici, seules sept raies sont observables ; les deux médianes se chevauchent.

Les constantes de couplage entre les protons  $H_7$  a pu être déterminé ( $J_{7-7'} = 13,9$  Hz). Les couplages  $J_{7-8}$  et  $J_{7-8'}$  sont des valeurs approchées (respectivement 5,2 Hz et 9,9 Hz **Schéma IV-4**). En revanche,  $J_{7'-8}$  et  $J_{7'-8'}$  sont trop faibles pour être mesurables. De ce fait, le second proton  $H_7$  apparaît sous la forme d'un doublet large. Les protons  $H_8$  résonnent sous la forme d'un multiplet complexe.



**Schéma IV-4 :** Couplage des protons  $H_7$  et  $H_8$  de CoL<sup>3</sup> $H_{-3}$  dans D<sub>2</sub>O. Co n'est pas représenté pour plus de clarté.

Cette analyse nous montre que la complexation du Co(III) avec le ligand *trenpicam* privilégie une configuration symétrique d'ordre 3 rendant compte de l'équivalence des trois bras du ligand et différenciant ainsi les protons du groupement aliphatique.

## IV.4 Bilan sur les complexes solides

Treize complexes ont été synthétisés et caractérisés à l'aide de l'analyse centésimale et différentes spectroscopies (IR, UV-visible, RMN et RPE). Trois de ces composés ont donné des monocristaux étudiés par diffraction des rayons X :  $[Cu(L^3H)_2](ClO_4)_4 \cdot 2 H_2O$ ,  $[Ni(L^1H_2)(OH_2)]_2 \cdot 6 H_2O$  et  $CoL^3H_3 \cdot NaClO_4 \cdot 2 H_2O$ . L'entourage du cation métallique dans la plupart des complexes est octaédrique sauf dans  $[CuL^1H_{-1}](ClO_4)$  où est pyramidal à base carrée.

La majorité de ces complexes a été obtenue avec les ligands porteurs de picolinamides (*pycdien* et *trenpicam*). Malgré différentes méthodes de synthèse, nous n'avons pu obtenir de complexes avec le *tripz*. Comme vu précédemment lors de l'étude en solution aqueuse, la complexation par le groupement pyrazinamide est moins facile que pour le groupement picolinamide.

Conclusion

Ce travail a permis l'étude de la coordination du cuivre(II), du nickel(II) et du cobalt(II) ou cobalt(III) avec des ligands linéaires ou tripodes porteurs de picolinamides ou de pyrazinamides en solution aqueuse ainsi que la caractérisation des composés solides.

L'étude de la complexation avec le cobalt(II) en solution aqueuse n'a pu être menée à bien, la réaction étant lente. Pour les cations cuivre(II) et nickel(II), l'étude en solution indique que les complexes de type  $[MLH_1]^+$  et  $MLH_2$  sont communs à tous les ligands. Par contre, les espèces  $[MLH]^{3+}$  et  $[ML]^{2+}$  n'existent que pour les ligands *pycdien* et *trenpicam*. L'absence de ce type d'espèces pour *pzdien* et *tripz* montre que le groupement pyrazinamide se lie moins facilement que le groupement picolinamide en solution aqueuse.

Dans le cas du cuivre(II), seul le *tripz* présente des espèces binucléaires  $([Cu_2L^4H_2]^{2^+}, [Cu_2(L^4H_2)(OH)]^+$  et  $Cu_2(L^4H_2)(OH)_2)$  avec la déprotonnation probable de deux fonctions amide sur trois, mais le troisième « bras » intervient très probablement dans la complexation, ce type d'espèce n'existant pas avec le ligand linéaire. Avec le nickel(II), les ligands tripodes donnent une espèce de type [NiLH\_3]<sup>-</sup> en solution aqueuse.

Ainsi, l'étude en solution a également montré que les complexes de cuivre(II) sont plus stables que ceux de nickel(II), ce qui est en accord avec la série d'Irving-Williams, et que le pouvoir complexant des ligands linéaires est inférieur à celui des tripodes.

Les six composés où le ligand n'est pas sous forme neutre (protonné ou déprotonné) ont été isolés à partir de préparations en solution aqueuse. Ceci peut expliquer l'absence de complexes définis pour le ligand *tripz*; en effet, l'étude en solution a montré que différents équilibres se superposent dans un même domaine de pH et qu'aucune espèce ne prédomine. Les sept composés de type ML (ligands sous forme neutre) ont, quant à eux, été obtenus à partir de préparations dans l'éthanol.

Il est à noter que la majorité des complexes ont été obtenus à partir de ligands porteurs de picolinamides (*pycdien* et *trenpicam*), ce qui confirme que ce groupement se lie plus facilement au cation métallique que le groupement pyrazinamide en solution aqueuse.

Sept complexes obtenus à l'état solide à partir des ligands linéaires (dont deux avec le *pzdien*) ont été caractérisés et six avec le ligand tripode *trenpicam*. Parmi ces derniers, l'étude structurale indique que le troisième « bras » n'intervient pas dans les deux composés de cuivre(II) et dans le cas de  $[NiL^3](ClO_4)_2$ ,  $[NiL^3H_.)](ClO_4)$  et  $[CoL^3](ClO_4)_2$ , il nous est impossible de confirmer ou d'infirmer la coordination de celui-ci. Par contre, l'étude par diffraction des rayons X montre que dans CoL<sup>3</sup>H<sub>.3</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, les trois « bras » sont

bien liés au cobalt(III) par les groupements picolinamides déprotonnés. Les composés obtenus sous forme solide avec le *pycdien* étant différents de ceux isolés avec le *trenpicam*, l'influence du troisième « bras » est donc difficile à mettre en évidence.

Les espèces  $[MLH_1]^+$  et MLH\_2, communes à tous les ligands d'après l'étude en solution aqueuse, ont été isolées à l'état solide :  $[CuL^1H_{-1}](ClO_4)$ ,  $[Ni(L^1H_2)(OH_2)]_2$  et  $[NiL^3H_1](ClO_4)$  ( $L^1 = pycdien$  et  $L^3 = trenpicam$ ). Bien qu'avec le *pzdien* il existe des zones de pH où certaines espèces représentent presque 100 % du cuivre en solution, nous n'avons pu isoler à ce jour de tels complexes avec ce ligand. L'étude par diffraction des rayons X a montré que  $[Ni(L^1H_2)(OH_2)]_2$  forme une espèce dimère dans laquelle chaque ligand se lie aux deux centres métalliques.

Pour les ligands tripodes, l'étude en solution a montré qu'en milieu aqueux, l'espèce anionique  $[MLH_3]^-$  peut se former avec le nickel(II) mais aucun composé solide de ce type n'a pu être obtenu. Un complexe neutre avec le *trenpicam* tridéprotonné a été isolé sous forme solide avec le cobalt(III) : CoL<sup>3</sup>H<sub>-3</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. L'étude par diffraction des rayons X indique que le ligand est lié au cation par ses trois bras à l'aide des groupements picolinamides déprotonnés.

Deux composés dans lesquels le ligand est protonné ont été synthétisés avec le cuivre(II) pour donner  $[CuL^1H](ClO_4)_2Cl$  et  $[Cu(L^3H)_2(ClO_4)_2](ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ . L'étude par diffraction des rayons X de ce dernier a révélé une coordination inattendue du cation métallique : le cuivre(II) n'est lié que par un seul des bras de chacun des deux ligands à l'aide des groupements picolinamides et la coordinence 6 est complétée par deux anions perchlorate.

Enfin, les composés de type ML sont en fait peu présents en solution aqueuse : le pourcentage de l'espèce  $[CuL^1]^{2+}$  au maximum de formation est de l'ordre de 10 % et cette espèce n'existe pas dans le cas du *pzdien*. Cependant, nous avons réussi à isoler cinq complexes ML en milieu éthanolique pour les ligands porteurs de picolinamides (M = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>) et deux pour le *pzdien* (M = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>). Les groupements pyrazinamide se lient également moins facilement que les groupements picolinamides en milieu éthanolique puisque aucun complexe n'a pu être isolé avec le ligand *tripz*.

Ainsi, ce travail a permis de démontrer que le groupement pyrazinamide est un moins bon complexant que le groupement picolinamide. L'étude en solution aqueuse indique que la présence du troisième « bras » dans le cas du *tripz* permet la formation de complexes dinucléaires en milieu basique.

Il reste donc à étudier les capacités oxydo-réductrices à l'aide de la voltampérométrie cyclique de nos composés, à tester leur capacité catalytique et en particulier leur activité superoxide dismutase. Il serait également intéressant d'essayer d'autres méthodes de synthèse de complexes dans le cas du *tripz*, l'étude en solution avec le cuivre(II) étant très prometteuse avec la formation de complexes binucléaires en milieu basique. Ces espèces bimétalliques pourraient conduire à de multiples échanges d'électrons ou encore à catalyser des réactions organiques. De plus, l'étude de la coordination des ligands porteurs de pyrazinamides *pzdien* et *tripz* avec des lanthanides comme par exemple Eu(III) et Gd(II) pourrait conduire à la synthèse de nouveaux complexes photoluminescents.

# **Bibliographie**

- [AFSHAR, 2004]: R. K. Afshar, A. K. Patra, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2004, **43** (18), 5736
- [AFSHAR, 2006]: R. K. Afshar, A. K. Patra, E. Bill, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2006, **45** (9), 3774
- [ALCOCK, 2005]: N. W. Alcock, G. Clarkson, P. B. Glover, G. A. Lawrance, P. Moore et M. Napitupulu, *Dalton Trans.*, 2005, (3), 518
- [ALLISON, 1971]: J. W. Allison et R. J. Angelici, Inorg. Chem., 1971, 10 (10), 2233
- [BARET, 1998]: P. Baret, V. Beaujolais, C. Béguin, D. Gaude, J.-L. Pierre et G. Serratrice, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, (6), 613
- [BARET, 2000]: P. Baret, C. Béguin, G. Gellon, J.-L. Pierre, G. Serratrice, F. Thomas, J.-P. Laulhère et E. Saint-Aman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, (6), 1219
- [BARNES, 1978]: D. J. Barnes, R. L. Chapman, R. S. Vagg et E. C. Watton, J. Chem. Eng. Data, 1978, 23 (4), 349
- [BARONDEAU, 2004]: D. P. Barondeau, C. J. Kassman, C. K. Bruns, J. A. Tainer et E. D. Getzoff, *Biochem.*, 2004, 43 (25), 8038
- [BENCINI, 1999]: A. Bencini et D. Gatteschi, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I : Methodology*, E. I. Solomon et A. B. P. Lever, 1999, 93
- [BENITES, 2000]: P. J. Benites, D. S. Rawat et J. M. Zaleski, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122 (30), 7208
- [BROWN, 1986]: S. J. Brown, X. Tao, D. W. Stephan et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1986, **25** (19), 3377
- [BROWN, 1988]: S. J. Brown, X. Tao, T. A. Wark, D. W. Stephan et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1988, 27 (9), 1581
- [BROWN, 1989]: S. J. Brown, S. E. Hudson, D. W. Stephan et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1989, 28 (3), 468
- [CARIS, 1996]: C. Caris, P. Baret, J.-L. Pierre et G. Serratrice, *Tetrahedron*, 1996, **52** (13), 4659
- [CHAVEZ, 1996]a: F. A. Chavez, C. V. Nguyen, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1996, **35** (21), 6282
- [CHAVEZ, 1996]b: F. A. Chavez, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1996, **35** (5), 1410

- [CHAVEZ, 1998]: F. A. Chavez, J. M. Rowland, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, J. Am. Chem. Soc., 1998, **120** (35), 9015
- [FERSHT, 1971]: A. R. Fersht, J. Am. Chem. Soc., 1971, **93** (14), 3504 [FONTECAVE, 1998]: M. Fontecave et J.-L. Pierre, Coord. Chem. Rev., 1998, **170** (1), 125

[FOURNAISE, 1987]: R. Fournaise et C. Petifaux, Talanta, 1987, 34 (4), 385

- [FOURNAISE, 1990]: R. Fournaise et C. Petifaux, Analusis, 1990, 18 242
- [FRENNA, 1985]: V. Frenna, N. Vivono, G. Consiglio et D. Spinelli, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1985, (12), 1865
- [GANS, 1996]: P. Gans, A. Sabatini et A. Vacca, Talanta, 1996, 43 (10), 1739
- [GERARD, 2005]: C. Gérard, A. Mohamadou, J. Marrot, S. Brandes et A. Tabard, *Helv. Chim. Acta*, 2005, **88** (9), 2397
- [HATHAWAY, 1972]: B. J. Hathaway, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, (12), 1196
- [HATHAWAY, 1987]: B. J. Hathaway, G. Wilkinson, R. D. Gillard et J. A. MacCleverty, *Comp. Coord. Chem.*, 1987, **5** 533
- [HUBERT, 2007]: S. Hubert, A. Mohamadou, C. Gérard et J. Marrot, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360** (5), 1702
- [IWASAKI, 1975]: N. Iwasaki, K. Sone et H. Ojima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1975, 48 (8), 2279
- [JACOB, 2006]: W. Jacob et R. Mukherjee, Inorg. Chim. Acta, 2006, 359 (14), 4565
- [JUBERT, 2001]: C. Jubert, A. Mohamadou, J. Marrot et J.-P. Barbier, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, (8), 1230
- [JUBERT, 2002]: C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gérard, S. Brandes, A. Tabard et J.-P. Barbier, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, (13), 2660
- [JUBERT, 2003]: C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gérard, S. Brandes, A. Tabard et J.-P. Barbier, *Inorg. Chem. Comm.*, 2003, **6** (7), 900
- [KAIM, 1994]a: W. Kaim et B. Schwederski, *Bioinorganic chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, Wiley, 1994, p 187
- [KAIM, 1994]b: W. Kaim et B. Schwederski, *Bioinorganic chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, Wiley, 1994, p 173
- [KIM, 1964]: M. K. Kim et A. E. Martell, Biochem., 1964, 3 (8), 1169
- [KIM, 1966]: M. K. Kim et A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88 (5), 914
- [LEVER, 1984]: A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 2<sup>nd</sup> Edition, 1984
- [MARTIN, 1973]: R. B. Martin et W. C. Hutton, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95 (14), 4752

- [MARTIN-POLO, 1995]: J. J. Martin-Polo, W. L. Driessen, F. Cervantes-Lee et G. Mendoza-Diaz, J. Inorg. Biochem., 1995, **59** (1), 53
- [MASCHARAK, 2002]: P. K. Mascharak, Coord. Chem. Rev., 2002, 225 (1-2), 201
- [MOHAMADOU, 2001]: A. Mohamadou et C. Gérard, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, (22), 3320
- [MOHAMADOU, 2004]: A. Mohamadou, C. Jubert, N. Gruber et J.-P. Barbier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, (6), 1285
- [MOLDAY, 1972]: R. S. Molday et R. G. Kallen, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94 (19), 6739
- [MOTEKAITIS, 1974]: R. J. Motekaitis et A. E. Martell, Inorg. Chem., 1974, 13 (3), 550
- [MULQI, 1981]: M. Mulqi, F. S. Stephens et R. S. Vagg, Inorg. Chim. Acta, 1981, 53 L91
- [NAWATA, 1967]: Y. Nawata, H. Iwasaki et Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1967, 40 (3), 515
- [NOVERON, 1998]: J. C. Noveron, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1998, **37** (6), 1138
- [OLSON, 1971]: C. D. Olson, G. Basu et R. Linn Belford, J. Coord. Chem., 1971, 1 (1), 17
- [PATRA, 1999]: A. K. Patra et R. Mukherjee, Inorg. Chem., 1999, 38 (7), 1388
- [PATRA, 2003]: A. K. Patra, J. M. Rowland, D. S. Marlin, E. Bill, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2003, 42 (21), 6812
- [PIERRE, 2000]: J.-L. Pierre, Chem. Soc. Rev., 2000, 29 (4), 251
- [ROWLAND, 2001]: J. M. Rowland, M. L. Thornton, M. M. Olmstead et P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2001, 40 (5), 1069
- [SABATINI, 1992]: A. Sabatini, A. Vacca et P. Gans, Coord. Chem. Rev., 1992, 120 389
- [SAKAGUSHI, 1979]: U. Sakagushi et A. W. Addison, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, (4), 600
- [SERRATRICE, 1997]: G. Serratrice, H. Boukhalfa, C. Béguin, P. Baret, C. Caris et J.-L. Pierre, *Inorg. Chem.*, 1997, **36** (18), 3898
- [SHELDRICK, 1999]: G. M. Sheldrick, SHELX-TL NT v 5.10, Bruker AXS, Inc., 1999
- [SINGH, 2005]a: A. K. Singh et R. Mukherjee, Dalton Trans., 2005, (17), 2886
- [SINGH, 2005]b: A. K. Singh et R. Mukherjee, Inorg. Chem., 2005, 44 (16), 5813
- [SMITH, 1989]: R. M. Smith et A. E. Martell, *Critical Stability Constants, Volume 6: Second Supplement*, Plenum Press, 1989, 258
- [STEENLAND, 1997]: M. W. A. Steenland, I. Dierck, G. G. Herman, B. Devreese, W. Lippens, J. Van Beeumen et A. M. Goeminne, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, (19), 3637

[STEENLAND, 1999]: M. W. A. Steenland, P. Westbroek, I. Dierck, G. G. Herman, W. Lippens, E. Temmerman et A. M. Goeminne, *Polyhedron*, 1999, **18** (26), 3417

[VAGG, 1982]: R. S. Vagg et F. S. Stephens, Inorg. Chim. Acta, 1982, 57 43

[YAMAZAKI, 1974]: N. Yamazaki et F. Higashi, *Tetrahedron*, 1974, **30** (11), 1323