



HAL
open science

Le cyclame, une plateforme modulaire pour la conception de polymères de coordination : de la molécule "switch" au matériau moléculaire dynamique.

Aurélien Gasnier

► To cite this version:

Aurélien Gasnier. Le cyclame, une plateforme modulaire pour la conception de polymères de coordination : de la molécule "switch" au matériau moléculaire dynamique.. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00366049

HAL Id: tel-00366049

<https://theses.hal.science/tel-00366049>

Submitted on 5 Mar 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Département de
Chimie Moléculaire
Grenoble
UMR 5250

THESE



Présentée par

Aurélien GASNIER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Spécialité : Chimie

Le cyclame, une plateforme modulaire pour la
conception de polymères de coordination : de la
molécule "*switch*" au matériau moléculaire dynamique.

Thèse soutenue le 5 décembre 2008 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	P. Audebert	Professeur des Universités
	E. Guillon	Professeur des Universités
Examineurs :	R. Auzely	Professeur des Universités
	U. Darbost	Maître de Conférences
	J.-C. Moutet	Professeur des Universités
	G. Royal	Maître de Conférences

Thèse préparée au Département de Chimie Moléculaire (UMR CNRS 5250)

De l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (FR 2607),

Université Joseph Fourier, Grenoble.

À l'oiseau le nid ; à l'araignée la toile ; à l'Homme, l'amitié.

William Blake

Para mi amiga...

Para mi amor...

Para mi luz...

Para mi Laura.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR) puis au Département de Chimie Moléculaire (DCM) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (ICMG).

Je remercie Guy Royal, maître de conférences à l'Université Joseph Fourier, pour m'avoir permis de travailler à ce sujet ambitieux, largement pluridisciplinaire. Je salue l'énergie considérable déployée pour ce projet, notamment par la concrétisation de plusieurs collaborations. Je remercie également le professeur Jean-Claude Moutet pour sa patience, sa bienveillance et ses nombreux conseils toujours particulièrement avisés. Je tiens à leur témoigner ma reconnaissance pour leurs efforts conjoints et l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Il me fait plaisir de témoigner ma gratitude à l'égard de Pierre Terech, pour tout ce qu'il m'aura généreusement prodigué, tant sur le plan scientifique qu'humain. Ce fut un plaisir réel et intense pour moi de partager d'innombrables et très diverses conversations avec un scientifique d'exception mais plein d'humilité, dont la sympathie et le cœur ne sont pas les moindres de ses nombreuses qualités.

Je remercie messieurs Pierre Audebert, professeur de l'École Normale Supérieure de Cachan et Emmanuel Guillon, professeur de l'Université de Reims pour avoir accepté la charge de rapporteur de ce manuscrit. Je joins également à ces remerciements Madame la présidente du Jury, le professeur Rachel Auzely du CERMAV ainsi que le Docteur Ulrich Darbost de l'Université de Lyon qui ont participé à l'examen de cette thèse.

Je voudrais remercier les jeunes scientifiques que j'ai eu le privilège d'encadrer, pour l'aide qu'ils m'ont apporté, et le plaisir que j'ai eu à les aider : Pauline, Nico, Seb et Maëlle. Je leur souhaite beaucoup de réussite dans la suite de leur carrière et avant tout beaucoup de bonheur dans leur vie.

Ceci ravive en moi une pensée émue à l'égard de ceux qui ont su prendre soin de moi alors que je n'étais encore qu'un jeune stagiaire, et sans qui je n'aurais peut être pas eu la motivation pour me lancer dans une thèse : François Gitzhofer, Hugues Ménard et François Hudon pour m'avoir accueilli dans leur chaleureux pays, Pierre Audebert et Gilles Flavier dans leur chaleureux labo.

Merci par ailleurs à tout ceux qui contribuent à rendre agréable la vie au labo : Christophe pour tout ce qu'il fait pour tous, son indéfectible gentillesse a été à maintes reprises une source d'inspiration. Bruno, qui sous son apparence bougonne cache mal une bienveillance sans aucune borne. Jérôme, dont le caractère jovial et l'humour inattendu éclaircissent toujours les maussades journées d'hiver. Fred, pour son humour corrosif et sa sincérité. Damien, pour ses conseils et sa disponibilité. Alain, jamais en mal d'une petite pique.

Merci à ma Laura. Ton courage et ta ténacité me servent chaque jour d'exemple. Merci pour ta patience. Merci pour m'avoir toujours soutenu au cours de cette année difficile. Merci pour avoir rendu la précédente inoubliable. Merci à ma merveilleuse amie. En la oscuridad de la incertidumbre, encontraremos un camino. Ses la luz de mi vida.

Je remercie ma mère et mon frère pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ma vie. Sans vous ce manuscrit ne serait pas. Merci pour tout, en particulier d'avoir toujours été là pour moi, et m'avoir permis de mener à bien ce rêve parmi tant d'autres.

Je tiens à témoigner ici de mon affection à mes amis de labo, qui m'ont accompagné (soutenu ? supporté ?) au cours de ma pérégrination. La mémoire de nos nombreux souvenirs n'éveille en moi que plaisir et émotion. Merci donc vous qui avez contribué à remplir ces trois années exigeantes de moments inoubliables. Jean, mon pote, pour ses innombrables qualités ; ta gentillesse et ton sens de l'humour n'ont pas d'égal. Marie et Ludvine, mes deux mamans adoptives de labo, dont le (sour)rire, la perpétuelle bonne humeur et la gentillesse ne m'ont jamais laissé seul face à l'adversité. Ludo(vickeu, alias XIII), l'espiègle et loyal copain, parfois bougon, mais toujours prêt à tout pour ses amis (même s'il s'endort plus vite que son ombre). Xavier, perdu un moment comme moi dans les lointaines contrées d'Azeroth et Jessica, qui a eu le privilège de l'en sortir : merci beaucoup à tous les deux pour votre gentillesse et votre hospitalité, qui ont transformé des mois qui auraient pu être très compliqués en une bien agréable expérience. Hajra, dont la sérénité n'a pas de limite. Sélim, toujours là pour une bonne soirée et son égérie, la petite Adriana, qui résiste courageusement face à l'hydre de l'humour machiste qui règne dans le labo de synthèse. Georges, dont les étranges histoires de frites résonnent encore aussi dans ma tête, à qui chaque lettre de cette thèse est un hommage. Et puis quelques « anciens » : Charles le grand, de taille et de droiture, impressionnant à plus d'un chapitre ; Aymeric le pinçant ; Sophie la rigolote, jamais en mal d'un conseil au labo ou d'un verre au bistro ; Jean-Claude Leprêtre, pour son caractère incroyable. Foucou à Xu et Shounian. Tchao Raouda, ça a été un plaisir de te connaître. Salut aussi aux petits nouveaux, Seb et Fabien ; vous m'avez l'air bien parti pour reprendre le flambeau de la fraternité qui brille entre les thésards du labo, et le porter au firmament. Je vous souhaite à tous le meilleur dans chaque aspect de votre vie.

Foucou aussi à Shreedhar et Sandrine pour leur soutien à l'ESRF et nos discussions agréables au CEA. Je vous souhaite beaucoup de réussite dans la suite de votre carrière.

MERCI à mes amis d'outre-grenoble, rencontrés aux hasards heureux de la vie : Xavier, l'ami pour toujours et Axel avec qui j'ai passé une bien agréable partie de mon enfance. Fred, Greg, Hann, Gaëlle, Nicolas (Joules !), Guillaume, mes copains des années lycées et bien plus. Abel (barbe rouge), Gros David (barbe noire), Matt (det sum en gang var), Grego (vin et diesel), Max(steen, the true guitar-hero)ence, mes cinq frères adoptifs, pour tout ce qu'ils m'ont apporté : remises en question, joies, plaisirs, musique, vie (et un peu d'alcool pour faire passer tout ça). Grâce à vous, si le voile blanc du destin se lève sur une aube sombre, ce sera le sourire aux lèvres que je fixerai l'horizon, grimpé de blanc et de noir, à vos côtés sur un drakkar traversant le fjord hurlant.

Sommaire

Introduction générale	- 1 -
Chapitre I : Les Polymères de coordination	- 5 -
Préambule : les polymères organiques « classiques »	- 7 -
1. Généralités et concepts de base	- 7 -
2. Polymères et polymérisation ⁽⁵⁾ : définitions, exemples	- 7 -
3. Conformations, configurations, structure	- 8 -
4. Liaison covalente : importance de l'étape de polymérisation	- 10 -
I. De la chimie supramoléculaire aux polymères dynamiques	- 12 -
II. Les polymères de coordination	- 14 -
II. 1. Introduction	- 14 -
II. 2. Définition	- 15 -
II. 3. Elongation	- 17 -
III. Choix du groupement coordinant	- 22 -
III. 1. Motif pyridine	- 22 -
III. 2. Motifs polypyridines	- 24 -
III. 3. Macrocycles à base de terpyridine	- 28 -
IV. Compétition chaînes/anneaux	- 31 -
IV. 1. Considérations thermodynamiques	- 31 -
IV. 2. Rôle de l'espaceur	- 34 -
IV. 3. Influence des conditions expérimentales	- 37 -
V. Caractérisation	- 41 -
VI. Applications potentielles à la science des matériaux	- 44 -
VII. Perspectives, objectifs	- 49 -
Références bibliographiques du chapitre I	- 50 -
Chapitre II : Synthèse, propriétés et applications des dérivés cyclame	- 57 -
I. Généralités : polyamines et cyclame	- 59 -
I. 1. Polyamines : de la Nature à l'industrie	- 59 -
I. 2. Cyclame : histoire et synthèse	- 59 -
II. Les complexes tétrazamacrocycliques	- 62 -
II. 1. Stabilité des complexes cyclamiques	- 62 -

II. 2. Considérations stériques _____	- 64 -
II. 3. Applications des tétraazamacrocycles _____	- 66 -
III. Systèmes dynamiques et interrupteurs moléculaires _____	- 71 -
III. 1. Les interrupteurs moléculaires, généralités _____	- 71 -
III. 2. Interrupteurs moléculaires et Cyclame _____	- 72 -
IV. Conclusion du chapitre, objectifs des chapitres III à V _____	- 75 -
Références bibliographiques du chapitre II _____	- 77 -
Chapitre III : Polymères de coordination à espaceur dioxocyclame _____	- 81 -
I. Introduction : polymères de coordination multitopiques _____	- 83 -
II. Système dynamique monocomplexe/polyélectrolyte acide-base contrôlé _____	- 84 -
II. 1. Choix du couple métal/ligand _____	- 84 -
II. 2. Coordination de L^1 par le triflate de cuivre (II) _____	- 86 -
II. 3. Dynamique structurale _____	- 101 -
III. Polymères homo- et hétérométalliques _____	- 105 -
III. 1. Objectifs _____	- 105 -
III. 2. Caractérisation des complexes _____	- 106 -
III. 3. Dynamique structurale _____	- 116 -
IV. Conclusion : Exploitation d'un ligand multitopique activable _____	- 118 -
Annexes du chapitre III _____	- 119 -
Références bibliographiques du chapitre III _____	- 120 -
Chapitre IV : Polymères de coordination à espaceur cyclame _____	- 123 -
I. Polymères homo- et hétérométalliques dynamiques _____	- 125 -
II. Ligands L^2, L^3, L^5 et L^6 _____	- 126 -
II. 1. Synthèse des ligands _____	- 126 -
II. 2. Etude électrochimique des ligands _____	- 126 -
III. Coordination compétitive et polymérisation _____	- 129 -
III. 1. Préparation des complexes métalliques _____	- 129 -
III. 2. Etudes électrochimiques et spectroscopiques des complexes _____	- 130 -
III. 3. Etude électrochimique et spectroscopique des complexes de L^2 _____	- 134 -
III. 4. Etude électrochimique et spectroscopique des complexes de L^3 _____	- 146 -
III. 5. Conclusions des études spectroscopique et électrochimique de la complexation de L^2 et L^3 _____	- 149 -
IV. Comportement macromoléculaire _____	- 151 -
IV. 1. Etude de la formation de polymères par viscosimétrie _____	- 151 -
IV. 2. Investigations en diffusion dynamique de la lumière (DLS) _____	- 157 -

V. Propriétés électrochromes des polymères	- 159 -
V. 1. Enjeux et objectifs de l'électrochromisme	- 159 -
V. 2. Description des systèmes électrochromes	- 159 -
V. 3. Propriétés électrochromes des polymères de fer (II)	- 160 -
V. 4. Polymère homométallique ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{L}^2 = 2$)	- 164 -
V. 5. Intérêt du ligand L^2 vis-à-vis de l'électrochromisme	- 167 -
VI. Conclusion : ligand multitopique dynamique	- 168 -
VIII. Références bibliographiques du chapitre IV	- 169 -
Chapitre V : Polymères de coordination en phase gel	- 171 -
I. Rappels sur les systèmes viscoélastiques	- 174 -
I. 1. Les gels : description, définition et comportement	- 174 -
I. 2. Les gels moléculaires	- 174 -
I. 3. Les métallogels	- 176 -
I. 4. Les polyélectrolytes	- 178 -
I. 5. Applications des systèmes gélifiants	- 178 -
II. Préparation des gels	- 180 -
III. Etude rhéologique des gels	- 184 -
III. 1. Introduction : rhéologie et systèmes supramoléculaires	- 184 -
III. 2. Choix des gels étudiés	- 185 -
III. 3. Balayage en fréquence	- 186 -
III. 4. Courbes d'écoulements	- 191 -
III. 5. Balayage en contrainte	- 194 -
III. 6. Expériences de fluage-recouvrement	- 195 -
III. 7. Conclusion générale des expériences de rhéologie	- 199 -
IV. Etudes par diffusion de neutrons aux petits angles	- 200 -
V. Conclusions sur les propriétés gélifiantes de L^2	- 206 -
VI. Références bibliographiques du chapitre V	- 208 -
Conclusion générale et perspectives	- 211 -
Partie expérimentale	- 215 -
I. Appareillage, solvants et réactifs	- 215 -
I.1. Electrochimie	- 215 -
I. 2. Spectroscopie	- 217 -
I. 3. Spectrométrie	- 217 -
I. 4. Analyses élémentaires	- 219 -
I. 5. Viscosimétrie	- 219 -

<i>I. 6. Rhéologie</i>	- 219 -
<i>I. 7. Diffusion des neutrons (SANS)</i>	- 220 -
<i>II. Synthèse organique</i>	- 221 -
<i>III. Synthèse inorganique</i>	- 231 -
<i>IV. Protocoles de préparation des gels</i>	- 237 -
<i>ANNEXE : Etude fluorimétrique des complexes de zinc (II)</i>	- 241 -

Introduction générale

S'inspirant du modèle biologique, la chimie supramoléculaire repose sur l'exploitation de liaisons labiles, non covalentes. La multiplicité de ces liaisons, par leur nature, leur force, leur directionnalité et leur réversibilité permet la formation -à différentes échelles- de structures de complexité croissante par auto-assemblage hiérarchisé. Dans de telles superstructures, la cohésion des briques moléculaires de l'édifice est établie réversiblement. Les interactions de ces constituants, entre eux ou avec le milieu extérieur, sont des équilibres qui peuvent être orientés de façon dynamique selon les conditions appliquées. Cette approche a permis la conception de nombreux dispositifs et matériaux moléculaires, présentant en particulier une grande sensibilité aux stimuli extérieurs.

Ces progrès dans le domaine de la chimie supramoléculaire ont permis notamment le développement de polymères dont les motifs de répétition sont reliés entre eux par des liaisons non covalentes et réversibles. Ces polymères, dits supramoléculaires, présentent de nombreuses propriétés des polymères « classiques », mais introduisent également des comportements qui leur sont propres. Particulièrement, leur distribution de masse molaire n'est pas fixée et dépend de facteurs expérimentaux, tels la concentration en monomère, la température, le solvant, la présence de champs externes (électrique, magnétique, hydrodynamique) ou d'autres facteurs physiques ou chimiques. En fonction de ces facteurs, une modification radicale des propriétés viscoélastiques d'une solution de ces polymères peut être observée.

Parmi les polymères supramoléculaires, la classe des polymères de coordination est remarquable. D'une part ces polymères exploitent pour leur élongation un type de liaison particulier : la liaison dative. Ils sont donc construits par l'association d'un ion métallique avec un ligand, présentant des sites complexants, séparés et maintenus par un espaceur. Ceci permet de réserver d'autres liaisons non réversibles (hydrogène, π - π , van der Waals...) au contrôle de l'organisation du polymère. D'autre part, les propriétés de ces liaisons métal-ligand (stabilité, labilité, directionnalité) peuvent être largement modulées en fonction du ligand ou de l'ion métallique. De plus, la possibilité de modifier les propriétés de ces complexes en fonction de l'état redox de l'ion métallique constitue un levier supplémentaire permettant de contrôler les propriétés du système.

S'il existe de nombreux exemples de tels polymères à l'état solide, le nombre de polymères de coordination caractérisés en solution est étonnement faible en regard. Par ailleurs, la plupart des polymères de coordination « solubles » sont basés sur des interactions métal-ligand cinétiquement inertes, ce qui rapproche leur comportement de celui des polymères « classiques ». Pour obtenir des polymères de coordination solubles et réversibles, l'emploi de complexes cinétiquement labiles ET stables thermodynamiquement en milieu coordinant est nécessaire.

Les polymères de coordination supramoléculaires présentent des propriétés intéressantes (activité rédox, photochimique, magnétique...) de par la présence du complexe de coordination sur lequel repose la polymérisation. Par ailleurs, l'espaceur peut apporter des fonctions supplémentaires, telle la fluorescence ou la chiralité, ou modifier la solubilité. Ces caractéristiques, aisément adaptables avec ces systèmes, peuvent permettre la conception de dispositifs fonctionnels. De plus, la nature polymérique de ces entités en solution induit des propriétés qui peuvent être exploitées d'après les techniques industrielles propres aux solutions visqueuses, favorisant la fabrication de ces dispositifs. A ce titre, l'espaceur joue un rôle non négligeable : selon sa structure (rigidité/géométrie) il déterminera, avec le complexe, la longueur du polymère en solution.

Il est intéressant de noter que si un certain nombre de polymères de coordination est désormais décrit en solution, présentant différents types d'espaceurs, presque tous sont de nature organique et de structure discrète et définie. Notre objectif a donc été d'étudier le comportement de polymères dont l'espaceur soit capable de complexer un ion métallique. Ceci devait permettre d'une part d'augmenter la modularité de ces systèmes voire d'apporter des propriétés nouvelles de par la nature hybride et composites de ces assemblages, mais également d'étudier des polymères de coordination où la structure de l'espaceur serait modifiable et contrôlable, y compris après la formation du polymère.

Dans la première partie de ce manuscrit sont présentés les définitions, propriétés et concepts relatifs aux polymères de coordination solubles et dynamiques et nous mettrons en valeur les rôles que peuvent jouer les différents éléments constitutifs des briques de bases de tels polymères (ions métalliques, ligand organique pontant...). Les techniques de caractérisation propres à ce domaine sont également détaillées.

Dans une deuxième partie nous décrivons rapidement les propriétés et les applications du ligand cyclame, afin de souligner son intérêt dans la conception de polymères de coordination.

Les résultats expérimentaux sont ensuite détaillés dans les chapitres III, IV et V :

- Le chapitre III concerne le comportement en solution d'un dérivé dioxocyclame-bisterpyridine présentant des phénomènes d'assemblage et de désassemblage sous influence acido-basique et permettant également l'élaboration de polymères de coordination hétérométalliques.
- Le chapitre IV détaille la préparation, puis l'étude physicochimique, électrochimique et viscosimétrique de polymères de coordination formés à partir d'un dérivé cyclame-bisterpyridine. Par ailleurs, les propriétés électrochromes remarquables de ces composés sont exposées
- Certains polymères étudiés dans le chapitre IV, pouvant former des gels moléculaires de coordination auto-assemblés originaux, nous avons réalisé la caractérisation de ces matériaux moléculaires électro- et chemo-sensibles, notamment par rhéologie. Ces résultats sont exposés dans le chapitre V.

Chapitre I

Les Polymères de coordination

Préambule : les polymères organiques « classiques »

1. Généralités et concepts de base

Le domaine des polymères constitue sans doute le champ d'application industriel le plus vaste et le plus diversifié de la chimie. Un chemin immense a été parcouru depuis la première boule de billard synthétique de Hyatt dans la fabrication de laquelle le celluloïd (nitrate de cellulose) est devenu en 1870 un remplaçant économique et écologique de l'ivoire d'éléphant employé jusque là. S'ils sont incontournables de nos jours dans les matériaux modernes, les polymères sont avant tout constitutifs de nombreux matériaux naturels. De la chitine des insectes jusqu'à la cellulose des végétaux, cette diversité découle souvent de variations subtiles autour de motifs osidiques répétitifs.

Les polymères synthétiques jouent un rôle primordial dans les sociétés modernes de par la diversité de leurs propriétés physiques et chimiques, d'où découle une large gamme d'applications commerciales ⁽¹⁾. La science des polymères s'intéresse traditionnellement aux polymères édifiés par la formation de liaisons covalentes ⁽²⁾. Ce type de polymères présente une distribution moléculaire massique bien définie statistiquement, décrivant efficacement les propriétés du matériau considéré ⁽³⁾. Industriellement, les polymères interviennent au cours du « *processing* », c'est-à-dire les étapes de transformation du matériau brut vers le produit fini. Leur principale qualité de ce point de vue est probablement leur viscosité. Néanmoins, ce sont les propriétés propres à chacun des polymères qui permettent une utilisation spécifique. Les très hautes technologies de déposition ⁽⁴⁾ en sont une bonne illustration et ce domaine des nanotechnologies est à la fois très prometteur et avide de polymères aux propriétés originales. Par exemple, la nanolithographie nécessite que le polymère employé soit photosensible.

Dans ce préambule seront définis quelques concepts utiles à la compréhension de ce mémoire, concernant la conception, l'élaboration, la caractérisation de polymères dynamiques de coordination.

2. Polymères et polymérisation ⁽⁵⁾ : définitions, exemples

Selon la définition de l'IUPAC, une macromolécule est une « *molécule de masse molaire élevée, dont la structure résulte essentiellement de la répétition d'unités dérivées, de fait ou*

conceptuellement, de molécules de faible masse moléculaire ». Une nomenclature plus exclusive est apportée par la norme ISO 472 qui préconise l'utilisation du terme « macromolécule » pour des molécules individuelles, et lui différencie le terme de « polymère ». Celui-ci est réservé à des substances constituées de macromolécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels). Ces unités de répétition doivent être reliées en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés ne variant pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutifs. Le degré de polymérisation décrit alors le nombre d'unités monomères de la macromolécule.

Par exemple, le poly(chlorure de vinyle) (PVC, Schéma 1), est constitué d'une macromolécule polymérique constituée par la répétition du motif monomère chlorure de vinyle. La polymérisation ne faisant intervenir qu'un seul type de monomère, on parle alors d'homopolymère.

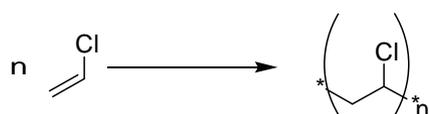


Schéma 1. Polymérisation du chlorure de vinyle.

Le degré de polymérisation vaut n .

3. Conformations, configurations, structure

Les composés couramment appelés plastiques ou matières plastiques comportent un nombre plus ou moins important de constituants, dont des additifs ou des adjuvants, mais ils contiennent comme ingrédient essentiel un « haut polymère ». La finalité de la synthèse macromoléculaire est le plus souvent l'obtention de matériaux dont les propriétés physiques et chimiques dépendent essentiellement de la structure chimique des unités de répétition, mais aussi de leurs interactions. Par exemple, leur nombre, leur structure et leur mode d'enchaînement ont une influence considérable sur la température de transition vitreuse des polymères et de fusion des polymères semi-cristallins.

S'il est plus évident de représenter des chaînes complètement étirées, il ne s'agit là que d'une conformation parmi une large gamme de possibilités. Différents points de rotation et de flexibilité au sein de la chaîne sont autant de degrés de liberté qui permettent au système de minimiser son énergie. Généralement, une macromolécule adoptera préférentiellement une conformation de type pelote statistique (Schéma 2), mais des contraintes internes et/ou externes peuvent imposer une géométrie différente à la macromolécule, toujours en vue de minimiser l'énergie globale du système.

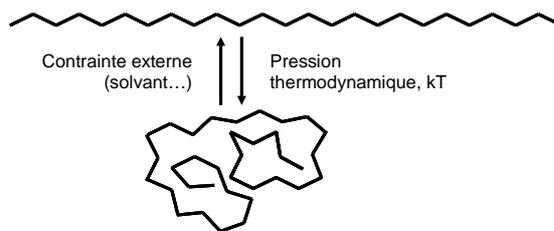


Schéma 2. Flexibilité et conformation : de la chaîne linéaire à la pelote statistique.

D'autre part, la répétition d'un seul motif le long d'une chaîne ne constitue pas l'unique voie de polymérisation : selon l'agencement des monomères dans la macromolécule, sont définis des polymères linéaires, greffés, ramifiés, ou réticulés (Schéma 3).

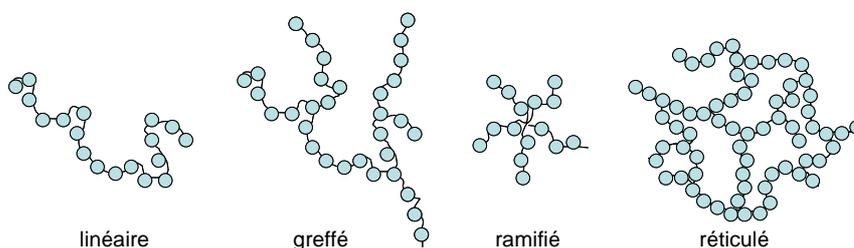


Schéma 3. Différents agencements de structures polymériques.

Dans ce dernier cas, le degré de polymérisation tend très vite vers l'infini et de tels composés sont généralement insolubles, mais peuvent éventuellement gonfler selon le solvant utilisé. La Bakélite est un exemple commercial de ce type de structure où le nombre important de connexions entre les chaînes aboutit à un matériau très résistant. Des interactions interchaînes peuvent également s'établir par le biais de liaisons dites faibles, mais dont l'importance n'est pas à négliger, puisqu'elles sont par exemple responsables des propriétés exceptionnelles du Kevlar.

La polymérisation peut par ailleurs être effectuée en présence de plusieurs monomères différents. Les copolymères obtenus se classent alors en catégories alternée, statistique, greffée ou bloc (Schéma 4).

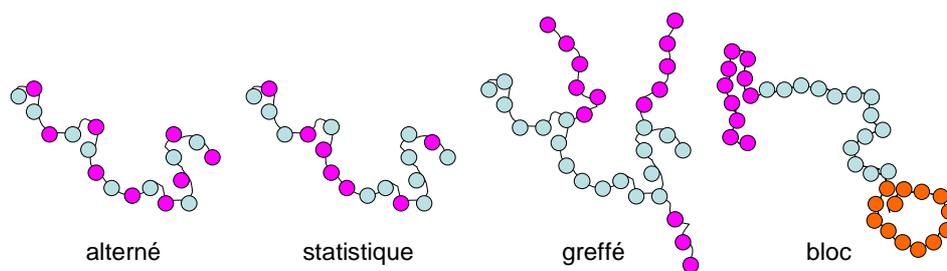


Schéma 4. Différents types de copolymères.

Si le degré de polymérisation d'une macromolécule joue un rôle déterminant sur ses propriétés, il est généralement impossible de synthétiser un ensemble de chaînes ayant toutes strictement le même nombre d'unités de répétition. Ainsi, un échantillon de polymère est constitué par une population de macromolécules qui ne sont pas toutes de la même longueur. On ne peut donc caractériser ces polymères par une masse molaire mais par une masse molaire moyenne. On distingue également la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n , équation 1), obtenue désormais par dosage potentiométrique et spectroscopie RMN, de la masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w , équation 2) le plus souvent obtenue par diffusion de la lumière statique (SLS), ultracentrifugation ou diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}$$

équation 1

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i \cdot M_i}{\sum_i m_i}$$

équation 2

i : degré de polymérisation,
 M_i : masse molaire d'une chaîne de degré de polymérisation i ,
 m_i : masse d'une chaîne de degré de polymérisation i ,
 N_i : nombre de chaînes de degré de polymérisation i .

Bien qu'il soit possible de passer d'une formulation à l'autre par une conversion mathématique, ces valeurs ont été distinguées du fait de la nature différente des phénomènes physiques qui permettent de les déterminer.

4. Liaison covalente : importance de l'étape de polymérisation

La principale caractéristique des polymères organiques « classiques » tient au fait qu'ils reposent sur l'établissement de liaisons covalentes non réversibles. Cela implique que leur synthèse doit être parfaitement maîtrisée et constitue une étape critique et déterminante. En particulier, le mode d'édification des polymères classiques rend difficile le contrôle de leur longueur.

Un cas représentatif est celui de la polymérisation radicalaire du styrène (Schéma 5). La présence d'un noyau aromatique est responsable de la délocalisation du radical, facilitant sa formation tout en diminuant sa réactivité. Le contrôle drastique des conditions de polymérisation permet de stabiliser les espèces réactives et d'orienter la longueur des chaînes, voire de minimiser les erreurs. L'étape de propagation où un radical va attaquer un monomère pour former un radical plus long lui vaut la dénomination de polymérisation en chaîne. Une fois la terminaison accomplie, le

polymère n'est plus réactif en polymérisation et ne peut donc plus être allongé ou raccourci.

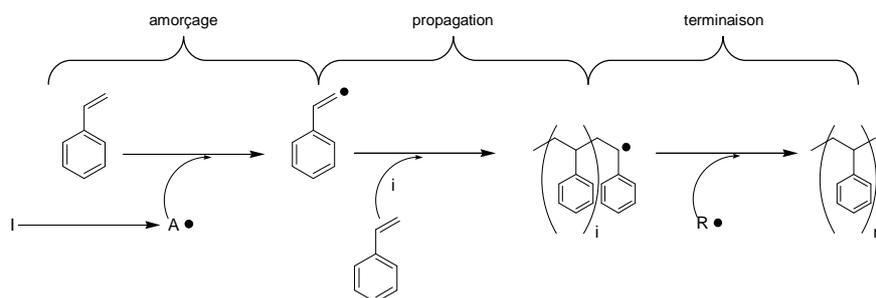


Schéma 5. Polymérisation du styrène. Processus radicalaire irréversible.

Au contraire, dans le cas de la polymérisation par polycondensation des réactions réversibles, telle l'estérification, sont mises en jeu. La réversibilité de ces réactions implique que les conditions devront être choisies pour orienter l'équilibre dans le sens de la polymérisation. Par exemple, le polyamide 6-6, ou nylon, est un homopolymère obtenu par polycondensation d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (Schéma 6). L'unité constitutive de répétition, écrite entre parenthèses, contient deux unités monomères. La stœchiométrie en fonctions réactives doit alors être respectée afin d'atteindre des degrés de polymérisation élevés.

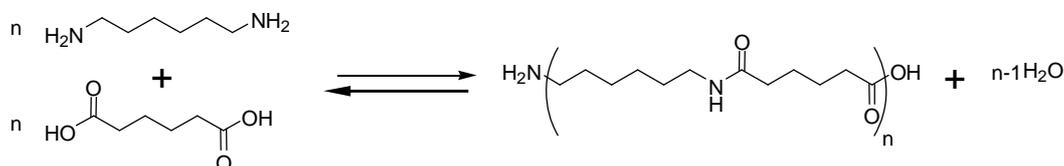


Schéma 6. Polymérisation à deux constituants du nylon (6,6) : 2 unités monomères entrent dans la constitution de l'unité de répétition. Le degré de polymérisation vaut ici 2n.

La polymérisation anionique vivante est une autre méthode, qui permet de contrôler les masses molaires des polymères obtenus à condition de maîtriser les facteurs expérimentaux. Certaines de ces techniques sont ainsi regroupées sous le terme de polymérisation « vivante » par opposition à l'étape de terminaison qualifiée de « mort » des polymérisations radicalaires classiques.

De par leur nature covalente les liaisons constitutives des polymères organiques classiques sont peu sensibles aux contraintes extérieures physiques et chimiques. Aussi, afin d'élaborer des systèmes plus réactifs vis-à-vis de ces contraintes, il est envisageable de concevoir des polymères de type "supramoléculaires" basés sur l'établissement de liaisons non covalentes.

I. De la chimie supramoléculaire aux polymères dynamiques

Au cours des dernières décennies, le monde scientifique s'est ainsi intéressé à la conception d'édifices supramoléculaires, reposant sur l'édification de liaisons non covalentes par auto-assemblage. Ces liaisons sont notamment des liaisons de type hydrogène ⁽⁶⁾, π - π ⁽⁷⁾, Van der Waals ⁽⁷⁾, dipolaires ou datives. Leur principale caractéristique est leur réversibilité. Les edifices supramoléculaires, organisés et en interaction, sont ainsi la concrétisation du concept « d'une chimie par delà la molécule » ^{(8),(9)} introduit par Jean-Marie Lehn. Ils trouvent des applications dans de nombreux domaines, tels la chimie de l'état solide ⁽¹⁰⁾, les cristaux liquides ⁽¹¹⁾. Notons également que les principes régissant l'auto-assemblage peuvent être appliqués à d'autres ordres de grandeur sur des systèmes mésoscopiques ou macroscopiques ⁽¹²⁾.

Un champ d'application particulièrement séduisant de la chimie supramoléculaire concerne la chimie des polymères ^{(7),(13),(14)} et la science des matériaux en général. Des travaux dans ce domaine ont été réalisés très tôt entre autres par Stadler ^{(15),(16)}, Chujo ^{(17),(18)} ou Hanabusa ^{(19),(20)} et ce concept a été grandement développé par Lehn ⁽¹⁴⁾. Ces polymères sont assemblés *via* des liaisons réversibles et non par l'édification conventionnelle de liaisons covalentes (Schéma 7). Les objectifs sont notamment d'assembler des objets déjà macromoléculaires par des liaisons non covalentes, afin de combiner dans le même matériau les propriétés intrinsèques des uns avec les propriétés de réversibilité des autres.

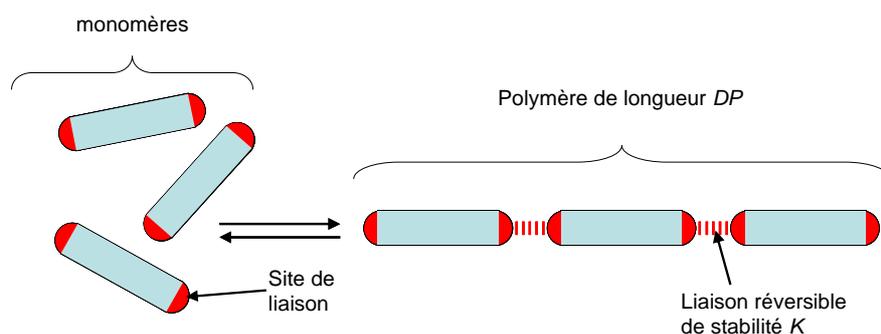


Schéma 7. Polymère supramoléculaire.

Les liaisons réversibles les plus employées pour la conception de ces polymères sont la liaison hydrogène ⁽¹⁴⁾ et la liaison métal-ligand ⁽²¹⁾. Ces liaisons gouvernent l'association des edifices en fonction de leurs forces, leurs directionnalités et leurs cinétiques d'association ⁽²²⁾.

Un intérêt majeur de ces liaisons non covalentes qui maintiennent la structure du polymère

est qu'elles peuvent s'édifier et se rompre de façon spontanée selon les conditions appliquées. En effet, elles peuvent être modulées entre autres par la température, le pH, les forces d'écoulement, ou même l'état rédox du système ⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾, rendant les polymères sensibles, voire réactifs aux conditions extérieures. C'est cette réactivité qui motive la conception de polymères dynamiques et de matériaux dits "intelligents", dont les structures et les propriétés macroscopiques (élasticité, viscosité...) peuvent subir des modifications drastiques en réponse à un stimulus externe. Des entités réactives, capables d'autoréparation, sont également visées pour un meilleur contrôle des propriétés des polymères, ainsi que pour les doter de nouvelles fonctions.

II. Les polymères de coordination

II. 1. Introduction

Les liaisons de coordination ⁽²⁷⁾ mettent en jeu l'interaction entre un ion métallique et un ligand. Ces liaisons cumulent plusieurs qualités vis-à-vis de l'élaboration de polymères supramoléculaires.

- Elles sont directionnelles : cette anisotropie contrôle la structure de l'entité auto-assemblée.
- Elles mettent en jeu une partie organique, le ligand, dont la géométrie, la conformation, les propriétés complexantes et les fonctionnalités peuvent être modulées au cours de sa synthèse.
- Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des liaisons métal-ligand peuvent être adaptées en fonction de l'ion métallique. Pour élaborer des polymères de coordination présentant un haut degré de polymérisation, cette liaison doit être stable.
- Le contre-ion pourra influencer la solubilité du complexe formé, voire orienter l'assemblage vers des structures préférentielles. Notamment, l'emploi de contre-ions chiraux peut favoriser la formation de superstructures chirales ou favoriser les réactions de catalyse asymétrique, comme cela a pu être mis en avant par Lacour ⁽²⁸⁾.

Les polymères dynamiques de coordination (*DCP*) sont des matériaux hybrides organiques/inorganiques issus de la fusion des polymères organiques avec la chimie de coordination⁽²⁹⁾. Ces interactions faibles et en compétition viennent compléter de façon prometteuse les propriétés déjà riches des polymères classiques. Ces métallo-polymères supramoléculaires combinent notamment la « processabilité », propre aux polymères, à la fonctionnalité et la versatilité des complexes métalliques. La présence de métaux de transition confère à ces polymères des propriétés supplémentaires telles que des activités rédox, magnétiques, optiques, réactionnelles. La liaison de coordination présente de plus des propriétés cinétiques qui peuvent être ajustées en fonction du métal utilisé, ce qui revient à dire que la réponse du système au stimulus extérieur est modulable en phase et en amplitude. Ces systèmes recèlent donc un immense potentiel dans l'élaboration de matériaux « intelligents » répondant aux stimuli.

II. 2. Définition

Bien que la terminologie « polymère de coordination » soit fréquemment rencontrée, deux acceptations existent, selon qu'il s'agisse de chimie inorganique ou de chimie supramoléculaire :

- Pour le chimiste inorganicien, cette expression décrit des réseaux de coordination infinis, mono-, bi- ou tridimensionnels. Ces systèmes sont très majoritairement des matériaux cristallins à l'état solide, mais qui se fragmentent en leurs espèces unitaires sous l'effet de la dissolution en raison de la trop faible énergie des liaisons assurant la cohésion de ces édifices. Ces composés sont également désignés en tant que réseaux organométalliques de coordination (*metal-organic coordination network*) ou structures organométalliques (*metal-organic framework : MOF*)⁽³⁰⁾ et leur structure est maintenue uniquement par des énergies de réseau. Un des objectifs dans ce domaine est l'élaboration de polymères fonctionnels de coordination poreux qui peuvent être appliqués à la séparation ou au stockage des gaz⁽³¹⁾ ainsi qu'à la catalyse. Particulièrement, Yaghi *et al.* ont développé des matériaux cristallins présentant des surfaces spécifiques sans équivalent, allant jusqu'à 4500 m².g⁻¹, capables de lier des molécules organiques polycycliques⁽³²⁾.

- Le domaine de la chimie supramoléculaire requiert une définition plus précise des polymères de coordination. Dans ce contexte, un polymère de coordination, uni- ou pluridimensionnel est une entité construite par une approche supramoléculaire (plus précisément par auto-assemblage), *via* la formation d'une liaison de coordination entre un ion métallique et une partie organique ; cette structure doit donc être maintenue mais aussi formée à l'état d'entité polymérique sous l'action des forces d'interaction métal-ligand (la liaison dative ou de coordination). De plus, ces interactions doivent être suffisamment puissantes pour maintenir l'intégrité de cet édifice lorsqu'il passe en solution. Cela signifie que de tels polymères de coordination sont solubles et que leurs solutions doivent présenter des caractéristiques propres aux systèmes polymériques, dont une viscosité plus marquée que leurs homologues monomériques et/ou un état solide vitreux. **C'est ce domaine qui sera abordé ici.**

Les polymères de coordination solubles en solution peuvent être décrits comme suit (Schéma 8) : un constituant organique (L₂), présentant deux *sites complexants* (au moins) séparés par un *espaceur*, est mis en présence d'un équivalent stoechiométrique d'*ion métallique* (M). En solution ces structures s'organisent spontanément afin de minimiser l'énergie globale du système en formant des complexes de coordination (ML₂). Le polymère de coordination va croître en solution sous l'effet de

l'auto-assemblage spontané de ses constituants, jusqu'à ce que sa longueur maximale soit atteinte, ou que l'un des deux constituants vienne à manquer. Ceci est une première particularité des polymères de coordination, à savoir que la longueur maximale sera modulée par la stoechiométrie.

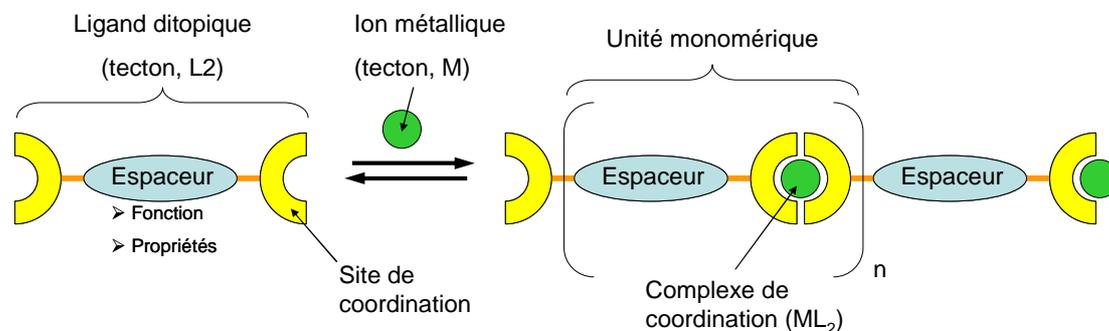


Schéma 8. Formation d'un polymère de coordination unidimensionnel.

Si l'unité monomérique est bien visible dans la structure édifiée, chacun de ses constituants pris isolément n'est pas un monomère, mais un fragment de l'unité monomérique. On préfère donc les désigner sous le terme de *tectons*. Wuest définit en 1991 la notion de *tecton*⁽³³⁾ (du grec *tekton* : constructeur) comme une molécule dont les interactions sont dominées par des forces associatives particulières, qui induisent l'auto-assemblage d'un réseau organisé présentant une architecture spécifique dont découlent certaines propriétés.

Il faut dès à présent noter que les ligands et les ions métalliques peuvent réagir pour conduire aussi à des espèces cycliques. En effet, la formation de cycles permet parfaitement de minimiser l'énergie du système, c'est-à-dire consommer les sites hautement énergétiques non complexés (tels que les bouts de chaînes) pour produire des sites de plus basse énergie complexés. La cyclisation est donc en compétition avec la polymérisation. D'un point de vue structural, l'espaceur joue un rôle prépondérant, selon son rayon de courbure, sa flexibilité et l'orientation relative des sites complexants. Ce dernier aspect sera plus largement détaillé dans le paragraphe IV.

Si une littérature extrêmement abondante concerne le domaine des polymères de coordination à l'état solide, le nombre de systèmes caractérisés en solution est faible en regard. D'autre part, ces derniers sont généralement basés sur des interactions métal-ligand stables mais cinétiquement lentes dans un solvant non coordonnant. Ces propriétés font que dans ces systèmes la liaison métal-ligand présente un comportement comparable à une liaison covalente, ce qui les rend beaucoup plus simples à caractériser que des polymères dynamiques. Rehahn a ainsi proposé une

classification de différentes structures correspondant à des polymères de coordination dans le domaine des polymères hybrides organiques/inorganiques ⁽³⁴⁾. Les propriétés des liaisons métal-ligand sont dépendantes de l'ion métallique mis en jeu et des complexes métalliques extrêmement labiles ou totalement inertes peuvent être obtenus à partir d'un même ligand. Ce dernier cas, particulièrement étudié par Schubert ⁽³⁵⁾, présente plusieurs avantages :

- les polymères formés peuvent être isolés ;
- ils sont caractérisables avec les techniques usuelles de la chimie des polymères ;
- ils disposent des facilités de *processing* et d'application propres aux macromolécules.

Dans ces systèmes cinétiquement lents, la liaison de coordination est « activée » (par exemple par chauffage) pendant la synthèse du polymère et présente un caractère inerte le reste du temps. Notons dès à présent que l'approche à laquelle nous nous sommes intéressés est différente de celle adoptée par Schubert :

- les ligands que nous avons utilisés ne sont pas des macromolécules et les propriétés des matériaux découlent uniquement de l'assemblage des unités élémentaires ;
- nos systèmes sont dynamiques : il n'a pas d'état initial ou final, mais plutôt des états définis selon les conditions auxquelles est soumis le système au moment considéré ; cette particularité, séduisante sur le plan fondamental, rend difficile la caractérisation de tels systèmes.

II. 3. Elongation

Un polymère de coordination repose sur l'édification d'une liaison dative où un donneur d'électrons interagit avec un accepteur de doublet, selon le modèle de Lewis ⁽³⁶⁾. La réversibilité de la liaison de coordination confère à ces polymères leur nature dynamique.

La longueur de la chaîne (ou degré de polymérisation : *DP*) va dépendre de deux grandeurs :

- la constante d'association (*K*) de la liaison métal-ligand pour un polymère de coordination, dépendant de facteurs externes comme la température ou le solvant,
- la concentration [*M*] en espèces réactives.

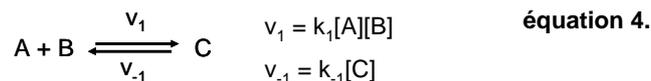
II. 3. a. Aspects thermodynamiques et cinétiques

Dans le cas de polymères réversibles, le degré de polymérisation (*DP*) suit la loi suivante ⁽³⁷⁾ :

$$DP \approx \sqrt{K \cdot [M]} \quad \text{équation 3.}$$

D'après cette relation, des polymères longs sont favorisés pour de fortes concentrations en espèce monomère ($[M]$) et des complexes très stables (K très élevé). Cette loi n'indique qu'un facteur de proportionnalité et, puisqu'elle repose sur un facteur thermodynamique, n'est valable qu'à l'équilibre dans le cadre d'un système réversible. Cette valeur de degré de polymérisation reste très théorique : elle représente la valeur maximale de la longueur de la chaîne polymérique formée, compte tenu de la « résistance » des « maillons » et de la concentration des espèces réactives dans des conditions thermodynamiques données. La longueur réelle du polymère sera toutefois limitée par les contraintes imposées par le système lui-même, notamment sa faculté à former des cycles. De plus les systèmes réels s'écartent de cette loi car généralement leur élongation implique l'apparition de contraintes d'étirement défavorables à l'espèce polymérique.

Idéalement, la formation d'un polymère "dynamique" repose sur l'établissement de complexes présentant à la fois une constante d'association forte, mais aussi une réversibilité prononcée. Ceci revient donc à comparer des facteurs thermodynamiques et cinétiques. En effet, la constante d'association (K) décrit le système à l'équilibre thermodynamique (équation 5) et un complexe stable correspond à une valeur élevée de K . En revanche, les constantes de vitesse (k) d'une réaction (ici des réactions d'association et de dissociation du complexe) sont des propriétés cinétiques qui décrivent le système en termes d'inertie ou de labilité. A de faibles valeurs de k correspondent des entités inertes, c'est-à-dire peu réactives (équation 4). Il est donc essentiel de distinguer les termes d'inertie/labilité de ceux de stabilité/instabilité : un système efficace dans le domaine des polymères dynamiques sera donc cinétiquement labile avec des constantes de vitesse élevées. Mais le polymère formé devant être long, le complexe employé doit être thermodynamiquement stable, c'est-à-dire que sa formation est très favorisée devant sa dissociation en ses constituants : le rapport des constantes de vitesses (k_1/k_{-1}) doit donc être très élevé (équations 4 et 5).



à l'équilibre :

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}$$

$$\frac{[C]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad \text{équation 5.}$$

Contrairement au cas général des polymères supramoléculaires décrit par le Schéma 7, l'allongement des polymères de coordination est spécifique et procède en deux étapes : (1) l'assemblage de l'ion métallique avec un ligand (formation de l'espèce ML) puis (2) l'association d'un second site de complexation à cet ensemble (formation de ML₂). Chacune de ces étapes est caractérisée par une constante d'association (K₁ et K₂ respectivement, Schéma 9).

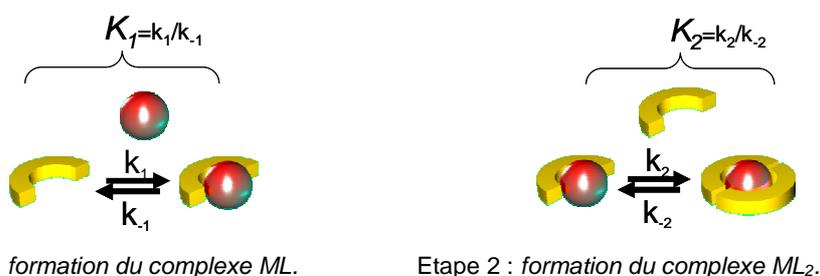
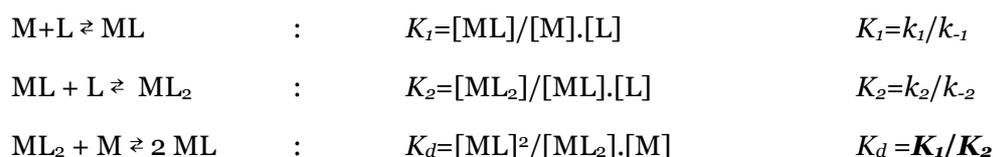


Schéma 9. Etablissement en deux étapes de la liaison de coordination.

En considérant les réactions mises en jeu dans le cas de polymères à une dimension :



On a alors : $[ML_2] = K_2 \cdot [ML] \cdot [L] = K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2 \cdot [M]$

Il apparaît que le facteur K , présent dans l'équation 3 correspond ici au produit $K_1 \cdot K_2$. Ce facteur $K_1 \cdot K_2$ détermine donc la longueur maximale du polymère.

Les propriétés du polymère vont donc être étroitement liées aux caractéristiques du complexe métallique qu'il contient. Deux classes de polymères de coordinations solubles sont alors distinguables :

- Ceux fondés sur des complexes cinétiquement inertes, généralement ceux contenant des cations métalliques des deuxièmes et troisièmes séries, en d₃ ou d₆, tels que le platine, le palladium ou le ruthénium. Ces systèmes peuvent être caractérisés selon les méthodes appliquées classiquement aux polymères, mais il ne s'agit pas de systèmes dynamiques à l'équilibre⁽³⁸⁾.
- Ceux basés sur des complexes de métaux de transitions cinétiquement labiles, (principalement de la première série, aux degrés d'oxydation +II et parfois +III). Ils conduisent à la formation de systèmes dynamiques à l'équilibre, pouvant répondre à des stimuli extérieurs. L'obtention de tels polymères en solution nécessite soit l'emploi de solvants non coordinants, soit

l'utilisation de ligands polydentates fortement chélatants et dont les fortes constantes d'association limitent la compétition avec le solvant ⁽³⁹⁾.

Rehahn et ses collaborateurs ont ainsi caractérisé les premiers polymère de coordination cinétiquement labiles ⁽⁴⁰⁾, formés par complexation de Ag(I) ou Cu(I) par un ligand bis-bidentate de phénanthroline (Schéma 10).

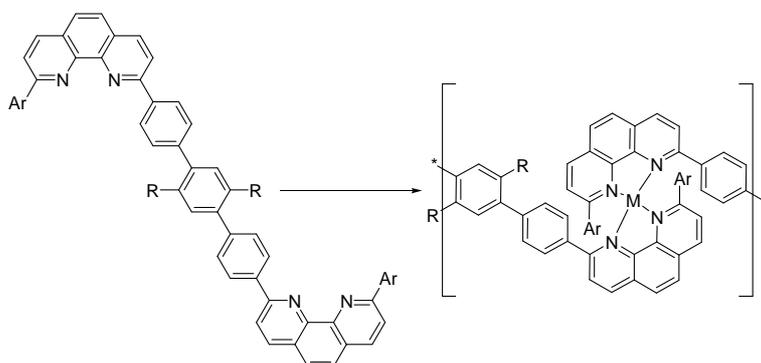


Schéma 10. Polymère de coordination formé à partir d'un ligand bis-phénanthroline; $M = Ag(I), Cu(I)$ ⁽⁴⁰⁾.

La rigidité et la géométrie particulière du ligand exclue le repliement du système sur lui-même. Le polymère ne peut donc se raccourcir que sous l'action d'un solvant coordonnant, capable d'arracher le métal au site de liaison. Afin d'éviter ce phénomène, le polymère doit être solubilisé et caractérisé dans un solvant dit innocent, c'est-à-dire non polaire. Ces polymères cationiques étant peu solubles dans les solvants apolaires, il a été nécessaire pour les solubiliser de greffer des chaînes alkyles sur le ligand. L'effet de solvant a été démontré puisque dans un solvant apolaire comme le 1,1,2,2-tétrachloroéthane le polymère se comporte comme une macromolécule tandis que dans des solvants polaires comme l'acétonitrile ou la pyridine, l'espèce se comporte davantage comme des agrégats de faible poids moléculaire.

Notons qu'il est également possible de concevoir des copolymères alternant différentes fonctions, en utilisant plusieurs types d'espaces, ou en introduisant des ions métalliques différents. Toutefois, la principale difficulté liée à ce type d'assemblages reste le contrôle de leur alternance.

II. 3. b. Influence des paramètres intrinsèques à la solution

D'après les considérations thermodynamiques exposées précédemment, il est possible d'estimer le poids moléculaire de polymères de coordination unidimensionnels rigides ⁽⁴¹⁾ d'après le facteur **K1.K2**. Néanmoins l'unité répétitive de ces polymères contenant un ion métallique **et** un

ligand, la stœchiométrie métal-ligand détermine la longueur effective du polymère (figure 1).

Soit y , le rapport de la concentration en ion métallique sur celle du ligand. Logiquement, le nombre d'unités répétitives est maximum pour une stœchiométrie métal ligand exactement égale à 1. Dans ce cas, le polymère croît de façon exponentielle avec la concentration (figure 2). Si $K_2 > K_1$, le système ne polymérise pas lorsque le ligand est en excès ($y < 1$), mais en revanche il présente une certaine tolérance à un excès de métal ($y > 1$). Lorsque la stœchiométrie s'écarte de 1, la croissance du polymère est néanmoins limitée dès que l'un des deux constituants vient à manquer : la longueur du polymère reste alors constante au-delà d'une valeur seuil de concentration (plateau, figure 2). Bien que l'erreur expérimentale rende difficile le contrôle exact de la stœchiométrie, il est donc possible de contrôler la longueur du polymère par simple ajustement du rapport métal/ligand !

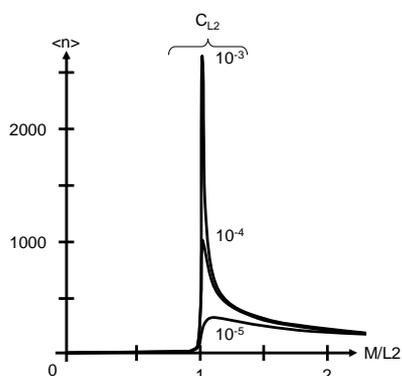


figure 1. DP en fonction de y (M/L_2) pour différentes concentrations en mol/l d'un ligand ditopique rigide. La taille maximale, atteinte à la stœchiométrie exacte, est d'autant plus sensible que le système est concentré. Le degré d'asymétrie de la courbe repose sur le rapport des constantes de stabilité entre les espèces ML et ML_2 .⁽⁴¹⁾

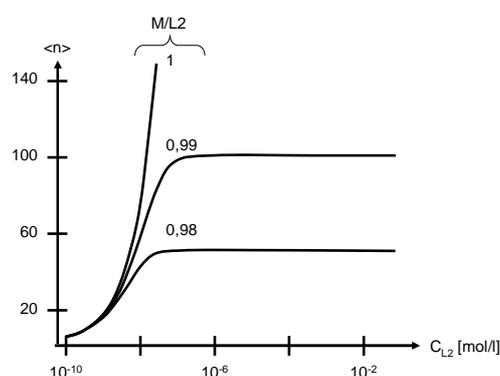


figure 2. Degré de polymérisation en fonction de la concentration molaire en ligand ditopique rigide pour différents rapports métal/ligand. En dessous de la stœchiométrie exacte, la longueur du polymère atteint rapidement un plateau et n'augmente plus avec la concentration.⁽⁴¹⁾

III. Choix du groupement coordinant

Comme indiqué précédemment, la formation de polymères longs nécessite que la constante d'association entre les fragments unitaires de l'entité supramoléculaire ait une valeur élevée. Dans le cas des polymères de coordination, ceci est réalisé en utilisant des ligands fortement coordinants et l'amplification des constantes d'association avec la multiplication du nombre de sites coordinants par ligand est remarquable. Par exemple, une augmentation significative de la constante d'association peut être observée selon que l'ion zinc (II) est complexé par des pyridines ou des bipyridines.

La préorganisation du ligand est également un facteur important. Par exemple, la forte stabilité des complexes à base de ligand phénanthroline par rapport à ceux impliquant le ligand bipyridine est attribuée à la préorganisation des atomes d'azote. En effet, tandis qu'ils sont figés en position *cis* dans le cas de la phénanthroline, les deux fragments azotés peuvent effectuer une libre rotation autour de la liaison C-C au sein de la bipyridine. Après complexation, il y a donc un abaissement des degrés de liberté au sein de la bipyridine, ce qui, pour des raisons entropiques, se fait au prix d'un abaissement de la constante de complexation, contrairement au cas de la phénanthroline, déjà préorganisée pour la complexation.

Ces deux aspects ont motivé la conception et l'utilisation d'une grande diversité de sites de coordination, en vue d'améliorer les constantes de stabilité des complexes métal-ligand et, par là, la longueur des polymères formés. Dans ce contexte, les ligands azotés dérivés du motif pyridine sont les plus utilisés.

III. 1. Motif pyridine

Le ligand pyridine constitue l'une des unités monodentates permettant l'édification de polymères de coordination. Néanmoins, la liaison métal-ligand étant faible, ces systèmes ont d'abord été employés dans l'édification de structures à l'état solide mono-, bi- ou tridimensionnelles (*MOF*, *Metal Organic Framework*). En effet, si ces structures peuvent être caractérisées à l'état solide, leur mise en solution va généralement provoquer une dissociation, à cause de la compétition du solvant vis-à-vis de la coordination du métal. Pour observer la persistance de motifs polymériques en solution, des précautions supplémentaires doivent être prises, comme l'utilisation de solvants non coordinants

ou d'interactions complémentaires (empilement π - π , effet chélate...).

L'association de ligands pyridiniques avec l'argent (I) est intéressante car elle conduit à des structures linéaires. Ce motif est donc couramment employé dans l'édification de polymères unidimensionnels à l'état solide. Néanmoins, la valeur faible de la constante d'association entre argent (I) et pyridine limite leur application en solution. Ceci a cependant été réalisé par Würthner (Schéma 11) ⁽⁴²⁾, grâce à l'utilisation d'un espaceur hautement soluble dans les solvants non coordinants. La formation d'espèces longues a pu être confirmée par viscosimétrie et RMN.

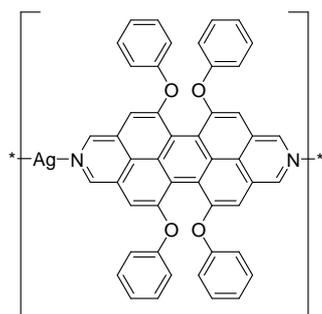


Schéma 11. Polymère de coordination réversible de faible constante de stabilité. Liaison pyridine-argent (I) ⁽⁴²⁾.

Craig. *et al.* ont employé des polymères de coordination basés sur l'association entre pyridine et palladium (Schéma 12) ⁽⁴³⁾. Dans ces systèmes, la constante de stabilité a été améliorée par des amines tertiaires substituant les pyridines. Ainsi, alors que la valeur de la constante d'association pyridine-métal reste inchangée, les contraintes stériques modulent la vitesse de dissociation de deux ordres de grandeur, selon que les substituants sur l'amine sont des groupes méthyles ou éthyles.

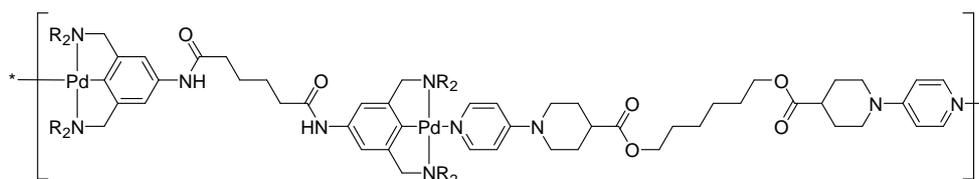


Schéma 12. Polymère de coordination réversible de faible constante de stabilité. R = méthyle ou éthyle. Du fait de son encombrement, le substituant éthyle augmente fortement la cinétique de ces complexes ⁽⁴³⁾.

Vermonden *et coll.* ont efficacement amélioré les propriétés de coordination de motifs pyridine en greffant des groupements carboxyliques en position *ortho* de l'amine. Des polymères de coordination impliquant des sels de zinc (II) ont été caractérisés en solution aqueuse et la viscosité de ces solutions indique que les molécules d'eau ne dissocient pas totalement les complexes assurant la liaison à l'intérieur du polymère, illustrant la robustesse du ligand employé. Ce ligand présente donc l'avantage d'être soluble dans l'eau et peut former des polymères dans ce milieu. Une étude exhaustive

a permis de rationaliser l'influence de la concentration, la température et la stœchiométrie vis-à-vis de l'équilibre entre espèces cycliques et linéaires (voir paragraphe IV.1).⁽⁴⁴⁾

III. 2. Motifs polypyridines

L'emploi de dérivés monopyridiniques en vue de l'élaboration de polymères de coordination stables en solution s'avère donc délicat en raison de constantes d'association métal-ligand faibles. L'utilisation de ligands multidentates permet en revanche d'augmenter considérablement la valeur de cette constante d'association et de limiter l'influence compétitive du solvant.

✧ Motif terpyridine

Le motif 2,2':6',2''-terpyridine (Schéma 13) est sans doute le motif le plus utilisé pour l'élaboration de polymères de coordination. D'une part ce ligand tridentate offre des constantes d'associations plus fortes que ses homologues mono- et bidentates avec la plupart des métaux de transition. D'autre part la formation de complexes bien définis ayant un rapport 2 : 1 (ligand : métal ; Schéma 14) permet de s'affranchir des considérations de chiralité rencontrées avec les bipyridines liées à l'hélicité de certains complexes de géométrie octaédrique.

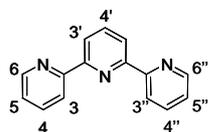


Schéma 13. Terpyridine. Conformation préférentielle.

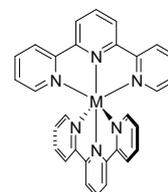


Schéma 14. Complexe octaédrique de bisterpyridine.

Malgré leur potentiel, l'utilisation des terpyridines s'est heurtée à leur synthèse délicate. En effet, bien que la première synthèse de terpyridine ait été réalisée dès 1932 par Morgan et Burstall ⁽⁴⁵⁾, son utilisation en tant qu'élément clef dans l'élaboration de complexes auto-assemblés date de moins de vingt ans ⁽⁴⁶⁾. Des efforts considérables ont été menés par les équipes de Kröhnke ⁽⁴⁷⁾ et Constable ^{(48),(49)} pour pouvoir implémenter ce module au sein de structures plus complexes. En 1997 Cargill Thompson a consacré une revue à la synthèse de dérivés de la 2,2':6',2''-terpyridine ⁽⁵⁰⁾ ; Désormais la 4'-chloroterpyridine est commerciale et la 4'-(-4-bromométhylphényl)-terpyridine peut être obtenue en une étape de bromation radicalaire de la tolylterpyridine commerciale. Ces dérivés halogénés sont dorénavant couramment employés dans la synthèse de structures ditopiques pour l'élaboration de polymères de coordination (Schéma 15). Notons que la substitution de la terpyridines en position 4'

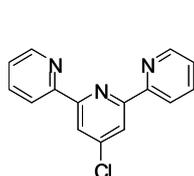
permet de limiter les contraintes stériques et est favorable à la formation de polymères de coordination linéaires.

✧ Propriétés des complexes de bisterpyridine

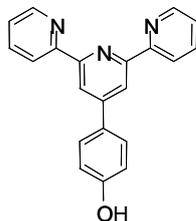
Les propriétés complexantes des terpyridines permettent la formation d'un grand nombre de complexes octaédriques de bisterpyridine avec les cations métalliques des métaux de transition (Table 1). Dans ces complexes, l'effet du solvant et des contre-ions reste peu marqué puisqu'ils sont généralement rejetés aux sphères de solvation, en dehors des sphères de coordination du métal. Ceci confère aux complexes de terpyridine une structure stable et bien définie.

Table 1 : constantes d'association et temps de demi-vie de différents couples métal/terpyridine.

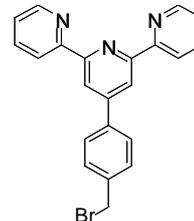
Ion métallique	K_1 (H ₂ O, M ⁻¹) ⁽⁵¹⁾	$K_1.K_2$ (H ₂ O) ⁽⁵¹⁾	Temps de demi-vie de l'entité M(tpy) ₂ ²⁺ dans l'eau (min) ⁽⁵²⁾
Fe ²⁺	1,3.10 ⁷	7,9.10 ²⁰	8400
Co ²⁺	2,5.10 ⁸	2,0.10 ¹⁸	50
Ni ²⁺	5,0.10 ¹⁰	6,3.10 ²¹	610
Zn ²⁺ (53)	1,0.10 ⁶	> 10 ¹⁸	<0,1
Cu ²⁺ (53)	10 ⁸	~10 ¹⁶	



4'-chloro-terpyridine



4'-(p-hydroxyphenyl)-terpyridine



4'-(4-bromomethylphenyl)-terpyridine

Schéma 15. Dérivés terpyridines. Briques de bases vers l'élaboration de ligands ditopiques.

Les complexes de terpyridine avec Fe^{II}, Ni^{II} et Co^{II} ont été employés pour la réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone en acide formique, monoxyde de carbone, méthanol et méthane⁽⁵⁴⁾. Des complexes de cobalt bis-vinylterpyridine ont été également déposés par Abruña *et al.* en vue d'effectuer la réduction de l'oxygène vers l'eau oxygénée ou de dioxyde de carbone vers l'acide formique⁽⁵⁵⁾⁻⁽⁵⁷⁾. Les auteurs mettent l'accent sur l'influence de la génération de sites de coordination vides sur le cobalt, ainsi que des effets de coopérativité entre les complexes métalliques adjacents au sein du film polymérique. Le motif terpyridine est également employé pour ses propriétés photophysiques intéressantes, notamment dans les complexes de ruthénium ou d'osmium⁽⁵⁸⁾.

Notons de plus que la formation de complexes de tristerpyridine d'ions lanthanide est

rendue possible par la grande taille et par le nombre de cases quantiques disponibles de ces derniers ⁽⁵⁹⁾. Dans ce cas, la structure linéaire et la structure tridimensionnelle sont en compétition, la proportion de chacune étant déterminée par la concentration (Schéma 16). Nous nous intéresserons ici exclusivement au cas des métaux de transition, mais l'utilisation d'ions lanthanide reste très intéressante puisqu'elle a par exemple permis à Rowan d'obtenir des gels à partir de polymères de coordination réticulés (*cf.* chapitre V) ⁽⁶⁰⁾.

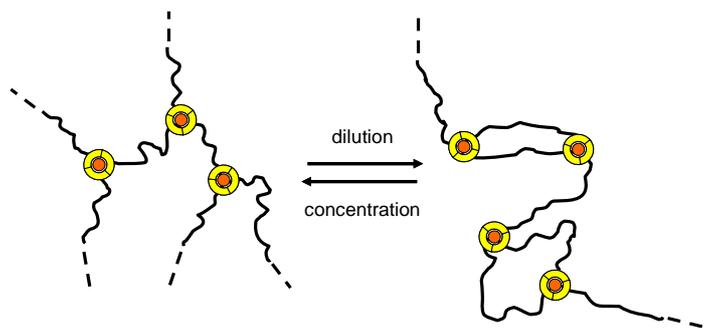


Schéma 16. *Compétition réticulation/linéarisation dans les complexes de lanthanide tris-terpyridine.*

✧ *Implication du ligand terpyridine dans les polymères*

Les polymères élaborés à partir de sites de coordination terpyridine sont majoritairement fondés sur l'utilisation de ruthénium (II). Outre l'intérêt des complexes de ruthénium *bisterpyridine* luminescents en photophysique, ces complexes permettent la préparation de polymères cinétiquement inertes et caractérisables par des techniques classiques. D'autre part, il est possible d'obtenir des polymères de coordination à base de ruthénium (II) selon les principes représentés sur le Schéma 17 et le Schéma 18. Bien que les structures obtenues selon ces deux méthodes soient des polymères et présentent des sites de coordination, il est nécessaire de les différencier des polymères de coordination dynamiques qui font l'objet de ce manuscrit.

Kurth et Higuchi ⁽⁶¹⁾ se sont intéressés à des systèmes basés sur un espaceur rigide et linéaire, afin d'éviter son repliement et donc la formation de macrocycles. Des efforts particulièrement appuyés ont également concerné l'utilisation du complexe métallique de fer (II) *bisterpyridine* en tant que motif fonctionnel, notamment avec la réalisation de systèmes électrochromes.

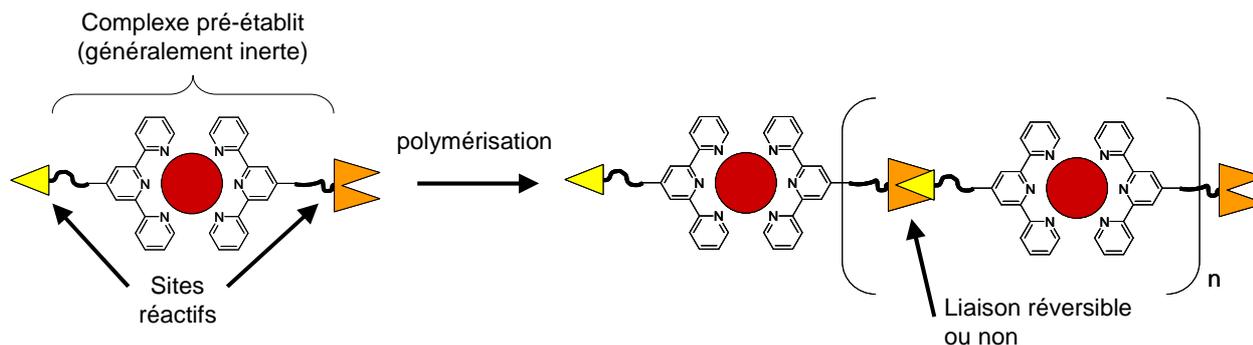


Schéma 17. La formation d'une liaison de coordination intervient avant l'édification du polymère.

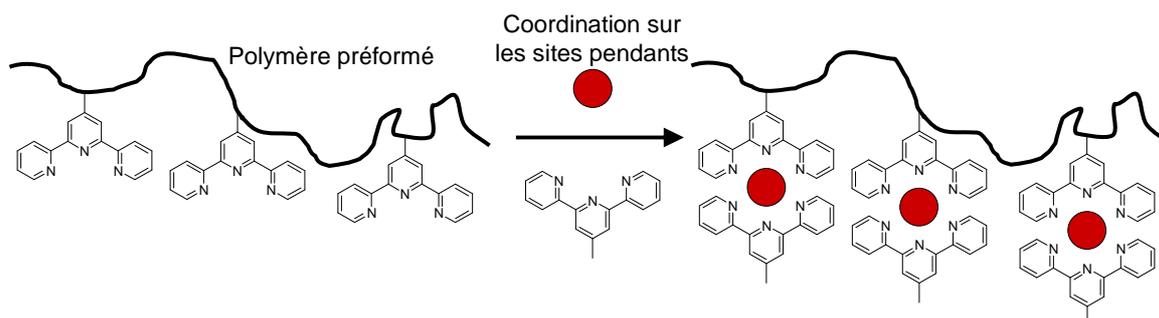


Schéma 18. La formation de la liaison de coordination intervient après l'édification du polymère.

Schubert a également dédié une part importante de ses travaux à l'élaboration de systèmes macromoléculaires connectés entre eux par des ponts terpyridines. Plusieurs de ces travaux impliquent des ligands présentant deux sites terpyridines séparés par un espaceur polyéthylène glycol. Ces ligands, déjà polymériques, sont reliés entre eux par l'établissement de complexes de ruthénium⁽⁶²⁾, cadmium, cuivre, cobalt, nickel ou fer⁽⁶³⁾. Le choix d'un espaceur de type polyéthylène glycol est justifié par ses nombreuses applications telles les procédés de floculation, le traitement des eaux usées, ou la coagulation. L'un des avantages de ces systèmes est leur solubilité en milieu aqueux grâce à la répétition de la fonction éther. L'intérêt de la liaison de coordination repose sur ses propriétés de réversibilité, pour concevoir des hydrogels responsifs, des médicaments à libération contrôlée, ou des matériaux dits « intelligents ». La formation de ces polymères de coordination et l'influence de l'ion métallique utilisé ont pu être suivies par des études de viscosimétrie⁽⁶⁴⁾. La liaison de coordination s'affiche ici comme un moyen supplémentaire de diriger l'assemblage et l'organisation des systèmes macromoléculaires.

Dobrawa et Würthner insistent sur les techniques de caractérisation de systèmes réversibles. L'utilisation de complexes de zinc est avancée comme étant la meilleure option quand à l'élaboration de polymères vivants, grâce à leur très haute valeur de constantes cinétiques, tout en affichant des

niveaux appréciables de constantes de stabilité. Les auteurs mettent à profit un espaceur de type perylène, pour ses propriétés fluorescentes ainsi que sa structure linéaire et rigide. De plus, l'emploi de substituants lipophiles permet de contrôler la solubilité de cette structure ^{(53),(65),(66)}.

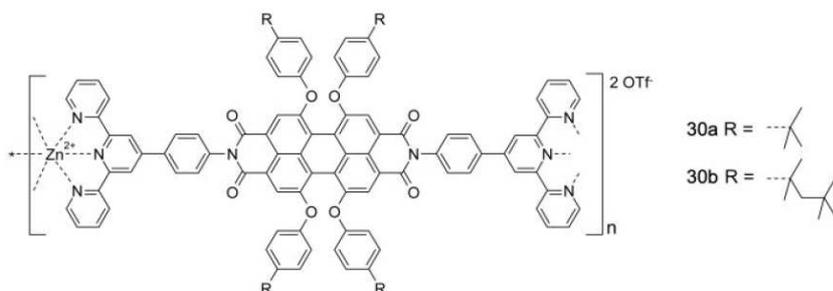


Schéma 19. Polymère de coordination impliquant un motif zinc-bisterpyridine, contenant un espaceur fluorescent linéaire et rigide de type pérylène bisimide ⁽⁵³⁾.

III. 3. Macrocycles à base de terpyridine

La mise en présence d'ions métalliques avec des ligands ditopiques dans un rapport 1 : 1 implique uniquement la formation de complexes ML_2 sans préjuger de la structure obtenue. Nous nous sommes jusqu'ici focalisé sur les ligands présentant un espaceur rigide et linéaire, conduisant à des polymères. Si cet espaceur est flexible ou coudé, les complexes obtenus peuvent être impliqués dans la formation d'anneaux macromoléculaires thermodynamiquement favorisés. Stang ⁽⁶⁷⁾ et Lehn ⁽⁶⁸⁾ jetèrent les bases permettant la conception d'anneaux par auto-assemblage. Ces architectures supramoléculaires de forme définie se révèlent être attractives pour la conception de systèmes nanométriques ⁽⁶⁹⁾. En effet, les macrocycles incluant des métaux de transition présentent des propriétés électroniques et photoniques uniques.

Un nombre important de macrocycles de coordination ont été obtenus à partir de complexes de ruthénium-terpyridine. La complexation du ruthénium (II) étant cinétiquement lente à température ambiante, elle est réalisée par chauffage, ce qui conduit à la formation d'anneaux. L'inertie des complexes de ruthénium permet l'isolement de ces espèces macrocycliques par chromatographie, ce qui explique la richesse de ce domaine comparativement à celui concernant les systèmes dynamiques.

Newkome *et al.* ont apporté une contribution importante à la thématique des macrocycles de bisterpyridine ⁽⁷⁰⁾. Grâce à l'utilisation d'espaceurs plans, rigides et courbés, différents macrocycles de terpyridine ont pu être obtenus dans l'acétonitrile en présence de fer (II). Le design d'une famille de

Constable s'est également intéressé à la formation de macrocycles de coordination par complexation de ligands ditopiques dans lesquels les terpyridines sont séparées par des espaceurs d'oxyde de polyéthylène ^{(72),(73)}. Ceci confère une flexibilité prononcée au système. Ainsi, en fonction de la longueur de l'espaceur, des entités tri-, di- ou monomériques ont pu être isolées, selon l'aptitude du ligand ditopique à se replier sur lui-même (Schéma 22). Notons que si la complexation par du fer(II) permet d'isoler le macrocycle grâce à la relative inertie du complexe formé, sa formation nécessite une étape de chauffage pendant laquelle le système, initialement composé de chaînes longues, évolue sur plusieurs jours vers la formation de macrocycles plus ou moins grands. Les macrocycles formés ont pu être séparés des espèces polymériques par chromatographie sur colonne.

IV. Compétition chaînes/anneaux

Les caractéristiques de l'espaceur sont en grande partie responsables de la structure adoptée par les polymères de coordination et des propriétés de leurs solutions. S'il est rigide, deux cas sont à distinguer : un espaceur linéaire conduit à des chaînes dont la longueur est limitée par la stabilité de la liaison métal-ligand, alors qu'un espaceur coudé conduit préférentiellement à la formation d'anneaux dont le diamètre est principalement déterminé par l'angle entre les sites coordinants. En revanche, lorsque l'espaceur est flexible la situation est plus délicate et doit être abordée en détail.

IV. 1. Considérations thermodynamiques

Vermonden *et coll.*⁽⁴⁴⁾ se sont intéressés aux polymères dynamiques de coordination, en considérant spécifiquement les phénomènes régissant la répartition chaîne/macrocycle des espèces (Schéma 23). L'influence de la concentration en « monomère » et de la température a été étudiée. Cette étude expérimentale est basée sur l'utilisation de ligands bifonctionnels (L2, Schéma 24), présentant des sites de coordination pyridine-2,6-diacide carboxylique (L) formant des complexes réversibles en présence de zinc (II) (M). Deux espaceurs de longueur différente tétra- ou hexaéthylène oxyde sont utilisés. L'élongation des espèces formées a été évaluée par viscosimétrie : à une viscosité plus élevée correspond une augmentation de la masse moyenne des polymères. Des mesures RMN ¹H ont permis d'estimer la fraction d'espèce ligand dans des structures de type chaîne ou anneau.

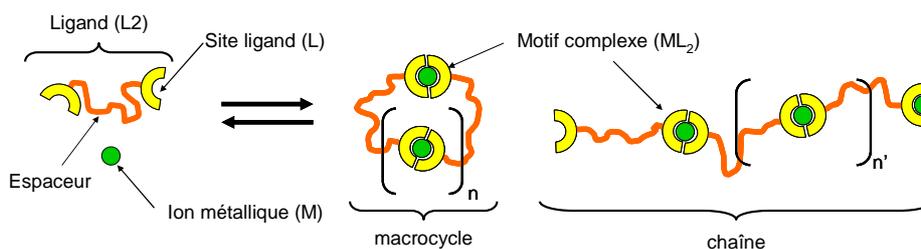


Schéma 23. Formation d'espèces Supramoléculaires de Coordination

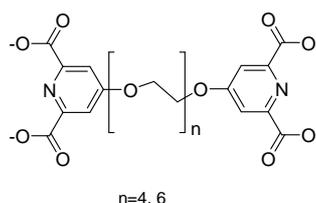
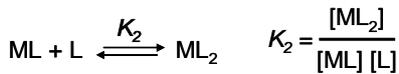


Schéma 24. Ligand bifonctionnel (L2) flexible de longueur variable ⁽⁴⁴⁾.

Une méthode utilisant le modèle de Jacobson et Stockmayer ⁽⁷⁴⁾ permet de calculer la distribution en masse molaire entre chaînes et anneaux. Pour cela, la polymérisation par coordination est assimilée à la polycondensation de deux entités (ion métallique et ligand) conduisant à un copolymère alterné : dans une solution d'ion métallique (M) et de ligand bifonctionnel (L₂) les groupements ligands libres (L) peuvent entrer dans deux réactions de complexation successives et en compétition, conduisant aux complexes (ML) et (ML₂) de constantes de stabilité respectives K₁ et K₂.



équation 6. Expression des constantes de stabilité des complexes ML et ML₂ et équilibres chimiques associés.

D'après Flory ⁽⁷⁵⁾, il vient que la concentration c(n) en chaînes longues de n monomères est

$$c(n) = X_c C_{L_2} (1 - pq)^2 (pq)^{n-1} \quad \text{équation 7.}$$

Où : X_c est la fraction de monomères inclus dans des chaînes linéaires ;

C_{L₂} est la concentration totale en ligand bifonctionnel L₂ ;

p est la fraction de groupement ligand coordonné à un ion métallique ;

q est la fraction de ces ligands coordonnés impliqués dans un complexe ML₂.

L'équilibre entre chaînes et anneaux est déterminé par la différence d'énergie libre entre une chaîne et un anneau de même longueur. Lorsque qu'une chaîne se referme pour conduire à un anneau, deux segments terminaux L et ML disparaissent au profit d'un complexe ML₂ (Schéma 25). Ceci conduit à une diminution de l'énergie libre (ΔF) du système. Par ailleurs l'entropie conformationnelle (ΔS) est réduite lors de la fermeture de l'anneau, ce qui augmente l'énergie libre du système. L'équilibre entre chaînes et anneaux est donc la résultante de ces deux contributions.

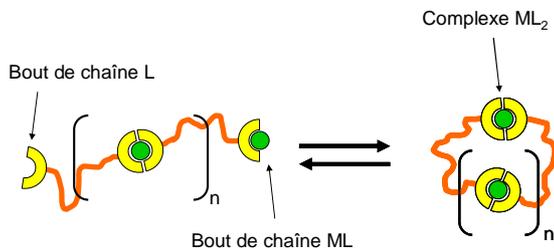


Schéma 25. Compétition chaîne/anneau.

Pour déterminer la différence d'entropie entre chaîne et anneau, Jacobson et Stockmayer ont considéré ces systèmes comme des chaînes gaussiennes idéales. La distribution en anneaux r(n) est alors fonction de la longueur de Kuhn l_k, ⁽⁷⁶⁾ qui définit la rigidité de l'espaceur :

$$r(n) = B \frac{(pq)^n}{n^{5/2}} \quad \text{avec } B = \frac{10^{24}}{2 \cdot N_{Av} \cdot l_k^3} \left(\frac{3}{2\pi \cdot v} \right)^{3/2} \quad \text{équation 8.}$$

Où : B est un facteur ayant la dimension d'une concentration molaire ;

N_{Av} est la constante d'Avogadro ;

l_k est la longueur en nanomètres d'un segment de Kuhn statistique ;

v est le nombre de segment de Kuhn par unité monomère ($l_k \cdot v \sim$ longueur du monomère).

L'expression de $r(n)$ indique que la formation d'anneaux présentant un grand nombre de chaînons est très défavorisée : la perte d'entropie lors de la fermeture de chaînes longues est trop forte, et n'est plus compensée par la disparition des fragments terminaux. D'autre part, d'après l'expression de B , la formation d'anneaux est défavorisée pour des espaceurs très longs ($v \gg 1$) ou très rigides (l_k très élevé). Pour les entités très courtes l'approximation des chaînes Gaussiennes ne peut plus être appliquée, mais Shimada et Yamakawa ont démontré d'après le modèle du "ver" (*wormlike chain*) que la formation d'anneaux plus petits que la longueur de Kuhn ($nv < 1$) est très défavorisée (77).

Le nombre moyen d'unité par chaînes ($\langle n_C \rangle$) et par anneaux ($\langle n_R \rangle$) peut être calculé selon :

$$\langle n_C \rangle = \frac{\sum_n n \cdot c(n)}{\sum_n c(n)} = \frac{1}{1 - pq} \quad \text{équation 9.} \quad \text{et } \langle n_R \rangle = \frac{\sum_n n \cdot r(n)}{\sum_n r(n)} = \frac{\sum_{n \geq v-1} n^{-3/2} \cdot (pq)^n}{\sum_{n \geq v-1} n^{-5/2} (pq)^n} \quad \text{équation 10.}$$

La distribution de longueur entre chaîne et anneaux est donc fonction des probabilités p et q qui peuvent être reliées aux coefficients K_1 et K_2 . D'après la loi de conservation de la matière les concentrations des différentes espèces présentes à l'équilibre en solution peuvent être définies :

$$2 C_{L2} = \alpha[L] + [ML] + 2 [ML2] \quad \text{équation 11.}$$

$$C_M = [M] + [ML] + [ML2]$$

Où : C_{L2} est la concentration molaire totale en ligand bifonctionnel ;

C_M est la concentration molaire totale en ion métallique ;

α est le facteur de protonation du ligand dans les conditions de pH considérées.

Les motifs L et ML existent uniquement au sein des bouts de chaînes et leurs concentrations respectives peuvent donc être évaluées selon les équations 12 et 13.

$$\alpha[L] = 2 \cdot X_C \cdot C_{L_2} \cdot (1 - p)$$

équation 12.

$$\text{et } [ML] = 2 \cdot X_C \cdot C_{L_2} \cdot p \cdot (1 - q)$$

équation 13.

Le motif ML_2 est en revanche présent dans les chaînes et les anneaux, sa concentration a donc pour expression la somme de ces deux contributions (équation 14).

$$[ML_2] = X_C \cdot C_{L_2} \cdot pq + B \sum_{n \geq v^{-1}} n^{-3/2} (pq)^n \quad \text{équation 14.}$$

La substitution de ces trois dernières équations dans les expressions décrivant C_{L_2} , C_M , K_1 et K_2 permet de déterminer p , q , X_C et $[M]$, pour des valeurs données de constantes de stabilité et de concentration en ligand bifonctionnel et en métal. La concentration totale de monomères dans les chaînes (C_C) ou les anneaux (C_R) peut alors être évaluée (relation 15 et 16).

$$C_C = \sum_n n \cdot c(n) = X_C C_{L_2}$$

équation 15.

$$\text{et } C_R = \sum_n n \cdot r(n) = B \sum_{n \geq v^{-1}} n^{-3/2} (pq)^n$$

équation 16.

L'expression de C_R indique que pour un ligand bifonctionnel donné (selon B , l_k et v) il existe une limite supérieure C^{Cr} à la concentration de monomères incorporés dans les anneaux. En effet, la valeur maximale accessible par les probabilités p et q étant 1, la valeur de C_R devient (équation 17) :

$$C^{Cr} = B \sum_{n \geq v^{-1}} n^{-3/2} \quad \text{équation 17.}$$

Lorsque $v \geq 1$ (cf. Shimada et Yamakawa,), il vient $C^{Cr} \approx 2,6 B$.

p et q atteignent cette valeur de 1 pour de très hautes constantes de stabilité du complexe ML_2 , avec de fortes concentrations en monomère et à un rapport métal/ligand égal à 1.

IV. 2. Rôle de l'espaceur

Deux facteurs intrinsèques au ligand déterminent le rapport chaîne/anneau dans des conditions données : sa flexibilité (l_k) et sa longueur (v). Un espaceur flexible présente plus de degrés de liberté qu'un espaceur rigide et forme en solution des entités cycliques, en compétition avec des entités linéaires. Pour des raisons entropiques les entités cycliques restent de faible taille ⁽⁷⁸⁾ (3 à 4 maillons) et au-delà d'une concentration critique C^{Cr} en unités monomère la concentration en anneaux reste stable. Pour de fortes concentrations ($>C^{Cr}$), la proportion d'unités impliquées dans les anneaux devient faible puisque l'édification de chaînes polymériques s'intensifie (figure 3).

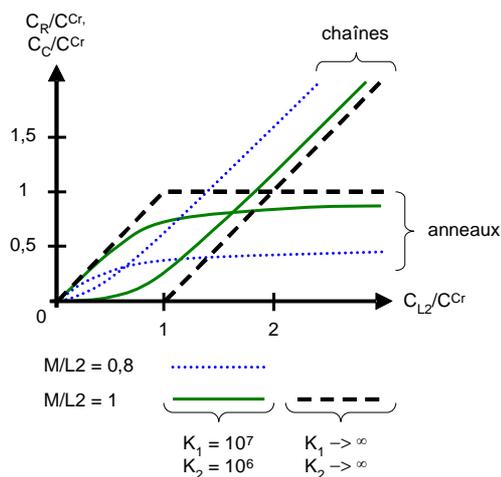


figure 3. Concentration de monomère dans les anneaux (C_R) et les chaînes (C_C), normalisé par rapport à la concentration maximale en monomère dans les anneaux (C^{Cr}). Lorsque C_{L2} (concentration totale en unité monomère) est supérieure à C^{Cr} , la concentration en unités monomère incluses dans les anneaux tend vers un plateau égal à C^{Cr} . En dehors de l'équivalence ($M/L2=1$) la présence de bouts de chaînes supplémentaires est défavorable à l'édification d'anneaux⁽⁴⁴⁾.

Un espaceur court, linéaire et rigide ne permet que la formation d'entités linéaires dont la longueur à la stœchiométrie 1 : 1 dépend principalement de la constante de stabilité du complexe ML_2 . Des facteurs externes comme la concentration ou la température vont influencer cette longueur. C'est dans ce cas que l'on peut appliquer l'équation 3 ($DP \approx \sqrt{K \cdot [M]}$), si on considère que la constante d'association ne diminue pas lorsque la chaîne s'allonge sous l'effet des contraintes d'élongation. Ce cas a été particulièrement étudié par Kurth *et coll.* pour différents systèmes⁽⁶¹⁾.

Dans le cas d'un espaceur rigide, il est également nécessaire de considérer l'orientation relative des sites complexants ainsi que le rayon de courbure et l'hélicité de l'espaceur. Ainsi, alors qu'un système plan présentant un petit rayon de courbure favorisera la formation de cycles, un système présentant un pas pourra conduire à la formation d'hélice (Schéma 26). Dans le premier cas, les effets de constante d'association et de concentration ont moins d'influence sur la taille du système obtenu, alors que dans le second ils ont un effet majeur sur la longueur de l'hélice formée.

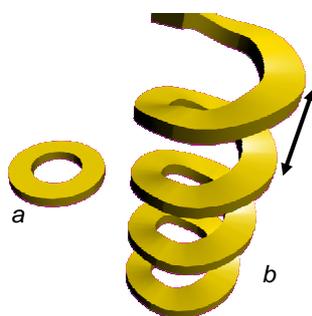
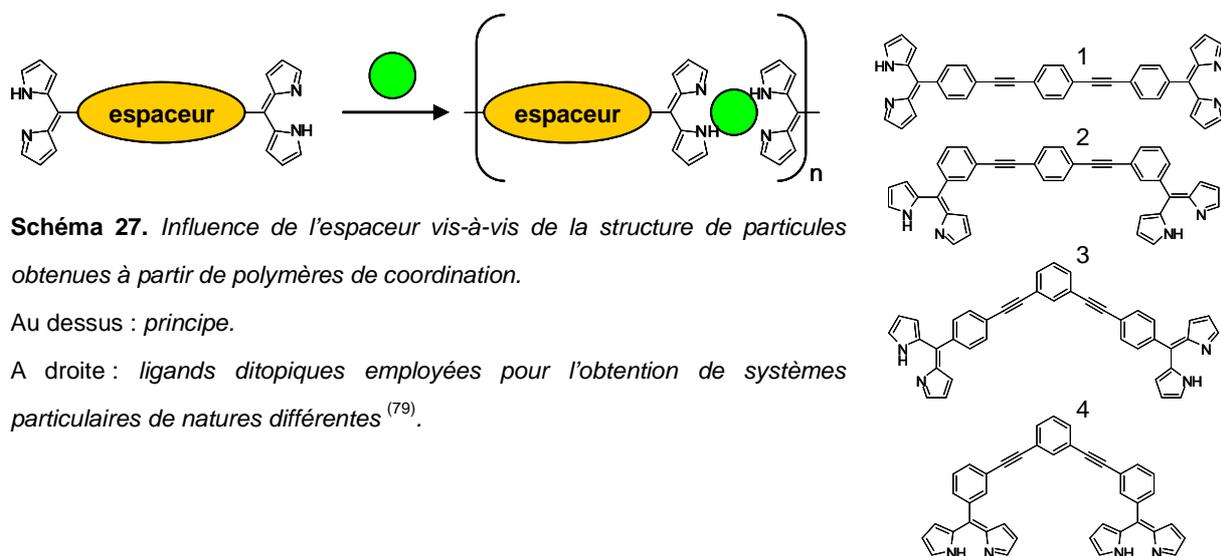


Schéma 26. (à gauche) Influence de la notion de pas. Tandis que ces deux structures présentent le même rayon de courbure, l'une (a) reste dans le plan et est limitée à un nombre restreint d'unités, tandis que l'autre (b) présente un degré de liberté supplémentaire et peut virtuellement présenter un nombre infini d'unités. Le pas est la distance séparant deux éléments identiques le long de l'axe de l'hélice.

Nous avons considéré jusqu'ici l'influence de l'espaceur à un niveau moléculaire (la forme de l'espaceur), macromoléculaire (le nombre et l'orientation des constituants de la macromolécule) ou macroscopiques (viscosité de la solution). Cependant, l'effet de l'espaceur peut également s'observer à

des échelles mésoscopiques (formes des particules). En effet, Maeda *et al.* ont étudié l'influence d'espaceurs de différentes géométries entre deux dipyrroles (Schéma 27), coordonnant un ion Zn^{2+} pour former des complexes tétraédriques. Ces systèmes forment des objets fluorescents de dimensions nanoscopiques, caractérisables par *DLS* (*Dynamic Light Scattering*), dont la forme peut être modulée en fonction du ligand, mais aussi du solvant employé ⁽⁷⁹⁾.



Des « trains de sphères » et des structures en forme de « cloches » ou de « balles de golf » ont été observés en microscopie *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*, tableau 1). Les auteurs ont comparé la formation de ces objets nanoscopiques au repliement protéique et ont imaginé un processus pas à pas : en premier lieu des oligomères sont créés par l'édification de liaisons datives, puis les systèmes aromatiques provoquent un empilement π - π . Cet empilement est suivi par la formation d'agrégats sphériques qui finalement vont s'associer en objets de plus grande taille.

tableau 1. Forme des structures obtenues à partir des complexes de différents ligands pour différents solvants ⁽⁷⁹⁾.

Ligand	THF	THF/H ₂ O (2 :1)	THF/H ₂ O (1 :1)	CH ₃ CN
1-Zn ^{II}	Aléatoire			Agrégats
2-Zn ^{II}	Train de sphères	Hémisphères		Agrégats
3-Zn ^{II}	Sphères	Hémisphères, cloches		Agrégats
4-Zn ^{II}	Aléatoire	Sphères avec cratères	Balles de golf	Agrégats
1, 2, 3, 4	Amorphe			

IV. 3. Influence des conditions expérimentales

Les parties précédentes ont mis en avant la compétition entre chaînes et anneaux, dont la proportion relative dépend principalement des propriétés de l'espaceur, sa flexibilité et aussi sa conformation préférentielle (ou sa configuration pour un espaceur rigide). Selon les degrés de liberté disponibles sur l'espaceur, particulièrement si celui-ci est flexible, cette proportion sera orientée sous la pression des conditions expérimentales.

✧ Concentration

A faible concentration la plupart des monomères sont inclus dans des anneaux ; à forte concentration la proportion de chaînes devient plus importante tandis que la concentration en anneaux tend asymptotiquement vers un plateau ($C_R \rightarrow C^{Cr}$). $2 C^{Cr}$ peut être considérée comme la concentration en deçà de laquelle la proportion en anneaux est majoritaire, tandis qu'au-delà de cette concentration ce sont les chaînes qui sont les plus représentées. D'autre part, la taille des anneaux augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un plateau lorsque la concentration en monomère atteint C^{Cr} . La taille des chaînes augmente sans limite avec la concentration, du moment que la stœchiométrie 1 : 1 est respectée pour le couple métal/ligand (figure 4).

✧ Rapport métal/ligand

Si le rapport métal/ligand (y) s'écarte de l'unité, la proportion en anneaux devient plus faible : le composant en excès favorise la formation de bouts de chaînes puisque le défaut de fragment complémentaire va bloquer leur capacité à se refermer. La concentration maximale effective en anneaux C_R^{max} devient alors inférieure à C^{Cr} (figure 5). Pour $y < 1$, la valeur du plateau C_R^{max} est fixée par y , tandis que pour $y > 1$, cette valeur est fixée par y et le rapport K_1/K_2 . De même, lorsque le rapport y s'écarte de l'unité, la longueur des chaînes atteint un plateau pour de fortes concentrations (figure 4). La valeur de ce plateau dépendra de y si $y < 1$, mais aussi du rapport K_1/K_2 si $y > 1$ (figure 6).

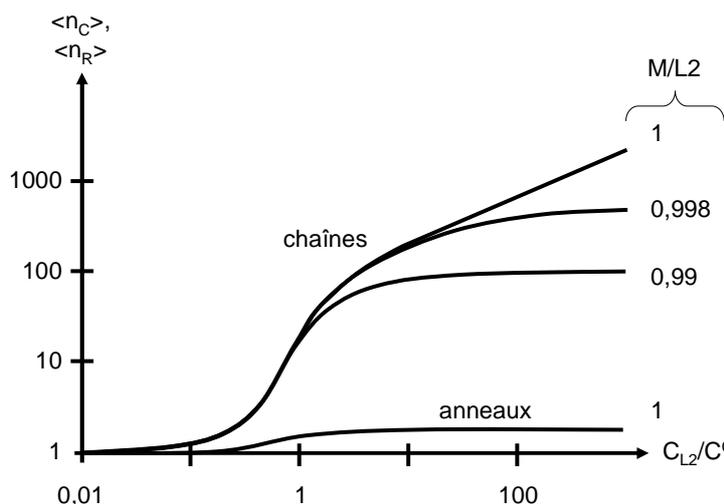


figure 4. Longueur moyenne en nombre d'unités dans les chaînes $\langle n_C \rangle$ et les anneaux $\langle n_R \rangle$ en fonction de la concentration en monomère C_{L2} pour différents rapports métal/ligand ($M/L2$). Les anneaux atteignent rapidement une taille limitée à un petit nombre d'unités, qui n'évolue plus avec la concentration. Les chaînes ont une longueur qui augmente avec la concentration d'unités monomère, sauf si la stœchiométrie $M/L2$ est différente de 1, auquel cas un plateau est également observé ⁽⁴⁴⁾.

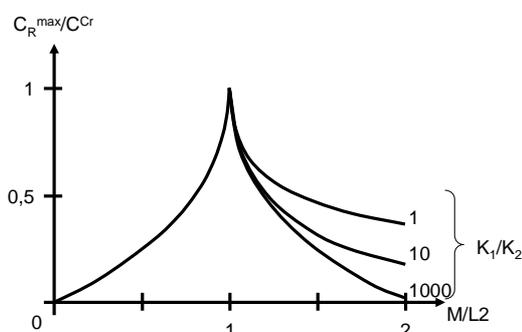


figure 5. Concentration maximale de monomère dans les anneaux en fonction du rapport métal/ligand ($M/L2$). La proportion d'unités monomère dans les anneaux décroît lorsque $M/L2 \neq 1$ à cause de l'apparition de bouts de chaînes supplémentaires ⁽⁴⁴⁾.

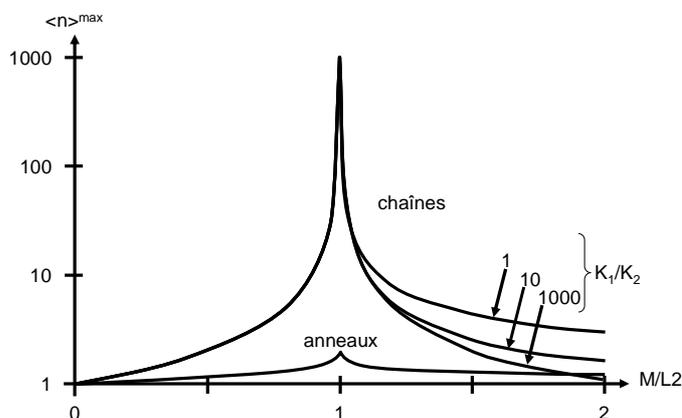


figure 6. Longueurs maximales des chaînes et des anneaux en fonction du rapport métal/ligand. Le nombre d'unité constituant les chaînes chute lorsque l'on s'écarte du rapport 1/1. Au-delà de l'équivalence cet effet est minimisé dans les chaînes lorsque le rapport K_1/K_2 diminue (i. e. ML_2 devient plus stable que ML) ⁽⁴⁴⁾.

◇ Stoppeurs de chaînes

Un stoppeur de chaînes est un ligand monotopique (par exemple une terpyridine) en compétition avec le ligand ditopique (L_2), vis-à-vis de la coordination de l'ion métallique ; il influence considérablement le comportement des polymères de coordination. La présence de ces motifs diminue la longueur des polymères et limite la cyclisation. La synthèse des ligands ditopiques est donc une étape extrêmement critique, les contaminants monofonctionnels étant généralement des sous-produits réactionnels. Il est à la fois difficile de révéler leur présence et de purifier le produit attendu, à cause de leurs similitudes physico-chimiques. Stuart *et coll.* ont développé une méthode

appropriée au milieu industriel de séparation de phase sur une solution de polymère contaminée ⁽⁸⁰⁾. Son principe revient à utiliser un mauvais solvant, provoquant une séparation entre une phase enrichie en ligand bifonctionnel (responsable de la polymérisation) et une phase appauvrie contenant la majorité du contaminant. Les auteurs ont estimé que 99 % du contaminant peut être retiré en une voire deux étapes de purification, en conservant 80 % du monomère bifonctionnel.

S'il s'agit de contaminants lorsque leur présence n'est pas contrôlée, les stoppeurs de chaînes peuvent également être considérés comme un moyen de réguler la longueur des chaînes formées.

✧ Constantes d'association

Pour des valeurs finies de K_1 et K_2 , la transition entre régime annulaire et régime linéaire se fait de façon progressive. Lorsque ces valeurs sont infinies, la transition est brutale et C^{Cr} peut être considérée comme la concentration à partir de laquelle la formation d'anneaux s'arrête, et où la formation de chaîne débute (figure 3). Ce comportement est analogue à celui des surfactants, où la formation de macromolécules débute au-delà de la concentration micellaire critique (CMC). Les valeurs de K pourront être orientées par la température ou la polarité du solvant.

✧ Température

La température peut influencer l'équilibre entre chaînes et anneaux. Une étude RMN a permis à Vermonden *et coll.* de montrer que la proportion de chaînes augmente avec la température ⁽⁴⁴⁾. Dans le cas des polymères conventionnels une augmentation de la température augmente la mobilité des chaînes et donc diminue la viscosité. En revanche, dans le cas des polymères dynamiques une élévation de la température peut provoquer une augmentation de la viscosité de la solution. Ce phénomène a également pu être décrit par Folmer *et al.* dans le cas de polymères dynamiques à liaison hydrogène ^{(81),(82)}.

L'augmentation de viscosité peut être explicitée par le fait qu'un anneau présente une structure plus compacte qu'une chaîne constituée d'autant d'anneaux et sa contribution en termes de viscosité est donc plus faible. Les anneaux, systèmes plus organisés, sont thermodynamiquement défavorisés à haute température : le facteur entropique devenant prépondérant, la minimisation d'énergie liée à la disparition des bouts de chaînes n'est plus suffisante pour compenser le coût de l'organisation supérieure des macrocycles. D'autre part, en augmentant la température, les valeurs des

constantes de stabilité vont diminuer, ce qui signifie que les maillons sont plus enclins à se casser, donc les cycles à s'ouvrir : en s'ouvrant, les cycles deviennent des chaînes qui augmentent la viscosité. Néanmoins, dans le cas des polymères de coordination il faut considérer également l'évolution du rapport des facteurs K_1 et K_2 .

✧ Espaceur

Comme nous l'avons vu précédemment, l'espaceur joue un rôle majeur sur la structure édifée par des liaisons labiles. Ses caractéristiques de flexibilité, longueur et géométrie déterminent les structures préférentielles ou accessibles. Etonnement, peu d'auteurs utilisent un espaceur sensible à différents stimuli. Un tel espaceur, de structure dynamique, permettrait pourtant de contrôler, sous l'action des contraintes extérieures, les caractéristiques du système macromoléculaire auto-assemblé dont découleront les propriétés physicochimiques du matériau obtenu. Ce fait a attiré notre attention.

V. Caractérisation

Comme Kurth et Friese le mettent en avant ⁽⁸³⁾, des techniques *in situ* et indépendantes de caractérisation doivent être développées pour exploiter le potentiel des polymères de coordination : la conception de tels systèmes nécessite une connaissance détaillée des processus réversibles de formation des complexes métalliques. Si la formation de la liaison de coordination peut être suivie par des techniques classiques (spectroscopie d'absorption, électrochimie, RMN, RPE, dosage calorimétrique), la nature dynamique de ces polymères rend délicate l'étude de leur aspect macromoléculaire. En effet, toute méthode modifiant l'équilibre du système étudié conduirait à des résultats ne reflétant pas son état avant qu'il ne soit soumis à cette méthode. Les techniques classiques de caractérisation des polymères, telle la chromatographie par perméation de gel (*GPC*) se révèlent peu adaptées aux polymères de coordination.

✧ Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN, généralement limitée aux systèmes diamagnétiques, n'est pas toujours applicable aux polymères de coordination. Vermonden *et coll.* ont néanmoins mis en avant son intérêt afin de distinguer anneaux et chaînes dans de tels polymères en déterminant *in situ* la proportion de monomères impliqués dans chacune de ces espèces d'après l'intensité relative de certains pics.⁽⁴⁴⁾

Une étude de RMN *DOSY* (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) permet l'attribution des pics. Dans cette expérience de RMN 2D, les déplacements chimiques des protons peuvent être différenciés d'après le coefficient de diffusion (*D*) de l'espèce sur laquelle ils se trouvent. Deux groupes sont distingués aux faibles coefficients de diffusion : l'un correspondant aux macrocycles, le second aux chaînes (figure 7). La gamme large de coefficients de diffusion des pics attribués aux chaînes peut être expliquée par leur polydispersité. Une étude RMN *ROESY* (*Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy*) indique que les phénomènes d'échange dynamique à l'échelle de temps de la mesure *DOSY* entre chaînes et anneaux sont responsables de la largeur en diffusion de certains pics. Cependant, si cet effet d'échange entre structures cycliques et ouvertes est visible aux échelles de temps des études *DOSY* et *ROESY* (200 ms), il peut être négligé à l'échelle de la RMN ¹H 1D afin de déterminer la proportion entre chaînes et anneaux d'après l'intégrale des pics.

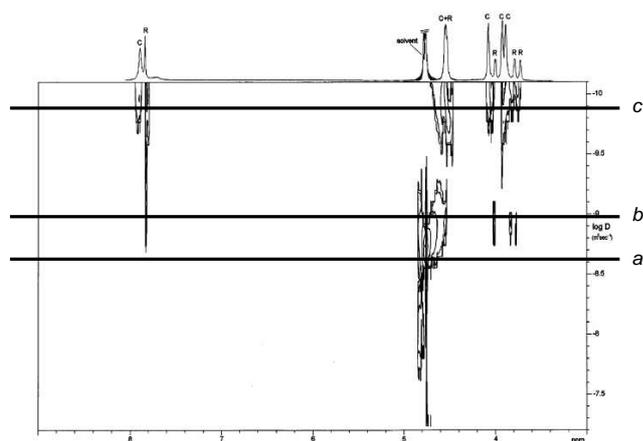


figure 7. RMN DOSY de polymères de coordination basés sur le ligand ditopique bis-pyridine-2,6-dicarboxylique-tétraéthylène oxyde (Schéma 24) en présence d'un équivalent molaire de Zn^{2+} . Les espèces en solutions sont séparées en fonction de leurs coefficients de diffusion. Trois populations sont ainsi distinguées :

a : solvant ; $-9,2 < \log D < -7,3$

b : macrocycles ; $-9,9 < \log D < -8,6$

c : polymères ; $-10,1 < \log D < -9,5$

Cette expérience a permis de discriminer les groupes de pics correspondant à des macrocycles ou des polymères en fonction de leur déplacement chimique pour des expériences ultérieures de RMN du proton classiques. ⁽⁴⁴⁾

✧ Electrochimie

Comme nous le verrons dans le paragraphe V, une étude voltampérométrique à électrode tournante peut indiquer la taille d'un polyelectrolyte, en combinant les équations de Levich afin de déterminer le coefficient de diffusion et d'Einstein pour en déduire le diamètre particulaire ^{(84),(85)}.

✧ Centrifugation

La technique d'ultracentrifugation analytique permet de déterminer le poids moléculaire d'entités en solution. Son interaction avec les systèmes à l'équilibre est suffisamment faible pour que cette technique puisse être employée pour la caractérisation de polymères dynamiques ⁽⁸⁶⁾.

✧ Viscosimétrie

Afin de déterminer le poids moléculaire de polymères dynamiques par viscosimétrie, une étape préalable de calibration avec un standard adéquat est nécessaire ⁽⁸⁷⁾. Néanmoins cette technique reste fréquemment employée, car si elle ne permet pas forcément de déterminer avec précision le degré de polymérisation, il n'en reste pas moins que la viscosité relative de solutions de polymères augmente avec la longueur moyenne des polymères ⁽⁴⁴⁾.

✧ Imagerie

Les techniques *AFM* peuvent être appliquées à la caractérisation de ces systèmes sur surface (longueur, rigidité, morphologie) ⁽⁸⁸⁾. Néanmoins, le solvant doit généralement être évaporé, ce qui implique une modification de la concentration. Les objets visualisés (à l'état solide) ne correspondent donc pas forcément à leur état en solution.

Les techniques cryo-*TEM* placent le système hors équilibre aux temps très longs afin d'obtenir sa réplique métallique, véritable cliché du système au moment où il a été vitrifié à très basse température ⁽⁸⁹⁾. Cependant, à la différence des techniques *AFM*, les relevés par cryo-*TEM* restent purement topographiques.

✧ Techniques physiques de diffusion de faisceau incident

Les techniques de *scattering* des neutrons (*SANS*) ou des rayons X (*SAXS*) indiquent *in situ* la taille, la forme et l'organisation de macromolécules. Les techniques *SANS* nécessitent l'emploi de solvants deutérés, tandis que le contraste des techniques *SAXS* est amélioré en présence d'ions métalliques. Par ailleurs les techniques de diffusion de la lumière (*DLS*) permettent de déterminer les rayons hydrodynamiques de rotation de particules finies en milieu dilué ^{(90),(91)} et d'envisager l'étude de différents processus dynamiques des systèmes étudiés (relaxation, diffusion...).

✧ Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Tandis que la *SEC* a permis la caractérisation de polymères de coordination inertes à base de ruthénium, son application aux systèmes réversibles (liaison hydrogène, complexes de cobalt, de zinc...) reste plus délicate. Cependant, Schubert a mis en avant son utilité vis-à-vis des polymères de coordination ⁽⁹²⁾. Du fait de leur nature hautement chargée, ceux-ci interagissent très fortement avec la phase stationnaire de chromatographie. Des expériences préliminaires de *SEC* avec des complexes de ligands terpyridine-poly(éthylène glycol) ont montré que les complexes de Co^{II} et de Fe^{II} se dissocient dans ces conditions, alors que les polymères de Ni^{II} conservent leur intégrité. La *SEC* a permis d'estimer que le degré de polymérisation des polymères à base de nickel était de 28.

VI. Applications potentielles à la science des matériaux

La nature dynamique des polymères de coordination leur confère une grande sensibilité aux contraintes extérieures, donnant lieu à d'intenses réponses non linéaires, par exemple de viscosité ⁽⁹³⁾. Le caractère modulaire de ces systèmes, fondés sur la liaison métal-ligand, permet de les adapter à diverses applications, incluant les films dits intelligents, les senseurs, les actuateurs, les systèmes électro-optiques. De tels matériaux réactifs peuvent être rencontrés dans les domaines des polymères à cristaux liquides ⁽⁹⁴⁾, des polymères en solution ou en phase gel ⁽⁹⁵⁾, des fluides électro- et magnétorhéologiques ^{(96),(97)}, des polymères électroactifs ⁽⁹⁸⁾.

Ces systèmes sont souvent construits autour de ligands organiques *bis*-polydentates présentant des parties aromatiques susceptibles de subir un empilement π - π , pouvant être responsable de l'insolubilité des composés formés, ou de leur précipitation avant qu'ils n'aient atteint un poids moléculaire élevé ⁽³⁹⁾, ce qui complique leur caractérisation structurale ⁽⁹⁹⁾.

✧ Polyélectrolytes

Du fait de la présence d'ions métalliques chargés, un polymère de coordination peut également être considéré comme un polyélectrolyte. Les polyélectrolytes sont des macromolécules chargées (généralement des polymères covalents) solubles dans des solvants polaires, où ils se dissocient en ions multichargés, entourés par un nuage d'ions de plus faible taille et de signe opposé ⁽¹⁰⁰⁾. Dans le cas de polymères chargés, les interactions électrostatiques à longue distance entrent en jeu, et les propriétés ainsi que la structure de ceux-ci dépendent donc de la force ionique de la solution. La charge des polyélectrolytes peut contribuer à leur stabilisation par répulsion électrostatique, comme c'est le cas des solutions colloïdales ^{(101), (102)}.

La charge des polyélectrolytes auto-assemblés conduit à leur solubilisation dans des solvants polaires, donc fortement dissociant, ce qui est un frein à la formation de chaînes polymériques de masse moléculaire élevée. Ainsi, la plupart des réseaux polymériques obtenus en phase solide à base de ligand pyridine ne résistent pas à leur mise en solution.

Abruña s'est intéressé à la formation de polyélectrolytes de coordination en solution, et à leur caractérisation *in situ*, *via* l'électrochimie ⁽⁸⁴⁾. Deux dérivés ditopiques de phénanthroline ont été employés en présence de cuivre (I), séparés par des espaceurs de rigidité différente (Schéma 28).

Grâce à la rigidité du motif phénanthroline, sa complexation est grandement stabilisée pour des raisons entropiques du fait de sa préorganisation par rapport au motif bipyridine. Selon la nature de l'espaceur, des complexes dimériques ou polymériques ont été obtenus.

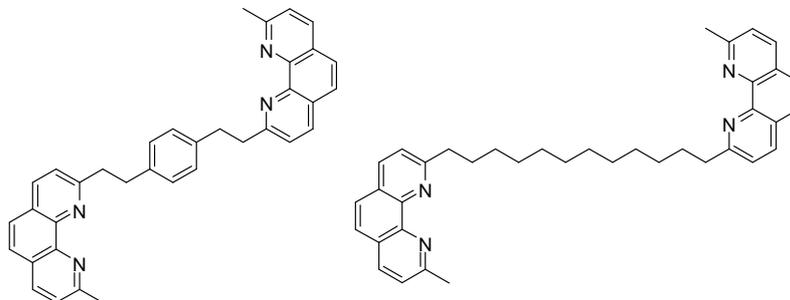


Schéma 28. Ligands ditopiques bis-phénanthroline de rigidité variable ⁽⁸⁴⁾.

Les auteurs mettent en avant l'intérêt des complexes de cuivre afin de contrôler la microstructure de ces polymères de coordination sous l'action d'un potentiel appliqué : tandis que le cuivre (I) forme des complexes de géométrie tétraédrique (T-4), le cuivre (II) forme en revanche des complexes penta- ou hexacoordinés, de géométrie moins définie.

Le comportement rédox de ces espèces a été étudié par voltammétrie cyclique (CV) et les coefficients de diffusion ont pu être déterminés par voltampérométrie sur électrode tournante (RDE). En appliquant l'équation de Stokes-Einstein ⁽⁸⁵⁾, les auteurs ont également approximé la valeur du rayon de ces entités en considérant qu'elles étaient sphériques (équation 18), ce qui reste toutefois très approximatif (des degrés de polymérisation allant de 3 à 225 unités ont été obtenus selon le degré considéré de repliement de la chaîne à l'intérieur de la sphère imaginaire déterminée).

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot R\eta}$$

équation 18.

Où : D est le coefficient de diffusion,
 k est la constante de Boltzmann,
 R est le rayon d'une particule sphérique,
 η est la viscosité de la solution.

✧ Systèmes colloïdaux

Mirkin *et coll.* ont employé un concept proche de celui étudié par Maeda (Paragraphe IV. 2.) afin de former des particules par précipitation de polymères de coordination par addition d'éther éthylique ou de pentane (Schéma 29). Ces particules colloïdales de forme et taille définies pourraient avoir des applications dans la catalyse, l'optique, les biocapteurs, le stockage des gaz ou le stockage de données ⁽¹⁰³⁾.

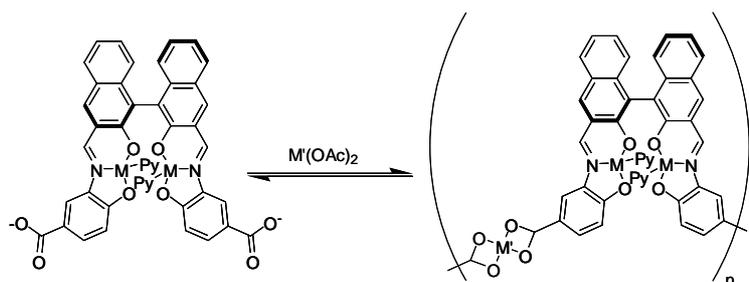


Schéma 29. Polymères de coordination pour l'élaboration de particules colloïdales. $M, M' = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$. Py = pyridine. Ce système, soluble dans la pyridine, précipite par addition d'éther éthylique ou de pentane ⁽¹⁰³⁾.

◇ Surfaces fonctionnalisées

L'élaboration de films minces dont la structure, la composition et l'ordre sont contrôlés au niveau moléculaire, est un défi majeur. Ce domaine présente des applications en nanoélectronique, en optique non linéaire et en optoélectronique, dans les biotechnologies et les senseurs chimiques. Si les monocouches auto-assemblées (SAM) sont utilisées pour produire des systèmes macromoléculaires ordonnés, l'assemblage couche par couche (LBL) permet la conception de systèmes macromoléculaires sur surface, par l'auto-assemblage successif de monocouches.

Kosbar et collaborateurs ont appliqué les techniques *LBL via* la liaison de coordination ⁽¹⁰⁴⁾. Une monocouche de mercaptophénylterpyridine greffée sur or est saturée par une solution d'ions métalliques. Après rinçage, cette monocouche présentant des systèmes ML est mise en présence d'un espaceur rigide ditopique. Une liaison ML_2 est formée et un site L reste disponible. Cette technique permet la succession de sites métalliques différents, selon les solutions métalliques employées (Schéma 30). Les films formés ont été caractérisés par *AFM*, *SEM*, spectroscopie, et ellipsométrie.

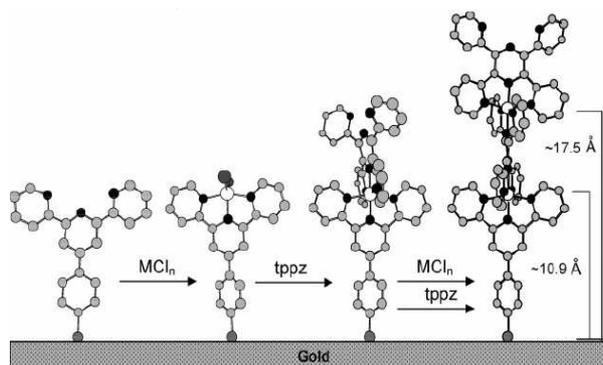


Schéma 30. Assemblage couche par couche d'une monocouche de polymère de coordination : lavée par une solution de sel métallique, une monocouche de terpyridine thiol permet la formation du complexe ML. Après rinçage ce système s'allonge en présence d'un ligand ditopique par l'édification d'un complexe ML_2 . Un nouveau site libre L est alors disponible sur la surface pour d'autres étapes d'élongation. L'utilisation de différentes solutions métalliques permet d'alterner les métaux dans la monocouche ⁽¹⁰⁴⁾.

Gerhardt *et al.* ont élaboré des polymères de coordination basés sur l'association entre un ligand bipyridyl et un complexe de palladium (Schéma 31) ⁽¹⁰⁵⁾. La force de cette liaison peut être adaptée en fonction de la famille de ligand employé (nitriles<pyridines<thiourée<phosphines). Cette hiérarchisation a pu être exploitée afin de mettre en avant le caractère réversible de ces systèmes en

remplaçant le ligand pyridinique par une triphénylphosphine. Ces composés rigides présentent de forts degrés de conjugaison et peuvent être assemblés sous forme de films minces monocouches, faisant d'eux des candidats idéaux pour des applications optiques et électroniques ⁽¹⁰⁶⁾ :

- LED (*light emitting device*)
- LCD (*liquid Crystal Display*)
- Transistors à base de film mince
- Systèmes de stockage optique

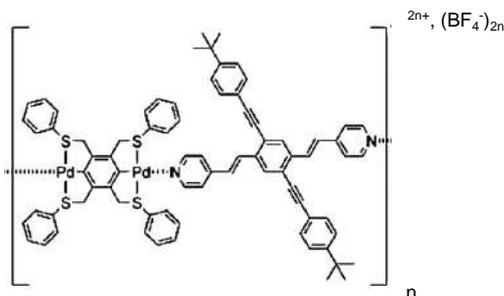


Schéma 31. polymère de coordination hautement conjugué à base d'un complexe pyridine-palladium pour l'élaboration de surfaces fonctionnelles ⁽¹⁰⁵⁾.

Les matériaux électrochromes sont capables, sous l'application d'un potentiel, de changer de couleur. Ils permettent l'élaboration de systèmes photovoltaïques, de senseurs ou d'interrupteurs. L'intérêt des polymères de coordination pour ces applications a été souligné par Abruña ⁽¹⁰⁷⁾ : les propriétés spectroscopiques ainsi qu'électrochimiques des complexes métalliques couplées à la nature chargée et polymérique des polyélectrolytes augmentent leur réactivité, tandis que leur viscosité facilite leur « processabilité ». Kurth et Higuchi ont présenté une approche originale basée sur la substitution de terpyridines afin de moduler la coloration, très intense, de complexes de fer (II) et balayant ainsi tout le spectre visible ⁽¹⁰⁸⁾. En appliquant ces systèmes en couche mince sur une surface d'ITO (*Indium Tin Oxide*) conductrice et transparente, les auteurs ont pu développer des systèmes électrochromes fonctionnels en milieu aqueux.

✧ Milieus micellaires

Un exemple remarquable a été décrit en milieu micellaire par Kurth, avec l'utilisation de polymères de coordination basés sur le motif fer (II) bisterpyridine associés à des contre-ions amphiphiles. Ce système évolue par auto-assemblage à différents niveaux et échelles : liaison de coordination, interactions électrostatiques et liaisons de van der Waals. Les propriétés magnétiques ont été explorées dans une multicouche de Langmuir-Blodgett. Stabilisé à l'intérieur d'une membrane vésiculaire, le polymère formé est soumis aux forces de pression micellaires qui conduisent à la déformation du motif octaédrique de coordination. Des macrocycles polymériques présentant un rayon de courbure très développé sont donc formés et voient leur réponse magnétique modifiée. Sous

l'action d'une augmentation de température, les molécules amphiphiles subissent un changement de phase, et la contrainte mécanique résultante n'est plus suffisamment intense pour induire une transition vers un état haut spin ⁽¹⁰⁹⁾ (Schéma 32).

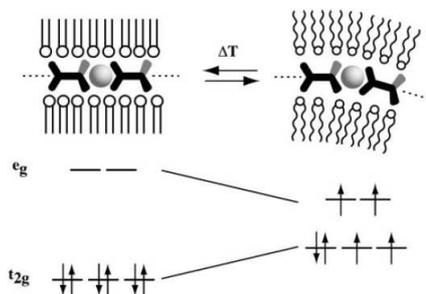


Schéma 32. Inclusion d'un polymère de coordination dans un système micellaire. Influence des tensions de cycle sur la géométrie et le magnétisme du complexe de fer (II) bisterpyridine.⁽¹⁰⁹⁾

Schubert *et coll.* se sont également intéressés aux milieux micellaires ⁽¹¹⁰⁾. Dans leurs systèmes, des polymères de coordination basés sur des motifs bisterpyridine séparés par un espaceur octaéthylène glycol présentent en bout de chaîne un motif polyéthylène glycol. De par la présence de contre-ions PF_6^- le polymère de coordination est très apolaire ; en revanche, les extrémités polyéthylène glycol plus hydrophiles, conduisent l'assemblage à se comporter comme un amphiphile. En phase aqueuse, des micelles sont formées, présentant en leur centre les polymères de coordination et à l'extérieur les bras polyéthylène glycol. Les études en *DLS*, *AFM* ou *TEM* ont permis de caractériser la taille de ces micelles.

✧ Phase Gel

Une des propriétés les moins répandues des polymères de coordination est leur capacité à former des gels ⁽¹¹¹⁾. Les gels sont des matériaux viscoélastiques, constitués majoritairement d'un solvant emprisonné dans une matrice mésoscopique solide, capables de répondre à des stimuli en modifiant leurs caractéristiques rhéologiques. Rowan et Beck se sont particulièrement intéressés à de tels systèmes (*cf.* chapitre V) ⁽⁶⁰⁾. En conditions supercritiques (au dessus de T_c et P_c) les phases gels permettent l'élaboration de matériaux extrêmement poreux (aérogels). En conditions standard, l'existence d'une contrainte seuil complique la formation de couche mince. Néanmoins les propriétés de thixotropie de certains gels permettent leur application en phase liquide puis la gélification. L'évaporation du liquide conduit ensuite à un film pouvant servir de revêtement protecteur (xérogel).

VII. Perspectives, objectifs

La nature réversible des polymères édifiés d'après les concepts de la chimie supramoléculaire les place au cœur des systèmes responsifs. Les liaisons non-covalentes qu'ils mettent en jeu maximisent l'effet des conditions environnementales sur le matériau en affectant l'interaction des éléments les constituants. Dans cette optique, les polymères reposant sur la liaison de coordination offrent en plus des propriétés propres aux complexes organométalliques de nouvelles dualités réponse/stimulus.

Cependant, les liaisons entre les maillons de la chaîne ne déterminent pas totalement la longueur de tels polymères. En effet, la rigidité ou la géométrie de l'espaceur séparant les sites de coordination jouent un rôle clef dans la forme et la longueur de la chaîne. Une grande variété d'espaceurs organiques sont employés dans le domaine des polymères de coordination, présentant différentes rigidité, longueur, chiralité et imposant sa structure à la macromolécule, en dehors de la fonction que ces espaceurs peuvent apporter. Nous avons néanmoins été surpris de constater la quasi-inexistence de ligands ditopiques dont l'espaceur pourrait être contrôlé. De par leur richesse, les complexes de coordination nous ont semblé de bons candidats en tant qu'espaceurs modulables.

Nous avons donc envisagé de placer entre deux sites terpyridine un espaceur cyclame, dont la coordination devrait permettre l'élaboration de matériaux hybrides et dynamiques. Avant d'étudier le comportement de telles structures, nous allons dans un premier temps rappeler les propriétés des dérivés cyclame dans le chapitre II suivant.

Références bibliographiques du chapitre I

- (1) Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (14), 2591-2611 (2001).
- (2) Marvel, C. S. The place of Polymers in Beginning Organic Chemistry. *J. Chem. Educ.* **42**, 3-4 (1965).
- (3) Cowie, J. M. G. Polymers: Chemistry & Physics in Modern Materials, 2nd ed. *Chapman & Hall: New York*. (1991).
- (4) Nie, Z. & Kumacheva, E. Patterning surfaces with functional polymers. *Nature Mater.* **7**, 277-290 (2008).
- (5) Hamaide, T. Quelques idées à propos de l'enseignement de la chimie macromoléculaire. *L'Actualité Chimique*. **319**, 15-23 (2008).
- (6) Kolomiets, E. ; Buhler, E. ; Candau, S. ; Lehn, J.-M. Structure and Properties of Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers Linked through Sextuple Hydrogen-Bonding Arrays. *Macromolecules*. **39**, 1173-1181 (2006).
- (7) Brunsveld, L. ; Folmer, B. J. B. ; Meijer, E. Supramolecular Polymers. *MRS Bull.* **25**, 49-53 (2000).
- (8) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices. *Angew Chem Int Ed.* **27**, 89-112 (1998).
- (9) Lehn, J.-M. Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science*. **295**, 2400-2403 (2002).
- (10) Hollingsworth, M. D. Crystal Engineering: from Structure to Function. *Science*. **295**, 2410-2413 (2002).
- (11) Kato, T. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures. *Science*. **295**, 2414-2418 (2002).
- (12) Whitesides, G. M. ; Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science*. **295**, 2418-2421 (2002).
- (13) Ikkala, O. ; ten Brinke, G. Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules. *Science*. **295**, 2407-2409 (2002).
- (14) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry – Molecular Information and the Design of Supramolecular Materials. *Macromol. Chem. Symp.* **69**, 1-17 (1993).
- (15) Higler, C. ; Draeger, M. ; Stadler, R. Molecular Origin of Supramolecular Self-Assembling in Statistical Copolymers. *Macromolecules*. **25**, 2498-2501 (1992).
- (16) Burgert, J. ; Stadler, R. Influence of Hydrogen Bonding on the Properties of Elastomers and Elastomeric Bends. *Makromol. Chem.* **187**, 1681-1690 (1986).
- (17) Chujo, Y. ; Sada, K. ; Saegusa, T. Iron(II) Bipyridyl-Branched Polyoxazoline Complex as a Thermally Reversible Hydrogel. *Macromolecules*. **26**, 6315-6319 (1993).
- (18) Chujo, Y. ; Sada, K. ; Saegusa, T. Cobalt(II) Bipyridyl-Branched Polyoxazoline Complex as a Thermally and Redox Reversible Hydrogel. *Macromolecules*. **26**, 6320-6323 (1993).
- (19) Hanabusa, K. ; Nakano, K. ; Koyama, T. ; Shirai, H. ; Hojo, N. ; Kurose, A. Synthesis and Properties of Polymeric Iron (II) Complexes Containing Terpyridinyl Groups. *Makromol. Chem.* **191**, 391-396 (1990).
- (20) Hanabusa, K. ; Nakamura, A. ; Koyama, T. ; Shirai, H. Synthesis, Polymerisation, Copolymerisation and Transition-Metal Coordination of 4-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)styrene and its Polymers and Copolymers. *Makromol. Chem.* **193**, 1309-1319 (1992).
- (21) Schubert, U. S. ; Eschbaumer, C. Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes: Towards Metallosupramolecular Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2892-2926 (2002).

- (22) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives. VCH : Weinheim. (1995).
- (23) Yung, S. Y. ; Green, M. M. ; Schultz, G. ; Jha, S. K. ; Müller, A. H. E. An On/Off Circular Dichroism Signal Reveals a pH Dependent Competition between a Cyclodextrin and a Polyelectrolyte for an Atropisomeric Aromatic Guest. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12404-12405 (1997).
- (24) Percec, V. ; Cho, W.-D. ; Ungar, G. ; Yeardley, D. P. J. Synthesis and Structural Analysis of Two Constitutional Isomeric Libraries of AB₂-Based Monodendrons and Supramolecular Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1302-1315 (2001).
- (25) Devonport, W. ; Blower, M. A. ; Bryce, M. R. ; Goldenberg, L. M. A Redox-Active Tetrathiafulvalene [2]Pseudorotaxane: Spectroelectrochemical and Cyclic Voltammetric Studies of the Highly-Reversible Complexation/Decomplexation Process. *J. Org. Chem.* **62**, 885-887 (1997).
- (26) Lange, R. F. M. ; van Gorp, M. ; Meijer, E. W. Hydrogen-bonded supramolecular polymer networks. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **37** (19), 3657-3670 (1999).
- (27) Dobrawa, R. ; Würthner, F. Metallo-supramolecular Approach Toward Functional Coordination Polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **43**, 4981-4995 (2005).
- (28) Lacour, J. ; Frantz, R. New Chiral Anion Mediated Asymmetric Chemistry. *Org. Biomol. Chem.* **3**, 15-19 (2005).
- (29) Lehn, J.-M. Dynamic Combinatorial Chemistry and Virtual Combinatorial Libraries. *Chem.: Eur. J.* **5** (9), 2455-2463 (1999).
- (30) Janiak, C. Engineering coordination polymers towards applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2781-2804 (2003).
- (31) Kitagawa, S. ; Kitaura, R. ; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (18), 2334-2375 (2004).
- (32) Chae, H. K. ; Siberio-Pérez, D. Y. ; Kim, J. ; Go, YB ; Eddaoudi, M. ; Matzger, A. J. ; O'Keeffe, M. ; Yaghi, O. A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals. *Nature* **427**, 523-527 (2004).
- (33) Simard, M. ; Su, D. ; Wuest, J. D. Use of Hydrogen Bonds to Control Molecular Aggregation. Self-Assembly of Three-Dimensional Networks with Large Chambers. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4696-4698 (1991).
- (34) Rehahn, M. Organic/inorganic hybrid polymers. *Acta Polym.* **49**, 201-224 (1998).
- (35) Lohmeijer, B. G. G. ; Schubert, U. S. Playing LEGO with Macromolecules: Design, Synthesis, and Self-Organization with Metal Complexes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **41**, 1413-1427 (2003).
- (36) Charles, E. ; Pittman, J. ; Charles Jr., U. ; Abd-El-Aziz, A. S. ; Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements. *John Wiley & Sons, Inc.* 1-38 (2005).
- (37) Ciferri, A. Supramolecular Polymerizations. *Macromol. Rapid. Commun.* **23**, 511-529 (2002).
- (38) Lippard, S. J. Chemical synthesis: The art of chemistry. *Nature*. **416**, 587 (2002).
- (39) Velten, U. ; Rehahn, M. Soluble, well-defined Copper (I) and Silver (I) Coordination Polymers from 4,4''-bis[9-aryl-(ortho-phenanthroline-2-yl)]-2',5'-dihexyl-para-terphenyl. *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2789-2816 (1997).
- (40) Velten, U. & Rehahn, M. First Synthesis of Soluble, Well Defined Coordination Polymers from Kinetically Unstable Copper (I) Complexes. *Chem. Comm.* 2639-2640 (1996).
- (41) Kurth, D. G. ; Higuchi, M. Transition metal ions: weak links for strong polymers. *Soft Matter*. **2**, 915-927 (2006).
- (42) Würthner, F. ; Sautter, A. ; Thalacker, C. Substituted Diazadibenzopyrenes: New Functional Building Blocks for Supramolecular Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1243-1245 (2000).
- (43) Yount, W. C. ; Juwarker, H. ; Craig, S. L. Orthogonal Control of Dissociation Dynamics Relative to Thermodynamics in a Main-Chain Reversible Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (50), 15302-15303 (2003).
- (44) Vermonden, T. ; van der Gucht, J. ; de Waard, P. ; Marcelis, A. ; Besseling, N. ; Sudholter, E. ; Fleer G. ; Cohen Stuart, M.

Water-Soluble Reversible Coordination Polymers: Chains and rings. *Macromolecules*. **36**, 7035-7044 (2003).

- (45) Morgan, G. & Burstall, F. H. Residual Affinity and Coordination XXXVII. Complexed Metallic Salt Containing 2,6-di-2'-pyridylpyridine(2,2'',2'-terpyridyl). *J. Chem. Soc.* 1649-1655 (1937).
- (46) Schubert, U. S. ; Hofmeier, F. H. ; Newkome, G. R. Modern Terpyridine Chemistry. Wiley,-VCH, Weinheim. (2006).
- (47) Kröhnke, F. The specific synthesis of pyridines and oligopyridines. *Synthesis*. 1-24 (1976).
- (48) Constable E. C. 2,2':6',2''-Terpyridines: From chemical obscurity to common supramolecular motifs. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 246-253 (2007).
- (49) Constable, E. C.; Ward, M. D. J. Synthesis and Coordination Behavior of 6',6''-bis(2-pyridyl)-2,2':4,4'':2'',2'''-quaterpyridine; 'back-to-back' 2,2':6',2''-terpyridine. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1405-1406 (1990).
- (50) Cargil Thompson, A. M. W. The synthesis of 2,2':6',2''-Terpyridine Ligands – Versatile Building Blocks for Supramolecular Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **160**, 1-52 (1997).
- (51) Holyer, R. H.; Hubbard, C. D.; Kettle, S. F. A.; Wilkins, R. G. The Kinetics of Replacement Reactions of Complexes of the Transition Metals with 2,2',2''-Terpyridine. *Inorg. Chem.* **5**, 622–625 (1966).
- (52) Hogg, R.; Wilkins, R. G. Exchange studies of certain chelate compounds of the transition metals. VIII. 2,2',2''-Terpyridine complexes. *J. Chem. Soc.*, 341–350 (1962).
- (53) Dobrawa, R.; Lysetska, M.; Ballester, P.; Grüne, M.; Würthner, F. Fluorescent Supramolecular Polymers: Metal Directed Self-Assembly of Perylene Bisimide Building Blocks. *Macromolecules*. **38** (4), 1315–1325 (2005).
- (54) Arana, C. ; Yan, S. ; Keshavarz-K, M. ; Potts, K. T. ; Abuña, H. D. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Iron, Cobalt and Nickel Complexes of Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **31**, 3680-3682 (1992).
- (55) Guadalupe, A. R. ; Usifer, D. A. ; Potts, K. T. ; Hurrell, H. C. ; Mogstad, A.-L. ; Abruña, H. D. Novel Chemical Pathways and Charge-Transport Dynamics of Electrodes Modified with Electropolymerized Layers of [Co(v-terpy)₂]²⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3462-3466 (1988).
- (56) Potts, K. T. ; Usifer, D. A. ; Guadalupe, A. R. ; Abruña, H. D. 4-Vinyl-, 6-Vinyl-, and 4'-Vinyl-2,2':6',2''-Terpyridinyl Ligands : their Synthesis and the Electrochemistry of their Transition-Metal Coordination Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3961-3967(1987).
- (57) Hurrell, H. C. ; Mogstad, A.-L. ; Usifer, D. A. ; Potts, K. T. ; Abruña, H. D. Electrocatalytic Activity of Electropolymerized Films of Bis(vinylterpyridine)cobalt(2+) for the Reduction of Carbon Dioxide and Oxygen. *Inorg. Chem.* **28**, 1080-1084 (1989).
- (58) Sauvage, J.-P. ; Collin, J.-P. ; Chambron, J.-C. ; Guillerez, S. ; Coudret, C ; Balzani, V. ; Barigelletti, F. ; De Cola, L. ; Flamigni, L. Ruthenium (II) and Osmium (II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems : Synthesis, Electrochemical Behaviour, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties. *Chem. Rev.* **94**, 993-1019 (1994).
- (59) Vermonden, T. ; de Vos, W. M. ; Marcelis A. T. M. ; Sudhölter E. J. R. 3-D Water-Soluble Reversible Neodymium(III) and Lanthanum(III) Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **14**, 2847- 2852 (2004).
- (60) Weng, W. ; Beck, J. B. ; Jamieson, A. M. ; Rowan, S. J. Understanding the Mechanism of Gelation and Stimuli-Responsive Nature of a Class of Metallo-Supramolecular Gels. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11663-11672 (2006).
- (61) Han, F. S. ; Higuchi, M. ; Kurth, D. G. Metallo-Supramolecular Polymers Based on Functionalized Bis-Terpyridines as Novel Electrochromic Materials. *Adv. Mater.* **19**, 3928-3931 (2007).
- (62) Hofmeier, H. ; Schmatloch, S. ; Wouters, D. ; Schubert, U. S. Linear Terpyridine-Ruthenium (II) Poly(ethylene glycol) Coordination Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **204** (18), 2197-2203 (2003).

- (63) S. Schmatloch, S.; van den Berg, A. M. J.; Alexeev, A. S.; Hofmeier, H.; Schubert, U. S. Soluble High-Molecular-Mass Poly(ethylene oxide)s via Self-Organization. *Macromolecules*. **36**, 9943-9949 (2003).
- (64) Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. Playing LEGO with Macromolecules: Design, Synthesis and Self-Organization with Metal Complexes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **41**, 1413-1427 (2003).
- (65) Dobrawa, R.; Würthner, F. Photoluminescent supramolecular polymers: metal-ion directed polymerization of terpyridine-functionalized perylene bisimide dyes. *Chem. Commun.* 1878-1879 (2002).
- (66) Dobrawa, R.; Kurth, D. G.; Würthner, F. Electrostatic Self-Assembly of Fluorescent Perylene Bisimide Coordination Polymers. *Polym. Prepr.* **45**, 378-379 (2004).
- (67) Stang, P. J. Molecular Architecture: Coordination as the Motif in the Rational Design and Assembly of Discrete Supramolecular Species - Self-Assembly of Metallacyclic Polygons and Polyhedra. *Chem. Eur. J.* **4** (1), 19-27 (1998).
- (68) Baxter, P. N. W.; Lehn, J.-M. Kneisel, B. O.; Baum, G.; Fenske, D. The Designed Self-Assembly of Multicomponent and Multicompartmental Cylindrical Nanoarchitectures. *Chem. Eur. J.* **5**, 113-120 (1999).
- (69) Bunz, U. H. F. Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures and Applications. *Chem. Rev.* **100**, 1605-1644 (2000).
- (70) Sinan, L.; Charles, N. M.; Pingshan, W.; Shreiner, C. D.; Newkome, G. R. Self-Assembly of Shape-Persistent Hexagonal Macrocycles with Trimeric Bis(terpyridine)-FeII Connectivity. *Eur. J. Org. Chem.* **19**, 3328-3334 (2008).
- (71) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Morefield, C. N.; Baker, G. R.; Cush, R.; Russo, P. S. Self- and Directed Assembly of Hexaruthenium Macrocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (24), 3717-3721 (1999).
- (72) Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Smith, C. B. Self-Assembly of two Discrete Polynuclear Iron (II) Metallomacrocycles from a Ligand Containing two 2,2':6',2''-Terpyridine Binding Domains. *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 1011-1013 (2003).
- (73) Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Smith, C. B. Formation of [2+2] Diruthenium (II) Metallomacrocycles from Ligands Containing 2, 2':6',2''-Terpyridine Domains Linked Through Flexible Polyethyleneoxy Spacers. *Dalton Trans.* 2259-2267 (2005).
- (74) Jacobson, H.; Stockmayer, W. H. Intramolecular Reaction in Polycondensation. *J. Chem. Phys.* **18**, 1600-1606 (1950).
- (75) Flory, P. J. Fundamental Principles of Condensation Polymerization. *Chem. Rev.* **39**, 137-197 (1946).
- (76) Kuhn, W. The Shape of Fibrous Molecules in Solution. *Kolloid Z.* **68**, 2-15 (1934).
- (77) Shimada, J.; Yamakawa, H. Ring-Closure Probabilities for Twisted Wormlike Chains. Application to DNA. *Macromolecules*. **17**, 689-698 (1984).
- (78) Knapp, R.; Kelch, S.; Schmeltz, O.; Rehahn, M. Synthesis and Properties in Solution of Ruthenium (II) Coordination Polymers. *Macromol. Symposia*. **204**, 267-286 (2003).
- (79) Maeda, H.; Hasegawa, M.; Hashimoto, T.; Kakimoto, T.; Nishio, S.; Nakanishi, T. Nanoscale Spherical Architectures Fabricated by Metal Coordination of Multiple Dipyrin Moieties. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10024 (2006).
- (80) Zweistra, H.; Besseling, N.; Cohen Stuart M. Monte Carlo Study of Supramolecular Polymer Fractionation: Selective Removal of Chain Stoppers by Phase Separation. *J. Phys. Chem. B.* **110** (37), 18629-18634 (2006).
- (81) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Unexpected Entropy-Driven Ring-Opening Polymerization in a Reversible Supramolecular System. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2093-2094 (2001).
- (82) Söntjens, S. H. M.; Sijbesma, R. P.; Van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W. Selective Formation of Cyclic Dimers in Solutions of Reversible Supramolecular Polymers. *Macromolecules*. **34**, 3815-3818 (2001).
- (83) Friese V. A. & Kurth D. G. Soluble dynamic coordination polymers as a paradigm for materials science. *Coord. Chem. Rev.*

252, 199-211 (2008).

- (84) Bernhard, S. ; Takada, K. ; Jenkins, D. ; Abruña, H. D. Redox induced Reversible Structural Transformations of Dimeric and Polymeric Phenanthroline-Based Copper Chelates. *Inorg. Chem.* **41**, 765-772 (2002).
- (85) Einstein, A. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Fürth, R. Ed. Methuen & Co. Ltd.: London. Section I (1926).
- (86) Coelfen, H. Analytical Ultracentrifugation. Modern Aspects of an Old Technique. *Polym. News.* **23** (5), 152-162 (1998).
- (87) Van der Gucht, J. ; Besseling, N. ; van Leeuwen, H. Supramolecular Coordination Polymers: Viscosity and Voltammetry. *J. Phys. Chem. B.* **108**, 2531-2539 (2004).
- (88) Kurth D. G. ; Severin, N. ; Rabe, J. P. Perfectly Straight Nanostructures of Metallo-supramolecular Coordination Polyelectrolyte Amphiphile Complexes on Graphite. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3681-3683 (2002).
- (89) Jean, B., Oss-Ronen, L., Terech, P., and Talmon, Y. Monodisperse Bile Salt Nanotubes in Water: Kinetics of Formation. *Adv. Mat.* **17**, 728-731 (2005).
- (90) Weiss, R. G. ; Terech, P (eds.). Molecular Gels. Springer, Netherlands.
- (91) Terech, P. ; Weiss, R. G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of their Gels. *Chem. Rev.* **97**, 3133-3159 (1997).
- (92) Chiper, M. ; Meier, M. A. R. ; Kranenburg, J. M. ; Schubert, U. S. New Insight into Nickel (II), Iron (II), and Cobalt (II) Bis-Complex-Based Metallo-Supramolecular Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **208** (7), 679-689 (2007).
- (93) Gasnier, A. ; Barbe, J.-M. ; Bucher, C. ; Denat, F. ; Moutet, J.-C. ; Saint-Aman, E. ; Terech, P. ; Royal, G. Acid-Base-Driven Interconversion between a Mononuclear Complex and Supramolecular Coordination Polymers in a Terpyridine-Functionalized Dioxocylam Ligand. *Inorg. Chem.* **47** (6), 1862-1864 (2008).
- (94) Picken, S. J. Linear Crystal Polymer Optics. *Macromol. Symp.* **154**, 95-104 (2000).
- (95) Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers. *ACS Symposium Series 780*. Ed. C. L. McCormick, American Chemical Society, Washington DC. (2001)
- (96) Siegel R. A. & Firestone, B. A. pH-Dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels. *Macromolecules.* **21**, 3254-3259 (1988).
- (97) Miyata, Y. ; Asami, N. ; Uragami, T. A Reversibly Antigen-Responsive Hydrogel. *Nature.* **399**, 766-769 (1999).
- (98) Electroactive Polymers, Actuators as Artificial Muscles : Reality, Potential, and Challenges. Ed. Y. Bar-Cohen, SPIES Press, Bellingham (2001).
- (99) Williams, K. A. ; Boydston, A. J. ; Bielawski, C. W. Main-Chain Organometallic Polymers: Synthetic Strategies, Applications and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 729-744 (2007).
- (100) Hinderberger, D. ; Schmelz, O. ; Rehahn M. ; Jeschke, G. Electrostatic Site Attachment of Divalent Counterions to Rodlike Ruthenium(II) Coordination Polymers Characterized by EPR Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4616-4721 (2004).
- (101) Scharma, A. ; Tan, S. N. ; Walz, J. Y. Measurement of Colloidal Stability in Solution of Simple, Nonadsorbing Polyelectrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **190**, 392-407 (1997).
- (102) de Vansconcelos, C. L. ; Pereira, M. R. ; Fonseca, J. L. C. Polyelectrolytes in Solution and the Stabilization of Colloids. *J. Dispers. Sci. Technol.* **26** (1), 59- 70 (2005).
- (103) Mirkin, C. A. ; Oh, M. Chemically Tailorable Colloidal Particles from Infinite Coordination Polymers. *Nature.* **438**, 651-654 (2005).
- (104) Kosbar, L. ; Srinivasan, C. ; Afzali, A. ; Graham, T. ; Copel, M. ; Krusin-Elbaum, L. Self-Assembled Multilayers of

- Transition-Metal-Terpyridinyl Complexes: Formation, and Characterization. *Langmuir*. **22**, 7631-7638 (2006).
- (105) Gerhardt, W. W. ; Zuccherro, A. J. ; Wilson, J. N. ; South, C. R. ; Bunz, U. H. F. ; Weck, M. Supramolecular cruciforms. *Chem. Commun.* 2141-2143 (2006).
- (106) Marsden J. A. ; Miller, J. J. ; Shirtcliff, L. D. ; Haley, M. M. Structure-Propety Relationships of Donor/Acceptor-Functionalized Tetrakis(phenylethynyl)benzenes and Bis(dehydrobenzenoannuleno)benzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2464-2476 (2005).
- (107) Bernhard, S. ; Goldsmith, J. I. ; Takada, K. ; Abruña, H. D. Iron (II) and Copper (II) Coordination Polymers: Electrochromic Materials with and without Chiroptical Properties. *Inorg. Chem.* **42** (14) 4389-4393 (2003).
- (108) Han, F. S. ; Higuchi, M. ; Kurth, D. G. Metallosupramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (6), 2073 -2081 (2008).
- (109) Bodenthin, Y. ; Pietsch, U. ; Mohwald, H. ; Kurth, D. G. Inducing Spin Crossover in Metallo-supramolecular Polyelectrolytes through an Amphiphilic Phase Transition. *J. Am. Chem. Soc.* **127** (9), 3110-3114 (2005).
- (110) Meier, M. A. R. ; Wouters, D. ; Ott, C. ; Guillet, P. ; Fustin, C.-A. ; Gohy, J.-F. ; Schubert, U. S. Supramolecular ABA Triblock Copolymers via a Polycondensation Approach: Synthesis, Characterization, and Micelle Formation. *Macromolecules*. **39**, 1569-1576 (2006).
- (111) Fagès, F. Metal Coordination to Assist Molecular Gelation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (11) 1680-1682 (2006).

Chapitre II

Synthèse, propriétés et applications des dérivés cyclame

I. Généralités : polyamines et cyclame

I. 1. Polyamines : de la Nature à l'industrie

Les composés polyaminés, linéaires ou macrocycliques, entrent en jeu dans de nombreux processus biologiques (la spermine et la spermidine dans la prolifération cellulaire) et sont également mis en œuvre dans des procédés d'extraction ^{(1),(2)}, de catalyse ⁽³⁾, de diagnostic par imagerie ⁽⁴⁾, ou de thérapie médicale ^{(5),(6)}. De nouveaux procédés performants de synthèse « à grande échelle » de dérivés polyaminés sont en développement constant, pour répondre à une demande, toujours plus importante, liée à leurs applications. Citons en France le développement des entreprises *CheMatech* de Dijon, et *Epsilon Chimie* de Brest pour leur implication dans la production de polyamines.

Les complexes porphyriniques ⁽⁷⁾ sont une illustration de la richesse du domaine des macrocycles azotés (Schéma 33) : les dérivés porphyriniques sont des modèles biomimétiques de métalloenzymes qui permettent de mimer le comportement des transporteurs naturels de l'oxygène, telle l'hémoglobine. Tout comme les porphyrines, les macrocycles azotés saturés permettent la formation de nombreux complexes métalliques dont les propriétés particulièrement profitables ont motivé leur développement sur le plan académique et industriel.

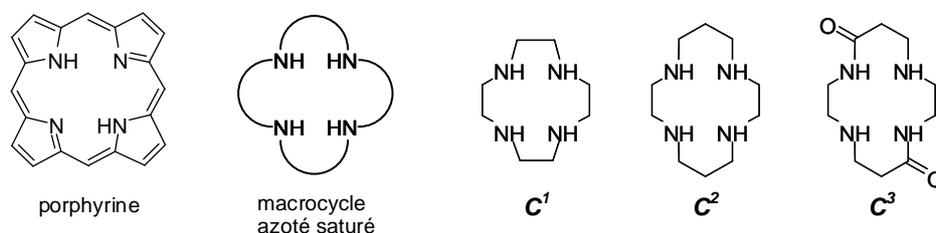


Schéma 33. *Macrocycles azotés : porphyrine et polyazamacrocycle insaturé.* **Schéma 34.** *Cyclène (C¹), Cyclame (C²) et trans-dioxocyclame (C³).*

I. 2. Cyclame : histoire et synthèse

Parmi les polyazamacrocycles saturés (Schéma 34), les tétraazamacrocycles sont les plus étudiés. Le plus connu est le 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane ou cyclame (C²) synthétisé pour la première fois en 1936 par Van Alphen ⁽⁸⁾. Après cette observation fortuite, il a fallu attendre 1960 et la découverte par Curtis d'un complexe polyazamacrocyclique de nickel (II), puis que Barefield ⁽⁹⁾ propose en 1972 une synthèse efficace du cyclame, pour que se développe la chimie des polyazamacrocycles saturés (Schéma 35). Cette méthode, dite par effet « *template* », repose sur une

réaction de cyclisation assistée par la complexation d'un cation métallique, ici l'ion Ni^{2+} . Cette méthode d'obtention du ligand cyclame, efficace et rapide, fait toutefois intervenir des ions cyanures ce qui reste problématique à l'échelle industrielle.

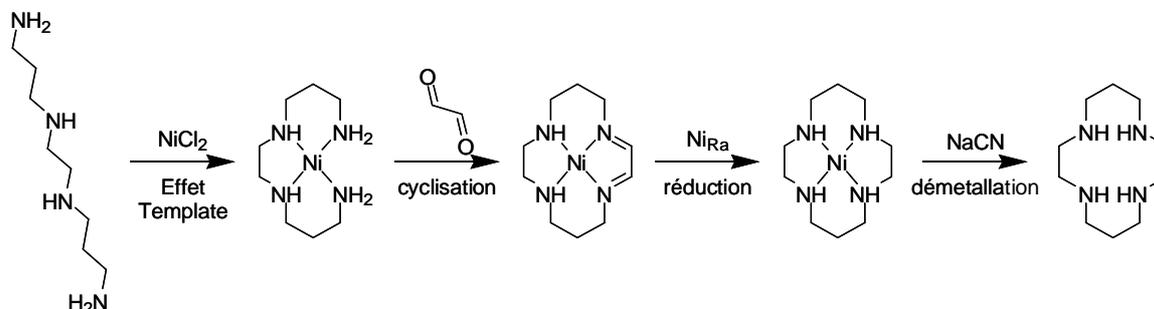


Schéma 35. Synthèse de cyclame par effet « template » induit par coordination de nickel (II)⁽⁹⁾.

En 1974, Richman et Atkins ont proposé une méthode de préparation de polyazamacrocycles reposant sur l'utilisation de groupements protecteurs (Schéma 36)⁽¹⁰⁾. Cette voie de synthèse permet l'accès à des macrocycles azotés de différentes tailles contenant un nombre d'atomes d'azote variable, selon l'amine de départ. Toutefois, cette stratégie implique des étapes fastidieuses de protection/déprotection des polyamines ainsi qu'une étape de cyclisation sous haute dilution.

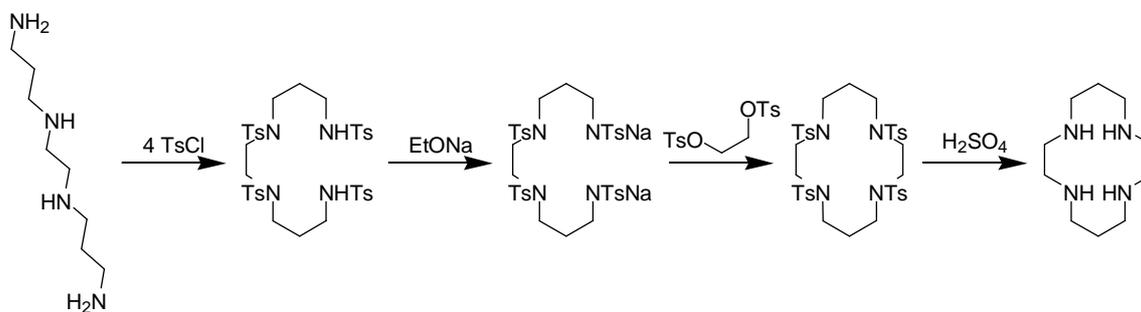


Schéma 36. Synthèse de cyclame par la méthode de Richman et Atkins⁽¹⁰⁾.

Au cours des dix dernières années, d'autres stratégies de synthèse de polyazamacrocycles ont été développées, dont le principe général repose sur l'utilisation de la fonction aminal, jouant le rôle de groupement protecteur et/ou permettant la préorganisation des synthons aminés (Schéma 37)⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾. Ces méthodes, économes en atomes et en solvants, ne nécessitant pas d'étapes de purification lourdes, minimisent les coûts de fabrication.

Cette fonction aminal se révèle également être un outil crucial pour la synthèse régio-contrôlée de dérivés cyclamiques⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾. En effet, il est possible d'accéder sélectivement à des macrocycles *N*- et/ou *C*-fonctionnalisés, ainsi qu'à des agents chélatants bifonctionnels. Ainsi des

dérivés cyclamiques *trans-N*-disubstitués peuvent être obtenus *via* un intermédiaire *bis*-aminal par action de formaldéhyde sur le cyclame (Schéma 38). Cet intermédiaire permet de discriminer les doublets des atomes d'azote (*endo* *versus* *exo*) et induit une quaternisation sélective de deux atomes d'azote non consécutifs. Le dication obtenu est ensuite hydrolysé en milieu basique.

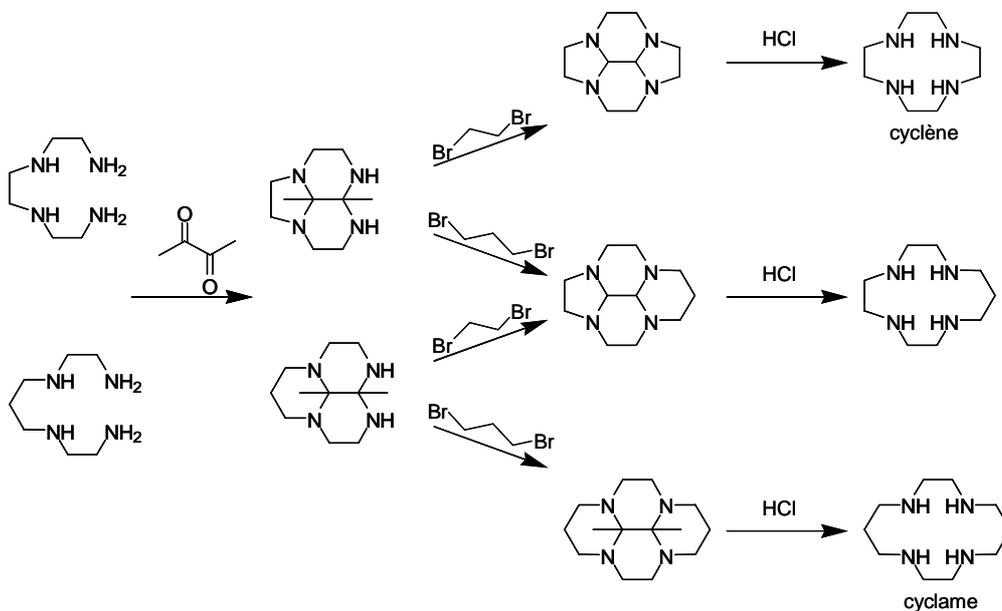


Schéma 37. Synthèse de macrocycles azotés saturés via la formation de groupes aminal⁽¹⁵⁾.

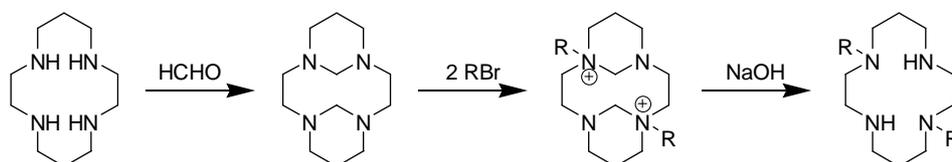


Schéma 38. Synthèse régiocontrôlée. Sélectivité de la *trans*-di-*N*-alkylation sous le contrôle de l'« outil aminal »⁽¹⁷⁾.

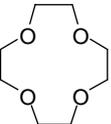
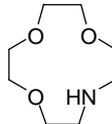
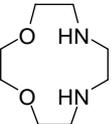
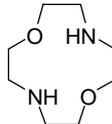
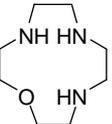
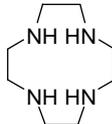
II. Les complexes tétrazamacrocycliques

II. 1. Stabilité des complexes cyclamiques

II. 1. a. Aspect thermodynamique

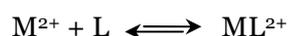
Les macrocycles oxygénés (éthers couronnes ou cryptants) complexent essentiellement les métaux alcalins et les alcalino-terreux ou des ions de métaux de post-transition (Pb^{II} , Tl^{II} , Hg^{II}) tandis que les dérivés azotés complexent les ions des métaux de transition et de post-transition (Tableau 2).

Tableau 2. Constantes de métallation ($\log K$) en fonction du nombre d'atomes d'azote et d'oxygène du macrocycle.

Ion métallique	Macrocycle					
						
Co^{2+}	3,25		5,76	6,01	10,52	13,79
Cu^{2+}	> 5		8,16	7,92	15,74	23,29
Ni^{2+}			5,91	6,73	12,19	16,4
Zn^{2+}		3,7	6,22	6,51	10,43	16,2
Cd^{2+}	< 2	< 4,5		6,55	10,69	14,3
Pb^{2+}	2,0	4,1	6,3	6,37	11,54	15,9

La stabilité particulière des complexes macrocycliques est expliquée selon plusieurs effets.

✧ L'effet chélate est lié aux notions d'organisation et d'entropie (ΔS). Les ligands non cycliques, libres en solution, adoptent une géométrie particulière autour de l'ion qu'ils complexent. Cette diminution de leur degré de liberté se traduit par un facteur entropique élevé qui diminue leur constante d'association (K , équation 19 et équation 20). La préorganisation d'une polyamine cyclique réduit ce facteur entropique et la constante d'association est plus élevée (tableau 3). Plus la structure du ligand libre est proche de la structure du complexe, plus ce dernier est stable.



$$K = \frac{[\text{ML}^{2+}]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}]} \quad \text{équation 19}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S \quad \text{équation 20.}$$

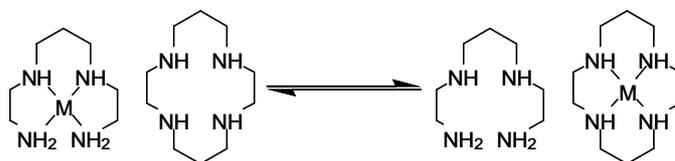
Tableau 3. Constantes de formation de complexes de Pb^{2+} et de Cu^{2+} selon le degré de préorganisation des ligands.

Complexe				
Cycles de chélation	0	2	3	4
log K (Pb^{2+})	3,4	8,8	10,4	15,9
log K (Cu^{2+})	13,0	19,6	20,1	23,3

✧ L'effet macrocyclique est responsable de la stabilité supérieure des complexes macrocycliques par rapport à leurs homologues linéaires ⁽¹⁹⁾. Lors de l'addition d'un macrocycle libre à une solution d'un complexe de tétraamine linéaire une réaction de *transmétallation* est observée (Schéma 39) ^{(20),(21)}. D'après Hinz, ce complexe est dix mille fois plus stable que celui de la chaîne linéaire (Tableau 4) ⁽¹⁹⁾. La complexation de cette dernière est défavorisée par la diminution de ses degrés de liberté, tandis que le macrocycle subit beaucoup moins cet effet ^{(19),(22),(23)}. Il peut être difficile de le distinguer de l'effet chélate mais d'après le tableau 3, le passage de 3 à 4 cycles de chélation provoque une augmentation brutale des constantes d'association due à l'effet chélate et à l'effet macrocyclique. D'après Hancock l'effet enthalpique (ΔH) stabilise également les complexes cyclamiques ^{(24), (25)}.

Tableau 4. Stabilité des complexes de ligands cycliques.

	log K		
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
2,3,2-tétraamine	23,2	15,9	12,6
Cyclame	26,5	19,4	15,5

**Schéma 39.** Réaction de transmétallation.

✧ Le champ de ligand est plus fort pour un macrocycle que pour le ligand linéaire correspondant. On observe donc un meilleur recouvrement entre les orbitales du centre métallique et celles des atomes d'azote, ce qui conduit à un complexe macrocyclique plus stable.

Le cyclame non alkylé est donc un excellent complexant des métaux de transition. L'introduction d'un ou plusieurs sites complexants supplémentaires pourra compléter la sphère de coordination d'un ion métallique afin de complexer les métaux lourds, les lanthanides, les actinides ⁽¹⁷⁾.

II. 1. b. Aspect cinétique

Les macrocycles azotés présentent une stabilité supérieure à leurs homologues linéaires, mais leur complexation est généralement plus lente (voir le paragraphe II. 2. b) sous l'influence de trois paramètres : la répulsion électrostatique, la flexibilité des cycles et l'encombrement stérique.

II. 2. Considérations stériques

II. 2. a. Configuration des complexes

Bosnich a proposé la nomenclature *Type I-Type V*, selon la position relative des liaisons N-H (Schéma 40) ⁽²⁶⁾. Un complexe macrocyclique est d'autant plus stable que la taille de la cavité du macrocycle est adaptée au rayon ionique du cation métallique (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), ce qui permet au métal d'être dans le plan moyen du macrocycle (*Trans-III*) ⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾. Si le rayon du cation n'est pas adapté à la taille du macrocycle, le ligand peut se resserrer autour d'un métal trop petit (*Cis-V*) ou au contraire un ion métallique trop volumineux sera situé à l'extérieur de la cavité du macrocycle (*Trans-I*). Selon le métal employé différentes configurations du ligand seront observées ^{(24),(25),(29)}.

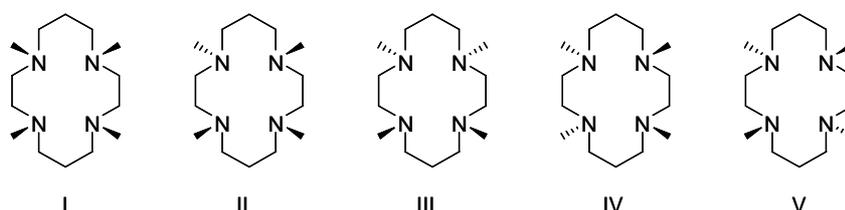


Schéma 40. Configurations théoriques d'un cyclame complexé présentant quatre substituants identiques ⁽²⁶⁾.

II. 2. b. Substitution des macrocycles

Le ligand cyclame constitue une plateforme moléculaire sur laquelle différentes *N*- ou *C*-substitutions vont moduler ses propriétés physico-chimiques. L'addition d'un « bras » coordonnant sur le macrocycle peut permettre au ligand de devenir pentacoordinant, aboutissant à des complexes de type *scorpionate*, pouvant induire des propriétés électroniques originales, comme l'ont démontré Fabbrizzi *et coll.* ⁽³⁰⁾. La substitution peut également permettre d'ajouter de nouvelles fonctionnalités au macrocycle, ou moduler sa solubilité. Divers groupes peuvent être incorporés au cyclame, permettant par exemple son greffage sur surface solide (voir Schéma 45) pour concevoir des surfaces réactives. Ce principe est utilisé pour des procédés de dépollution ou de détection (Schéma 41).

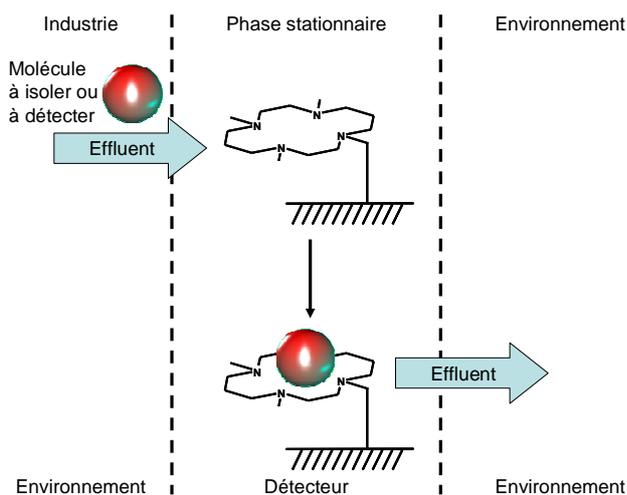


Schéma 41. Une molécule hôte (cyclame) est fixée sur une phase stationnaire. Un effluent contenant entre autres la molécule invitée traverse la phase stationnaire. Si la molécule invitée présente une affinité suffisante pour le cyclame et que celui-ci présente une affinité suffisante pour cette dernière, elle sera retenue sur la phase stationnaire et donc séparée de la phase mobile.

La présence d'un bras coordonnant supplémentaire peut également augmenter la cinétique de coordination. Une fonction coordinante pendante peut se comporter telle une « main » facilitant l'accrochage préalable du métal, puis ramener celui-ci à proximité du macrocycle (Schéma 42) ⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾.

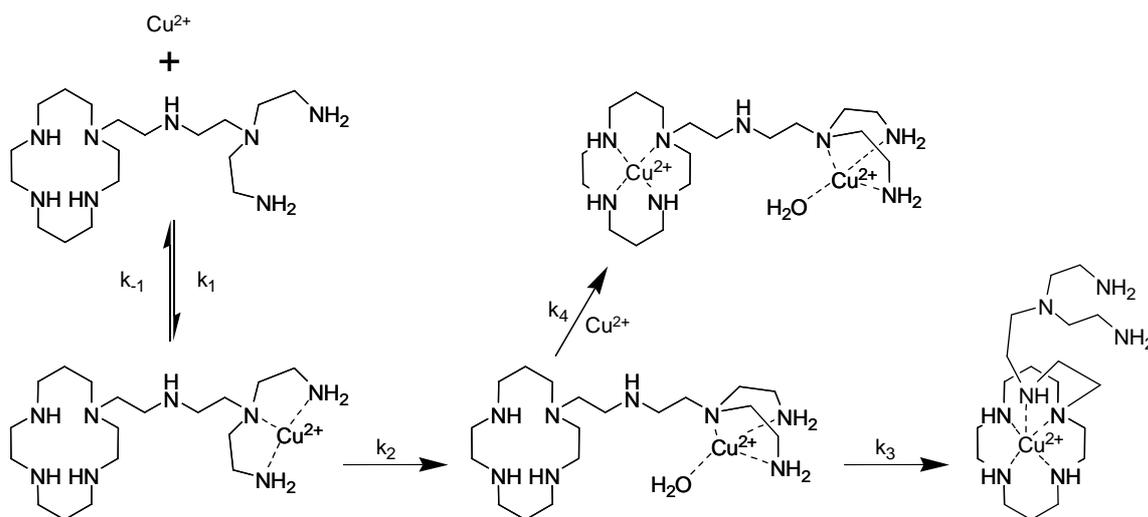


Schéma 42. Complexation séquentielle. Le cyclame est substitué par un « bras » présentant des sites complexants. Celui-ci, beaucoup plus labile que le cyclame est capable de complexer très rapidement le cuivre (II) présent en solution. Le cyclame, qui forme des complexes plus stables va ensuite récupérer le cuivre (II) pour le complexer ⁽³³⁾.

La substitution engendre des contraintes stériques supplémentaires. Si celles-ci, n'ont que peu d'effet sur les propriétés complexantes du macrocycle dans le cas de la monosubstitution, la polysubstitution présente un effet drastique, comme l'a montré Hancock en comparant les constantes de métallation de divers complexes métalliques de cyclame et de tétraméthyl-cyclame ⁽²³⁾⁻⁽²⁴⁾.

II. 3. Applications des tétraazamacrocycles

II. 3. a. Domaine biologique et médical

Les polyazamacrocycles permettent de reproduire ou d'étudier le comportement de certaines enzymes ^{(34),(35)}. En imagerie médicale des complexes de gadolinium du DOTA (Schéma 43, Dotarem®, Schéma 44) sont utilisés comme agents de contraste en raison de leurs propriétés magnétiques (moment magnétique de 7/2 du Gd III) et de leur faible toxicité liée à leur stabilité en milieu biologique ^{(36),(37)}.

L'emploi d'éléments radioactifs complexés au sein d'un cyclame présentant des sites d'accrochage spécifiques aux cellules tumorales permet de détruire spécifiquement une tumeur par irradiation ⁽³⁸⁾. Les dérivés du cyclame sont également retrouvés dans la recherche contre le VIH ⁽³⁹⁾.

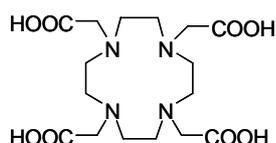


Schéma 43. DOTA.

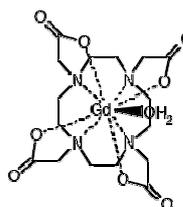


Schéma 44. agent de contraste en IRM : DOTAREM®

II. 3. b. Extraction d'ions métalliques

Des systèmes de détection et des procédés industriels d'extraction de type solide/liquide ont été mis au point en greffant un macrocycle sur un support solide de type silice ou résine organique (Schéma 41, Schéma 45). Ces procédés sont actuellement utilisés pour le traitement d'effluents liquides aqueux (extraction de métaux radioactifs ou de plomb dans l'eau potable) ⁽⁴⁰⁾.

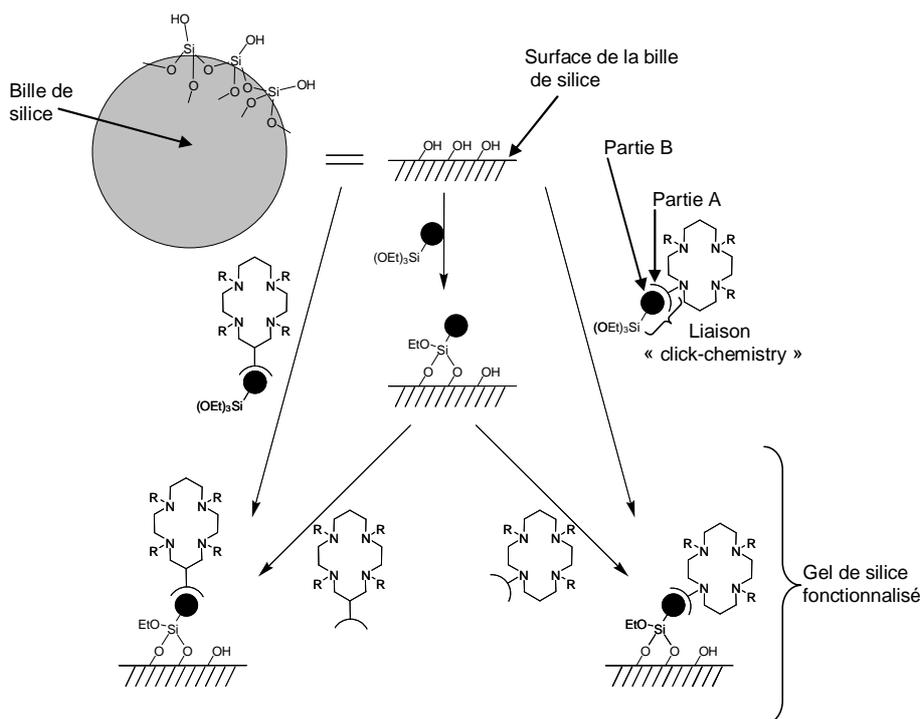


Schéma 45. Cyclame immobilisé sur gel de silice. Le cyclame peut être greffé selon différentes voies sur une phase solide de silice, conduisant à une silice fonctionnalisée, capable de séquestrer des ions métalliques afin de purifier des liquides contaminés (plomb de l'eau potable, éléments radioactifs des effluents des centrales nucléaires...).

Les tétraazamacrocyces sont utilisés comme séquestrants d'ions métalliques (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+}). Un système d'extraction de type liquide/liquide a ainsi pu être élaboré par adjonction d'une chaîne lipophile au macrocycle permettant, après formation du complexe, de transférer le cation métallique depuis la solution aqueuse vers une phase organique.⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁴⁾

II. 3. c. Catalyse

Certaines réactions chimiques peuvent être catalysées par des complexes tétraazamacrocycliques. Le complexe de cyclame-nickel (II) catalyse par exemple la réaction d'époxydation des alcènes⁽⁴⁵⁾. Des études visent également à appliquer ces complexes aux réactions d'ozonation de la pâte à papier⁽⁴⁶⁾.

II. 3. d. Activation, transport et purification de gaz

Les complexes tétraazamacrocycliques de cobalt ou de fer peuvent réagir avec le dioxygène et peuvent donc être utilisés pour mimer le transport de ce gaz au sein d'organismes vivants ou encore pour séparer le dioxygène de l'air⁽⁴⁷⁾⁻⁽⁵²⁾. D'autres gaz peuvent être activés par les complexes métalliques de polyazamacrocyces. Ainsi, certaines membranes porteuses de macrocyces tétraazotés ont été élaborées afin de fixer réversiblement le dioxyde de carbone⁽⁵³⁾.

Enfin, les polyamines peuvent être employées pour fixer sélectivement des gaz présents à

l'état de traces dans des mélanges gazeux, afin de séparer par exemple le CO₂ du CO, O₂ de N₂... Dans cette optique, des réseaux cristallins organométalliques ont pu être élaborés (Schéma 46). Guillard *et al.* se sont notamment intéressés à la fixation de complexes cyclame-cuivre dans des silices mésoporeuses périodiques (PMO) via un procédé sol-gel ⁽⁵⁴⁾.

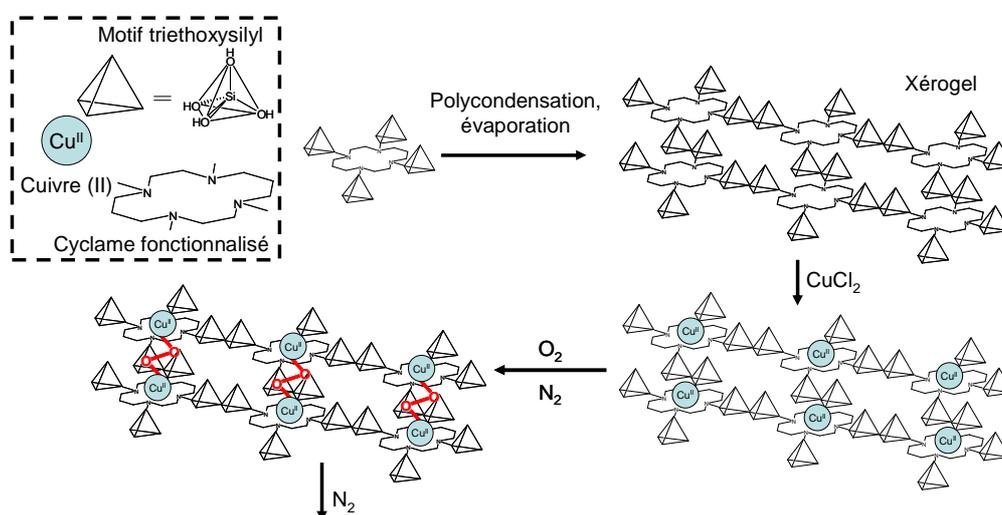


Schéma 46. Matériau hybride organique/inorganique incorporant des complexes de cyclame pour la séparation ou la détection du dioxygène. Encart : agrandissement des motifs. Après la polycondensation d'un cyclame tétrafonctionnalisé par un motif triéthoxysilyl, le gel obtenu est séché, conduisant au xérogel. En présence de chlorure de cuivre (II) le cyclame peut être complexé, et présente alors une très forte affinité vis-à-vis du dioxygène, sélective par rapport au diazote ⁽⁵⁴⁾.

II. 3. e. Reconnaissance et détection d'espèces chimiques

La reconnaissance moléculaire ou ionique est définie comme étant le processus d'interaction sélective, au niveau moléculaire, entre un substrat (molécule ou ion invité) et un récepteur, le fragment moléculaire hôte. Dans le cas d'une espèce cible chargée, on parle de reconnaissance ionique, alors que la reconnaissance moléculaire fait intervenir un analyte neutre. Le processus d'interaction substrat-récepteur doit être rapide, réversible et peu endergonique. Les interactions mises en jeu à l'échelle moléculaire peuvent être des forces d'interaction électrostatique, des forces d'interaction hydrophobe, des liaisons de coordination, des liaisons hydrogène, des transferts de charge.

Les propriétés de reconnaissance moléculaire ou ionique peuvent être mises à profit afin de réaliser la détection d'espèces cibles, en particulier en dotant le système d'une unité signalétique permettant de mettre en évidence l'interaction entre le récepteur et le substrat. Le récepteur "actif" est donc constitué d'un site de complexation, dont les caractéristiques structurales et physico-chimiques doivent permettre de complexer sélectivement le substrat, ainsi que d'une unité signalétique qui

permettra de mettre en évidence, grâce à l'apparition d'un "signal" spécifique, la formation du complexe analyte-récepteur. Dans ce contexte, l'utilisation de groupes rédox comme unités signalétiques a été tout particulièrement développée. Le Schéma 47 illustre ce concept.

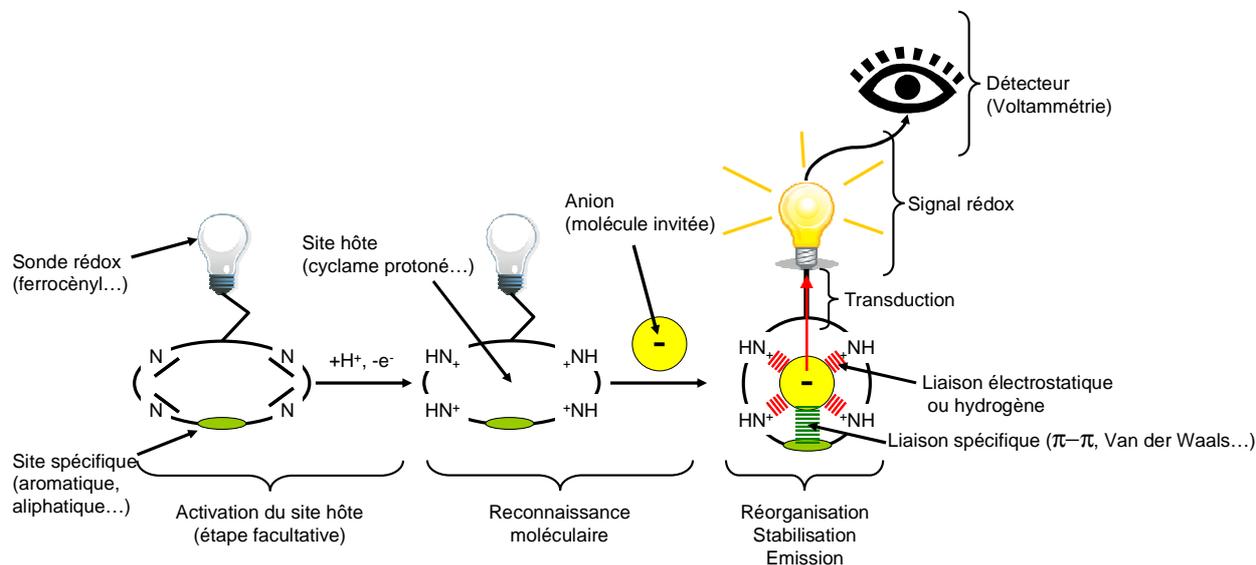


Schéma 47. Principe de la reconnaissance et détection électrochimique. Le site hôte complexe sélectivement une molécule invitée (un anion par exemple) ; la complexation exerce un effet sur un site sonde (ici un système rédox) dont la modification peut être détectée (notamment par voltammétrie).

Ce principe est basé sur la fonctionnalisation du récepteur moléculaire par une unité signalétique rédox, généralement un groupement caractérisé par un simple transfert monoélectronique et réversible. La propriété physico-chimique modifiée au cours de la reconnaissance est donc de nature électrochimique (modification de E_{app}^0) et cette variation de l'activité électrochimique du récepteur en présence de l'espèce cible peut permettre la détection, voire la quantification de cette dernière ⁽⁵⁵⁾.

Les macrocycles azotés et leurs complexes ont été utilisés dans la construction de divers récepteurs. En particulier, les polyazamacrocycles fonctionnalisés par des groupes ferrocènes se sont révélés être de bons candidats pour la reconnaissance électrochimique d'anions ⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁶⁴⁾.

A titre d'exemple exemple, une série d'ionophores ferrocéniques (Schéma 48) construits sur la base d'un bisferrocène-cyclame ont été d'excellents modèles pour comparer l'influence de différentes interactions sur la reconnaissance d'anions, ainsi que sur le potentiel de ce type de récepteurs rédox pour des applications en électroanalyse ⁽⁶⁴⁾. En effet le ligand neutre L_1 peut interagir avec des anions via la formation de liaisons hydrogène, dans la mesure où il peut agir à la fois comme donneur et

accepteur de ce type de liaisons, alors que son dérivé *N*-alkylé L_2 ne peut qu'accepter des liaisons hydrogène de la part d'anions relativement acides. Le cyclame dicationique L_3 interagit avec les anions essentiellement par des interactions électrostatiques, alors qu'avec L_1Cu des interactions complémentaires du type acide-base de Lewis sont particulièrement favorables pour la reconnaissance d'anions.

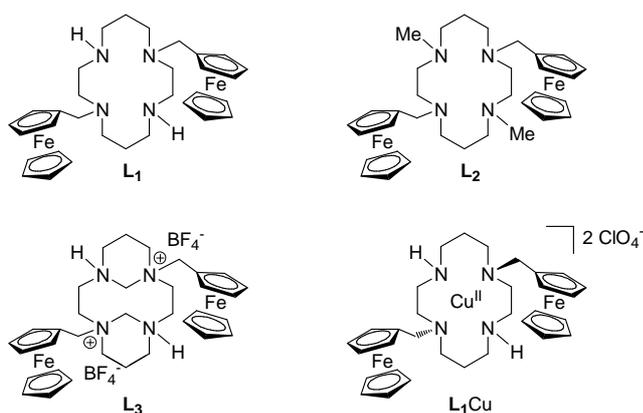


Schéma 48. Récepteurs rédox de type ferrocène-cyclame

Les complexes métalliques dérivés du cyclame ont aussi été utilisés dans ce domaine comme sondes. C'est par exemple le cas du complexe Cu(II)-azacyclame fonctionnalisé par une unité triazine, capable de complexer et de reconnaître des hétérocycles complémentaires (Schéma 49) ⁽⁶⁵⁾.

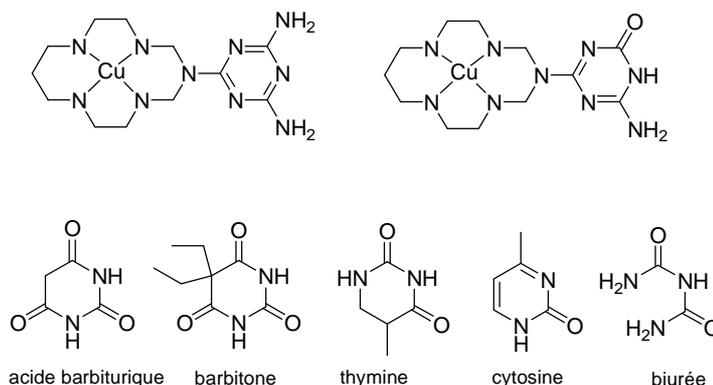


Schéma 49. Récepteurs rédox dérivés du cyclame pour la détection d'hétérocycles complémentaires ⁽⁶⁵⁾.

III. Systèmes dynamiques et interrupteurs moléculaires

III. 1. Les interrupteurs moléculaires, généralités

Les matériaux dits "intelligents" ou le stockage de données à l'échelle moléculaire suscitent de nombreuses recherches. Selon une approche "bottom-up", l'utilisation de molécules dynamiques répondant à une sollicitation externe est séduisante et conduit à la conception d'interrupteurs et moteurs moléculaires (*molecular switches*, Schéma 50). Afin d'être fonctionnels, ces systèmes doivent être intégrés à des ensembles de dimension supérieure (vésicules, réseaux de nanofils...). Le développement de ce domaine est rendu possible grâce aux progrès de la chimie supramoléculaire et l'avènement de nouvelles techniques de caractérisation (microscopie en champ proche...).

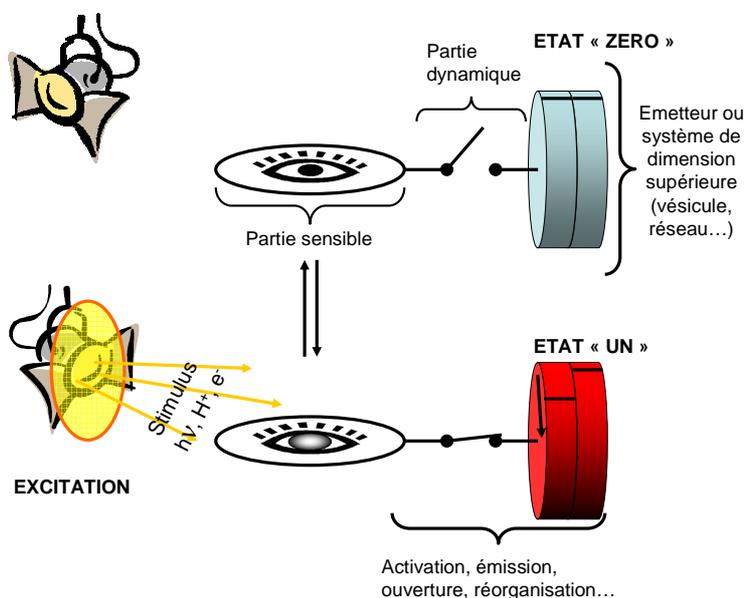


Schéma 50. Interrupteur moléculaire. Sous l'application d'un stimulus externe et contrôlable, la partie sensible de la molécule est activée, ce qui va se répercuter de façon dynamique (instantanée ou retardée) sur la partie modulable. Ce concept est très général et un grand nombre de stimuli ou de réponses peuvent être considérés.

De telles molécules présentent une partie sensible à un stimulus et une partie dynamique. Un stimulus de nature chimique (protons, molécules invitées...) ou physique (photons, électrons...) provoque l'excitation de la partie sensible qui induit l'évolution de la partie dynamique, se répercutant sur le milieu extérieur (émission de photons, changement de couleur, de configuration...).

Les interrupteurs moléculaires peuvent être en particulier basés sur des complexes d'azamacrocycles dont l'intérêt naît de leurs propriétés spécifiques (structurales, rédox, magnétiques, ...), comme le montre un exemple tiré des travaux de Fabbrizzi (Schéma 51)⁽⁶⁶⁾.

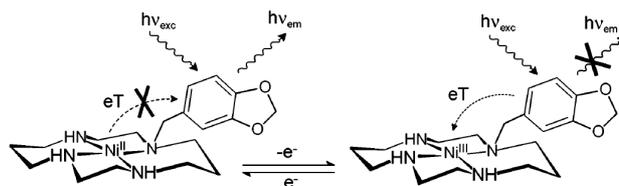


Schéma 51. Interrupteur moléculaire à fluorescence. L'émission de fluorophore est éteinte par la forme oxydée du nickel (III) sous l'effet d'un transfert eT. Au degré +II, ce transfert est thermodynamiquement défavorisé⁽⁶⁶⁾.

III. 2. Interrupteurs moléculaires et Cyclame

Les complexes de cyclame peuvent adopter différentes géométries en fonction de la nature du centre métallique mis en œuvre. Ces propriétés peuvent ainsi être mises à profit pour la réalisation de systèmes dynamiques et de « switch » moléculaires. Dans cette optique, des complexes de cuivre de ligands de type cyclame ferrocène ont été étudiés au sein de notre laboratoire mais d'autres exemples basés notamment sur des complexes de nickel-cyclame ont été développés par Chuburu *et al.*^{(67),(68)}

III. 2. a. Interrupteur moléculaire activable irréversible

Un complexe de cuivre (II) *trans*-disubstitué par deux groupements méthyl-ferrocène (Schéma 52) a pu être isolé sous deux formes énergétiquement différentes en fonction des conditions expérimentales : le type I (produit cinétique), et le type III (produit thermodynamique)⁽⁶⁹⁾. La conversion de la forme I vers la forme III peut être effectuée par chauffage, ou beaucoup plus rapidement par voie électrochimique (réduction puis réoxydation monoélectronique de Cu^{II}) (Schéma 54). Toutefois ce système n'est pas réversible, la conversion de la forme III en forme I n'étant pas observée.

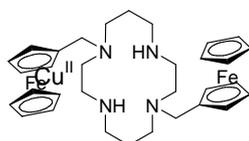


Schéma 52

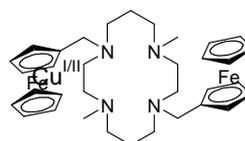


Schéma 53

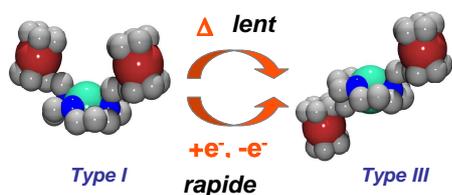


Schéma 54. Modélisation moléculaire. Le complexe de cuivre (II) diferrocénylcyclame, initialement de configuration cis (complexe cinétique) lors de sa formation, évolue lentement vers sa forme trans (complexe thermodynamique) par chauffage. Cette évolution peut être grandement accélérée par une oxydation suivie d'une réduction⁽⁶⁹⁾.

III. 2. b. Interrupteur moléculaire contrôlable et réversible

La substitution du ligand diferrocénylcyclame par deux groupes méthyle (Schéma 53) conduit à deux complexes stables du cuivre de géométries différentes ⁽⁷⁰⁾ :

- i) un complexe violet de cuivre (II)-Type I ($I-LCu^{II}$, Schéma 55) où le centre métallique adopte une géométrie de type pyramide à base carrée (une molécule de solvant complète la sphère de coordination du centre métallique)
- ii) un complexe de cuivre (I)-Type V ($V-LCu^I$, Schéma 56) où le cation métallique est dans un environnement tétraédrique.

Le passage d'une forme à l'autre s'effectue aisément et réversiblement par oxydoréduction du centre métallique cuivre. Des études électrochimiques couplées à des études de simulation (figure 9) ont permis de caractériser entièrement le système (paramètres thermodynamiques et cinétiques, Schéma 57). Les quatre substituants sont situés du même côté du plan moyen du macrocycle lorsque le cuivre est au degré d'oxydation +II ($I-LCu^{II}$). La réduction de ce complexe à -0,8 V conduit au complexe $I-LCu^I$, qui évolue spontanément vers le complexe $V-LCu^I$ où les deux groupements ferrocène se trouvent opposés aux deux méthyles. L'oxydation à 0 V du complexe $V-LCu^I$ permet de former le complexe $V-LCu^{II}$, qui évolue spontanément vers la forme $I-LCu^{II}$. D'autre part, les complexes de LCu^{II} absorbant davantage à 600 nm que les complexes de LCu^I , la réversibilité de ce système a pu être suivie par spectroélectrochimie, montrant la stabilité du système au cours d'électrolyses exhaustives successives (figure 8). Ce complexe métallique constitue donc un véritable « switch » moléculaire.

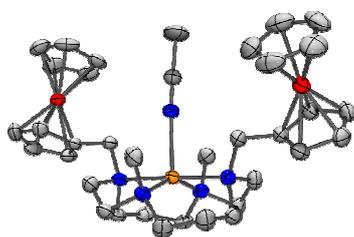


Schéma 55. Structure cristallographique de $I-LCu^{II}$.

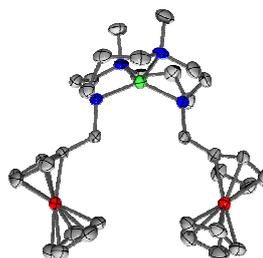


Schéma 56. Structure cristallographique de $V-LCu^I$.

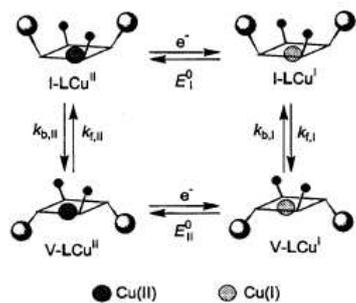


Schéma 57. Schéma carré des mouvements de l'espèce LCu.

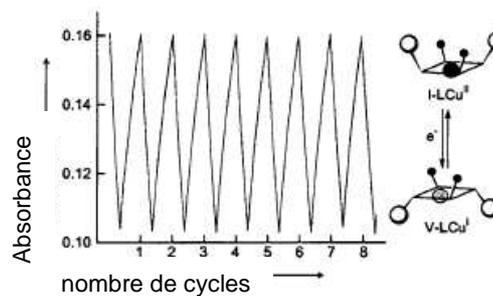


figure 8. Evolution de l'absorbance à 600 nm en fonction de l'oxydation et la réduction exhaustive d'une solution de LCu .

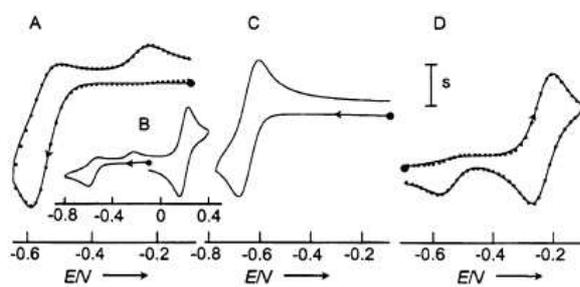


figure 9. Voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile + TBAP 0,1 M. Pt, 2 mm, E vs Ag⁺/Ag⁰, 100mV.s⁻¹. Solution millimolaire de LCu^{II} (A, B : 293 K ; C : 233 K) et LCu^I (D : 293 K). Points : courbes simulées.

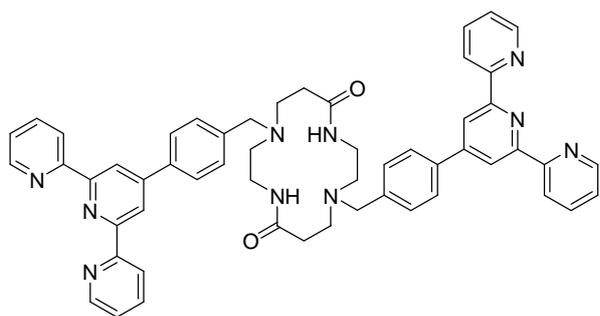
IV. Conclusion du chapitre, objectifs des chapitres III à V

Les complexes polyazamacrocycliques possèdent des propriétés variées et leur modularité en fait d'excellents candidats pour des applications dans de nombreux domaines. Nous avons donc décidé d'exploiter cette richesse en implémentant ces dérivés dans des polymères de coordination.

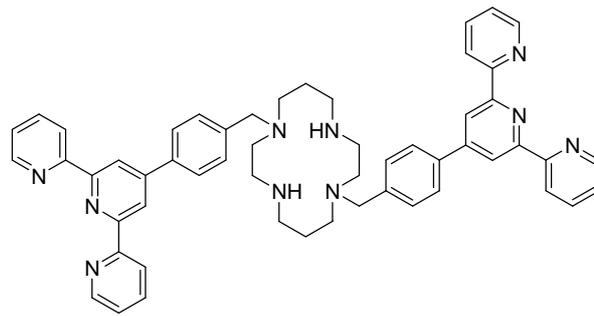
L'incorporation de dérivés polyazamacrocycliques complexants jouant le rôle d'espaceur inorganique dans des métallo-polymères devrait induire des propriétés additionnelles au matériau final : rédox, magnétiques, photochimiques mais également des propriétés de commutation aux échelles nanométriques se répercutant au niveau macroscopique. Les alliages, dont les propriétés propres sont déterminées par la taille des grains et la surface spécifique des joints de grain, illustrent le potentiel que représenteraient de telles structures où les sites métalliques seraient alternés au niveau moléculaire. Pourtant, les exemples de polymères présentant des sites de coordination différents et alternés sont particulièrement rares. Ce domaine a néanmoins été récemment abordé dans notre laboratoire ⁽⁷¹⁾. Hosseini *et al.* ⁽⁷²⁾ se sont intéressés à la formation de polymères de coordination alternant des couples métal de transition/alcalin mais ils sont obtenus à l'état solide.

Nous nous sommes donc penchés sur des ligands multitopiques originaux, où deux sites de complexation terpyridine seraient séparés en *trans* par un espaceur cyclame (Schéma 58), ces ligands présentant plusieurs caractéristiques :

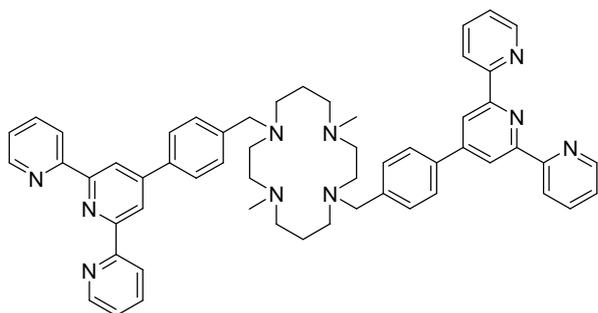
- la substitution sélective en *trans* est favorable à l'édification de polymères ;
- l'espaceur cyclame étant également un site de coordination, les macromolécules édifiées peuvent théoriquement alterner les ions métalliques entre terpyridines et cyclame, pour peu qu'il existe des couples métalliques présentant une sélectivité marquée pour l'une ou l'autre de ces structures ; par ailleurs, même si un métal identique est présent dans les deux sites, l'effet environnemental du champ de ligand modifie les propriétés des complexes formés ;
- selon qu'il est complexé ou non, le cyclame aura une géométrie imposée ou libre, respectivement, ce qui revient à contrôler la rigidité de l'espaceur ;
- enfin, selon le métal complexé et son degré d'oxydation, la géométrie imposée au cyclame pourra être radicalement différente, conduisant à la formation d'entités plus ou moins longues.



1,8-di-[p-(2,2' :6',2''-terpyrid-4'-yl)tolyl]-
1,4,8,11-tétraazacyclotétradécan-4,11-dione (**L¹**).



1,8-di-[p-(2,2' :6',2''-terpyrid-4'-yl)tolyl]-
1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (**L²**)



4,11-diméthyl-1,8-di-[p-(2,2' :6',2''-terpyrid-4'-yl)tolyl]-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécan-4,11-dione (**L³**)

Schéma 58. Motifs multitopiques sur base de cyclame bisterpyridine. Structure, nomenclature et abréviations.

Dans le chapitre III suivant nous allons examiner le cas du dérivé dioxocyclame **L¹**. Ses propriétés d'auto-assemblage vont être détaillées en premier lieu, puis nous nous intéresserons à l'édification pas à pas de polymères homo- et hétérobimétalliques. Le chapitre IV décrit l'étude des polymères homo- et hétérométalliques des dérivés cyclame **L²** et **L³** édifiés par auto-assemblage et reconnaissance spécifique. Ces structures ont permis de croiser différents ions métalliques afin d'effectuer la caractérisation physico-chimique d'un grand nombre de complexes. De par leur nature, une attention toute particulière a été portée aux propriétés physicochimiques de **L²** dont le comportement gélifiant sera ensuite abordé dans le chapitre V.

Références bibliographiques du chapitre II

- (1) Percelay, L. ; Louvet, V. ; Handel, H. ; Appriou, P. Application of a Polymer-Suported Tetraazamacrocycle to the Extraction of Copper from Seawater. *Anal. Chim. Acta.* **169**, 325-330 (1985).
- (2) Guillard, R. ; Roux-Fouillet, B. ; Lagrange, G. ; Meyer, M. ; Bucaille, A. *WO 01/46202* (2001).
- (3) Reichenbach-Klinke, R. ; König, B. Metal Complexes of Azacrown Ethers in Molecular Recognition and Catalysis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 121-130 (2002).
- (4) Merbach, A. E. ; Toth, E, ed. The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging. 471-pp. (2001).
- (5) Liang, X. ; Sadler, P. J. Cyclam complexes and their applications in medicine. *Chem. Soc. Rev.* **33**, 246-266 (2004).
- (6) Liu, S. ; Edwards, D. S. Bifunctional Chelators for Therapeutic Lanthanide Radiopharmaceuticals. *Bioconjugate Chem.* **12** (1) 7-34 (2001).
- (7) Dolphin, D. The Porphyrins. *Academic Press, New York.* Vol. **I-VII** (1979).
- (8) Van Alphen, J. Aliphatic Polyamines. *Rec. Trav. Chim.* **56** (1936).
- (9) Barefield, E. K. New Synthesis of 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (Cyclam) via the Nickel (II) Complex. *Inorg. Chem.* **11**, 2273-2273 (1972)
- (10) Richman, J. E. ; Atkins, T. J. Nitrogen Analogs of Crown Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2268-2270 (1974).
- (11) Sandnes, R. W. ; Vasilevskis, J. ; Undheim, K. ; Gacek, M. *WO 96/28432* (1996).
- (12) Argese M. ; Ripa, G. ; Scala, A. ; Vale, V. *WO 97/49691* (1997).
- (13) Platzek, J. ; Hoyer, K. ; Graske, K.-D. ; Radichel, B. *WO 00/32581* (2000).
- (14) Bailly, T. ; Leroux, Y. ; El Manoudi, D. ; Neuman, A. ; Prangé, T. ; Burgada, R. Synthesis of New Tricyclic Ring System: 1,4,8,11-Tetraazatricyclo(9,3,1,14,8)hexadecane obtained by the Reaction of Tetramethyldiaminomethane with 1,4,8,11-Tetraazacyclo-tetradecane (Cyclam). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II.* **322**, 151-154 (1996).
- (15) Hervé, G. ; Bernard, H. ; Le Bris, N. ; Yaouanc, J.-J. ; Handel, H. ; Toupet, L. A New Route to Cyclen, Cyclam and Homocyclen. *Tetrahedron Letter.* **39**, 6861-6864 (1998).
- (16) Kotek, J. ; Hermann, P. ; Vojtisek, P. ; Rohovec, J. ; Lukes, I. Crystal Structures and Reactivity of 3a,5a,8a,10a-Tetraazaperhydropyrene Derivatives. An Alternative Approach to Selective Nitrogen Alkylation of 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (Cyclam). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **65**, 243-266 (2000).
- (17) Royal, G. ; Dahaoui-Gindrey, V. ; Dahaoui, S. ; Tabard, A. ; Guillard, R. ; Pullumbi, P. ; Lecomte, C. New Synthesis of trans-Disubstituted Cyclam Macrocycles – Elucidation of the Disubstitution Mechanism on the Basis of X-ray Data and Molecular Modeling. *Eur. J. Org. Chem.* (9) 1971-1975 (1998).
- (18) Boschetti, F. ; Denat, F. ; Espinosa, E. ; Tabard, A. ; Dory, Y. ; Guillard, R. Regioselective N-Functionalization of Tetraazacycloalkanes. *J. Org. Chem.* **70**, 7042-7053 (2005).
- (19) Cabbiness, D. K. ; Margerum, D. W. Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **91** (23), 6540-6541 (1969).
- (20) Micheloni, M. ; Paoletti, P. ; Sabatini, A. First potentiometric determination of stability constants of nickel(II) complexes with tetra-azacycloalkanes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1189-1191 (1983).
- (21) Barbucci, R. ; Fabrizzi, L. ; Paoletti, P. Thermodynamics of complex formation of aliphatic linear tetra-amines. ΔH and ΔS for the reactions of 1,5,9,13-tetra-azatridecane with protons and some bivalent transition-metal ions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*

745-749 (1972).

- (22) Hinz, P. F. ; Margerum, D. W. Ligand solvation and the macrocyclic effect. Nickel(II)-tetramine complexes. *Inorg. Chem.* **13**, 2941-2949 (1974).
- (23) Martell, A. E. ; Hancock, R. D. ; Motekaitis, R. J. Factors Affecting Stabilities of Chelates, Macrocyclic and Macrobicyclic Complexes in Solution. *Coord. Chem. Rev.* **133**, 39-65 (1994).
- (24) Hancock, R. D. Crown Compound. Toward Future Applications. *VCH publishers, Cooper, S. R., Oxford.* 167-190 (1992).
- (25) Hancock, R. D. Chelate ring size and metal ion selection: The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. *J. Chem. Ed.* **69**, 615-621 (1992).
- (26) Bosnich, B. ; Poon, C. K. ; Tobe, M. L. Complexes of Cobalt(III) with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine. *Inorg. Chem.* **4**, 1102-1108 (1965).
- (27) Hancock, R. D. ; Martell, A. E. Chelate Ring Geometry, and the Metal Ion Selectivity of Macrocyclic Ligands. Some Recent Developments. *Supramol. Chem.* **6**, 401-407 (1996).
- (28) Hancock, R. D. Molecular mechanics calculations and metal ion recognition. *Acc. Chem. Res.* **23** (8), 253-257 (1990).
- (29) Hancock, R. D. ; Martell, A. E. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chem. Rev.* **89**, 1875-1914 (1989).
- (30) Fabbri, L. ; Foti, F. ; Licchelli, M. ; Maccarini, P. M. ; Sacchi, D. ; Zema, M. Light-Emitting Molecular Machines: pH-Induced Intramolecular Motions in a Fluorescent Nickel (II) Scorpionate Complex. *Chem. Eur. J.* **8** (21) 4965-4971 (2002).
- (31) Hay, R. W. ; Hassan, M. M. Copper (II), Nickel (II) and Zinc (II) complexes of N,N',N''-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecane. Rates of Formation and Dissociation of the Copper (II) Complex. *Polyhedron.* **16** (13) 2205-2211 (1997).
- (32) Dey, B. ; Coates, J. H. ; Duckworth, P. A. ; Lincoln, S. F. ; Wainwright, K. P. Complexation of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) by the pendant arm macrocyclic ligand N,N',N'',N'''-tetrakis(2-hydroxyethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane. *Inorganica Chimica Acta.* **214** (1-2), 77-84 (1993).
- (33) Siegfried, L. ; Honecker, M. ; Schlageter, A. ; Kaden, T. A. Synthesis and complexation properties of ditopic ligand built from a macrocyclic and an open chain chelator moieties. *Dalton Trans.* 3939-3948 (2003).
- (34) Kimura, E. Roles of Zinc(II) ion in zinc enzymes. *Pure Appl. Chem.* **65**, 355-359 (1993).
- (35) Riley, D. P. ; Weiss, R. H. Manganese macrocyclic ligand complexes as mimics of superoxide dismutase. *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1), 387-388 (1994).
- (36) Kumar, K. ; Sukumaran, K. ; Chang, C. A. ; Tweedle, M. F. ; Eckelman, W. C. True tracer radiolabeling of gadolinium complex of 10-(2-hydroxypropyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7 triacetic acid (HP-DO3A). *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **33**, 473-482 (1993).
- (37) Dischino, D. D. ; Delaney, E. J. ; Emswiler, J. E. ; Gaughan, G. T. ; Prasad, J. S. ; Srivastava, S. K. ; Tweedle, M. F. Synthesis of nonionic gadolinium chelates useful as contrast agents for magnetic resonance imaging: 1,4,7-tris(carboxymethyl)-10-substituted-1,4,7,10-tetraazacyclododecanes and their corresponding gadolinium chelates. *Inorg. Chem.* **30** (6), 1265-1269 (1991).
- (38) Boswell, C. A. ; Regino, C. A. S. ; Baidoo, K. E. ; Wong, K. J. ; Bumb, A. ; Xu, H. ; Milenic, D. E. ; Kelley, J. A. ; Lai, C. C. ; Brechbiel, M. W. Synthesis of a Cross-Bridged Cyclam Derivative for Peptide Conjugation and ⁶⁴Cu Radiolabeling. *Bioconjugate Chem.* **19** (7), 1476-1484 (2008).

- (39) Hunter, T. M. ; Paisen, S. J. ; Park, H.-S. ; Cleghorn, L. ; Parkin, A. ; Parsons, S. ; Sadler, P. J. Configurations of metalocyclams and relevance to anti-HIV activity. *J. Inorg. Biochem.* **98**, 713-179 (2004).
- (40) Guillard, R. ; Chollet, H. ; Guiberteau, P. ; Cocolios, P. *Brevet N°94 11904* (1997).
- (41) Percelay, L. ; Appriou, P. ; Handel, H. Extraction of Copper, Zinc, Cadmium from Seawater using a Lipophilic Cyclic Tetraamine. *Analisis.* **16**, 450-453 (1988).
- (42) Muller, F. R. ; Handel, H. Tetraazamacrocycles lipophiles : synthese et application a l'extraction de Cu (II), Cd (II) et Pb (II). *Tetrahedron Lett.* **23** (27), 2769-2772 (1982).
- (43) Handel, H. ; Muller, F. R. ; Guglielmetti, R. Tetraazamacrocycles lipophiles: Application à l'extraction liquide-liquide des ions métalliques. *Helv. Chim. Acta.* **66**, 514-521 (1983).
- (44) Kimura, E. ; Kurogi, Y. ; Takahashi, T. The first gold(III) macrocyclic polyamine complexes and application to selective gold(III) uptake. *Inorg. Chem.* **30** (22), 4117-4121 (1991).
- (45) Kinnerary, J. F. ; Albert, J. S. ; Burrows, C. J. Mechanistic studies of alkene epoxidation catalyzed by nickel(II) cyclam complexes. Oxygen-18 labeling and substituent effects. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6124-6129 (1988).
- (46) Létumier, F. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, Université de Dijon (1997).
- (47) Ramprasad, D. ; Busch, D. H. *Brevet n°4.680.037 ; U.S.* (1987).
- (48) Norman, J. A. T. ; Ramprasad, D. ; Busch, D. H. *Brevet n°4.735.634 ; U.S.* (1988).
- (49) Mullhaupt, J. T. ; Stephenson, N. A. ; Stephenson, P. C. ; Notaro, F. *Brevet n°95117872.2 ; U.S.* (1996).
- (50) Ramprasad, D. ; Gilicinski, A. G. ; Pez, G. P. *Brevet Européen n°0583748 A1, extension DE, FR, GB.* (1993).
- (51) Boisselier-Cocolios, B. ; Guillard, R. ; Meunier, I. ; Jean, C. *Brevet Français n°8914719, extension AU, CA, EP, JP, US, ZA.* (1992).
- (52) Granier, C. Transport du dioxygène de l'air par des complexes du cobalt. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, Université de Bourgogne (1994).
- (53) Tsuda, T. ; Fujiwara, T. Polyethyleneimine and macrocyclic polyamine silica gels acting as carbon dioxide absorbents. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1659-1661 (1992).
- (54) Brandès, S. ; David, G. ; Suspène, C. ; Corriu, R. J. P. ; Guillard, R. Exceptional Affinity of Nanostructured Organic-Inorganic Hybrid Materials toward Dioxygen: Confinement Effect of Copper Complexes. *Chem. Eur. J.* **13**, 3480-3490 (2007).
- (55) Dietrich, B. ; Hosseini, M. W. ; J. M., L. ; Sessions, R. B. Synthesis and Protonation Features of 24-, 27- and 32-membered Macrocyclic Polyamines. *Helv. Chim. Acta.* **66** (14), 1262-1278 (1983).
- (56) 1 Ilioudis, C. A. ; Steed, J. W. J. Organic Macrocyclic Polyamine-Based Receptors for Anions. *Supramol. Chem.* **1**, 165-187 (2003).
- (57) 2 Beer, P. D. ; Cadman, J. ; Lloris, J. M. ; Martínez-Máñez, R. ; Padilla, M. E. ; Pardo, T. ; Smith, D. K. ; Soto, J. Selective Electrochemical Recognition of Sulfate over Phosphate and Phosphate over Sulfate using Polyazo Ferrocene Macrocyclic Receptors in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 127-134 (1999).
- (58) 3 Beer, P. D. ; Chen, Z. ; Drew, M. G. B. ; Kingston, J. ; Ogden, M. ; Spencer, P. New Polyaza and Polyammonium Ferrocene Macrocyclic Ligands that Complex and Electrochemically Recognize Transition Metal Cations and Phosphate in Water. *Chem. Commun.* 1046-1048 (1993).
- (59) 4 Beer, P. D. ; Chen, Z. ; Drew, M. G. B. ; Johnson, A. O. M. ; Smith, D. K. ; Spencer, P. Transition Metal Cation and Phosphate Anion Electrochemical Recognition in Water by New Polyaza Ferrocene Macrocyclic Ligands. *Inorg. Chim. Acta.* **246**, 143-150 (1996).

- (60) 6 Lloris, J. M. ; Martínez-Máñez, R. ; Padilla-Tosta, M. E. ; Pardo, T. ; Soto, J. ; Garcia-España, E. ; Ramirez, J. A. ; Burguete, M. I. ; Luis, S. V. ; Sinn, E. 1,4,8,11-Tetrakis(4-ferrocenyl-3-azabutyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane as a Ferrocene-Functionalized Polyammonium Receptor for Electrochemical Anion Sensing. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1779-1784 (1999).
- (61) 7 Beer, P. D. ; Cadman, J. ; Lloris, J. M. ; Martínez-Máñez, R. ; Soto, J. ; Pardo, T. ; Marcos, M. Anion Interaction with Ferrocene-Functionalized Cyclic and Open-Chain Polyaza and Aza-Oxa Cycloalkanes. *Dalton* 1805-1812 (2000).
- (62) 8 Beer, P. D. ; Bernhardt, P. V. A Ferrocene Macrocyclic Receptor for Cations and Anions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1428-1431 (2001).
- (63) 9 Bernhardt, P. V. ; Creevey, N. L. Electrochemical Anion Recognition with Ferrocene Functionalized Macrocycles. *Dalton Trans.* 914-920 (2004).
- (64) 10 Reynes, O ; Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Ungureanu, E. M. Electrochemical Sensing of Anions by Redox-Active Receptors Built on the Ferrocenyl Cyclam Framework. *J. Electroanal. Chem.* **580** (2), 291-299 (2005).
- (65) 11 Bernhardt, P. V. ; Hayes, E. J. Redox Active Macrocyclic Receptors for Neutral Guest. *Inorg. Chem.* **42**, 1371-1377 (2003).
- (66) Fabbri, L. ; Liccheli, M. ; Mascheroni, S. ; Poggi, A. ; Sacchi, D. ; Zema, M. Water Soluble Molecular Switches of Fluorescence Based on the Ni^{III}/Ni^{II} Redox Change. *Inorg. Chem.* **41**, 6129-6136 (2002).
- (67) El Ghachtouli, S. ; Cadiou, C. ; Déchamps-Olivier, I. ; Chuburu, F. ; Aplincourt, M. ; Patinec, V. ; Le Baccon, M. ; Handel, H. ; Roisnel, T. Nickel (II) Complexes of Cyclen- and Cyclam-Pyridine: Topological Reorganisations Induced by Electron Transfer. *New J. Chem.* **30**, 392-398 (2006).
- (68) El Ghachtouli, S. ; Cadiou, C. ; Déschamps-Olivier, I. ; Chuburu, F. ; Aplincourt, M. ; Roisnel, T. (Cyclen- and Cyclam-Pyridine)Copper Complexes: the Role of the Pyridine Moiety in CuII and CuI Stabilisation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3472-3481 (2006).
- (69) Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pecaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. ; Torelli, S. ; Ungureanu, M. Thermally and Electrochemically Induced Isomerization of a (Bis(Ferrocene)-Cyclam)Copper(II) Complex. *Inorg. Chem.* **42**, 2242-2252 (2003).
- (70) Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pecaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. Redox-Triggered Molecular Movement in a Multicomponent Metal Complex in Solution and in the Solid State. *Inorg. Chem.* **43**, 3777-3779 (2004).
- (71) Lombard, J. Complexes superstructurés mixtes Ru/Fe et Ru/Co à ligands polypyridinyles multitopiques : synthèses, caractérisations, propriétés rédox et photorédox. *Thèse de l'Université Joseph Fourier*, Université de Grenoble (2007).
- (72) Baudron, S. A. ; Hosseini, M. W. ; Kyritsakas, N. ; Kurmoo, M. A stepwise Approach to the Formation of Heterometallic Discrete Complexes and Infinite Architectures. *Dalton Trans.* 1129-1139 (2007)

Chapitre III

Polymères de coordination à espaceur dioxocyclame

I. Introduction : polymères de coordination multitopiques

Ce chapitre concerne l'étude des complexes du ligand L^1 (Schéma 59) présentant pour espaceur le macrocycle *trans*-dioxocyclame (C^3 , Schéma 34, page - 59 -). La première partie concernera l'étude de systèmes dynamiques, présentant des phénomènes contrôlés de coordination-décoordination (paragraphe II) et la seconde sera dédiée à l'étude de polymères homo- et hétérométalliques (paragraphe III).

Cette étude nécessite la connaissance préalable des propriétés de chacune des sous-parties de L^1 . Nous nous attacherons donc dans un premier temps à caractériser les propriétés des complexes métalliques de la tolylterpyridine *ttpy* et de la molécule témoin *trans*-bistolyl-*trans*-dioxocyclame L^4 . Après une brève description synthétique, nous étudierons les propriétés infrarouges, UV-visibles et électrochimiques de ces composés. Concernant les polymères, des études de viscosimétrie seront détaillées et complétées par des expériences de RMN DOSY (cf. chapitre I).

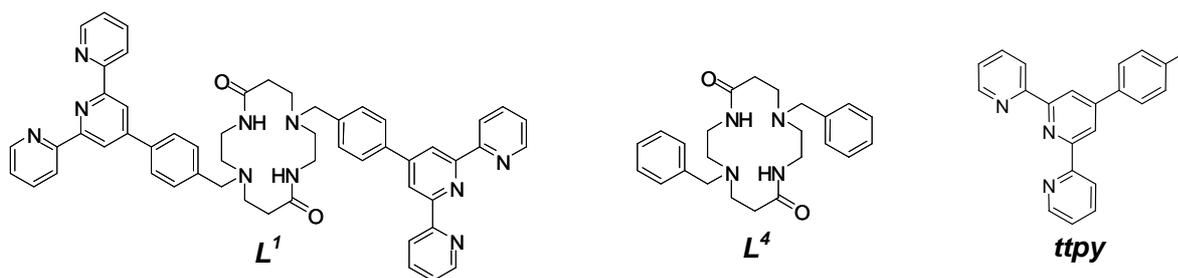


Schéma 59. Ligand L^1 et ligands de référence L^4 et *ttpy* permettant de caractériser la coordination du cuivre (II) à l'intérieur du site dioxocyclame et des sites terpyridine, respectivement.

II. Système dynamique monocomplexe/polyélectrolyte acide-base contrôlé

II. 1. Choix du couple métal/ligand

La réversibilité des polymères de terpyridine repose sur le choix du cation métallique complexé. Les complexes inertes de ruthénium (II) peuvent être écartés, tandis que les cations cuivre (II), cobalt (II) ou zinc (II), cinétiquement labiles, semblent plus appropriés à la conception de systèmes dynamiques. En outre, le cuivre (II) forme des complexes terpyridiniques de géométrie octaédrique et des complexes stables plan-carré avec le dioxocyclame. Ces complexes sont électroactifs et colorés avec ces deux espèces, présentant des signatures électrochimiques et spectroscopiques remarquables.

De par ses fonctions amides, le dioxocyclame voit ses propriétés complexantes activées ou désactivées selon le pH. En effet, sous sa forme neutre ce ligand présente une délocalisation du doublet des azotes amidiques vers les oxygènes électroattracteurs par effet inductif et mésomère, ce qui rend le site dioxocyclame faiblement complexant (Schéma 60). En revanche, la déprotonation du dioxocyclame par une base conduit à la formation de fonctions amidates chargées négativement et fortement complexantes (Schéma 61). Un autre avantage du dioxocyclame lié à la présence des amides revêt un aspect synthétique : tandis que le doublet des amides est délocalisé et donc peu disponible, le doublet des amines secondaire est beaucoup plus réactif vis-à-vis de la *N*-substitution par un dérivé halogéné, conduisant de façon sélective à une espèce *trans*-disubstituée.

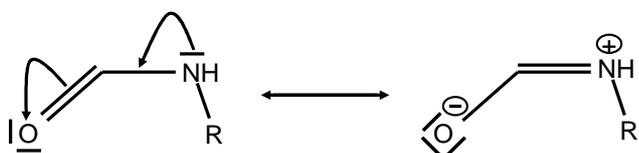


Schéma 60. La délocalisation du doublet de l'azote d'une fonction amide vers l'oxygène électroattracteur en fait un mauvais groupe complexant.

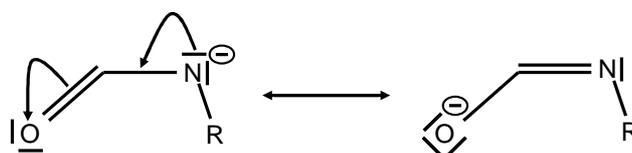


Schéma 61. L'amidate, qui présente toujours sur l'azote au moins un doublet disponible et bénéficie d'une charge formelle délocalisée est un complexant très puissant.

✧ Synthèse organique

La 4'-(4-bromométhylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine est accessible avec un rendement de 50 à 70% par substitution radicalaire en condition anhydre et désoxygénée de la

4'-(4-méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine, sous l'action de *N*-bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone et en présence d'une quantité catalytique d'AIBN (Schéma 62) ^{(1),(2)}.

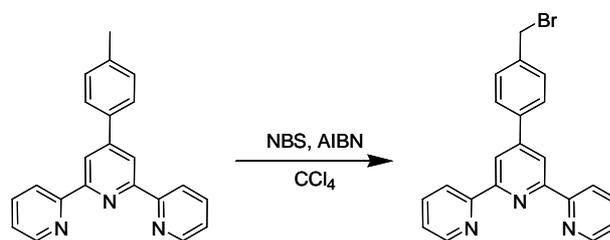


Schéma 62. Synthèse de la 4'-(4-bromométhylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine par voie radicalaire.

Le *trans*-dioxocyclame peut être obtenu d'après une synthèse multi-gramme décrite par Tomalia ⁽³⁾ et Guilard ⁽⁴⁾ selon une réaction d'addition de Mickaël, dont le très faible rendement (1-2%) est compensé par les grandes quantités utilisables, le faible coût des réactifs et l'absence de solvant (Schéma 63).

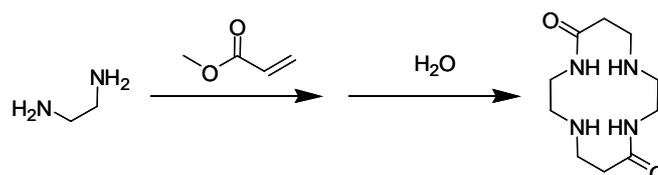


Schéma 63. Synthèse multi-gramme du 5,12-dioxocyclame ⁽³⁾.

Deux équivalents de bromotolylterpyridine dans le dichlorométhane sont mis en présence de *trans*-dioxocyclame en solution dans l'acétonitrile en milieu anhydre. L'acide bromique est piégé par un excès de carbonate de potassium (Schéma 64). Le dérivé disubstitué (*L*¹) peut ensuite être isolé par chromatographie sur colonne d'alumine (CH₂Cl₂/MeOH, 100:1) avec un bon rendement (70%).

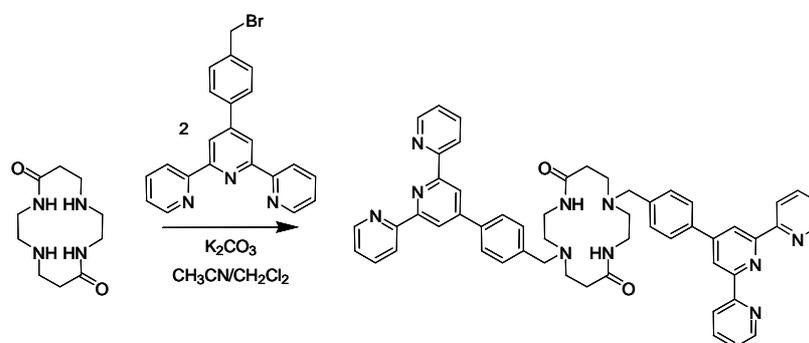


Schéma 64. Synthèse de *L*¹ par *N*-substitution de *C*³ par deux équivalents bromotolylterpyridine.

II. 2. Coordination de L^1 par le triflate de cuivre (II)

II. 2. a. Complexation de L^1 par le cuivre (II) en l'absence de base

✧ Formation des complexes

Une solution de L^1 dans le méthanol, mise en présence d'un équivalent stœchiométrique de trifluorométhanesulfonate (ou triflate) de cuivre (II), prend instantanément une teinte verte. Un précipité vert-clair de $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ peut être isolé à partir de cette solution par addition d'éther éthylique suivie d'une filtration. Dans les mêmes conditions, l'addition d'un demi équivalent stœchiométrique de cuivre (II) à une solution de **ttpy** conduit à la formation d'une solution verte à partir de laquelle le complexe **ttpy**₂Cu^{II} peut être isolé par addition d'éther et filtration.

✧ Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

Dissout dans le méthanol, $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ présente une bande d'absorption peu intense dans le visible à $\lambda_{max} = 687$ nm, $\epsilon_{max} = 70$ cm⁻¹.M⁻¹ (figure 10, trait plein ; Table 2, page - 87 -). Dans le même solvant, **ttpy**₂Cu^{II} présente une bande d'absorption d'intensité comparable à la même longueur d'onde (figure 10, pointillés ; Table 2). Ces observations indiquent qu'en l'absence de base le cuivre est coordonné spontanément par les sites terpyridines de L^1 , conduisant à la formation de complexes octaédriques de type Cu^{II}tpy₂, tandis que le site dioxocyclame reste *a priori* vide (Schéma 65).

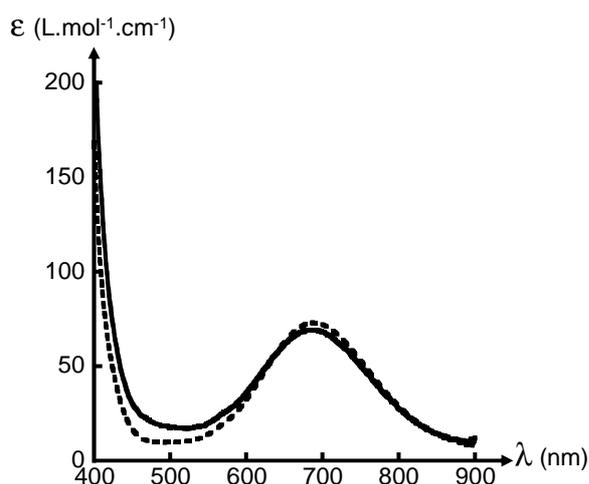


figure 10. Spectres d'absorption visible de solutions millimolaires dans MeOH. **ttpy**₂Cu^{II} (pointillés), $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ (lignes pleines).

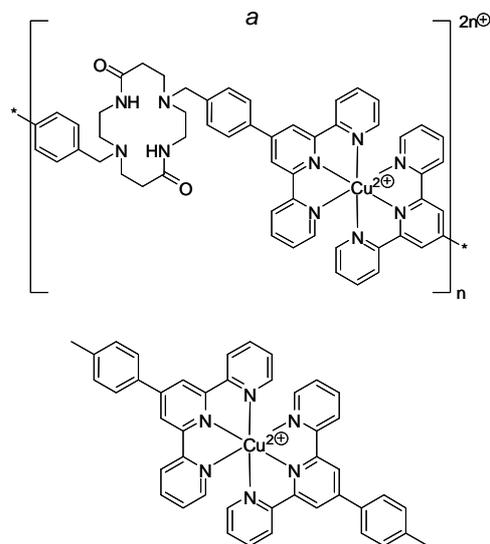


Schéma 65. (a) Structure proposée pour le complexe $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$. (b) Complexe de référence **ttpy**₂Cu^{II}.

La formation du complexe de cuivre (II) a été suivie *in situ* par spectroscopie d'absorption. A une solution millimolaire de L^1 dans le méthanol sont ajoutés successivement des aliquotes d'une

solution concentrée de triflate de cuivre (II) (figure 11). Il est intéressant de comparer cette expérience avec le comportement d'une solution de terpyridine dans les mêmes conditions (figure 12). Dans les deux cas une bande à 687 nm croît de zéro à un équivalent de cuivre (II) ajouté par motif terpyridine, indiquant la formation du motif $(\text{tpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}$. Une légère inflexion lorsque le rapport métal/tpy dépasse un demi atteste de la formation du motif $(\text{tpy})\text{Cu}^{\text{II}}$. Ceci est favorisé dans le cas du cuivre par rapport à beaucoup d'autres métaux de transition car dans ce cas $K_1 > K_2$ (avec K_1 la constante de stabilité du complexe ML et K_2 celle de ML_2). Le motif cuivre (II) monoterpyridine présente une intensité très légèrement supérieure à la même longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 80 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$). Au-delà d'un équivalent de cuivre (II) par motif terpyridine le spectre d'absorption n'évolue plus significativement.

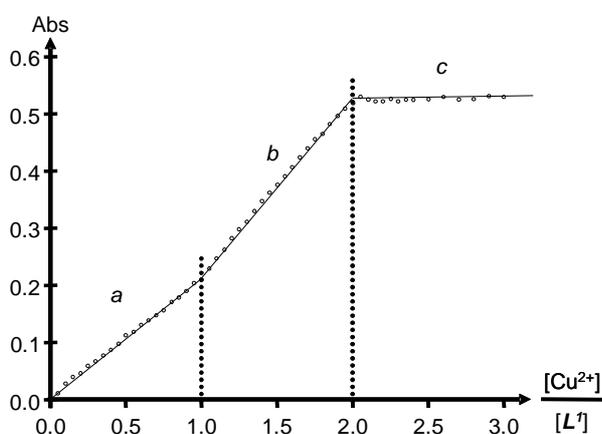


figure 11. Evolution de l'absorbance à 687 nm d'une solution de L^1 à différents rapports Cu^{2+}/L^1 .

^a formation du motif $(\text{tpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}$. ^b formation du motif $(\text{tpy})\text{Cu}^{\text{II}}$.

^c accumulation de cuivre (II) libre.

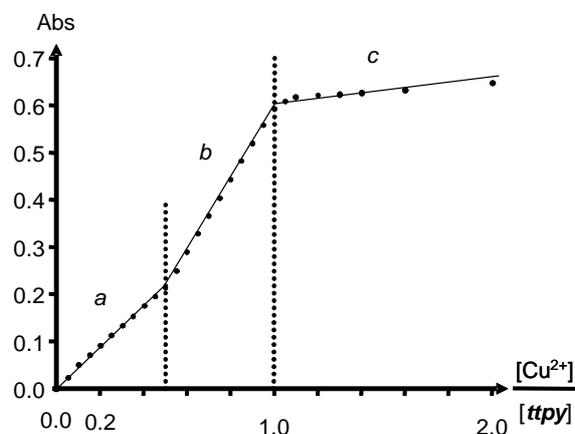


figure 12. Evolution de l'absorbance à 687 nm d'une solution de ttpy à différents rapports $\text{Cu}^{2+}/\text{ttpy}$.

^a formation du complexe $(\text{ttpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}$. ^b formation du complexe $(\text{ttpy})\text{Cu}^{\text{II}}$. ^c accumulation de cuivre (II) libre.

^c accumulation de cuivre (II) libre.

Table 2. Spectroscopie d'absorption visible et infrarouge, et électrochimie des ligands et complexes de L^1 , L^4 et ttpy .

Composé	Méthode	Vis ^a : λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	FT-IR : ν , cm^{-1}		Electrochimie ^{b, c} : $E_{1/2}$, V (ΔE_p , mV)		
			VCO	$\text{VCF}_3\text{SO}_3^-$	$\text{Cu}^{\text{III/II}}$	$\text{Cu}^{\text{II/I}}$	ligand
ttpy		<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-2,470 (75)
L^4		<i>d</i>	1646	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
L^1		<i>d</i>	1645	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-2,420 (70)
$[\text{ttpy}_2(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2+}$, 2 OTf		687 (73)	<i>d</i>	1262, 1031	<i>d</i>	-0,730 (80)	<i>e</i>
$[L^1(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2n+}$, 2n OTf		687 (69)	1645	1259, 1033	<i>d</i>	-0,720 (190)	<i>e</i>
$[L^4\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^0$		501 (115)	1559	<i>d</i>	+0,430 (90)	-1,515 (90)	<i>d</i>
$[L^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^0$		503 (156)	1544	<i>d</i>	+0,435 (85)	-1,475 (85)	-2,465 (80)

^a dans le méthanol. ^b dans DMF + 0,1 M TBAP ; potentiels par rapport au couple Fc/Fc^+ . ^c $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$; vitesse de balayage : 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c$.

^d non observé. ^e non observé du fait de l'électrodéposition préalable de cuivre métallique sur l'électrode.

✧ Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'influence de la coordination du dioxocyclame sur la rigidité de la liaison C=O permet de caractériser efficacement la complexation de ce site (Table 2) : s'il est complexé, le métal accapare le doublet libre de l'azote amidique et un puissant effet électroattracteur se répercute par mésomérie et effet inductif sur cette liaison. D'autre part, pour être coordinant, l'amide doit être sous sa forme amidate, ce qui exerce également une influence majeure sur la longueur de la liaison C=O. Le ligand **L'** présente une bande à 1645 cm⁻¹ caractéristique d'une élongation ν_{CO} . Le complexe $[L'(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ présente la même bande à 1645 cm⁻¹, ce qui corrobore l'hypothèse que le dioxocyclame n'est pas coordonné dans ce complexe. D'autre part, l'anion triflate présente deux bandes d'élongation vers 1260 et 1030 cm⁻¹. Ces bandes sont observées dans le cas du complexe obtenu par addition de triflate de cuivre (II) sur **L'** (à 1259 et 1033 cm⁻¹). Dans le cas d'un complexe de **ttpy**₂Cu^{II} de telles bandes apparaissent à 1262 et 1031 cm⁻¹. Cette étude par spectroscopie infrarouge confirme donc la formation du complexe cationique $[L'(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$.

✧ Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des complexes de métaux de transition font de la voltammétrie cyclique un outil précieux pour déterminer leur localisation. Au cours de ces études, sauf indication contraire les expériences d'électrochimie ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- pour des raisons de solubilité, les solutions sont préparées dans du diméthylformamide anhydre avec pour électrolyte support le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) à la concentration de 0,1 M. Le milieu est dégazé par bullage d'argon et maintenu sous atmosphère inerte. Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). L'électrode de référence est le système AgNO₃ (10⁻² M)/Ag⁰ dans une solution acétonitrile/TBAP (0,1 M). L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine plongeant directement dans la solution et l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (3 mm de diamètre) poncé à l'aide d'une préparation diamantée entre chaque relevé. Les valeurs des potentiels mesurés sont données par rapport au couple ferrocène/ferricinium. Dans nos conditions expérimentales, le potentiel de demi-vague de ce couple est de 70 mV par rapport au système de référence Ag/10⁻² M Ag⁺.

Le ligand L^1 présente un voltamogramme superposable à celui de **ttpy**, à savoir une vague de réduction réversible à $E_{1/2} = -2,420$ V (figure 13, Table 2). En revanche, dans le cas du complexe $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ une vague de réduction réversible est observée à $E_{1/2} = -0,720$ V ($\Delta E_p = 190$ mV). Une deuxième réduction, observée à un potentiel plus négatif ($E_p = -1,815$ V), s'accompagne d'une décomposition du complexe qui conduit à un dépôt de cuivre métallique sur l'électrode, dont la redissolution anodique est observée à $-0,330$ V. Ce comportement, similaire à celui des complexes de **ttpy** $_2Cu^{II}$ ($E_{1/2} = -0,730$ V, $\Delta E_p = 80$ mV) permet d'affirmer que le cuivre (II) est complexé au sein d'un système terpyridinique dans $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ (figure 14, Table 2).

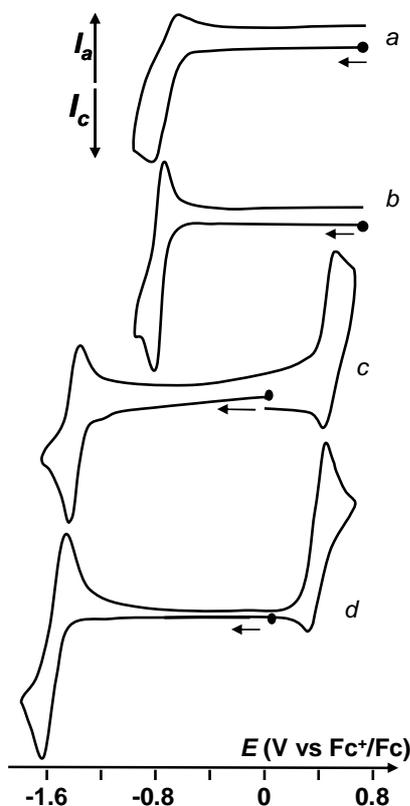
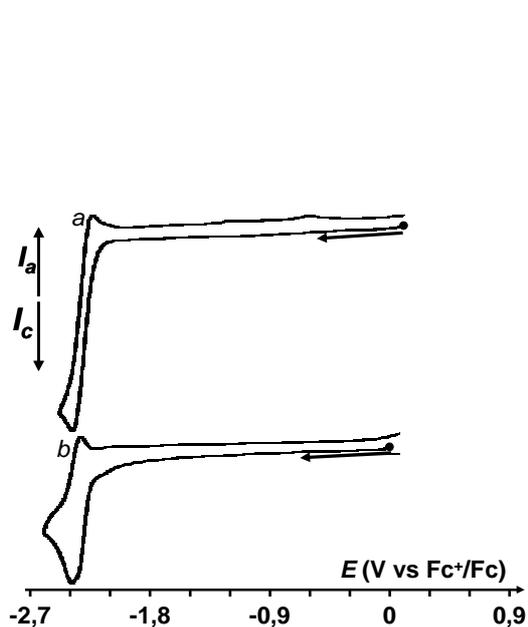


figure 13. Courbes de voltammétrie cyclique tracées pour : (a) **ttpy** ; (b) L^1 . **figure 14.** Courbes de voltammétrie cyclique de : (a) $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$; (b) $[ttpy_2(Cu^{II})_{tpy}]^{2+}$; (c) $[L^1-2H(Cu^{II})_{cyl}]^0$. (d) $[L^4-2H(Cu^{II})_{cyl}]^0$.

Courbes de voltammétrie cyclique tracées à $\nu = 100$ $mV \cdot s^{-1}$ dans des solutions millimolaires dans le DMF + TBAP 0,1 M. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (\varnothing 3mm) ; l'électrode de référence le couple rédox $AgNO_3$ ($10^{-2}M$)/ Ag^0 dans CH_3CN + TBAP (0,1 M) ; l'électrode auxiliaire un fil de platine ; Le milieu est dégazé par bullage d'argon et maintenu sous atmosphère inerte.

✧ Viscosimétrie

Si les données précédentes confirment la complexation du cuivre (II) par les terpyridines, laissant le site dioxocyclame libre, nous ne pouvons présumer de la morphologie de la structure

étudiée, la complexation pouvant aboutir à des espèces linéaires ou cycliques. Si le repliement du ligand sur lui-même pour former des macrocycles reste possible (cf. chapitre I), l'hypothèse de la formation de cycles 1 :1 à un seul chaînon peut être écartée : en effet, le cyclame est un espaceur trop court (<7 Å)⁽⁵⁾, pour permettre le repliement des fragments tolylterpyridines, beaucoup plus grandes (21 Å)⁽⁶⁾. Comme l'ont illustré les travaux de Vermonden *et coll.*, les polymères de ligands ditopiques flexibles présentent en solution des équilibres chaînes/anneaux dont la proportion et la taille varie de façon dynamique⁽⁷⁾. Ces considérations nous ont conduits à essayer avant tout de répondre à la question simple mais non triviale : *existe-t-il des polymères linéaires en solution ?*

La viscosimétrie permet la caractérisation de polymères en solution. Bien que n'étant pas limitée aux polymères classiques, son application aux polymères de coordination est délicate : des étapes d'étalonnage sont nécessaires avant de déterminer de façon précise la longueur de tels systèmes. Etant donné l'originalité de nos systèmes, nous n'avons pas d'étalon et nous n'avons pas pu entreprendre ces calibrations. Nous nous limiterons à l'affirmation, toujours valable, qu'une solution de polymère voit sa viscosité augmenter lorsque la longueur moyenne des entités constituant cette solution augmente.

L'évolution de la viscosité d'une solution de ligand **L'** est suivie au cours de l'addition d'aliquotes d'une solution de triflate de cuivre (II). Nous étudierons ici l'évolution de la viscosité relative η_R , définie selon : $\eta_R = \eta/\eta_s$ (équation 21) avec η la viscosité de la solution et η_s celle du solvant. Comme d'une part la présence d'anneaux influence peu la viscosité d'une solution et que d'autre part leur quantité atteint un plateau pour de fortes concentrations⁽⁷⁾, nous considérerons que les variations de viscosité observées dans cette étude sont dues à l'élongation des chaînes polymériques en solution. Une première difficulté revient à choisir un solvant permettant la solubilisation à la fois du ligand libre et des différents complexes à forte concentration (13 à 26 mM). De plus, les sels métalliques doivent être utilisés à des concentrations 10 à 20 fois supérieures afin de pondérer la variation de la concentration en espèce monomère de moins de 10% au cours de l'étude. Dans le cas étudié ici, un mélange DMF/CH₂Cl₂ (90 :10) a permis de répondre à ces exigences.

La figure 15 présente l'évolution de la viscosité relative en fonction du rapport molaire métal/monomère. Celle-ci augmente jusqu'à un apex ($\eta_R = 1,267$ à 13 mM^(a) ; $1,738$ à 26 mM^(c)) pour un équivalent stœchiométrique de cuivre (II) additionné par monomère, signifiant que les espèces les plus longues sont formées pour cette valeur. Au-delà de l'équivalence 1/1, la viscosité diminue, ce qui

peut être corrélé au raccourcissement des chaînes. Ce dernier point, qui implique l'apparition de bouts de chaînes, indique (i) la réversibilité de la liaison métal-ligand et (ii) que $K_1 \geq K_2$. En effet dans le cas présent l'équilibre n'a pas à être déplacé vers les forts excès métalliques pour que la dissociation de l'édifice ML_2 en ML soit observée. D'autre part cette dissociation est instantanée.

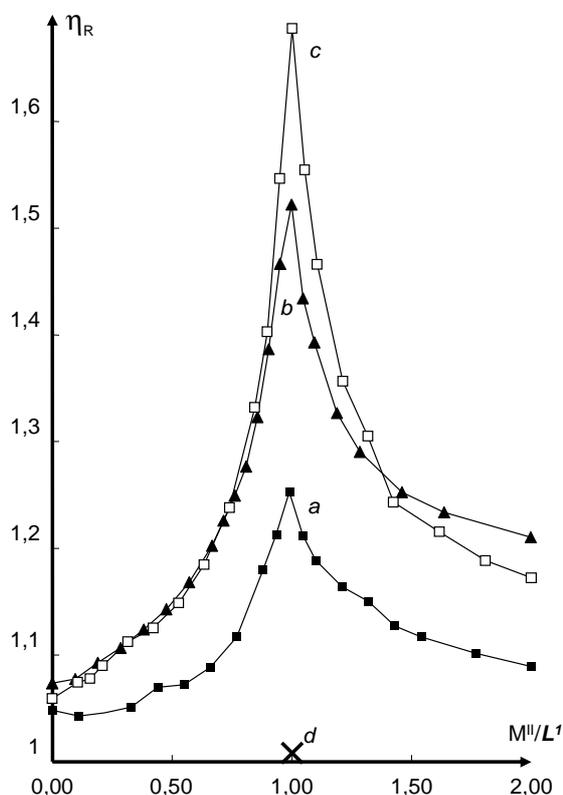


figure 15. Viscosimétrie. Suivi de l'évolution de la viscosité relative ($\eta_R = \eta / \eta_s$) au cours de l'addition progressive d'une solution concentrée (0,52 M dans du DMF) de sel métallique à une solution de L^1 dans un mélange DMF/ CH_2Cl_2 (90 : 10).

^a [L^1] = 13 mM, addition de $Cu(OTf)_2$.

^b [L^1] = 26 mM, addition de $Zn(BF_4)_2$.

^c [L^1] = 26 mM, addition de $Cu(OTf)_2$.

^d [$L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}$]⁰ isolé ; 13 mM, pas d'ajout de métal.

Par rapport à des particules sphériques, des particules allongées voient leur mouvement de rotation dans un champ de cisaillement s'intensifier, augmentant la dissipation d'énergie et par là la viscosité d'une solution ⁽⁸⁾. Ainsi, l'évolution de la viscosité relative peut souligner en milieu dilué les variations de concentration et/ou de morphologie de particules ne connaissant pas d'interaction ⁽⁹⁾. Particulièrement, Jacobson et Stockmayer ont décrit la polycondensation linéaire de chaînes polymériques ⁽¹⁰⁾.

Différents modèles permettent de corrélérer la viscosité relative d'une solution au rapport de forme des particules dispersées en son sein, le degré d'anisométrie ou rapport de forme (*aspect ratio*) d'une particule étant le rapport de sa longueur sur son diamètre (Schéma 66) ^{(11),(12)}. Parmi ces modèles, nous allons exploiter ceux d'Onsager et de Doi-Edwards. Ces modèles peuvent être distingués principalement en fonction du régime de concentration de la solution étudiée, c'est-à-dire selon que les entités dispersées sont éloignées les unes des autres ou qu'au contraire il existe un

recouvrement des sphère imaginaires constituées par leur rayon hydrodynamique de giration.

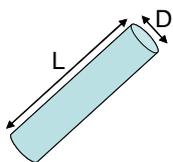


Schéma 66. Rapport de forme. Le rapport L/D (L est la longueur D le diamètre) est appelé rapport de forme et joue une grande influence sur la viscosité d'une solution de particules dispersées.

Tandis que le modèle d'Onsager est plus approprié pour les solutions semi-diluées, le modèle de Doi-Edwards est applicable aux solutions concentrées. Afin de déterminer le régime le plus représentatif d'une solution, des études viscosimétriques peuvent être entreprises. Néanmoins dans le cas de nos systèmes l'effet concomittant de la concentration sur la longueur des chaînes complique considérablement cette étude. Des études de diffusion pourraient permettre d'apporter des réponses à cette première question. Nous avons donc choisi d'employer parallèlement ces deux modèles, gardant à l'esprit que les différences observées sont à relier à la validité de l'une ou l'autre de ces techniques selon qu'elles sont plus ou moins bien adaptées au régime réel de concentration des solutions étudiées.

D'après la valeur de l'apex de viscosité de nos solutions, les modèles de Doi-Edwards (Schéma 67) et Onsager (Schéma 68) indiquent des valeurs de degré d'anisométrie de 45 et 14, respectivement, pour des solutions à 13 mM présentant une viscosité relative de 1,267. Ces valeurs doivent être considérées avec prudence puisqu'elles sont déterminées ici pour des solutions dont nous ne connaissons pas le régime (semi-dilué ou concentré).

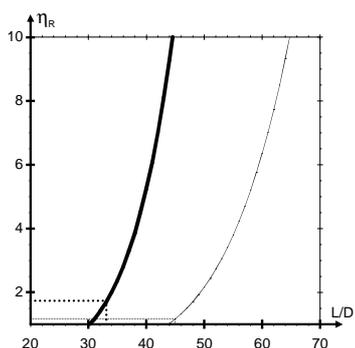


Schéma 67. Modèle de Doi-Edwards de bâtonnets concentrés. Variation théorique de la viscosité relative (η_R) en fonction du degré d'anisométrie (L/D) pour une concentration de 13 mM (trait fin) ou de 26 mM (trait épais). Le degré d'anisométrie des particules à l'apex peut être estimé à 45 et 33 respectivement.

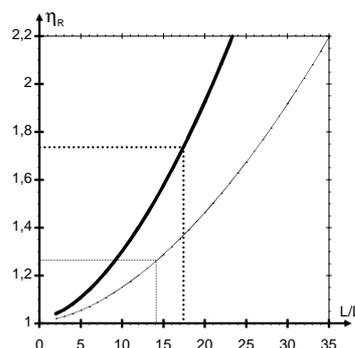


Schéma 68. Modèle d'Onsager. Variation théorique de la viscosité relative (η_R) en fonction du degré d'anisométrie (L/D) pour une concentration de 13 mM (trait fin) ou de 26 mM (trait épais). Le degré d'anisométrie des particules à l'apex peut être estimé à 14 et 17 pour ces concentrations respectives.

L'augmentation de la viscosité relative (30 à 70%) pour un équivalent molaire de sel métallique additionné à une solution de L^I ne peut être justifiée par la seule formation d'anneaux, ceux-ci exerçant une influence très limitée vis-à-vis de la viscosité. Ces résultats sont en adéquation avec la formation favorisée de chaînes linéaires par rapport à la formation d'anneaux, d'après les théories de Jabobson et Stockmayer ⁽¹⁰⁾ et les résultats d'autres équipes ^{(7),(13)}. Néanmoins, cela ne signifie pas qu'il se forme exclusivement des chaînes, d'autant que l'augmentation de viscosité est relativement modérée, considérant que nous sommes dans le cas de solutions semi-diluées à concentrées.

✧ Titration RMN

Une étude de titration par RMN du proton a été effectuée (figure 16). A cause de la nature paramagnétique des complexes de cuivre (II) cette étude a concerné les complexes diamagnétiques de zinc (II) dont l'influence sur la viscosité d'une solution de L^I est comparable à celle du cuivre (II) (figure 15). Le phénomène le plus caractéristique de cette titration est l'apparition d'un groupe de pics (a et b) autour de 9,54 et 9,25 ppm (respectivement). Ces groupes présentent chacun plusieurs pics (1, 2 et 3) séparés d'environ 0,05 ppm (a1 : 9,50 ppm ; a2 : 9,60 ppm ; a3 : 9,55 ppm). Dans chaque groupe, le pic (1) apparaît dès les premiers ajouts de sel métallique. Le pic (2), moins blindé, apparaît plus progressivement. Finalement, à un équivalent, les pics les plus blindés (a1, b1) ont disparu, tandis que les moins blindés (a2, b2) présentent une intensité maximale. Au-delà de l'équivalence les pics déblindés (2) voient leur intensité décroître au profit de pics intermédiaires (3) ; il faut cependant un excès de zinc (II) (4 eq.) pour voir les populations déblindées (2) disparaître complètement.

De façon générale la complexation d'un ion métallique électroattracteur par deux terpyridines induit un effet de déblindage des protons aromatiques (7-10 ppm) : le nuage électronique des terpyridines, qui exerce un écrantage des protons vis-à-vis du champ magnétique, est appauvri. Cependant, à cause de l'arrangement perpendiculaire des deux unités terpyridine d'un complexe de type $Mtpy_2^{2+}$, les signaux des protons correspondants subissent un fort effet de blindage magnétique, par rapport aux complexes de type $Mtpy^{2+}$ ⁽¹⁴⁾; ainsi, les complexes $Mtpy_2^{2+}$ peuvent être distingués des complexes $Mtpy^{2+}$ en RMN du proton [$\delta(tpy) < \delta(Mtpy_2^{2+}) < \delta(Mtpy^{2+})$] (Schéma 69). L'évolution des pics 1, 2 et 3 au cours de la titration peut être décrite comme suit :

- 0 à 0,5 équivalent, pics (1) : Le métal étant en défaut, les chaînes formées sont très courtes. De

par l'excès de ligand, les complexes ne sont présents qu'à l'état ML_2 (non polymérisé).

- 0,5 à 1 équivalent, pics (2) : Le système se rapprochant de la stoechiométrie 1:1, les chaînes s'allongent et la concentration en espèces $(ML_2)_n$ (polymérisé) augmente. Apparemment sous l'effet des contraintes dues à la taille de la macromolécule, ces espèces présentent des pics qui sont déblindés par rapport aux espèces ML_2 [$\delta(ML_2) < \delta(\{ML_2\}_n)$] (Schéma 69).

- 1 à 4 équivalents, pics (3) : Le métal est en excès. Il y a apparition d'une nouvelle espèce : les complexes de type ML. Leur apparition se fait au détriment des espèces ML_2 et il y a donc raccourcissement des entités par apparition de bouts de chaîne. Nous devons supposer que l'effet attendu de déblindage lié au passage de ML_2 à ML est masqué par l'effet de blindage lié au raccourcissement des chaînes. Notons toutefois que les pics courts de nature ML_2 (1) sont déblindés par rapport aux pics courts de nature ML (3) comme cela est attendu.

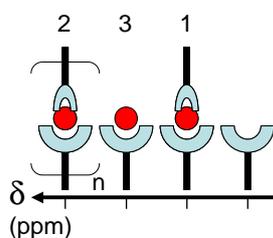


Schéma 69. Représentation schématique de l'attribution des différents pics observés au cours du dosage. Considérant des entités courtes, les complexes ML_2 (1) sont plus blindés que les complexes ML (3), du fait de l'influence superposée des nuages électroniques des terpyridines dans les complexes ML, écrantant le champ magnétique ⁽¹⁴⁾. La polymérisation semble ici induire un fort effet de déblindage vis-à-vis du motif ML_2 (2).

Ces observations peuvent être transposées aux régions correspondant aux composés aliphatiques (2-5 ppm). Tandis que cette région ne subit que peu d'effet, ce qui indique que le dioxocyclame reste non complexé, les pics des protons en position benzylique (c), initialement à 3,91 ppm subissent un effet similaire : deux pics apparaissent au détriment du pic initial ; à un équivalent seul un pic à 4,03 ppm est observé, tandis que pour quatre équivalents de nitrate de zinc, un signal à 3,97 ppm est majoritaire. Ces effets sont liés à la répercussion par effet inductif de la complexation de la terpyridine par le métal. Ce site étant éloigné du nuage électronique des terpyridines, l'effet de leur recouvrement n'est pas suffisamment marqué pour discriminer trois systèmes complexés, et seuls l'effet de la longueur de chaîne et peut être des tensions de cycle sont distinguables.

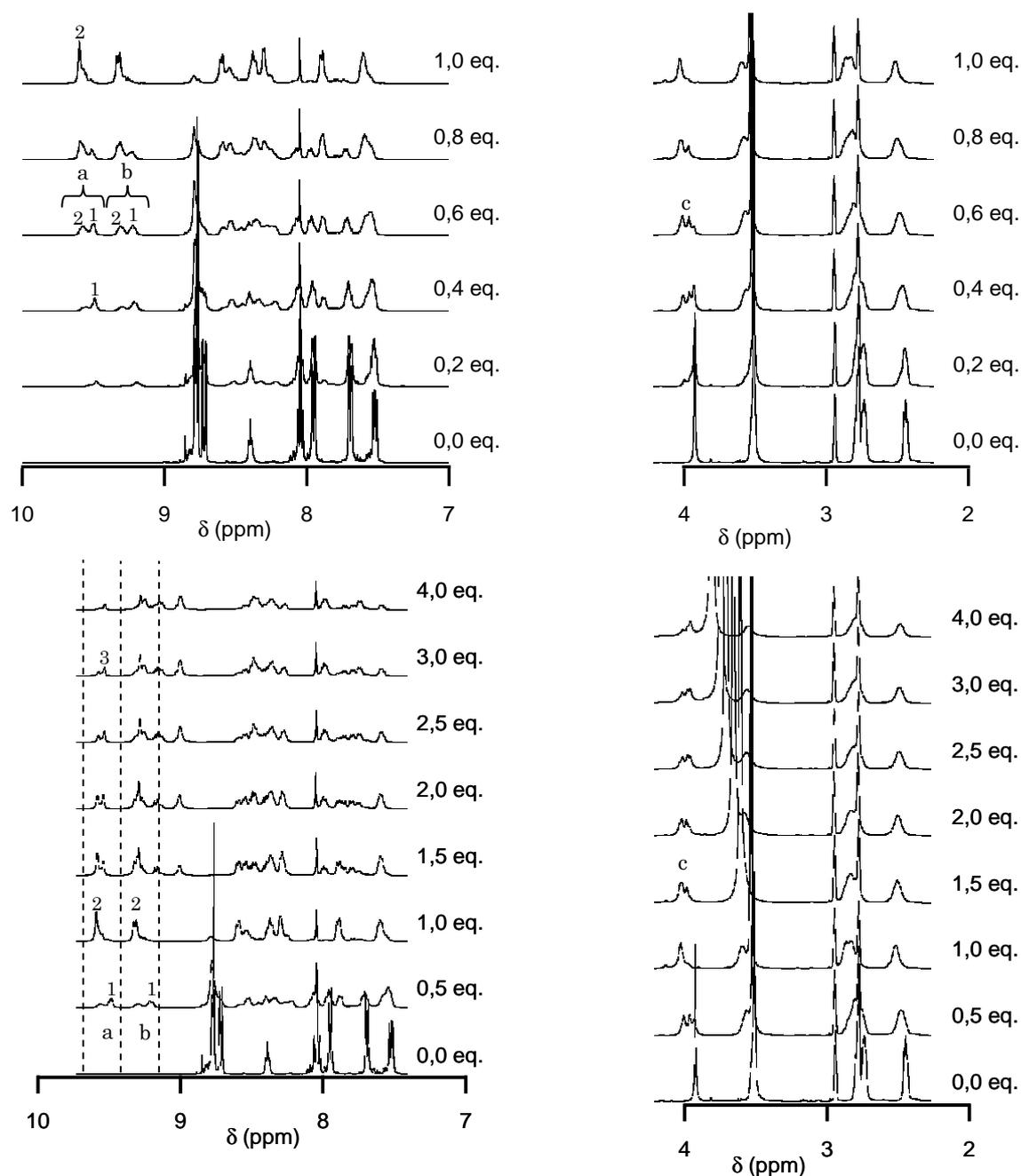


figure 16. Titration par RMN ^1H de L^1 (26mM) dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}_{d7}$ (1:9) par addition d'aliqotes de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (300 mM) en solution dans le DMF_{d7} , à 25°C.

La dégradation des signaux par l'élargissement des raies est caractéristique de la RMN des polymères, les molécules étant réparties entre plusieurs populations de longueur variable dont les signaux, légèrement différents, ne se superposent pas exactement. Les constantes de diffusion plus faibles des macromolécules viennent s'ajouter à la dégradation du signal.

✧ RMN DOSY

La RMN DOSY (*Diffusive Ordered SpectroscopY*) repose sur l'exploitation des coefficients de diffusion d'espèces en solution, d'après l'équation de Stokes-Einstein où le coefficient de diffusion d'une espèce sphérique peut être relié à son diamètre. Il s'agit d'une expérience de RMN 2D où les déplacements chimiques d'un spectre du proton peuvent être corrélés aux coefficients de diffusion des espèces pour lesquelles ils donnent un signal. Cette expérience a été menée dans les mêmes conditions que pour la viscosimétrie, dans un mélange deutéré $\text{DMF}_{d7}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (90 :10), à une concentration en ligand de 13 mM et en présence d'un équivalent de nitrate de zinc (figure 17). Cette expérience confirme la formation d'espèces de haut poids moléculaire, diffusant faiblement en solution (figure 18). En effet, tandis que les petites molécules de solvant présentent des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-8,8} \text{ m}^2.\text{sec}^{-1}$, des pics à plus faible coefficient de diffusion (donc d'entités plus volumineuses) peuvent être observés entre $10^{-9,6}$ et $10^{-10,2} \text{ m}^2.\text{sec}^{-1}$ pour des espèces présentant les déplacements chimiques caractéristiques des complexes de L^1 en RMN du proton.

Les amas autour de 9 ppm sont assez bien définis et présentent une distribution remarquable (figure 17, figure 18). Une population est isolée à plus faibles déplacements chimiques et présente des coefficients de diffusion compris entre $10^{-9,75}$ et $10^{-9,95} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Pour des déplacements chimiques légèrement supérieurs (de l'ordre de 0,05 ppm), une autre population présente une distribution plus large, déplacée vers les coefficients de diffusion plus faibles (entre $10^{-9,75}$ $10^{-10,25} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). La discrimination entre de telles populations a déjà pu être observée et des hypothèses ont été proposées pour expliciter cet effet. La population à plus faibles coefficients de diffusion correspondrait aux espèces macrocycliques, les chaînes linéaires présentant les coefficients de diffusion légèrement supérieurs. La différence entre les déplacements chimiques pourrait être élégamment attribuée à l'influence des tensions de cycles des espèces annulaires ⁽⁷⁾.

La déconvolution du spectre bidimensionnel permet d'afficher le spectre RMN ^1H (figure 18, spectre intermédiaire) correspondant à un coefficient de diffusion choisi sur la courbe de niveau de l'expérience DOSY. Sur la coupe à $D = 10^{-10,1} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (figure 18, droite) la disparition des populations à faible déplacements chimiques (9,25 et 9,55 ppm) est observée, tandis que celles à plus haut déplacement (9,30 et 9,60 ppm) sont intensifiées par rapport à une coupe effectuée à $D = 10^{-9,75} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (figure 18, gauche), ce qui illustre la discussion ci-avant. Le fait que la population de macrocycles s'étende sur une gamme moins large de coefficients de diffusion s'explique par leur taille limitée à 3

ou 4 unités, tandis que les chaînes, peuvent présenter autant et plus d'unités.

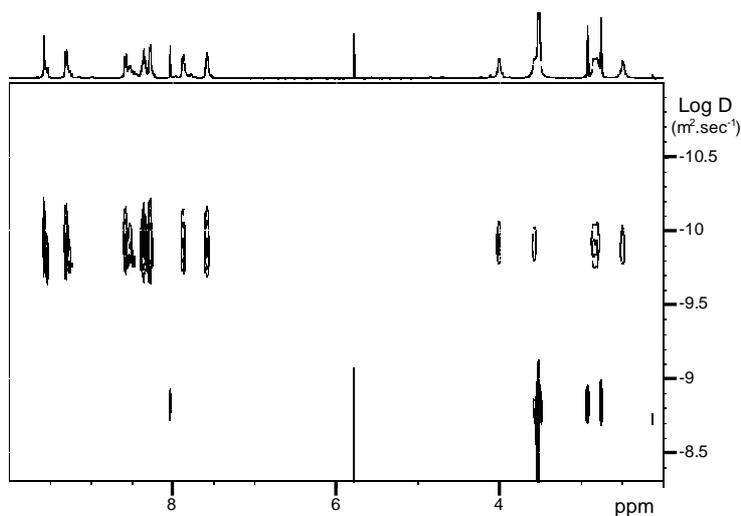


figure 17. RMN DOSY du proton d'une solution de ligand L^1 à 13 mM + 1 équivalent de nitrate de zinc (II) dans un mélange DMF/CH₂Cl₂ (90 :10) ; le spectre supérieur présente la RMN 1H de la solution ; dans le cadre inférieur les massifs sont séparés en fonction du coefficient de diffusion (D) de chacune des espèces ; entre $10^{-8,5}$ et 10^{-9} $m^2 \cdot sec^{-1}$: signaux dus aux molécules de solvants ; entre $10^{-9,6}$ et $10^{-10,2}$ $m^2 \cdot sec^{-1}$ apparaissent les pics dus aux complexes $[L^1(Zn^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$.

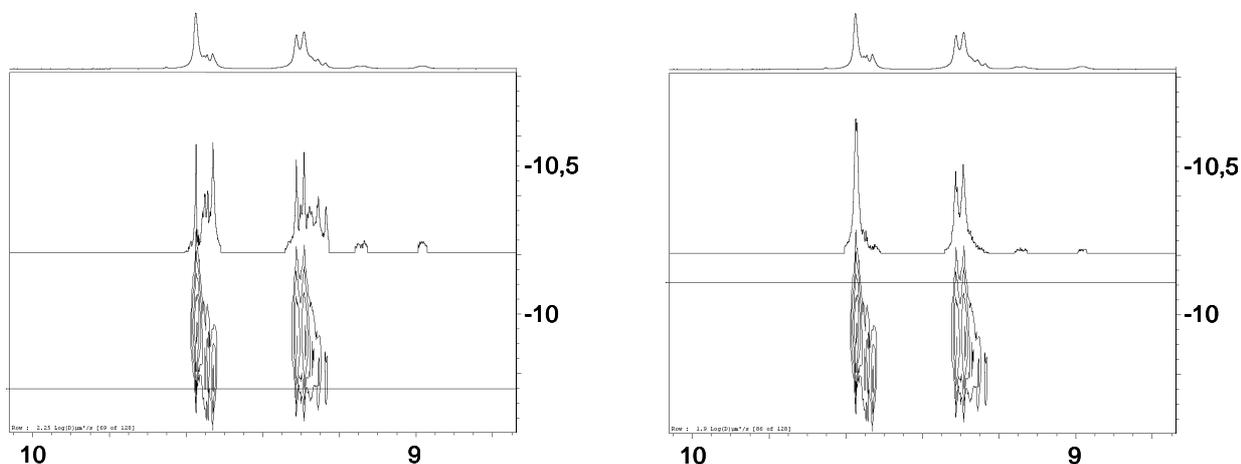


figure 18. RMN DOSY 1H . Agrandissement d'une zone à faible coefficient de diffusion et haut déplacement chimique. Mêmes conditions et mêmes unités que sur la figure précédente. Le spectre supérieur est le spectre de RMN 1D 1H de la solution. Les amas inférieurs correspondent aux expériences DOSY. Le spectre intermédiaire correspond à l'intégration des signaux situés sous la ligne coupant ces amas, correspondant à un coefficient de diffusion donné.

Ces résultats confirment la présence d'espèces linéaires, mais aussi d'espèces annulaires. D'autre part, les entités formées regroupent un nombre apparemment restreint d'unités. Ces résultats corroborent nos observations de viscosimétrie et sont en bon accord avec la littérature (7)-(15). La formation d'anneaux est donc en compétition avec la formation d'espèces linéaires dans le système flexible considéré. Deux mesures peuvent être prises pour contrecarrer cet effet :

- augmenter la concentration en ligand pour réduire la proportion relative d'anneaux,
- rigidifier l'espaceur ; dans notre cas, il est envisageable pour cela de le complexer.

✧ Spectrométrie de masse

L'étude par spectrométrie de masse en électrospray du polyélectrolyte $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ révèle un signal centré à $m/z=1699,9$ attribuable à une espèce trinuécléaire dicationique $\{[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_3, [CF_3SO_3]_4\}^{2+}$. Si cette donnée ne permet de tirer aucune conclusion quand à la formation d'anneaux ou de chaînes, elle révèle néanmoins la présence d'espèces oligonucléaires. Aucun signal correspondant à des espèces de plus haut poids moléculaire n'a été observé, ce qui peut être attribué à la fragilité de la liaison métal-ligand et au fractionnement du polymère au cours de l'expérimentation.

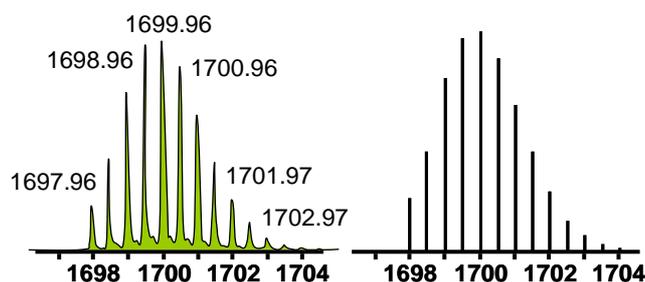


figure 19. Spectrométrie de masse, électrospray. Spectres expérimental (gauche) et calculé (droite) correspondants à l'entité $\{[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_3, [CF_3SO_3]_4\}^{2+}$.

II. 2. b. Complexation de L^1 par le cuivre (II) en présence de base

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la complexation spontanée de L^1 par du cuivre (II) conduit à la formation d'entités macromoléculaires, principalement linéaires. Dans cette partie nous allons voir comment exploiter les autres sites complexants de cette molécule.

Le dioxocyclame sous sa forme neutre est moins coordinant que la terpyridine, du fait de la délocalisation des doublets des azotes amidiques. Néanmoins, il peut être activé par déprotonation des azotes en amidates. Cette déprotonation est favorisée en présence d'un métal puisqu'elle s'effectue alors sous l'action concertée du métal et de la base : la case quantique libre du métal permet l'établissement d'une liaison dative avec le doublet de l'azote amidique par le biais de laquelle le moment dipolaire entre azote et hydrogène est réduit, favorisant l'arrachage du proton sous l'action d'une base (Schéma 70) ; le dioxocyclame, chargé négativement, devient un chélate puissant ⁽¹⁶⁾⁻⁽²⁰⁾.

En premier lieu, une molécule modèle permettant de caractériser de façon claire la coordination du cuivre (II) à l'intérieur du site cyclame est nécessaire. Le dérivé *trans*-dibenzylé du dioxocyclame L^4 (Schéma 59) est donc apparu adéquat pour cette étude.

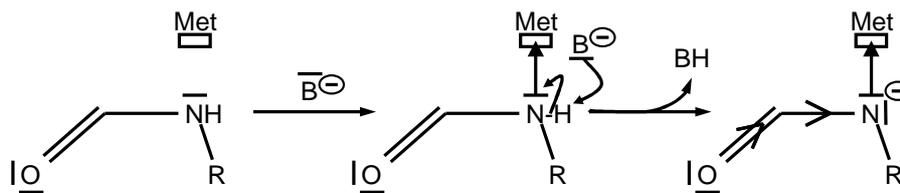


Schéma 70. Coordination et déprotonation concertées de la fonction amide : l'effet électroattracteur du métal polarise positivement l'azote, ce qui repousse le proton et le rend plus acide.

✧ Synthèse organique et inorganique

La synthèse de **L⁴** est effectuée à partir de bromobenzyle selon la même procédure que celle décrite pour **L¹**. Une solution de **L⁴** dans le méthanol, en présence de deux équivalents de carbonate de potassium et d'un équivalent de triflate de cuivre (II), adopte en une nuit (50°C) une coloration rouge-violet profond. Cette réaction est effectuée sous argon et en milieu anhydre afin de minimiser l'apparition d'hydroxydes de cuivre. Ce complexe a été précipité puis purifié sur colonne d'alumine.

Suivant le même protocole, **L¹** est mis en présence de cuivre et de carbonate de potassium. La solution de couleur initialement verte (dénotant la présence de motifs Cu^{II}_{tpy}) prend en une nuit la même coloration rouge violet profond que le complexe précédent. Ce composé dérivé de **L¹** peut être purifié par chromatographie sur alumine, confirmant qu'il ne s'agit pas là d'un polyélectrolyte. En effet, du fait de leur charge élevée les polyélectrolytes ne migrent pas sur cette phase.

✧ Caractérisation UV-Visible

Le complexe [**L⁴**-_{2H}(Cu^{II})_{cy}]⁰ présente une absorption maximale dans le visible à 501 nm (figure 20, Table 2), caractéristique d'une transition d→d dans un complexe plan-carré de cuivre (II)^{(13),(20)}. Ce comportement se retrouve avec le complexe de **L¹** formé en milieu basique (λ_{max}=503 nm). Ces premières observations sont en faveur d'une complexation du cuivre dans le site dioxocyclame de **L¹** les terpyridines restant libres. Ce complexe sera noté [**L¹**-_{2H}(Cu^{II})_{cy}]⁰.

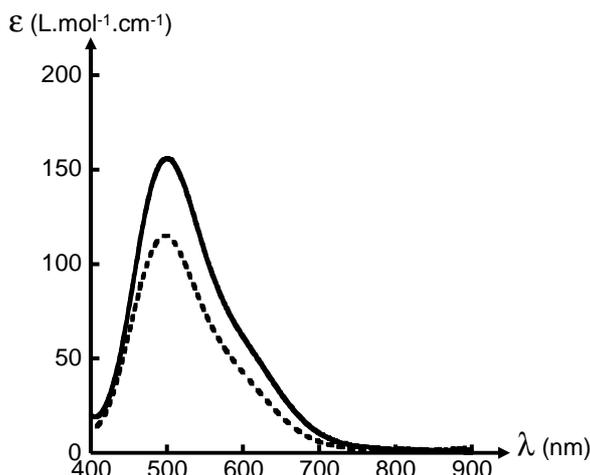


figure 20. Spectres d'absorption visible de solutions millimolaires dans le méthanol. $[L^4-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ (pointillés) et $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ (lignes pleines).

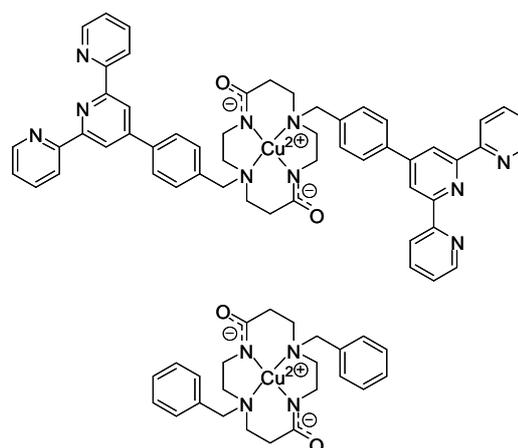


Schéma 71. Structure proposée pour le complexe $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ et complexe de référence $[L^4-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$.

✧ Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La longueur et la rigidité de la liaison C=O doivent être affectées par la coordination du dioxocyclame, entraînant une modification de la signature IR de cette fonction. D'autre part, ces complexes ne sont pas chargés et ne présentent pas de contre-ion triflate. Sur le spectre infrarouge du complexe $[L^4-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ la bande d'absorption caractéristique de la fonction C=O est observée à 1559 cm^{-1} (contre 1645 cm^{-1} dans le cas du ligand L_4 libre). Les pics à 1259 et 1033 cm^{-1} caractéristiques de l'espèce trifluorométhanesulfonate sont absents, indiquant que le dioxocyclame est déprotoné deux fois dans le complexe neutre de L^4 (Table 2). Ces résultats permettent de confirmer la formation en milieu basique de l'espèce $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$, puisqu'un pic est observé à 1544 cm^{-1} dans le spectre IR de ce complexe, au détriment de la bande ν_{CO} à 1645 cm^{-1} présente dans le spectre de L^1 , indiquant qu'il ne reste plus de cyclame libre dans le complexe isolé. D'autre part, l'absence des bandes à 1259 et 1033 cm^{-1} caractéristiques des triflates confirme que les terpyridines restent libres et que le dioxocyclame est déprotoné deux fois (Table 2).

✧ Propriétés électrochimiques

Les voltamogrammes de $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ et $[L^4-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ sont similaires et présentent deux vagues réversibles (figure 14, courbes c et d, et Table 2), parfaitement distinguables des systèmes observés pour les complexes $[L^1-2H(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ et $ttpy_2Cu^{II}$ (figure 14, courbes a et b). La vague de

réduction, réversible, du cuivre (II) en cuivre (I) dans les complexes de dioxocyclame ($E_{1/2} \approx -1,5$ V) est fortement déplacée vers les potentiels négatifs par rapport aux complexes de bisterpyridine ($E_{1/2} \approx -0,7$ V). Ceci peut être attribué au caractère électroniquement riche du dioxocyclame déprotoné qui stabilise fortement l'espèce Cu^{II} . De même une oxydation monoélectronique et réversible du cuivre (II) en cuivre (III) est observée au potentiel relativement peu positif de $+0,4$ V. Notons que les couples rédox de $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ apparaissent à des potentiels légèrement supérieurs à ceux de $[\text{L}^{\text{A}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$, ce qui signifie qu'il est un peu plus difficile d'arracher les électrons au cuivre dans le complexe $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$. Ceci peut être expliqué par l'effet électroattracteur des terpyridines, qui appauvrit le site métallique. La présence des terpyridines libres dans l'espèce $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ est corroborée par la présence d'un signal à $-2,465$ V, identique à celui observé pour la réduction de la terpyridine ou du ligand libre L^{I} . Tout ces éléments confirment la présence de cuivre (II) exclusivement au sein du site dioxocyclame dans le complexe $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$.

✧ Viscosimétrie

A la différence des complexes polynucléaires de $[\text{L}^{\text{I}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_{\text{n}}^{2\text{n}+}$, le monocomplexe $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ présente, à la même concentration (13 mM), une viscosité très proche de celle du solvant ($\eta_{\text{r}}=1$, figure 15), confirmant la formation d'entités de petites tailles et non de macromolécules.

✧ Spectrométrie de masse

Aucun pic correspondant à la présence d'entités polynucléaires n'est observé sur le spectre de masse de $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$. Le pic à 932,35 confirme la structure de ce complexe mononucléaire.

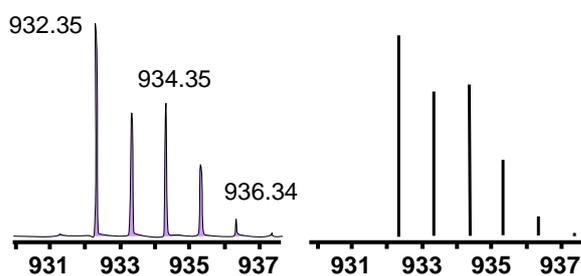


figure 21. Spectrométrie de masse (électrospray) : Spectres expérimental (à gauche) et calculé (à droite) pour $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^+$.

II. 3. Dynamique structurale

Les études précédentes ont démontré qu'un polyélectrolyte $[\text{L}^{\text{I}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_{\text{n}}^{2\text{n}+}$ ou un monocomplexe $[\text{L}^{\text{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ peuvent être obtenus selon l'acido-basicité du milieu réactionnel. Nous

avons saisi l'opportunité de mettre en évidence par spectroscopie d'absorption le passage d'une espèce à une autre, voire de suivre *in situ* cette transformation, c'est à dire la migration du cuivre (II) d'un site complexant à un autre sous l'action du pH, impliquant le passage d'une forme mononucléaire à une forme polynucléaire (Schéma 72).

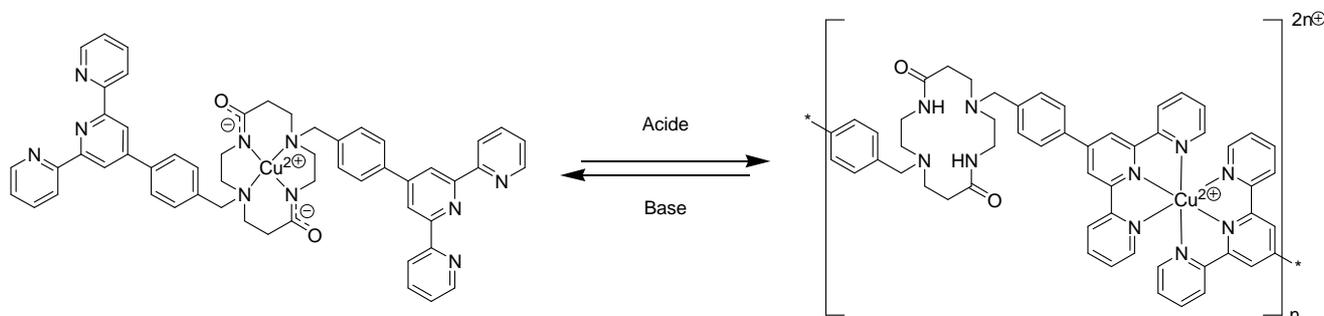


Schéma 72. Structure dynamique : passage contrôlé d'une forme monocomplexe $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ (gauche) à une forme polyélectrolyte $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ (droite) sous l'action d'un acide / d'une base.

En premier lieu nous avons tenté de suivre cette transformation en milieu aqueux. Néanmoins, si le passage de la forme $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ à la forme $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ s'effectue facilement de façon contrôlée en faisant varier le pH, la transformation inverse n'a pu être réalisée, à cause de phénomènes de précipitation certainement liés à la formation d'hydroxydes.

La transformation de $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ en $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ a été suivie dans le méthanol par addition d'acide triflique afin de conserver, le cas échéant, des contre-ions triflate. Quatre équivalents d'acide ont été additionnés, afin de minimiser l'effet de l'erreur expérimentale et mener cette première réaction à terme. Cette réaction a été suivie par spectroscopie d'absorption à des concentrations millimolaires, sous agitation et à 25°C (figure 22). Les relevés ont été effectués toutes les minutes. Avant l'addition (spectre a), la solution présente la bande caractéristique du complexe $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ ($\lambda_{max} = 503$ nm et $\epsilon_{max} = 156$ cm⁻¹.M⁻¹). Le premier spectre (b) tracé juste après l'addition de l'acide triflique révèle un déplacement bathochrome et hyperchrome, à 526 nm ($\epsilon_{max} = 200$ cm⁻¹.M⁻¹). Cette première évolution peut être interprétée comme la formation de l'espèce intermédiaire monoprotonée $[L^{1-H}(Cu^{II})_{cy}]^+$. Le même phénomène a été observé avec le complexe $[L^{A-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$. Après cette première évolution très rapide la bande à 526 nm décroît lentement, tandis qu'une bande à 687 nm augmente de façon concomitante, indiquant la disparition de l'espèce $[L^{1-H}(Cu^{II})_{cy}]^+$ au profit de l'espèce $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ contenant le motif *bisterpyridine* cuivre(II). La conversion de l'espèce mononucléaire en l'espèce polynucléaire est totale en moins d'une heure.

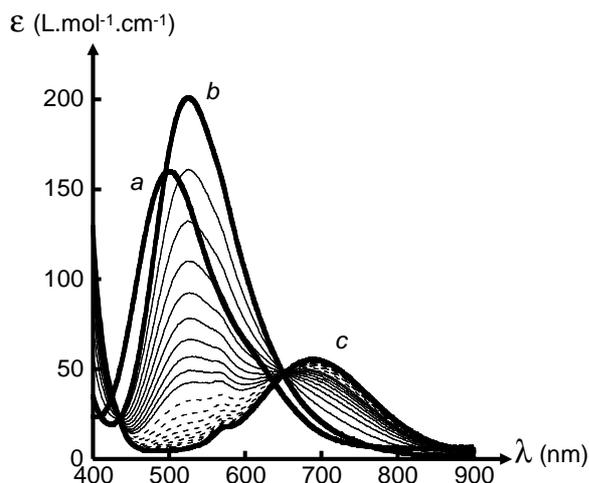


figure 22. Evolution du spectre d'absorption visible, à 25°C, d'une solution millimolaire de $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ dans le méthanol. (a) Spectre initial ; (b) spectre enregistré immédiatement après addition de 4 équivalents d'acide trifluorique ; (c) spectre final ; les traits fins correspondent aux spectre intermédiaires entre (b) et (c), enregistrés toutes les 2 minutes (pointillés : toutes les 6 minutes).

Si la transformation inverse a pu être réalisée, son suivi par spectroscopie d'absorption visible n'a pu être effectué. En effet, l'utilisation d'une base est plus délicate pour ce système, la formation d'hydroxydes insolubles rendant en particulier impossible l'emploi de soude ou de potasse. D'autre part, parmi toutes les bases testées (dont différents hydroxytétraalkylamoniums, de l'oxalate ou du malonate), seul le carbonate de potassium a permis d'observer le changement de coloration attendu. Nous avons supposé qu'il s'agissait de considérations de force tout autant que de dureté du couple acido-basique. Cependant, les carbonates étant très peu solubles dans le méthanol, un suivi précis par spectroscopie d'absorption n'a pas été possible. La comparaison du spectre initial (avant ajout de base) et final (après décantation) a néanmoins permis de confirmer le passage de $[L^I(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ à $[L^I-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ sous l'action du carbonate.

Ces expériences ont mis en évidence qu'il est possible de contrôler la formation ou le passage d'un monocomplexe à un polyélectrolyte sous l'action d'une base ou d'un acide par le déplacement d'ions cuivre (II) d'un site moléculaire à l'autre. Cette transformation induit des modifications des signaux physico-chimiques des espèces en solution, tout autant que du comportement macroscopique de cette solution. La mobilité contrôlée du cuivre (II) a aussi été observée par voltammétrie cyclique, dans un sens comme dans l'autre, les solutions présentant les vagues caractéristiques des composés attendus. L'emploi du cuivre en tant qu'élément mobile dans L^I est résumé dans le Schéma 73.

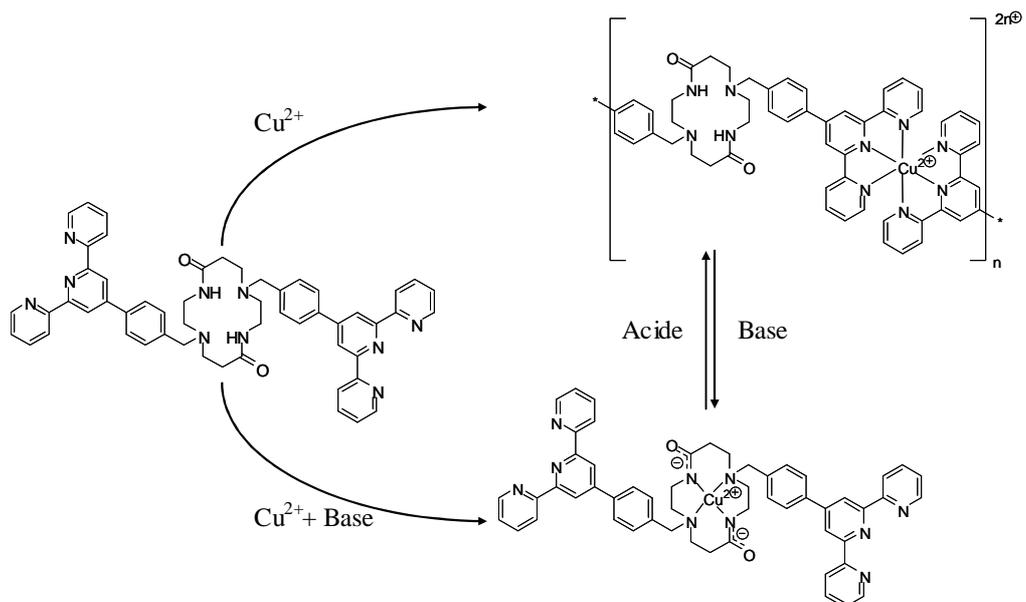


Schéma 73. Formation et transformation réversible et contrôlée, du monocomplexe $[L^1-2H(Cu^I)cy]^0$ au polyélectrolyte $[L^1(Cu^I)tpy]_n^{2n+}$, sous l'action d'un acide/d'une base.

III. Polymères homo- et hétérométalliques

III. 1. Objectifs

Tandis que L^I se comporte comme un ligand ditopique classique (flexible) permettant l'édification de polymères de coordination de type $[L^I(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ où un équivalent de cuivre (II) va être coordonné par deux terpyridines, l'espèce $[L^{I-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ présente un site cyclame coordonné entouré par deux sites terpyridine libres permettant l'élaboration de polymères de coordination en présence de cuivre (II) ou d'un autre cation métallique. Il est alors possible d'envisager l'édification de systèmes alternant périodiquement des complexes métalliques différents (Schéma 74). Peu d'exemples de tels systèmes sont décrits dans la littérature, hormis les travaux de Hosseini ⁽²¹⁾ ou Ward ⁽²²⁾. Néanmoins, tandis que le premier groupe s'intéresse à des systèmes à l'état solide, les travaux de Ward concernent la formation de triades sans aller vers les polymères. Mirkin ⁽²³⁾ s'est également attaché à l'étude de polymères de coordination homométalliques, où un même métal est complexé par des sites de coordination différents.

Afin de caractériser nos espèces, nous suivrons la même stratégie que dans la partie précédente. Nous avons donc parallèlement synthétisé des complexes de référence $ttpy_2M^{II}$ et étudié leurs caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques.

◇ Synthèse des complexes de terpyridine et des polymères de $[L^{I-2H}(Cu^{II})_{cy}(M^{II})_{tpy}]^{2n+}$

Les complexes de référence $ttpy_2M^{II}$ ont été obtenus par addition d'un demi équivalent de chlorure métallique ($M^{II} = Fe^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$) dans le méthanol à une solution concentrée de tolylterpyridine dans le méthanol, sous atmosphère inerte et à chaud. Les solutions à base de fer, cobalt et cuivre prennent des colorations intenses violette, rouge et verte respectivement. L'addition à température ambiante d'une solution d'hexafluorophosphate de potassium dans le méthanol entraîne la précipitation des complexes qui sont isolés par filtration. Ces complexes, solubilisés dans l'acétonitrile ou le diméthylformamide, cristallisent par diffusion d'éther.

La formation des complexes polynucléaires $[L^{I-2H}(Cu^{II})_{cy}(M^{II})_{tpy}]^{2n+}$ a été réalisée par l'addition rapide, goutte-à-goutte et sous agitation, d'un équivalent molaire de sel de tétrafluoroborate métallique ($M^{2+} = Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) dans le méthanol à une solution de $[L^{I-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ dans le méthanol (Schéma 74). Le milieu change instantanément de couleur et un précipité apparaît

rapidement. Dans le cas du fer et du cobalt, la solution initialement rouge-violet prend instantanément une teinte violet-profond et rouge intense, respectivement. Après une heure d'agitation à température ambiante, la précipitation est renforcée par addition d'éther diéthylique et le polyélectrolyte peut être récupéré par filtration. Dans le cas du cuivre (II), le sel est introduit en solution sous sa forme triflate et la précipitation est rapidement provoquée par addition d'éther.

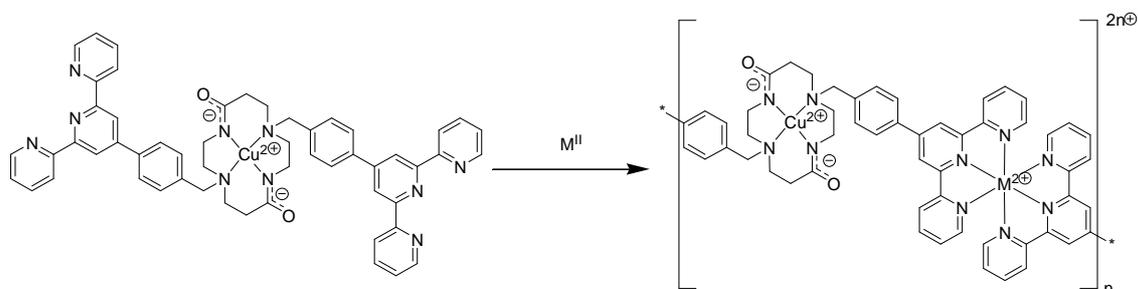


Schéma 74. Principe de la synthèse de polymères homo- et hétérométalliques. $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$.

III. 2. Caractérisation des complexes

III. 2. a. Complexes de bistolyterpyridine

Cinq complexes de bisterpyridine (Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}) ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption visible (sauf le complexe de Zn^{II} qui n'est pas coloré) et par électrochimie.

◇ Etude par spectroscopie d'absorption dans le visible

Ces études ont été menées en concentration millimolaire dans le diméthylformamide, hormis pour le complexe de fer(II) qui a été étudié à des concentrations dix fois plus faibles. La tolylterpyridine formant exclusivement des complexes octaédriques avec les métaux de transition employés ici, la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes étudiés nous renseigne sur la transition électronique qui lui est associée (figure 23). Tandis que les complexes de fer (II) et cobalt (II) présentent des bandes d'absorption très intenses respectivement à 568 nm ($\epsilon = 25900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 520 nm ($\epsilon = 2700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dues au transfert de charge métal-ligand (*MLCT*), les complexes de nickel (II) et cuivre (II) n'absorbent que faiblement dans le visible et présentent des bandes larges à 794 nm ($\epsilon = 56 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 693 nm (bande d-d ; $\epsilon = 73 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

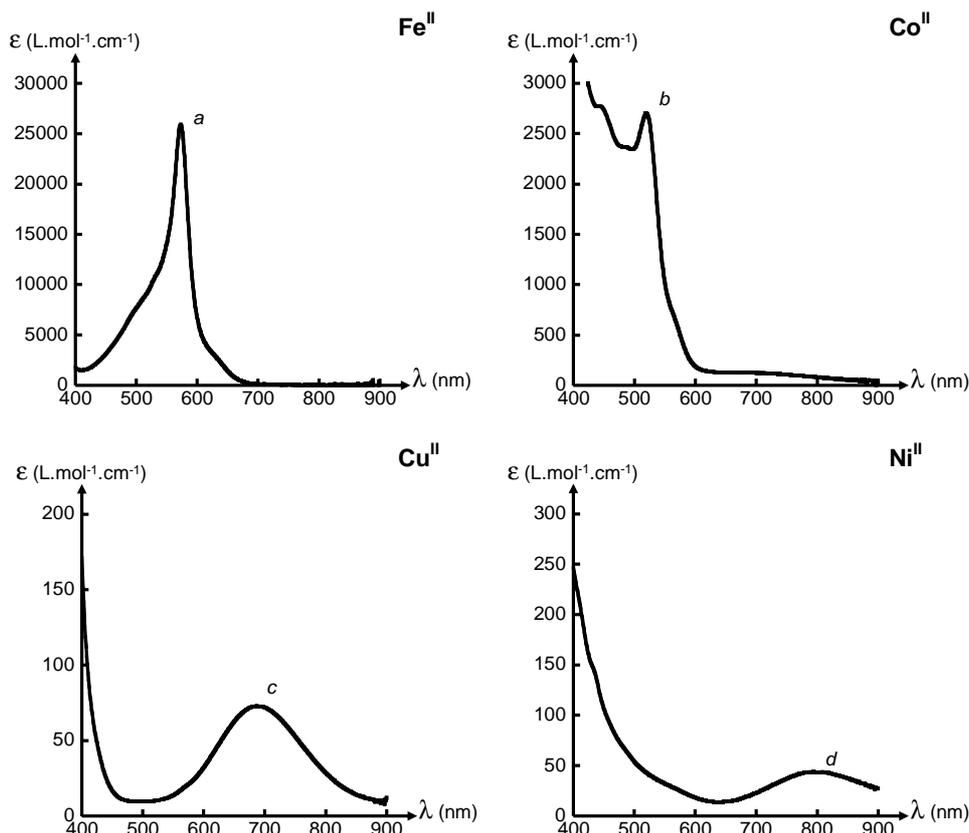


figure 23. Spectres d'absorption dans le visible, pour des solutions millimolaires de complexes de bistolyterpyridine dans le diméthylformamide.

- (a) $[ttpy_2(Fe^{II})_{tpy}]^{2+}$
 (b) $[ttpy_2(Co^{II})_{tpy}]^{2+}$,
 (c) $[ttpy_2(Cu^{II})_{tpy}]^{2+}$,
 (d) $[ttpy_2(Ni^{II})_{tpy}]^{2+}$.

✧ Etude par voltampérométrie cyclique

Ces études ont été menées dans les conditions décrites page - 89 -. Ces complexes $ttpy_2M^{II}$ présentent tous au moins une vague d'oxydoréduction réversible centrée sur le métal (figure 25, page - 111 - ; Table 4, page - 119 -) qui permet de les caractériser sans ambiguïté, en dehors du complexe $ttpy_2Zn^{II}$ qui ne présente que des vagues centrées sur le ligand. Le couple M^{II}/M^{III} est observé à $E_{1/2} = -0,224$ V ($\Delta E_p = 70$ mV), $+0,605$ V ($\Delta E_p = 75$ mV) pour les complexes de cobalt et fer, respectivement, tandis que le couple M^{II}/M^I est observé aux potentiels $-0,733$ V ($\Delta E_p = 80$ mV), $-1,172$ V ($\Delta E_p = 70$ mV) et $-1,592$ V ($\Delta E_p = 80$ mV) pour les complexes de cuivre, cobalt, nickel ⁽²⁴⁾.

III. 2. b. polymères $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}(M^{II})_{tpy}]$

Pour déterminer le comportement en solution du ligand ditopique $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ en présence d'un équivalent molaire de sel métallique, nous nous sommes appuyés sur les résultats présentés dans la partie précédente relatifs à la caractérisation des complexes de bisterpyridine, ainsi que sur ceux présentés dans la partie II. 4. a. traitant de viscosimétrie pour déterminer le comportement macromoléculaire des entités formées.

✧ Absorption dans le visible

Notons avant tout que les complexes de *bisterpyridine* fer (II) ou cobalt (II) présentent dans le visible des bandes particulièrement intenses ($\lambda_{\max} = 568$ nm, $\epsilon_{\max} = 25900$ cm⁻¹.M⁻¹ et $\lambda_{\max} = 520$ nm, $\epsilon_{\max} = 2200$ cm⁻¹.M⁻¹, respectivement), susceptible de masquer la bande nettement plus faible caractéristique du système $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ ($\lambda_{\max} = 503$ nm, $\epsilon_{\max} = 156$ cm⁻¹.M⁻¹).

Les études ont été menées en concentrations millimolaires dans le diméthylformamide, hormis pour les complexes de fer (II) qui ont été étudiés à des concentrations dix fois plus faibles. L'ensemble de ces données est regroupé dans la figure 24 et la Table 4. L'addition d'un équivalent de cuivre (II) à une solution de $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ conduit à la formation d'une espèce de type $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2n+}$, dont le spectre (figure 24, a) présente la superposition des bandes à 500 et 660 nm caractéristiques des espèces $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ et $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2n+}$, indiquant la formation de l'homopolymère attendu.

Le cas des hétéropolymères est plus délicat. Comme attendu, les bandes d'absorption intenses des bandes des motifs $\text{tpy}_2\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{tpy}_2\text{Co}^{\text{II}}$ masquent les bandes relatives au cuivre (II) complexé par le dioxocyclame. Les longueurs d'onde d'absorption maximale (respectivement 575 nm, figure 24 d et 522 nm, figure 24 b) et les coefficients d'absorption (respectivement 24700 et 1900 cm⁻¹.M⁻¹) des espèces obtenues par addition de Fe^{II} et de Co^{II} à une solution de $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ sont en accord avec la formation des polymères de coordination $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}},(\text{Fe}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$ et $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}},(\text{Co}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$ suite à la coordination de ces ions par deux terpyridines.

Dans le cas de la titration de $[\mathbf{L}^{\mathbf{I}}\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ par une solution de tétrafluoroborate de nickel (II), une bande très intense dans l'UV due à la formation du motif $\text{tpy}_2\text{Ni}^{\text{II}}$ masque la bande à 503 nm présente initialement (figure 24, c). Comme attendu, une bande très peu intense à 787 nm croît avec l'addition de 0 à 1 équivalent de sel métallique, puis reste stable au-delà.

Ces expériences ont toutes mis en évidence la formation des motifs $\text{tpy}_2\text{M}^{\text{II}}$ attendus.

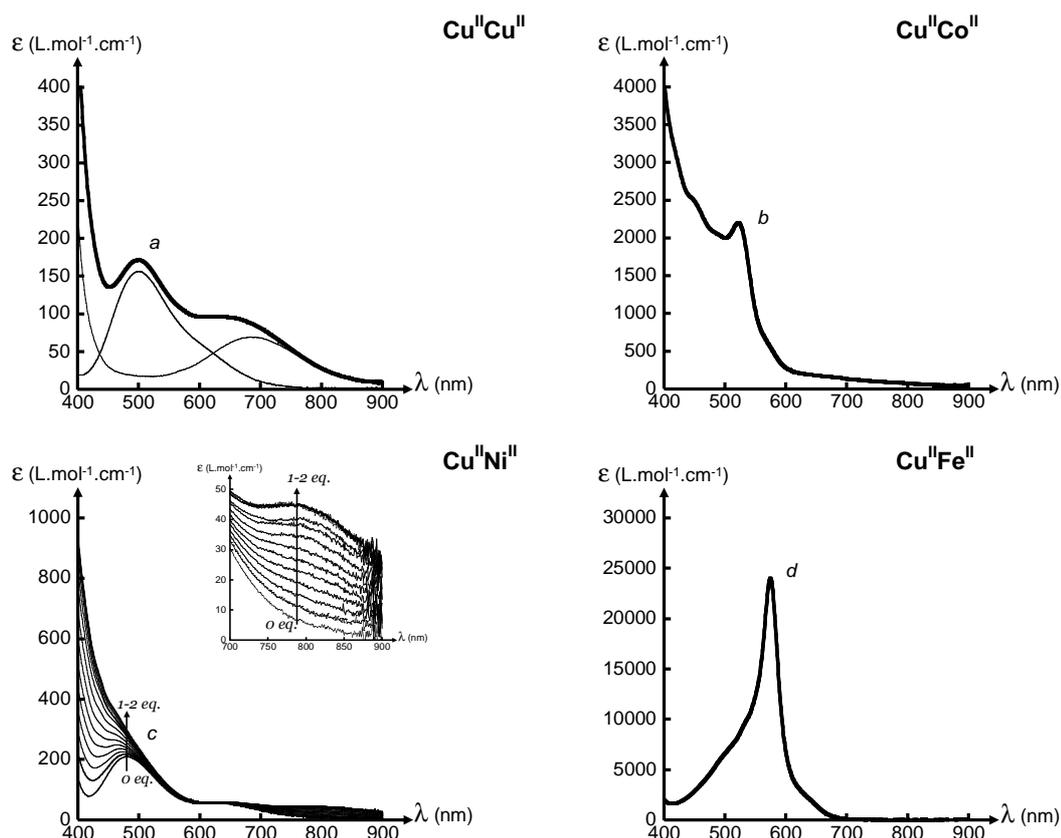


figure 24. Spectres d'absorption dans le visible de solutions millimolaires de $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}, (M^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ dans le diméthylformamide. (a) $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}, (Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ (trait gras), $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}]^0$ et $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ (traits fins). (b) $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}, (Co^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$. (c) $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}, (Ni^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$: addition de Ni(II) de 0 à 2 équivalents, pas de 0,1 eq. ; encart : région caractéristique du système $Ni(tpy)_2$. (d) $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}, (Fe^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$.

✧ Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Si la spectroscopie d'absorption visible permet de révéler efficacement la complexation d'ions métalliques au sein des sites terpyridines, la spectroscopie infrarouge est une technique complémentaire permettant de sonder le site dioxocyclame. Dans les cas étudiés ici, les espèces $[L^1-2H(Cu^{II})_{cy}, (M^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ présentent toutes un pic à environ 1544 cm^{-1} , caractéristique de la complexation du cyclame. D'autre part l'absence de signal à 1645 cm^{-1} (correspondant à l'élongation ν_{CO} du cyclame non coordonné), indique qu'il n'y a pas de système décoordiné dans les poudres examinées. Ces données sont résumées dans la table 4. Pour autant, cette technique ne nous permet absolument pas de déterminer la nature du métal présent à l'intérieur du site dioxocyclame.

✧ Investigations électrochimiques

La voltammétrie cyclique permet de déterminer la présence, la position et les proportions des divers ions métalliques coordonnés. L'étude électrochimique des polyélectrolytes (figure 26) a été

menée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les complexes de terpyridine. La figure 26 présente pour mémoire la voltammétrie cyclique de l'espèce $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$ (courbe a). Les vagues d'oxydation et de réduction à $E_{1/2} = +0,435$ V ($\Delta E_p = 85$ mV) et $E_{1/2} = -1,475$ V ($\Delta E_p = 85$ mV) caractéristiques de ce système sont également présentes sur les voltamogrammes des espèces dérivées de L^1 présentant du fer (II), du cobalt (II) ou du nickel (II) (figure 26, b, c, d), indiquant sans ambiguïté la présence de cuivre (II) complexé dans le site dioxocyclame pour ces composés. Dans le cas du complexe homométallique $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, la décomposition du complexe par réduction vers $-1,7$ V et le dépôt de cuivre métallique sur l'électrode empêche toute exploration à des potentiels inférieurs à ce potentiel. Néanmoins, la vague à $+0,475$ V indique l'oxydation du cuivre de l'état +II à l'état +III dans un environnement dioxocyclame (figure 26, e). Dans le cas des polyélectrolytes hétérométalliques, ces vagues restent à des valeurs relativement proches de celles observées pour $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$. Seul le système de cobalt (II) (figure 26, c) présente un écart notable ($E_{1/2} = +0,510$ et $-1,530$ V) avec une perte sensible de réversibilité. De plus, le système d'oxydation à $E_{1/2} = -0,215$ V centré sur le cobalt (II) révèle une intensité notablement amoindrie. Ce phénomène est attribué à des processus cinétiques lents de transfert d'électron à l'électrode et a déjà été observé pour d'autres polymères contenant le motif Co^{II}_{tpy} (25).

En plus de ces vagues caractéristiques du motif dioxocyclame-cuivre (II), tous ces systèmes présentent également au moins une vague centrée sur le métal caractéristique des processus d'oxydoréduction du métal additionné complexé par les terpyridines, ainsi que des vagues caractéristiques des terpyridines complexées.

Pour tous les polymères étudiés, le système présente donc une signature électrochimique globalement comparable à une superposition des espèces $ttpy_2M^{II}$ et $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$, ce qui est une bonne indication que les métaux ne sont pas échangés ou décoordinés au cours de la polymérisation et qu'il n'y a pas d'interaction électronique significative entre les centres rédox.

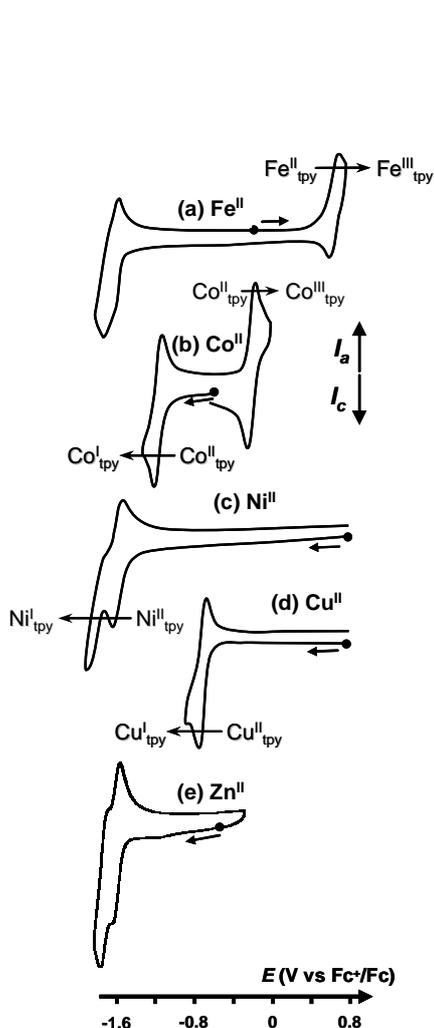


figure 25. Courbes de voltammétrie cyclique pour des solutions millimolaires de complexes bistolylterpyridine ; mêmes conditions que sur la figure 13.

- (a) $[ttpy_2(Fe^{II})_{tpy}]^{2+}$; (b) $[ttpy_2(Co^{II})_{tpy}]^{2+}$;
 (c) $[ttpy_2(Ni^{II})_{tpy}]^{2+}$; (d) $[ttpy_2(Cu^{II})_{tpy}]^{2+}$; (e) $[ttpy_2(Zn^{II})_{tpy}]^{2+}$.

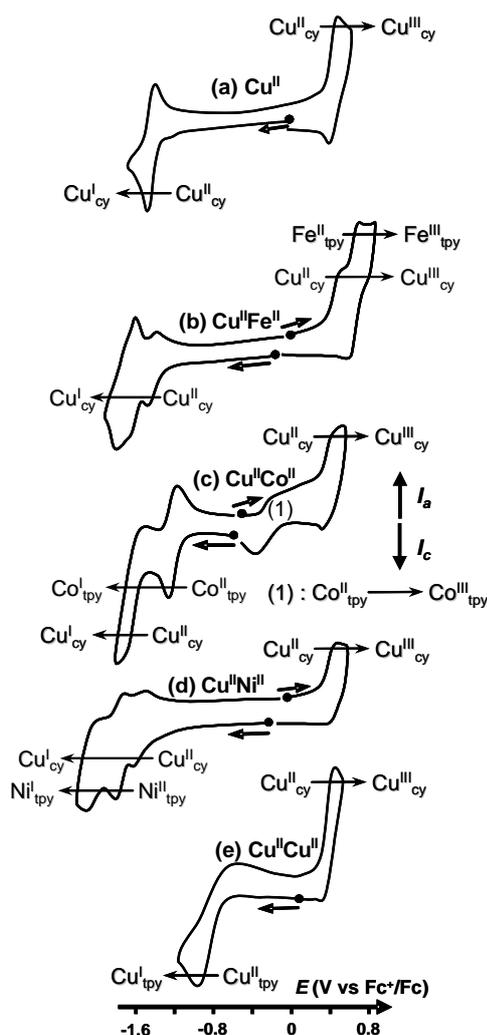


figure 26. Courbes de voltammétrie cyclique pour des solutions millimolaires de $[L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}, (M^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$; mêmes conditions que sur la figure 13. (a) $[L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}]^0$;

- (b) $[L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}, (Fe^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$; (c) $[L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}, (Co^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$;
 (d) $[L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}, (Ni^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$; (e) $[L^1_{-2H}(Cu^{II})_{cy}, (Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$.

✧ Analyses par spectrométrie de masse

Cette technique s'est révélée un outil performant pour étudier la position relative des ions métalliques dans les systèmes hétérométalliques. En premier lieu, rappelons que la réversibilité de la liaison métal-ligand rend ces systèmes susceptibles de se fragmenter en un grand nombre d'oligomères au cours de l'expérimentation, ne permettant d'identifier que de petits adduits. Néanmoins, nous avons eu l'opportunité d'observer en technique électrospray (ESI, mode positif) des signaux correspondants à des entités regroupant deux, voire trois ligands. Ceci nous permet dans un premier temps d'écarter la formation exclusive de l'entité [1+1] correspondant au repliement de

l'espaceur sur lui-même pour former le motif $\text{tpy}_2\text{M}^{\text{II}}$ au sein d'une seule unité.

Chacune des espèces $[\text{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{M}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$ présente dans son spectre de masse des adduits dicationiques, attribuables sans ambiguïté à des fragments présentant deux molécules L^1 déprotonées, deux cations Cu^{2+} ainsi qu'un cation M^{2+} . Il est important alors de noter que l'on n'observe pas de signaux correspondant à des espèces du type $\{\text{L}^1_2\text{Cu}_3\}^{2+}$, $\{\text{L}^1_2\text{CuM}_2\}^{2+}$, ou $\{\text{L}^1_2\text{M}_3\}^{2+}$ qui auraient indiqué la présence d'un même métal dans des sites adjacents (terpyridine/cyclame) perturbant fortement les abondances isotopiques attendues pour $\{\text{L}^1_2\text{Cu}_2\text{M}\}^{2+}$. Leur absence implique donc qu'il n'existe pas de défaut dans la répétition du motif $(\text{L}^1\text{-Cu-M})_n$. Ces résultats sont confirmés par la présence d'adduits tétracationiques sur les spectres, présentant le motif correspondant aux espèces $\{\text{L}^1_3\text{Cu}_3\text{M}_2\}^{4+}$. Ces considérations sont illustrées dans la figure 27 qui présente le cas des espèces $\{\text{L}^1_2\text{Cu}_2\text{Ni}\}^{2+}$ et $\{\text{L}^1_3\text{Cu}_3\text{Fe}_2\}^{4+}$. Les spectres expérimentaux et théoriques sont comparés et des exemples de structures présentant des défauts d'alternance sont présentés. Les spectres expérimentaux correspondant parfaitement aux structures régulièrement alternées, la présence de défaut de répétition au sein de nos systèmes peut être écartée.

Notons de plus que nous observons toujours la répétition $\text{L}^1_x\text{Cu}_x\text{M}_{x-1}$, indiquant que le cuivre reste coordonné dans l'unité cyclame, tandis que l'autre métal présente une labilité plus marquée. Ces résultats démontrent qu'il ne se produit pas de phénomène d'échange au cours de la synthèse de la macromolécule, qui résulterait en un désordre de la structure hétérométallique.

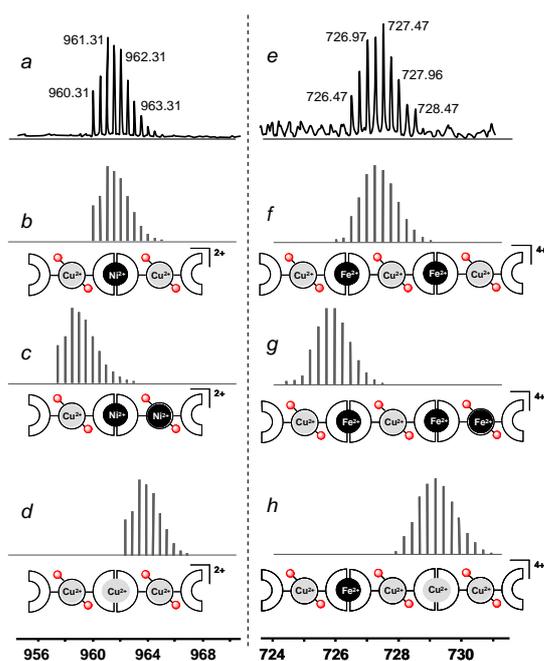


figure 27. Spectres de masse ESI de fragments trinucéaires de $[\text{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{Ni}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$ (gauche) et pentanucléaires de $[\text{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{Fe}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$ (droite). Les deux spectres supérieurs (a, e) sont des spectres expérimentaux, les autres sont des spectres calculés. Le spectre b correspond au signal attendu pour l'espèce $\{\text{L}^1_2\text{Cu}_2\text{Ni}\}^{2+}$ correspondant à un polymère hétérométallique régulièrement alternée ; les spectres c et d correspondent à des massifs significatifs d'espèces présentant des défauts dans ce polymère. Le spectre f correspond au signal attendu pour l'espèce $\{\text{L}^1_3\text{Cu}_3\text{Fe}_2\}^{4+}$ caractéristique de l'alternance régulière des métaux ; les spectres g et h correspondent aux spectres qui auraient été observés en présence de défauts.

✧ Analyse viscosimétrique

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe II. 2., mettre en lumière la formation de motifs $\text{tpy}_2\text{M}^{\text{II}}$ ne suffit pas pour affirmer l'existence de macromolécules linéaires. Nous allons donc à nouveau employer les méthodes de titration par viscosimétrie afin de mettre en valeur d'une part l'existence d'entités de grande taille à l'équivalence $\text{M}^{\text{II}}/[\text{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ (1:1) et, d'autre part, le comportement de ces entités en deçà et au-delà de l'équivalence. Le solvant employé pour cette étude est un mélange EtOH/DMF (2:3) dans lequel $[\text{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ est dissous à une concentration de 13 mM. Des aliquotes de solutions à 260 mM en sels métalliques ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$, NiCl_2 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$) dans le DMF sont additionnées jusqu'à deux équivalents molaire de sel métallique par monomère ditopique. En raison de problèmes de solubilité nous n'avons pas pu effectuer ces mesures avec un seul contre-ion ; cependant nos résultats sont cohérents avec la littérature sur le sujet.

La figure 28 indique une augmentation de la viscosité de ces solutions suite à l'addition de 0 à 1 équivalent d'un cation métallique, indiquant l'élongation de systèmes oligomériques vers des systèmes polymériques.

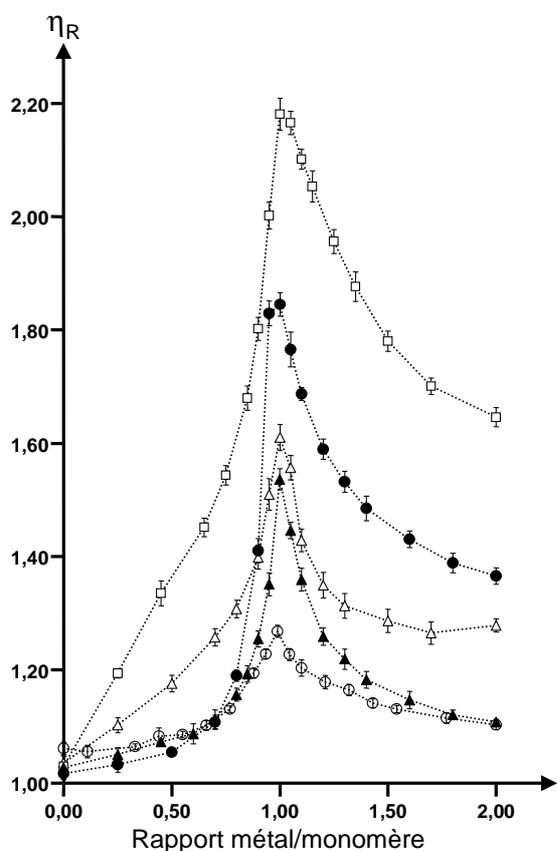


figure 28. Viscosimétrie. Addition pas à pas de sels métalliques sur une solution à 13 mM de $[\text{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})]^\circ$. (□), $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$; (●) $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$; (Δ), NiCl_2 ; (▲), $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Pour comparaison, la courbe correspondant à l'addition de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ sur L^1 à 13 mM est représentée (○).

La courbe de viscosité relative présente un apex à un équivalent de sel métallique ajouté par

monomère [$L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}$]^o, indiquant que les espèces formées sont les plus longues à cette stœchiométrie. Notons que les valeurs relativement élevées de la viscosité de ces solutions à l'apex ne sont pas compatibles avec une formation exclusive de macrocycles. Au-delà de l'équivalence, l'addition du sel métallique s'accompagne d'une diminution de la viscosité, traduisant l'apparition d'extrémités de chaînes supplémentaires et, de fait, le raccourcissement des chaînes de polymères. Ce comportement atteste de la formation de polymères de coordination mettant en jeu des ligands bifonctionnels. Bien que ces considérations soient générales pour tous les systèmes étudiés ici, la titration viscosimétrique présente des variations sensibles en fonction du métal ajouté.

Nous allons nous limiter ici à des considérations qualitatives. Les considérations thermodynamiques de base employées sont résumées page - 19 -. En premier lieu, la valeur de la viscosité à l'apex dépend du métal employé : 1,54 (Cu²⁺), 1,60 (Ni²⁺), 1,85 (Co²⁺) et 2,20 (Fe²⁺). Nous pouvons ainsi évaluer de façon relative le degré de polymérisation des agrégats organométalliques en fonction du métal employé. Les polymères les plus longs sont donc observés en présence d'un équivalent de fer (II), les plus courts en présence d'un équivalent de cuivre (II). Ce comportement peut être relié à la dépendance des systèmes auto-assemblés vis-à-vis de la stabilité thermodynamique de leur liaison (*i. e.* $DP \approx \sqrt{K \cdot C}$). Bien que cette relation ne préjuge pas de la forme des entités en interaction, la longueur maximale de nos systèmes reste limitée par $K_1 \cdot K_2$ indiquant la stabilité de l'espèce ML_2 . L'évolution de la valeur de la viscosité à l'apex et selon le métal ajouté est en bonne adéquation (en dehors d'une inversion cobalt/nickel) avec le système de haut poids moléculaire décrit par Schubert (figure 29) basé sur un monomère de *bisterpyridine* à espaceur polyéthylène glycol, où la séquence Cu(II)<Co(II)<Ni(II)<Fe(II) atteste de l'augmentation relative de la longueur des polymères en fonction de l'ion métallique employé, dans une gamme de viscosité relative proche (2,2 à 2,8)⁽¹³⁾.

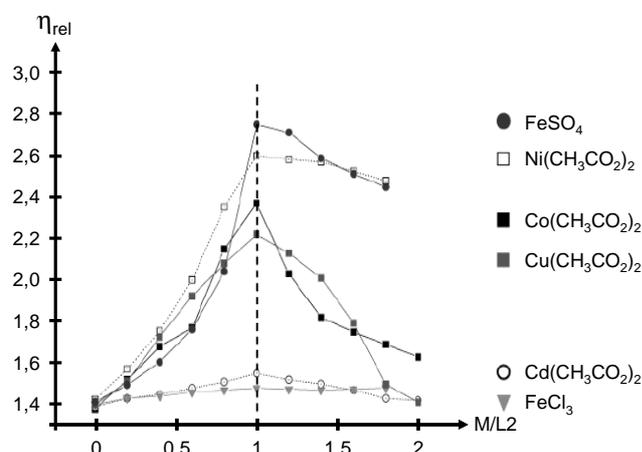


figure 29. Viscosimétrie. Les relevés sont effectués pour différentes stœchiométries par addition successive d'aliqotes de solutions de différents sels métalliques à une solution d'un ligand ditopique sur base de deux terpyridines séparées par un espaceur polyéthylène glycol⁽¹³⁾.

Pour une stœchiométrie de deux, le classement suivant de viscosité relative peut être établi : $\text{Cu(II)} \leq \text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Fe(II)}$, identique au précédent. Les valeurs de viscosité associées indiquent qu'il subsiste des entités de longueur non négligeable en solution. Ici, ce n'est plus le produit $K_1 \cdot K_2$ qui est incriminé, mais le rapport K_1/K_2 , attestant de la dissociation de l'espèce ML_2 en l'espèce ML en présence d'un excès d'ions métalliques. En effet, si $K_1 \gg K_2$, la dissociation du polymère est très marquée en présence d'un excès métallique, ce qui se traduit par une courbe de viscosité symétrique autour de l'apex, avec de faibles valeurs de η_R pour une stœchiométrie de 2. Ce cas n'est ici observé que lorsque du cuivre (II) est additionné. D'autre part, il est clair que le temps de mise à l'équilibre peut affecter ce comportement : si ces constantes (k) sont trop élevées, la valeur mesurée ne sera pas significative de l'état d'équilibre thermodynamique (*i. e.* les polymères resteront longs).

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles du polymère formé à partir du ligand ditopique non déprotoné \mathbf{L}^1 en présence de triflate de cuivre (II). Dans ce cas la valeur de la viscosité à l'apex est 1,2. Quand ce métal est additionné sur une solution à la même concentration de ligand ditopique complexé $[\mathbf{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$, la viscosité relative à l'apex vaut 1,54. Ce comportement illustre l'influence de l'espaceur sur la longueur et la forme des polymères de coordination. Nous attribuons ces différences au fait que \mathbf{L}^1 se comporte comme un espaceur flexible, tandis que la présence d'un métal dans le site cyclame de $[\mathbf{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ rend l'espaceur plus rigide. Pour \mathbf{L}^1 la formation compétitive d'anneaux réduit la longueur et la proportion de chaînes en solution, alors que dans le cas du ligand rigide $[\mathbf{L}^1\text{-}_{2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]^\circ$ ce phénomène est moins marqué, favorisant la formation d'espèces linéaires. Ceci conduit à une augmentation de la viscosité pour une concentration identique en ligand et un même cation, illustrant les limitations de l'approximation $DP \approx \sqrt{K \cdot C}$.

Le rapport longueur/diamètre des particules présentes dans ces solutions de polymères homo- et hétérométalliques a été déterminé à l'apex de viscosité selon les modèles d'Onsager et DOI-Edwards (Table 3). Ce dernier modèle semble peu adapté à ces concentrations pour notre système.

Table 3. Rapport longueur/diamètre à l'apex de viscosité des espèces $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(M^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, en solution à 13 mM (EtOH/DMF 2 :3). Le système $[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ est indiqué pour comparaison de l'effet de l'espaceur. Le produit $K_1.K_2^{(26)}$ est indiqué pour comparaison avec la séquence de viscosité à l'apex.

système	Log($K_1.K_2$) ($M^{II}tpy_2$)	Viscosité relative à l'apex	Rapport L/D	
			Onsager	Doi-Edwards
$[L^1(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, OTf ⁻	~16	1,27	14	46
$[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, OTf ⁻	~16	1,54	22	47
$[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Ni^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, Cl ⁻	21,8	1,60	23	48
$[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Co^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, BF ₄ ⁻	18,3	1,85	29	49
$[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Fe^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$, BF ₄ ⁻	20,9	2,20	35	51

III. 3. Dynamique structurale

Nous nous sommes attachés dans la partie précédente à mettre en valeur la formation d'entités polymériques linéaires. La longueur de l'espèce $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(M^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ s'est révélé sensible à la présence d'un excès d'ions métalliques. Particulièrement, lorsqu'un équivalent de cuivre (II) est additionné à une solution de $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ des adduits monoterpyridine cuivre (II) peuvent se former, entraînant la formation de bouts de chaînes supplémentaires et de chaînes plus courtes. L'ion cuivre(II) peut en effet être stabilisé par une seule terpyridine, des molécules de solvant ou de contre-ions complétant sa sphère de coordination.

Nous avons saisi cette opportunité en considérant le motif Cu^{II}_{cy} comme un « réservoir » à cuivre (II). Nous avons mis à profit les caractéristiques fonctionnelles de ce système afin de contrôler ses propriétés structurales. En effet, la protonation du site dioxocyclame déstabilise grandement les complexes cuivre-cyclame et les cations métalliques peuvent alors être libérés et captés par les ligands terpyridine, entraînant la formation de motifs ML au détriment des motifs ML₂, engendrant une dépolymérisation (Schéma 75).

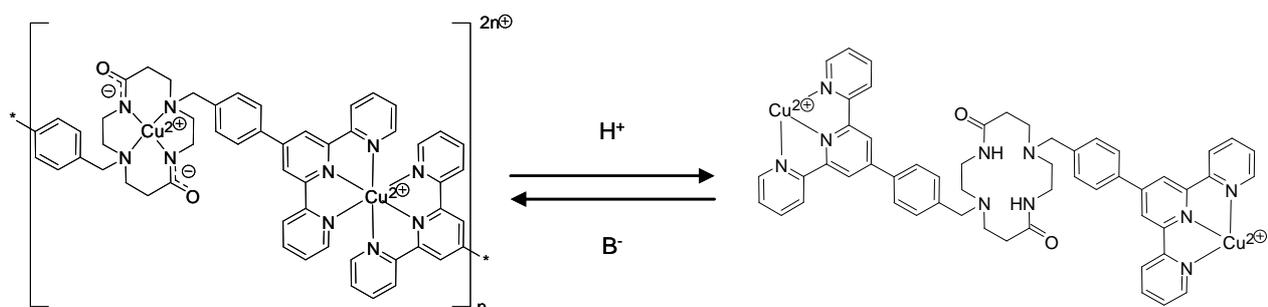


Schéma 75. Evolution d'une structure polyélectrolyte $[L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy},(Cu^{II})_{tpy}]_n^{2n+}$ (gauche) à un complexe isolé $[L^1(Cu^{II})_{tpy},(Cu^{II})_{tpy}]^{4+}$ (droite) sous contrôle acido-basique.

Cette réaction a été suivie par spectroscopie d'absorption (figure 30). Le polyélectrolyte homométallique $[L^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}},(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$ est dissous dans le méthanol à des concentrations millimolaires et 4 équivalents d'acide triflique sont additionnés. La solution rouge-brun, présentant initialement deux bandes d'absorption dans le visible à 503 et 687 nm change alors instantanément de coloration. En premier lieu, la bande à 503 nm subit un déplacement bathochrome et hyperchrome à 530 nm, attribuable à la protonation du dioxocyclame et la formation intermédiaire de l'espèce hypothétique $[L^1\text{-}_H(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}},(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{3n+}$. La migration du cuivre (II) depuis les sites cyclame vers les sites terpyridine peut être observée par l'intensification de la bande à 687 nm et la disparition simultanée de celle à 530 nm. Ce comportement peut être attribué respectivement à la décoordination du dioxocyclame et l'évolution des motifs $\text{Cu}^{\text{II}}\text{tpy}_2$ en leurs homologues $\text{Cu}^{\text{II}}\text{tpy}$, révélatrice de l'apparition d'une quantité importante d'extrémités de chaîne, c'est-à-dire le raccourcissement du polymère en ses unités constitutionnelles dinucléaires et tétracationiques $[L^1(\text{Cu}^{\text{II}}\text{tpy})_2]^{4+}$.

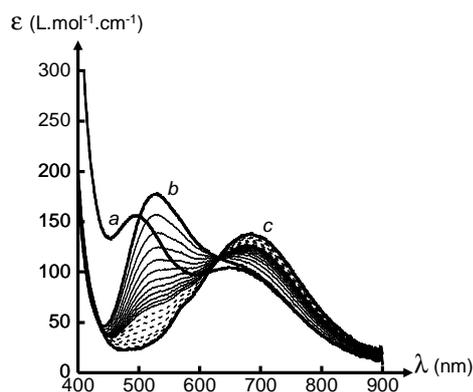


figure 30. Evolution à 25°C de spectres d'absorption visible d'une solution millimolaire dans le méthanol de $[L^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}},(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$. (a) Solution initiale ; (b) Spectre enregistré immédiatement après l'addition de 4 équivalents d'acide triflique ; (c) spectre final ; en traits fins sont représentés les spectres enregistrés toutes les 2 minutes après le spectre (b), en traits pointillés ceux enregistrés par la suite toutes les dix minutes avant d'atteindre l'état final (c).

La formation de ce complexe a pu être confirmée par la caractérisation électrochimique de la solution verte obtenue. En effet, seule une vague de réduction peu réversible est observée à $E_p = -0,65$ V qui peut être attribuée au système $\text{Cu}^{\text{II}}\text{tpy}$. L'absence de système en réduction atteste de la décoordination du dioxocyclame. De plus, la spectrométrie de masse du complexe obtenu après précipitation à l'éther diéthylique confirme la présence de l'espèce $[L^1(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}},(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{4+}$ puisqu'un pic majoritaire peut être observé à $m/z = 647$, correspondant à l'adduit $\{L^1\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\}^{2+}$.

La réaction inverse a été observée par addition d'un excès de carbonate de potassium à une solution millimolaire de $[L^1(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}},(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{4+}$ dans le méthanol. Néanmoins la nature diphasique de ce mélange ne permet pas son suivi. L'apparition d'une quantité importante de précipité coloré est attribuée à la formation d'hydroxydes de cuivre (II) réduisant la réversibilité de ce système.

IV. Conclusion : Exploitation d'un ligand multitopique activable

Dans ce chapitre, nous avons illustré le potentiel des complexes du ligand multitopique L^1 . Capable de former des structures originales et alternées à un niveau nanoscopique, cette molécule permet également d'être tantôt assemblée ou dissociée en présence d'acide et également en présence d'une base. Ce comportement nous invite à qualifier ce système de véritable « jouet » moléculaire.

Par ailleurs, les complexes de L^1 offrent de nombreuses opportunités de caractérisation, illustrant leurs propriétés physico-chimiques bien définies. Particulièrement, leurs propriétés rédox semblent indiquer qu'il n'existe pas de communication électronique entre les complexes des sites dioxocyclame et ceux des terpyridines. Plusieurs techniques complémentaires se sont révélées utiles pour caractériser ces systèmes, surtout pour mettre en évidence l'alternance d'ions métalliques au niveau moléculaire.

Le comportement en viscosimétrie révèle d'une part la formation de chaînes linéaires mais surtout que la longueur ou la concentration de ces entités peut être modulé en fonction de l'état de complexation de l'espaceur. Des études complémentaires de RMN DOSY on pu être effectuées sur ces systèmes, révélant la présence concomittante d'espèces cycliques et linéaires.

Le chapitre suivant concerne l'étude de dérivés de L^1 dont le l'espaceur cyclame ne nécessite pas d'étape d'activation pour être coordinant.

Annexes du chapitre III

Table 4. Caractérisation par absorption dans le visible, spectroscopie infrarouge et voltammétrie cyclique des polymères bimétalliques synthétisés à partir de $[L^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]_0$ et de leur différents composés de référence.

Composé	λ_{max}^a , nm (ϵ , $\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$E_{1/2}^{b,c}$ V (ΔE_p , mV)				
			($\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$) _{cy}	($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) _{cy}	($\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$) _{tpy}	($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{I}}$) _{tpy}	ligand
ttpy	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-2,470 (75) ; -3,036 (ir)
$[\text{ttpy}_2(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2+}$	687 (73)	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-0,733 (80)	<i>e</i>
$[\text{ttpy}_2(\text{Co}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2+}$	444 (2800) ; 513 (2700)	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-0,224 (70)	-1,172 (75)	-1,980 (78)
$[\text{ttpy}_2(\text{Fe}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2+}$	494 (7600) ; 572 (25900)	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	+0,605 (77)		-1,622 (78) ; -1,721 (73)
$[\text{ttpy}_2(\text{Ni}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2+}$	794 (56)	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-1,592 (80)	-1,830 (85)
$[\text{ttpy}_2(\text{Zn}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]^{2+}$	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-1,636 (78) ; -1,761 (80)
L⁴	<i>d</i>	1646	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
$[\text{L}^4\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]_0$	501 (115)	1559	+0,430 (90)	-1,515 (90)	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
L¹	<i>d</i>	1645	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-2,420 (70)
$[\text{L}^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}]_0$	503 (156)	1544	0,434 (85)	-1,475 (85)	<i>d</i>	<i>d</i>	-2,465 (80)
$[\text{L}^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$	500 (170), 660 (100)	1547	0,475 (148)	<i>e</i>	<i>d</i>	-0,686 (386)	<i>e</i>
$[\text{L}^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{Co}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$	440 (2600) ; 520 (2200)	1544	0,508 (181)	-1,531 (184)	-0,213 (120)	-1,120 (93)	-2,090 (f)
$[\text{L}^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{Fe}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$	494 (7600) ; 575 (24000)	1542	0,432 (f)	-1,400 (113)	0,651 (127)	-1,615 (76)	-1,600 (70) ; -1,726 (98)
$[\text{L}^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}, (\text{Ni}^{\text{II}})_{\text{tpy}}]_n^{2n+}$	793 (45)	1544	0,504 (91)	-1,430 (105)	<i>d</i>	-1,600 (79)	-2,420 (70)

^a dans le DMF. ^b dans le DMF + 0,1 M TBAP ; potentiels par rapport au couple Fc⁺/Fc. ^c $E_{1/2}=(E_p^a+E_p^c)/2$; vitesse de balayage : 0,1 V.s⁻¹ ; $\Delta E_p=E_p^a-E_p^c$. ^d non observée. ^e non observé du fait de

l'électrodéposition préalable de cuivre métallique sur l'électrode. ^f potentiel déterminé par DPV.

Références bibliographiques du chapitre III

- (1) Johansson, O. ; Borgström, M. ; Lomoth, R. ; Palmblad, M. ; Bergquist, J. ; Hammarstöm, L. ; Sun, L. ; Åkermark, B. Electron Donor-Acceptor Dyads Based on Ruthenium (II) Bipyridine and Terpyridine Complexes Bound to Naphtalenediimide. *Inorg. Chem.* **42**, 2908-2918 (2003).
- (2) Hu, Z. ; Yang, J.-X. ; Tian, Y.-P. ; Tao, X.-T. ; Tian, L. ; Zhou, H.-P. ; Xu, G.-B. ; Yu, W.-T. ; Yan, Y.-X. ; Sun, Y.-H. ; Wang, C.-K. ; Yu, X.-Q. ; Jiang, M.-H. Synthesis, Structures, and Optical Properties of Two Novel Two-Photon Initiators Derived from 2,2':6',2''-Terpyridine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80** (5), 986-993 (2007).
- (3) Tomalia, D. A. ; Wilson, N. R. Brevet n°4,517,122, U. S. (1985).
- (4) Frémond, L. ; Espinosa, E. ; Meyer, M. ; Denat, F. ; Guillard, R. ; Huch, V. ; Veith, M. Synthesis, Characterisation and X-Ray Crystal Structures of Cyclam Derivatives. Part IV. 1,4,8,11-Tetraazaacyclotetradecane-5,12-dione and its Diprotonated Forms. *New J. Chem.* **24**, 959-966 (2000).
- (5) Gavriš, S. P. ; Lampeka, Y. D. ; Lightfoot, P. Solution properties of the nickel(II,III) and copper(II,III) complexes of trans-dioxocyclam and the X-ray crystal structure of the N-rac-isomer of the nickel(II) complex. *Inorg. Chim. Acta.* **357** (4), 1023-1030 (2004).
- (6) Uma, V. ; Vaidyanathan, V. G. ; Nair, B. U. Synthesis, Structure, and DNA Binding Studies of Copper(II) Complexes of Terpyridine Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78** (5), 845-850 (2005).
- (7) Vermonden, T. ; van der Gucht, J. ; de Waard, P. ; Marcelis, A. ; Besseling, N. ; Sudholter, E. ; Fleer G. ; Cohen Stuart, M. Water-Soluble Reversible Coordination Polymers: Chains and rings. *Macromolecules.* **36**, 7035-7044 (2003).
- (8) Everett, D. H. Basic Principles of Colloid Science. *The Royal Society of Chemistry*, Burlington House, Piccadilly, London (1988).
- (9) Einstein, A. Eine neue Bestimmung der Molekuldimension. *Ann. Phys. (N. Y.)*. **34**, 591-592 (1911).
- (10) Jacobson, H. ; Stockmayer, W. H. Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems. *J. Chem. Phys.* **18**, 1600-1606 (1950).
- (11) Kuhn, W. ; Kuhn, H. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle bei hochverdünnten Suspensionen und Lösungen. *Helv. Chim. Acta.* **28**, 97-127 (1945).
- (12) Onsager, L. Viscosity and particle shape in colloid solutions. *Phys. Rev.* **40**, 1028 (1932).
- (13) Schmatloch, S. ; Van Den Berg, A. M. J. ; Alexeev, A. S. ; Hofmeier, H. ; Schubert, U. S. Soluble High-Molecular-Mass Poly(ethylene oxide)s via Self-Organization. *Macromolecules.* **36**, 9943-9949 (2003).
- (14) Thummel, R. P. ; Jang, Y. Polyaza cavity-shaped molecules. 9. Ruthenium(II) complexes of annelated derivatives of 2,2':6',2''-terpyridine and related systems: synthesis, properties, and structure. *Inorg. Chem.* **25**, 2527-2534 (1986).
- (15) Dobrawa, R. ; Lysetska, M. ; Ballester, P. ; Grüne, M. ; Würthner, F. Fluorescent Supramolecular Polymers: Metal Directed Self-Assembly of Perylene Bisimide Building Blocks. *Macromolecules.* **38** (4), 1315-1325 (2005).
- (16) Pallavicini, P. ; Dacarro, G. ; Mangano, C. ; Patroni, S. ; Taglietti, A. ; Zanoni, R. pH-Driven Cu²⁺ Translocation in Ferrocene-Containing Ligands (p 4649-4657). *Eur. J. Inorg. Chem.* **22**, 4649-4657 (2006).
- (17) Fabbrizzi, L. ; Foti, F. ; Patroni, S. ; Pallavicini, P. ; Taglietti, A. A Sleeping Host Awoken by Its Guest: Recognition and Sensing of Imidazole-Containing Molecules Based on Double Cu²⁺ Translocation inside a Polyaza Macrocycle. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5073-5077 (2004).
- (18) Aurora, A. ; Boiocchi, M. ; Daccaro, G. ; Foti, F. ; Mangano, C. ; Pallavicini, P. ; Patroni, S. ; Taglietti, A. ; Zanoni, R. Single and

Double pH-Driven Cu²⁺ Translocation with Molecular Rearrangement in Alkyne-Functionalized Polyamino Polyamido Ligands.

Chem.-Eur. J. **12**, 5535-5546 (2006).

- (19) Meyer, M. ; Frémond, L. ; Espinosa, E. ; Guillard, R. ; Ou, Z. ; Kadish, K. M. Synthesis, Characterisation, and X-Ray Crystal Structures of Cyclam Derivatives. 5. Copper (II) Binding Studies of a Pyridine-Strapped 5,12-Dioxocyclam-Based Macrobicycle. *Inorg. Chem.* **43**, 5572-5587 (2004).
- (20) Hegedus, L. S. ; Sundermann, M. J. ; Dorhout, P. K. Synthesis, Complexation, and Coordination Oligomerization of 1,8-Pyrazine-Capped 5,12-Dioxocyclams. *Inorg. Chem.* **42**, 4346-4354 (2003).
- (21) Baudron, S. A. ; Hosseini, M. W. ; Kyritsakas, N. ; Kurmoo, M. A Stepwise Approach to the Formation of Heterometallic Discrete Complexes and Infinite Architectures. *Dalton Trans.* 1129-1139 (2007).
- (22) Buschell, K. L. ; Couchman, S. M. ; Jeffery, J. C. ; Rees, L. H. ; Ward, M. D. Stepwise Synthetic Strategy for the Preparation of Trinuclear Complexes of bis(Terpyridyl) Bridging Ligands Containing Aza-Crown Macrocyclic Spacer Groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3397-3403 (1998).
- (23) Oh, M. ; Mirkin, C. A. ; Chemically Tailorable Colloidal Particles from Infinite Coordination Polymers. *Nature.* **438**, 651-654 (2005).
- (24) Arana, C. ; Yan, S. ; Keshavarz-K, M. ; Potts, K. T. ; Abruña. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Iron, Cobalt, and Nickel Complexes of Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **31**, 3680-3682 (1992).
- (25) Padilla-Tosta, M. E. ; Lloris, J. M. ; Martinez-Mañez, R. ; Pardo, T. ; Sancenon, F. ; Soto, J. ; Dolores Marcos, M. Co²⁺ Translocation in a Terpyridine-Cyclam Ditopic Receptor. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1227-1234 (2001).
- (26) Holyer, R. H. ; Hubbard, C. D. ; Kettle, S. F. A. ; Wilkins, R. G. The Kinetics of Replacement of Complexes of the Transition Metals with 2,2',2''-Terpyridine. *Inorg. Chem.* **5** (4), 622-625 (1966).

Chapitre IV

Polymères de coordination à espaceur cyclame

I. Polymères homo- et hétérométalliques dynamiques

Le ligand multitopique L^1 présentant l'espaceur activable dioxocyclame a permis l'élaboration étape par étape de polymères de coordination homo- et hétérométalliques. Les polymères obtenus ont pu être caractérisés de façon indiscutable grâce à la très grande stabilité du motif cuivre (II) dioxocyclame, cette stabilité étant due à l'absence d'échange de cation entre les sites tant qu'un stimulus externe (de nature acido-basique) n'est pas appliqué au système.

Nous nous sommes par la suite proposés d'étudier le comportement de polymères homo- et hétérométalliques plus « réactifs », construits à partir des ligands multitopiques L^2 et L^3 (Schéma 76). De tels polymères dynamiques multisites devraient présenter les principes de reconnaissance et de sélection proposés par Lehn ^{(1),(2)}. Ces structures doivent permettre la construction rapide de bibliothèques de matériaux, afin de constituer une « banque » de comportements.

Les dérivés L^2 et L^3 présentent un espaceur cyclame, ou diméthylcyclame, connecté à des sites terpyridines. Ces deux sites complexants vont être en compétition vis-à-vis de la complexation de cations métalliques. L'identification des complexes métalliques obtenus en solution a nécessité au préalable l'étude de composés de référence, c'est-à-dire de complexes de tolylterpyridine mais également des dérivés cyclames dibenzylés L^5 et L^6 .

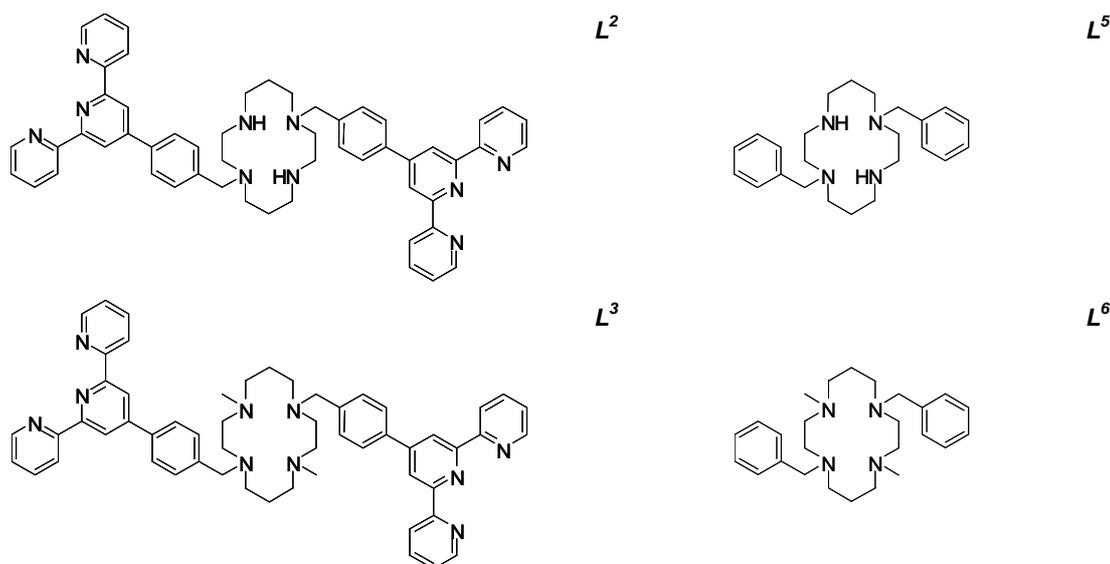


Schéma 76. Ligands multitopiques L^2 et L^3 et ligands de référence L^5 et L^6 .

II. Ligands L^2 , L^3 , L^5 et L^6

II. 1. Synthèse des ligands

La synthèse de ces ligands repose sur la double protection du cyclame (Schéma 77). Le dérivé C^4 est obtenu en milieu aqueux à partir de cyclame (C^2) en présence de formol, puis isolé par filtration. Cette molécule, réactive en présence de dérivés halogénés, forme des sels d'ammonium quaternaire isolables par filtration ⁽³⁾. Deux points sont particulièrement importants :

- La solubilité de ces sels est très différente de celle des structures organiques dont ils sont dérivés.
- Des effets conformationnels et de répulsion électrostatique imposent la trans-disubstitution.

La déprotection du cyclame par hydrolyse basique conduit à des dérivés aminés disubstitués tandis qu'en milieu réducteur des dérivés tétrasubstitués présentant deux groupements méthyles supplémentaires sont obtenus. Ces ligands peuvent être isolés par extraction et les produits attendus sont obtenus purs avec des rendements élevés sans étape de purification ultérieure. Cette synthèse représente donc un outil extrêmement performant pour la production des ligands *trans*-disubstitués nécessaires à l'obtention des polymères de coordinations linéaires que nous nous proposons d'étudier.

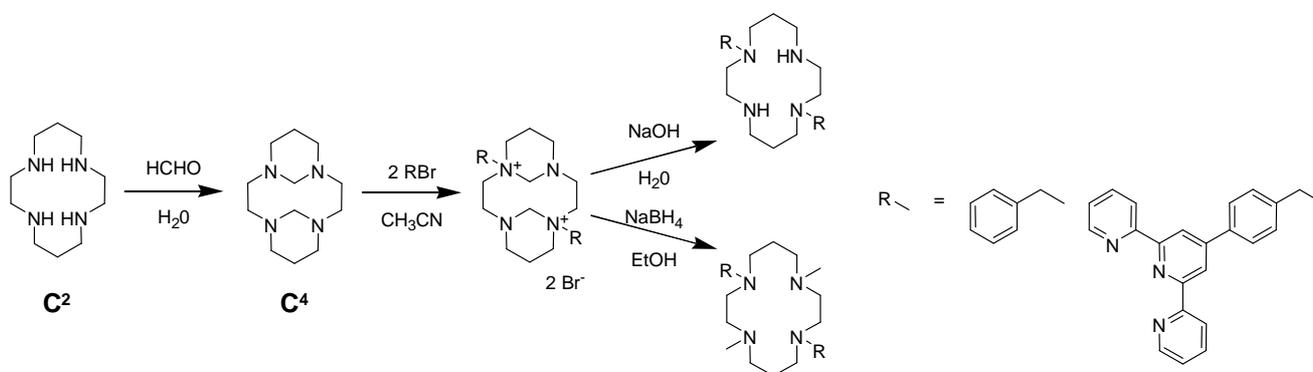


Schéma 77. Synthèse de dérivés *trans*-N-disubstitués du cyclame.

II. 2. Etude électrochimique des ligands

Cette étude a été menée dans les conditions décrites page - 89 -. Les voltamogrammes des ligands L^2 , L^3 , L^5 , L^6 et *tppy* sont présentés sur la figure 31 et leurs données électrochimiques sont compilées dans la Table 5.

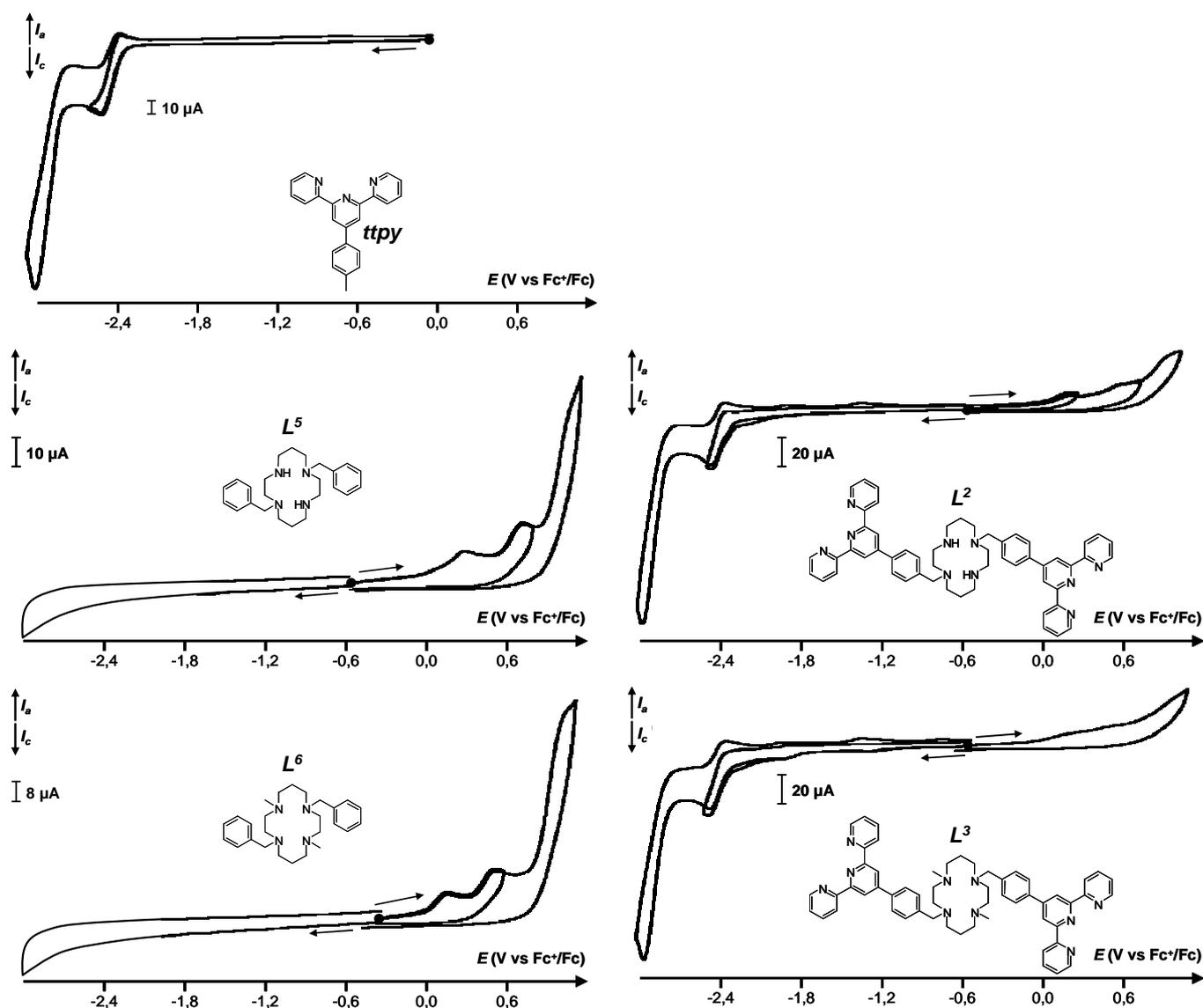


figure 31. Courbes de voltammétrie cyclique de solutions millimolaires des ligands de référence **ttpy**, **L⁵** et **L⁶** et des ligands multitopiques **L²** et **L³**, tracées à $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le DMF 0,1 M en perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (TBAP) ; l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (diamètre 3mm), l'électrode de référence le couple $\text{AgNO}_3 (10^{-2} \text{ M}) / \text{Ag}^0$ dans CH_3CN (0,1 M en TBAP) et l'électrode auxiliaire un fil de platine ; le milieu est dégazé par bullage d'argon et maintenu sous atmosphère inerte.

Dans la zone des potentiels accessibles, la tolylterpyridine **ttpy** présente des vagues de réduction à $E_{1/2} = -2,47 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 75 \text{ mV}$) et $E_{p_c} = -3,04 \text{ V}$. Les dérivés du cyclame **L⁵** et **L⁶** présentent plusieurs vagues d'oxydation irréversibles proches entre 0,1 V et 1,1 V, attribuées à l'oxydation des fonctions amines du groupe cyclame. Les légères différences observées entre les potentiels d'oxydation de **L⁵** et **L⁶** peuvent s'expliquer par la substitution de **L⁶** par des groupes méthyle, dont le comportement électrodonneur enrichit en électrons les fonctions amine, facilitant leur oxydation.

Comme attendu, les ligands **L²** et **L³** présentent les vagues de réduction caractéristiques du

motif terpyridine, ainsi que les vagues d'oxydation des motifs dibenzylcyclame et diméthylidibenzylcyclame, respectivement (figure 31).

Table 5. Données électrochimiques pour les ligands et complexes de référence.

	Ox3	Ox2	Ox1	Red1	Red2	Red3
<i>tppy</i>				-2,47 (75)	-3,04 (ir)	
<i>L</i>⁵	1,09 (ir)	0,71 (ir)	0,27 (ir)			
<i>L</i>⁶	1,03 (ir)	0,50 (ir)	0,14 (ir)			
<i>L</i>²	0,98 (ir)	0,62 (ir)	0,28 (ir)	-2,42 (118)	-2,99 (ir)	
<i>L</i>³	0,99 (ir)	0,52 (ir)	0,22 (ir)	-2,43 (123)	-2,98 (ir)	
<i>tppy</i>(Co)			-0,22 (70)	-1,17 (75)	-1,98 (78)	
<i>tppy</i>(Cu)				-0,73 (80)	-1,88^a ; -0,40^b	
<i>tppy</i>(Fe)			0,60 (77)	-1,62 (78)	-1,72 (73)	-2,49 (ir)
<i>tppy</i>(Ni)				-1,59 (80)	-1,83 (85)	
<i>tppy</i>(Zn)				-1,64 (78)	-1,76 (80)	
<i>L</i>⁵(Co)			0,86^c ; -0,18^d	-2,09 (ir)		
<i>L</i>⁵(Cu)			1,04 (ir)	-0,99 (121)	-2,15^b ; -0,87^c	
<i>L</i>⁵(Fe)						
<i>L</i>⁵(Ni)		1,05 (ir)	0,77^c ; -1,27^d	-1,57 (121)	-2,32 (ir)	
<i>L</i>⁵(Zn)				-2,31 (ir)		
<i>L</i>⁶(Co)		1,03 (ir)	0,53^c ; -1,27^d	-1,85 (ir)	-2,25 (ir)	
<i>L</i>⁶(Cu)				-0,26^e (Ep _a)	-0,50 (110)	-1,40^d ; -0,50^c
<i>L</i>⁶(Fe)	1,08 (ir)	0,58 (ir)	-0,05 (172)	-2,01^d ; -0,82^c		
<i>L</i>⁶(Ni)		1,05 (ir)	0,55 (ir)	-1,11 (72)	-1,46 (ir)	-1,92^d ; -0,46^c
<i>L</i>⁶(Zn)			1,03 (ir)	-1,96^d ; -1,16^c		

^a déposition ; ^b redissolution ; ^c oxydation ; ^d réduction ; ^e switch. Les potentiels d'oxydoréduction (en gras) sont en volt par rapport au couple Fc⁺/Fc ($E_{1/2} = [E_p^a + E_p^c]/2$). Les valeurs entre parenthèse indiquent la réversibilité du système avec $\Delta E = E_p^a - E_p^c$ en millivolts.

Les résultats ont été obtenus dans les conditions décrites dans la figure 1.

III. Coordination compétitive et polymérisation

III. 1. Préparation des complexes métalliques

Nous disposons donc de deux ligands multitopiques L^2 et L^3 et de trois ligands de référence $tppy$, L^5 et L^6 . La présence de deux substituants méthylés supplémentaires sur L^3 et L^6 provoque *a priori* l'affaiblissement du caractère chélatant des sites diméthylcyclame, notamment de par l'encombrement stérique qu'ils induisent ⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾. Néanmoins le caractère inductif électrodonneur des méthyles peut pondérer partiellement cet effet.

Trouver un solvant capable de solubiliser à la fois les ligands L^2 et L^3 , les ions métalliques et leurs complexes n'a pas été un problème trivial. En raison de la présence de motifs terpyridine, les ligands sont solubles dans les solvants chlorés et dans une moindre mesure le THF. Leurs complexes en revanche sont solubles dans l'acétonitrile ou le méthanol. Dobrawa *et al.*^{(7),(8)} mettent en avant l'intérêt du mélange de solvants MeOH/CH₂Cl₂ (1 :1) pour solubiliser des polymères de coordination dérivés de ligands multitopiques contenant le motif terpyridine. Nous avons testé ces conditions mais devant le caractère multiple de ce mélange (polaire/apolaire, protique/aprotique) et sa volatilité, nous avons finalement choisi d'utiliser le diméthylformamide comme solvant pour toute cette étude.

Les complexes de référence de L^5 et L^6 ont été obtenus de façon similaire aux complexes de bistolylterpyridine, *i. e.* par formation du complexe de chlorure dans le méthanol et isolement par filtration après précipitation par l'addition d'une solution de NaPF₆ (voir chapitre III). En revanche les complexes de L^2 et L^3 n'ont généralement pas été isolés et ont été préparés *in situ* par addition de sels métalliques à une solution de ligand L^2 ou L^3 . Les ions métalliques utilisés dans ce cas sont des sels de tétrafluoroborate de cobalt, cuivre, fer, nickel et zinc au degré d'oxydation +II, en solution dans le DMF. Deux cas sont à distinguer :

- 1) Les solutions préparées avec un rapport ligand/métal de 1 :1. Un équivalent d'ion métallique est additionné à une solution de L^2 ou L^3 , suivi de l'addition de solvant, portant la concentration globale (en motif ligand) à 1,07 mM. Ces solutions sont laissées au repos pendant 10 jours, période au cours de laquelle des relevés d'absorbance sont effectués pour suivre l'évolution du système. Un électrolyte support (TBAP) est ensuite additionné à la concentration 0,1 M et les solutions sont étudiées par voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions que sur la figure 31 (mais avec une vitesse de balayage $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$).

2) les solutions de rapport L/M= 1 :2. L'addition du premier équivalent d'ion métallique est suivie d'une phase d'équilibration de 48 heures, après quoi un deuxième équivalent d'ion métallique est additionné, portant la concentration globale (en motif ligand) à 1,07 mM. Après ce deuxième ajout les échantillons sont laissés au repos pendant 10 jours et leur évolution est suivie par spectroscopie d'absorption comme précédemment. Après addition de TBAP, les relevés de voltammétrie cyclique sont effectués comme décrit ci-dessus.

Soulignons que contrairement aux complexes des ligands de référence, les complexes de L^2 et L^3 ne sont pas isolés, ce qui diminue la qualité des signaux observés, particulièrement en électrochimie. Une hydratation du milieu après les 10 jours d'équilibration n'est pas à exclure. Par ailleurs, la longueur des entités polymériques que nous étudions diminue leurs coefficients de diffusion, ce qui peut également réduire la qualité des signaux rédox observés. Toutefois, plusieurs facteurs nous ont contraints à ne pas isoler et purifier les complexes de L^2 et L^3 :

- Les polymères de coordination étant des systèmes sensibles, tenter de les isoler aurait un effet important sur les équilibres en solution. Il est aussi possible que cette perturbation se répercute une fois les systèmes remis en solution (cinétique lente, décoordination...). Notre approche présente donc l'avantage de ne pas perturber cet équilibre.
- Un grand nombre de combinaisons étant accessible ($l.m[m+1]= 60$ dans notre cas, avec m le nombre de métaux et l le nombre de ligands), une procédure rapide était nécessaire pour une première étude, mettant en jeu uniquement des étapes de mélange de solutions.
- Les polymères homo- et hétérométalliques de L^2 et L^3 présentent des propriétés de gélification (cf. chapitre V.) rendant souvent impossible les tentatives de purification usuelles des complexes par précipitation ou cristallisation.

III. 2. Etudes électrochimiques et spectroscopiques des complexes

Nous avons dans un premier temps étudié la formation des complexes de L^2 et L^3 en solution par spectroscopie UV-visible. Les résultats sont donnés dans les tables 7 à 11. En effet, les complexes métalliques étudiés ici étant pour la plupart colorés, l'utilisation de la spectroscopie d'absorption est un moyen rapide et efficace pour mettre en évidence la nature des espèces formées en solution et déterminer la distribution majoritaire des métaux dans l'un ou l'autre des sites de

coordination. Ces attributions se feront en particulier par comparaison avec les complexes des ligands de référence **ttpy**, **L⁵** et **L⁶** (Table 6).

Table 6. Caractérisation par absorption dans le visible des complexes de référence de **L⁵**, **L⁶** et **ttpy**.

	ttpy	L⁵	L⁶
Co ^{II}	444 ^a (2800) ^b ; 513 (2700)	495 (26)	517 (30)
Cu ^{II}	687 (73)	536 (185)	666 (160)
Fe ^{II}	494 (7600) ; 572 (25900)	c	c
Ni ^{II}	800 (44)	471 (60)	404 (68)
Zn ^{II}	c	c	c

^a λ_{max} , nm. ^b ϵ , cm⁻¹.M⁻¹. ^c non observée.

De plus, dans certains cas, l'étude électrochimique du milieu a permis de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie. Pour les complexes de terpyridine les résultats obtenus ont pu être comparés à ceux de la littérature sur le sujet ⁽⁹⁾. Notons qu'en raison des différences parfois très importantes entre les coefficients d'extinction des différents complexes présents dans un même polymère, la spectroscopie d'absorption n'a permis, en général, de ne distinguer qu'un seul complexe dans une solution de polymère. Cette technique a en revanche permis d'estimer la proportion d'un complexe donné par comparaison des intensités d'absorption des complexes de **L²** et **L³** avec les complexes de référence. D'autre part, l'évolution de l'absorbance au cours du temps et lors de l'ajout d'un métal différent a fourni des informations précieuses. *A contrario*, la voltammétrie cyclique a permis d'observer les signaux rédox caractéristiques de différents complexes présents au sein d'un même polymère, mais il a été généralement difficile de comparer leurs intensités relatives. Ces deux techniques ont donc été très complémentaires pour cette étude.

Pour des raisons de clarté et de concision nous ne détaillerons pas les résultats de l'étude menée sur **L³**. D'autre part, le comportement original de **L²** sur le plan rhéologique nous a conduit à favoriser l'étude des complexes de ce ligand par rapport à ceux obtenu à partir de **L³**. Dans ce qui suit nous allons décrire les polymères de coordination obtenus à partir de **L²**, en commençant par le cas de complexes préparés dans le rapport métal/ligand 1 : 1, puis 2 : 1 (complexes homométalliques). Ensuite le cas où deux métaux différents sont introduits successivement chacun dans un rapport métal/ligand 1 : 1 (complexes hétérométalliques) sera présenté.

III. 2. a. Complexes de bistolylterpyridine

Le lecteur est appelé à se référer aux résultats décrits dans le chapitre III, partie III.2.a. ⁽⁹⁾ (cf. figure 14, page - 89 - et Table 4, page - 119 -).

III. 2. b. Complexes de L⁵

● **Co^{II}** : Une bande d'absorption très peu intense est observable dans le visible (figure 32, I) à $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$ ($\epsilon = 26 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$). Le voltamogramme de ce complexe (figure 32, II) présente une vague d'oxydation mal définie centrée sur le métal vers $E_{p_a} = 0,80 \text{ V}$, à laquelle est associée une vague de réduction au balayage retour à $E_{p_c} = -0,18 \text{ V}$. Ce système est connu pour être sensible à la composition du milieu, notamment à la présence de contre-ions coordinants ou au pH ⁽¹⁰⁾. Un pic de réduction irréversible est présent à $-2,09 \text{ V}$.

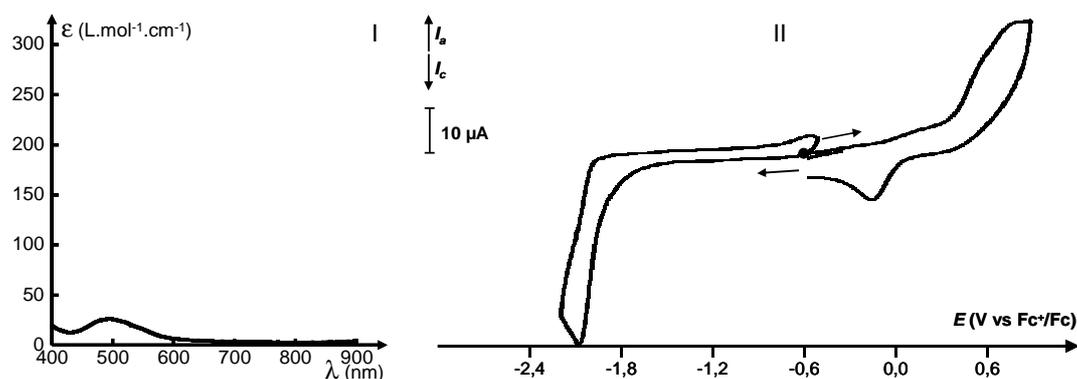


figure 32. (I) Spectres d'absorption de L⁵Co^{II}. (II) Courbes de voltammétrie cyclique de L⁵Co^{II} tracées à $V = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

● **Cu^{II}** : Ce complexe présente une bande d'absorption peu intense à $\lambda_{\max} = 536 \text{ nm}$ ($\epsilon = 185 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, figure 33, I). En voltammétrie cyclique une vague d'oxydation très intense à $E_{p_a} = 1,04 \text{ V}$ n'a pas pu être clairement attribuée. Son intensité et son irréversibilité sont cependant en faveur d'un phénomène d'oxydation catalytique. Le complexe L⁵(Cu^{II})_{cy} présente également une vague de réduction réversible caractéristique à $E_{1/2} = -0,99 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 120 \text{ mV}$) et attribuée au système Cu^{II}/Cu^I ainsi qu'un pic de réduction irréversible à $E_{p_c} = -2,15 \text{ V}$ correspondant à la déposition de cuivre métallique (figure 33, II) ⁽¹¹⁾.

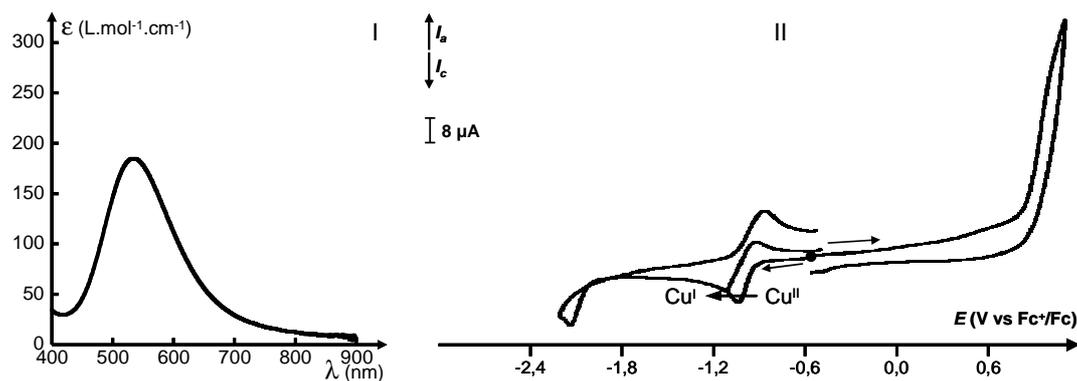


figure 33. (I) Spectres d'absorption de L^5Cu^{II} . (II) Courbes de voltammétrie cyclique de L^5Cu^{II} tracées à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

- **Fe^{II}** : Ce complexe ne présente aucune bande d'adsorption entre 900 et 400 nm. De même, il ne présente pas de vague rédox bien définie. Notons que ce complexe a été préparé sous air et, par analogie avec d'autres complexes de fer-cyclame, on peut supposer qu'il est probablement oxydé en complexe de fer (III).

- **Ni^{II}** : Une bande d'absorption peu intense est observée à $\lambda_{\text{max}} = 471 \text{ nm}$ ($\epsilon = 60 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$; figure 34, I). Deux vagues d'oxydation irréversibles sont observées à $E_{\text{pa}} = 0,77 \text{ V}$ et $1,05 \text{ V}$, ainsi que deux vagues de réduction, à $E_{1/2} = -1,57 \text{ V}$ ($\Delta E_{\text{p}} = 120 \text{ mV}$) et $E_{\text{pc}} = -2,32 \text{ V}$ (figure 34, II) ⁽¹¹⁾.

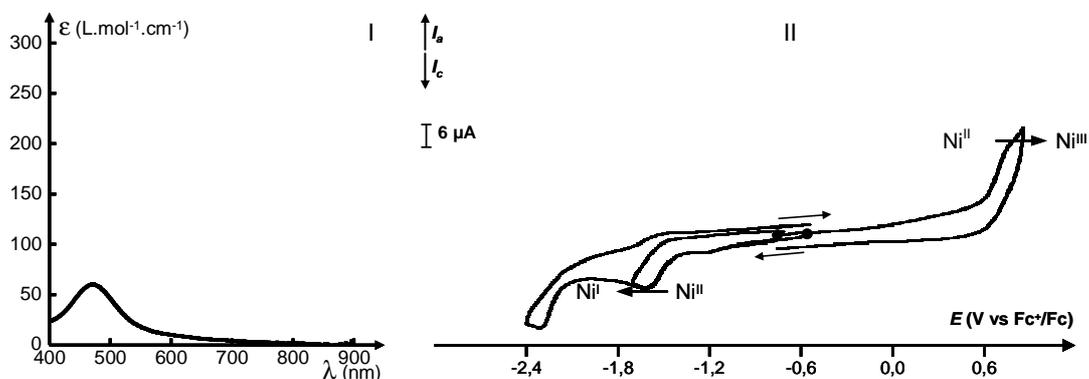


figure 34. (I) Spectres d'absorption de L^5Ni^{II} . (II) Courbes de voltammétrie cyclique de L^5Ni^{II} tracées à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

- **Zn^{II}** : Ce complexe ne présente aucune bande d'absorption entre 900 et 400 nm. En voltammétrie cyclique, seule une vague de réduction irréversible est observée à $E_{\text{pc}} = -2,31 \text{ V}$. Le phénomène d'hystérésis qui est observé sur cette courbe suggère une électrodéposition du métal sur l'électrode, suite à la décomposition du complexe réduit.

III. 2. c. Complexes de L^6

Tout comme pour L^3 , les propriétés des complexes de L^6 ne seront pas détaillées dans ce mémoire. Néanmoins les données électrochimiques et spectroscopiques relatives aux complexes de L^6 sont compilées dans la Table 5 et la Table 6.

III. 3. Etude électrochimique et spectroscopique des complexes de L^2

III. 3. a. Complexes synthétisés avec l'addition préalable d'un équivalent de Co^{II}

Les complexes de cobalt (II) ont été particulièrement étudiés en raison de leurs propriétés remarquables (électrochromisme, gélification). Le complexe contenant un seul équivalent d'ion $Co(II)$ est notamment le seul ayant été isolé. Les propriétés spectroscopiques d'une solution L^2Co sans, puis avec addition d'un second équivalent de $Co(II)$ ou d'un autre cation métallique sont décrites dans la Table 7. Pour mémoire, les valeurs caractéristiques pour l'absorption dans le visible des complexes de référence significatifs sont indiquées dans les différentes tables de ce paragraphe.

Table 7. Propriétés spectroscopiques des complexes de $L^2(Co^{II})(M^{II})$.

Métal 2	λ_{max} (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Référence	λ_{max} (ϵ)
Aucun	521	2220	<i>ttpy</i> ₂ Co ^{II}	513 (2700)
Co ²⁺	521	2500	<i>ttpy</i> ₂ Fe ^{II}	572 (25900)
Cu ²⁺	521	2010	<i>ttpy</i> ₂ Ni ^{II}	800 (44)
Fe ²⁺	575	23200 / 29700 ^a		
Ni ²⁺	516 ; 800	154 ; 40		
Zn ²⁺	521	2260		

^a mesuré après 2 jours.

Après addition d'un équivalent molaire de cobalt (II) à une solution de L^2 une coloration rouge intense apparaît, présentant en spectroscopie d'absorption la bande caractéristique du motif Co^{II}_{tpy} ($\lambda_{max} = 521$ nm, $\epsilon = 2220$ $M^{-1}.cm^{-1}$, Table 7). Le complexe $L^2Co^{II}_{tpy}$ a pu être isolé par filtration après précipitation par addition d'éther éthylique, puis étudié par voltammétrie cyclique (figure 35.b) : la présence du seul motif Co^{II}_{tpy} dans ce complexe est confirmée par l'observation de vagues réversibles à $E_{1/2} = -0,19$ V ($\Delta E_p = 170$ mV), $E_{1/2} = -1,14$ V ($\Delta E_p = 80$ mV) et $E_{1/2} = -1,95$ V ($\Delta E_p = 90$ mV), superposables à celles obtenues pour le complexe de référence *ttpy*₂Co^{II} (figure 35, a). Le tracé d'une courbe de voltammétrie à l'électrode tournante d'une solution de $L^2Co^{II}_{tpy}$ a montré que ces trois transferts d'électron sont monoélectroniques.

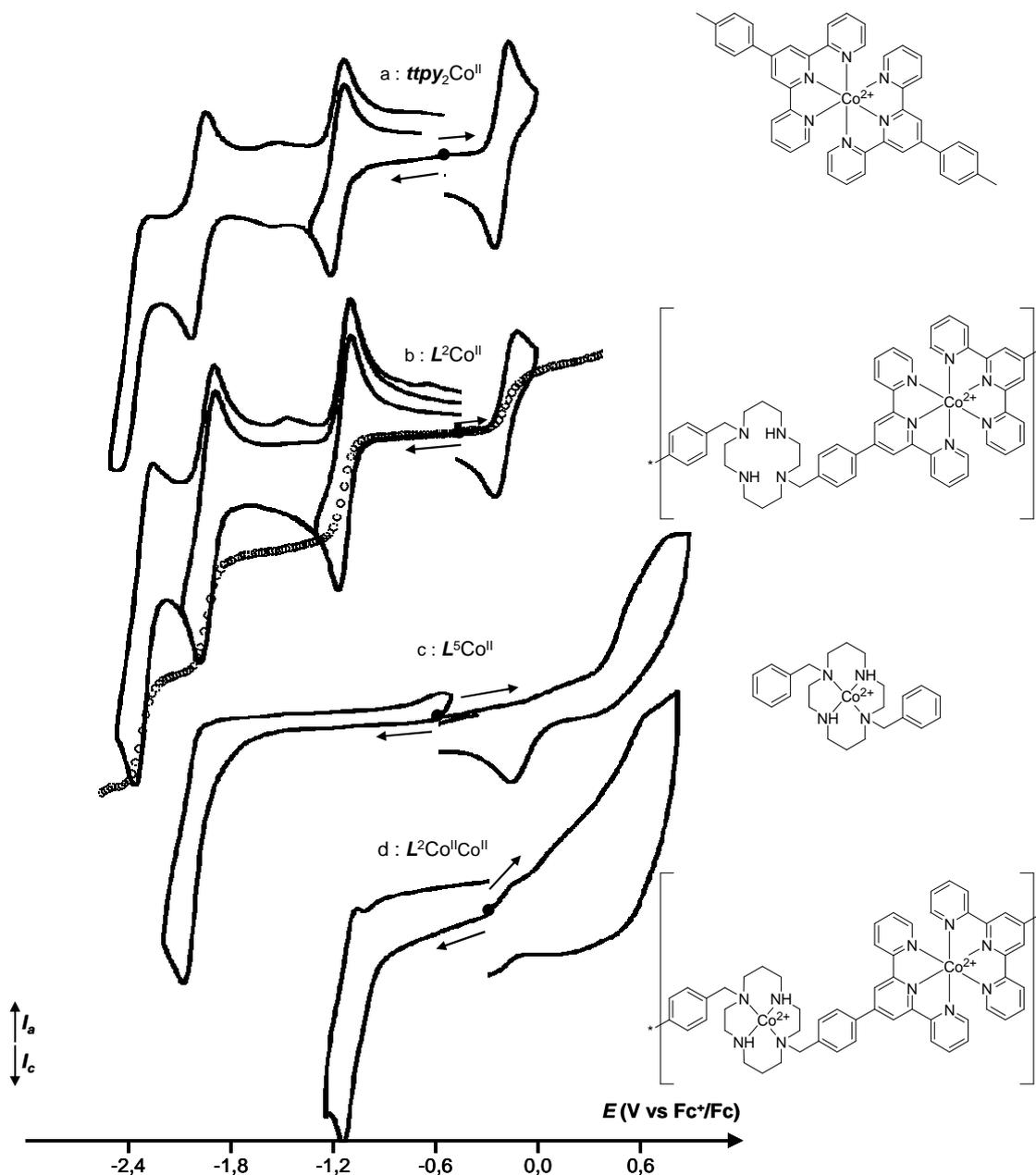


figure 35. Courbes de voltammétrie cyclique pour différents complexes de cobalt(II), tracées à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31 : ^a $\text{ttpy}_2\text{Co}^{\text{II}}$, ^b $\text{L}^2\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, ^c $\text{L}^5\text{Co}^{\text{II}}$, ^d $\text{L}^2\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}$. Courbe B en pointillés : courbe de voltammétrie à l'électrode tournante (disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, 600 tours.min⁻¹, $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$).

L'addition d'un second équivalent de cobalt (II) à une solution de $\text{L}^2\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ ne modifie pas notablement son spectre d'absorption (Table 7). En revanche le voltamogramme de cette solution rouge (L^2CoCo , figure 35.d) présente une vague d'oxydation mal définie à $E_{\text{pa}} = 0,67 \text{ V}$ correspondant à celle observée avec le complexe $\text{L}^5\text{Co}^{\text{II}}$ (figure 35.c) qui est donc attribuée à l'oxydation de Co^{II} en Co^{III} au sein des sites cyclame. L'allure de cette vague d'oxydation est dépendante de l'état de coordination du cobalt, ce qui explique ici sa mauvaise définition ⁽¹¹⁾. La vague d'oxydation peu

intense à $E_{p_a} = -0,18$ V et les vagues de réduction à $E_{p_c} = -1,11$ V et $E_{p_c} = -1,89$ V sont elles caractéristiques du motif $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Notons que l'intensité anormalement faible de la vague d'oxydation $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{\text{tpy}}$ est certainement liée à un transfert électronique lent. Des observations similaires ont déjà été faites pour d'autres systèmes cobalt (II)-*bisterpyridine* comportant aussi un site cyclame ⁽¹³⁾.

Après addition d'un équivalent molaire de cuivre (II) ou de zinc (II) à une solution de $\text{L}^2\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, l'étude par spectroscopie d'absorption révèle que la bande d'absorption à 521 nm présente la même intensité, attestant que le motif $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ reste stable en présence de ces ions métalliques (Table 7). La solution L^2CoCu présente en voltammétrie cyclique des vagues d'oxydation (peu intense) à $E_{1/2} = -0,20$ V ($\Delta E = 170$ mV) et de réduction à $E_{p_c} = -1,13$ V attribuables au système $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, tandis qu'une vague à $E_{p_c} = -1,03$ V correspond elle à la réduction du motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$. Des vagues de réduction à $E_{p_c} = -1,14$ V et $E_{p_c} = -1,60$ V sur le voltamogramme d'une solution de L^2CoZn confirment la présence du motif $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$.

En revanche l'addition de nickel (II) provoque en quelques minutes la décroissance de la bande d'absorption à 521 nm ($\epsilon = 150$ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Table 7), tandis qu'apparaît vers 800 nm ($\epsilon = 40$ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) une bande attribuable au motif $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Ceci indique clairement que la quasi-totalité des motifs $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ sont remplacés par des motifs $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. En voltammétrie cyclique, la solution de $\text{L}^2\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ présente une vague de réduction à $E_{p_c} = -1,57$ V indiquant que les terpyridines sont complexées par du nickel (II), tandis qu'une vague d'oxydation à $E_{p_a} = 0,53$ V confirme que le cobalt (II) est complexé par le site cyclame.

En présence de fer (II) seule une bande intense caractéristique du motif $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 575$ nm) est observée. Son intensité augmente rapidement en quelques heures, indiquant une compétition entre les ions fer (II) et cobalt (II) vis-à-vis des sites terpyridine, en faveur de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ (Table 7). Dans nos conditions expérimentales, en deux jours tous les sites $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ sont complètement remplacés par des sites $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ ($\epsilon = 29700$ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Les vagues d'oxydation présentes sur le voltamogramme indiquent que le cobalt (II) se trouve au sein du site cyclame ($E_{p_a} = 0,54$ V) et que les terpyridines sont complexées par le fer (II) ($E_{p_a} = 0,68$ V). Un système de pics à $-1,63$ V atteste aussi de la complexation des terpyridines par du fer (II) et non le cobalt (II), confirmant la formation en solution d'un complexe de type $\text{L}^2\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$.

En résumé, le cobalt (II) se place spontanément dans les sites terpyridines de L^2 , pour

former le complexe $L^2Co^{II}_{tpy}$. Si on ajoute du cobalt (II), du cuivre (II), ou du zinc (II) à une solution de ce complexe, ces ions sont complexés dans les sites cyclame. Par contre, les cations fer (II) et nickel (II) ajoutés dans une solution de $L^2Co^{II}_{tpy}$ remplacent le cobalt dans les terpyridines, ce métal migrant alors vers les sites cyclame.

III. 3. b. Complexes synthétisés avec l'addition préalable d'un équivalent de Cu^{II}

Les résultats de l'étude par spectroscopie d'absorption de solutions de L^2 après l'addition d'un équivalent de cuivre (II), puis d'un autre équivalent de Cu^{2+} ou d'un autre ion métallique sont présentés dans la Table 8. Pour mémoire, les valeurs caractéristiques pour l'absorption dans le visible des complexes de terpyridine et du complexe $L^5(Cu^{II})$ sont aussi données dans ce tableau.

Table 8. Propriétés spectroscopiques des complexes de $L^2(Cu^{II})(M^{II})$.

Métal 2	λ_{max} (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Référence	λ_{max} (ϵ)
Aucun	621 / 590 ^a	160 / 222 ^a	$L^5(Cu^{II})$	536 (185)
Co^{2+}	521	2240	$ttpy(Cu^{II})$	687 (73)
Cu^{2+}	571 ; 700	228 ; 150	$ttpy(Co^{II})$	513 (2700)
Fe^{2+}	575	22500	$ttpy(Fe^{II})$	572 (25900)
Ni^{2+}	606	245		
Zn^{2+}	560	185		

^a mesuré après 2 heures.

Lorsque L^2 est mis en présence d'un équivalent molaire de cuivre (II) une solution vert clair est tout d'abord observée. En quelques heures cette solution s'assombrit et adopte une coloration violacée. Le suivi par spectroscopie d'absorption de cette évolution (figure 36) rend compte de la complexation initiale du cuivre (II) par les terpyridines (a, complexe cinétique, $\lambda_{max}= 621$ nm, $\epsilon= 160$ $M^{-1}.cm^{-1}$) puis de la formation du complexe thermodynamique $L^2Cu^{II}_{cy}$ (c, $\lambda_{max}= 590$ nm, $\epsilon= 222$ $M^{-1}.cm^{-1}$). La formation du motif Cu^{II}_{cy} après équilibration de la solution est confirmée par électrochimie (figure 37), la courbe de voltammétrie cyclique présentant une vague réversible à $E_{1/2} = -0,97$ V ($\Delta E_p = 160$ mV) correspondant à la réduction du motif Cu^{II}_{cy} en Cu^{I}_{cy} . Une vague de réduction irréversible à $E_{p_c} = -1,88$ V présentant une hystérèse laisse supposer une électrodéposition de cuivre métallique sur l'électrode suite à la décomposition du complexe réduit. Sa redissolution s'effectue à $E_{p_a} = -0,62$ V. L'absence de signal à $-0,73$ V confirme que les sites terpyridine sont libres.

En présence de deux équivalents de cuivre (II) une bande d'absorption observée à $\lambda_{max}= 571$

nm ($\epsilon = 228 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$), avec un épaulement à $\lambda = 700 \text{ nm}$ ($\epsilon = 150 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) attestent sans ambiguïté de la complexation simultanée du cyclame et des terpyridines (respectivement) par du cuivre (II), conduisant à l'espèce $L^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ (figure 38, Table 8). L'intensité relativement élevée du signal observé d'absorption peut être attribuée à la superposition des deux bandes d'absorption. Une courbe de voltammétrie cyclique tracée dans cette solution (figure 39) confirme la présence des complexes de cuivre de la terpyridine ($E_{1/2} = -0,70 \text{ V}$; $\Delta E_p = 180 \text{ mV}$) et du cyclame ($E_{1/2} = -0,92 \text{ V}$; $\Delta E_p = 265 \text{ mV}$).

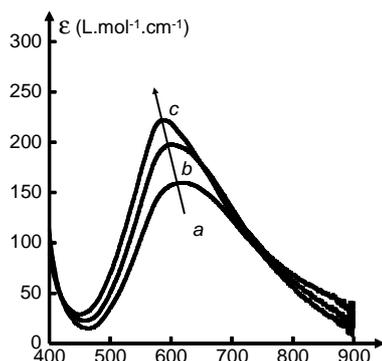


figure 36. Spectre d'absorption d'une solution de L^2 dans le DMF en présence d'un équivalent molaire de Cu^{II} . Après 5 minutes d'équilibration (a), 1 heure (b) et 2 heures (c).

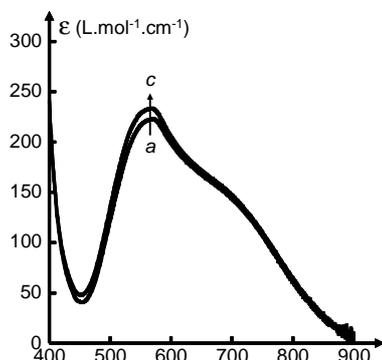


figure 38. Spectre du complexe $L^2(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}$ présentant les bandes des motifs $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ et $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ à 700 et 571 nm. a : 2 heures d'équilibration, c : 10 jours.

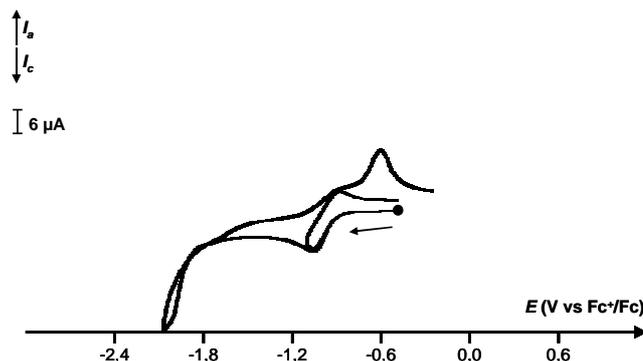


figure 37. Courbes de voltammétrie cyclique de $L^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

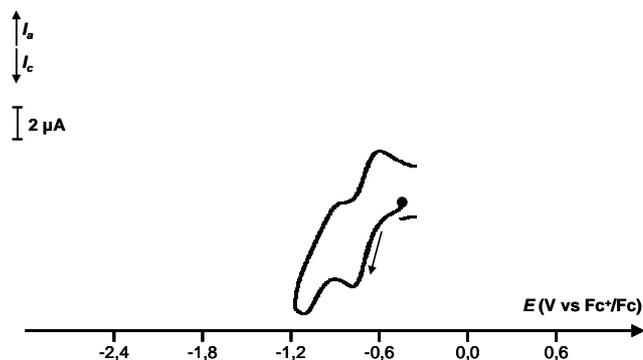


figure 39. Courbes de voltammétrie cyclique de $L^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

La bande d'absorption du complexe de cuivre (II) cyclame reste distinguable après l'addition d'un équivalent de nickel (II) ou zinc (II) à une solution de $L^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ (Table 8). D'après les vagues présentes sur le voltamogramme de la solution $L^2\text{CuNi}$ à $E_{p_c} = -1,66 \text{ V}$ et $E_{p_c} = -1,83 \text{ V}$, attribuables à la réduction du centre métallique puis du ligand dans un motif $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, le nickel (II) est complexé par les terpyridines. Les ions Cu^{2+} sont eux complexés par le cyclame, comme le montre la présence d'une vague à $E_{p_c} = -1,07 \text{ V}$ caractéristique de la réduction du motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$, ainsi que l'absence d'un signal de

réduction autour de -0,7 V qui serait attribuable au motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. La mauvaise définition de la courbe de voltammétrie de la solution de L^2CuZn peut s'expliquer par une compétition entre Cu^{II} et Zn^{II} vis-à-vis des différents sites de complexation, ces deux ions métalliques présentant une affinité marquée pour le cyclame (voir III.3.e. pour Zn^{II}). Cette compétition n'est pas mise en évidence par spectroscopie d'absorption, probablement à cause du recouvrement des bandes larges et peu intenses dues aux motifs $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ et $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$.

En présence de cobalt (II) et de fer (II) les pics très intenses caractéristiques des motifs $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$, $\epsilon = 2240 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) et $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$, $\epsilon = 22500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) masquent immédiatement les signaux du motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ (Table 8) et confirment la complexation de ces ions au sein des sites terpyridine. L'existence du motif cyclame-cuivre est confirmée par électrochimie :

- Le complexe $\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ présente trois vagues à $E_{\text{pa}} = 0,69 \text{ V}$, $E_{\text{pc}} = -1,53 \text{ V}$ et $E_{\text{pc}} = -1,64 \text{ V}$ caractéristiques du motif $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ et une vague de réduction à $E_{\text{pc}} = -1,13 \text{ V}$ propre au motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$.
- Une solution de $\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ présente les vagues à $E_{1/2} = -0,19$ et $E_{\text{pc}} = -1,14 \text{ V}$ caractéristiques du complexe $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ ainsi que la vague à $E_{\text{pc}} = -1,04 \text{ V}$ des complexe de cuivre (II) cyclame.

En résumé, l'addition de cuivre (II) à une solution de L^2 entraîne la formation, après équilibration, du complexe Cu-cyclame $\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$. Lorsqu'ils sont ajoutés à une solution de $\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$, les cations Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{II} et Ni^{II} n'entrent pas en compétition avec le cuivre (II) vis-à-vis des sites cyclame et sont complexés par les terpyridines. Par contre Zn^{II} est en compétition avec Cu^{II} vis-à-vis des différents sites de complexation de L^2 , ces deux cations métalliques présentant une affinité marquée pour le cyclame.

III. 3. c. Complexes synthétisés avec l'addition préalable d'un équivalent de Fe^{II}

Table 9. Propriétés spectroscopiques des complexes de $\text{L}^2(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{II}})$.

Métal 2	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Référence	λ_{max} (ϵ)
Aucun	574	23000 / 12300 ^a	ttpy(Fe^{II})	572 (25900)
Co^{2+}	575	22100		
Cu^{2+}	575	21800		
Fe^{2+}	574	24400		
Ni^{2+}	574	15100 / 12300 ^a		
Zn^{2+}	574	22100		

^a déterminé après 10 jours.

L'influence de l'addition d'un deuxième cation métallique sur l'absorbance de solutions de L^2 initialement complexé par du fer (II) est résumée par les données rassemblées dans la Table 9.

En présence d'un équivalent molaire de fer (II), une solution de L^2 prend instantanément une coloration violette très intense ($\lambda_{\text{max}} = 574 \text{ nm}$, $\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) caractéristique des motifs $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Néanmoins cette bande diminue après plusieurs jours d'équilibration, phénomène qui pourrait s'expliquer par l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} dans les sites terpyridine. Toutefois, cette hypothèse s'est finalement avérée peu plausible car, comme nous le verrons plus loin, un tel comportement n'est pas observé lorsque le site cyclame est occupé par un autre cation (Table 9). Une seconde hypothèse serait l'existence d'un équilibre entre les sites cyclame et terpyridine très déplacé en faveur des sites terpyridine. Il est possible qu'en présence d'air les ions Fe^{2+} au sein du site cyclame soient spontanément oxydés, ce qui aurait pour effet d'oxyder progressivement les ions Fe^{2+} et expliquerait le comportement observé. Le voltamogramme de cette solution (figure 40) présente la vague d'oxydation du motif $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ à $E_{\text{pa}} = 0,64 \text{ V}$ centrée sur le métal ainsi que le système double en réduction ($E_{\text{pc}} = -1,61 \text{ V}$ et $E_{\text{pc}} = -1,666 \text{ V}$) centré sur le ligand représentatifs du complexe de fer (II) bisterpyridine.

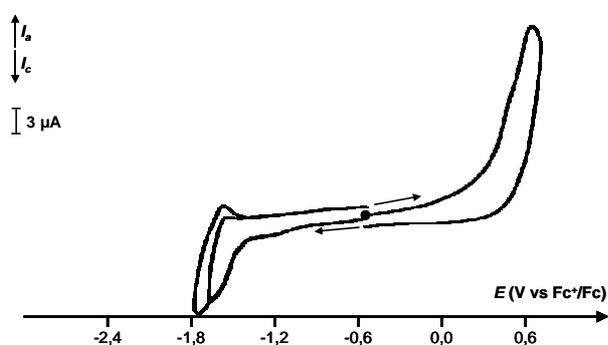


figure 40. Courbes de voltammétrie cyclique de $L^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

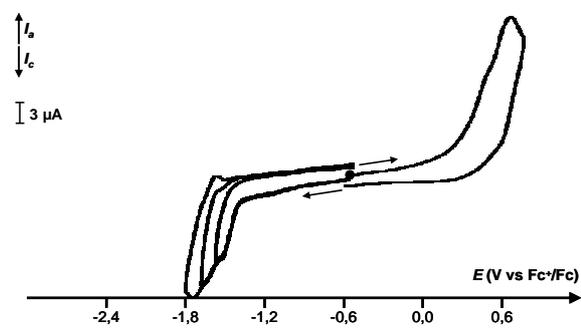


figure 41. Courbes de voltammétrie cyclique de $L^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{cy}}$, tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

Suite à l'addition des ions Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ou Zn^{2+} à une solution de $L^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, la bande caractéristique à 575 nm conserve son intensité ($\epsilon \sim 23000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Table 9), ce qui permet d'affirmer que les complexes de fer (II)-bisterpyridine ne sont pas perturbés par l'addition de ces ions métalliques. La présence du motif $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ est confirmée d'après la vague d'oxydation vers 0,6 V retrouvée dans chacun de ces complexes par électrochimie. Dans le cas du cobalt, une vague supplémentaire d'oxydation observée à $E_{\text{pa}} = 0,51 \text{ V}$ (figure 42) atteste de la présence du motif $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}$

($\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$: $E_{\text{pa}} = 0,66 \text{ V}$). Dans le cas de la solution L^2FeFe , l'apparition d'une vague de réduction supplémentaire vers $-1,5 \text{ V}$ par rapport au complexe $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ peut être attribuée à la présence du motif $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{cy}}$.

L'addition de nickel (II) conduit en revanche à une diminution importante de l'intensité du pic à 575 nm ($\epsilon = 12300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), indiquant la compétition entre fer (II) et nickel (II) vis-à-vis des sites terpyridine et donc l'existence d'un mélange d'espèces.

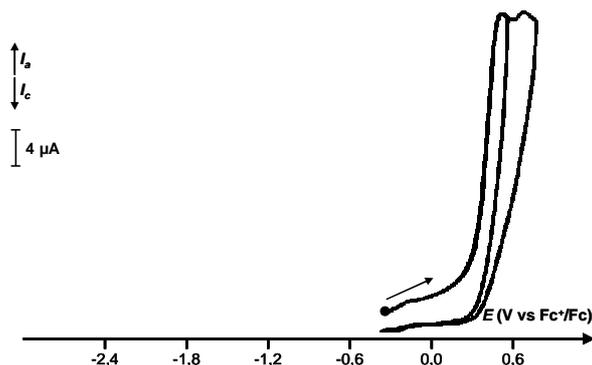


figure 42. Courbes de voltammétrie cyclique de $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}$, tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

En résumé, le fer (II) forme avec L^2 des complexes très stables et très colorés de bisterpyridine. Seul le nickel (II) est capable de perturber ce complexe $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, donnant lieu à la formation d'un mélange de complexes. L'addition de cobalt (II), cuivre (II), fer (II) et zinc (II) conduit à leur complexation par les sites cyclame.

III. 3. d. Complexes synthétisés avec l'addition préalable d'un équivalent de Ni^{II}

Les résultats de cette étude sont résumés dans la Table 10.

Table 10. Propriétés spectroscopiques des complexes de $\text{L}^2(\text{Ni}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{II}})$

Métal 2	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Référence	λ_{max} (ϵ)
Aucun	805	49	$\text{ttpy}(\text{Ni}^{\text{II}})$	800 (44)
Co^{2+}	788	39	$\text{ttpy}(\text{Fe}^{\text{II}})$	572 (25900)
Cu^{2+}	588	222	$\text{L}^5(\text{Cu}^{\text{II}})$	536 (185)
Fe^{2+}	574	2710 / 4470 ^a		
Ni^{2+}	801	44		
Zn^{2+}	788	46		

^a déterminé après 10 jours.

L'addition d'un équivalent molaire de nickel (II) à une solution de L^2 entraîne l'apparition

d'une faible coloration jaune. L'étude de cette solution par spectroscopie d'absorption indique la présence d'une bande peu intense ($\epsilon = 49 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 805 nm caractéristique des motifs $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ (Table 10). L'étude par voltammétrie cyclique de cette solution de $\text{L}^2\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ révèle la présence de signaux à $E_{p_c} = -1,64 \text{ V}$ et $E_{p_c} = -1,77 \text{ V}$, attribuables aux réductions centrées respectivement sur le métal et sur le ligand du motif $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ (figure 43).

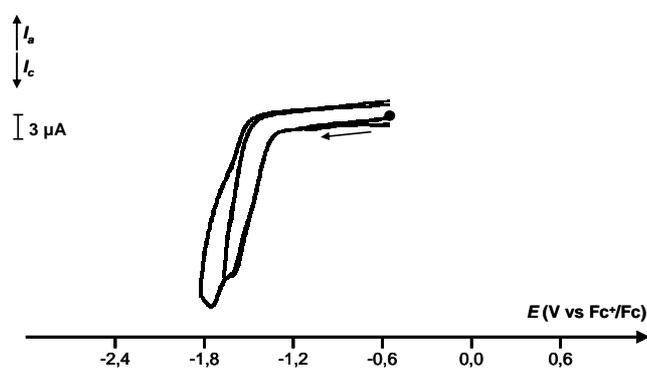


figure 43. Courbes de voltammétrie cyclique du complexe $\text{L}^2\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$, tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

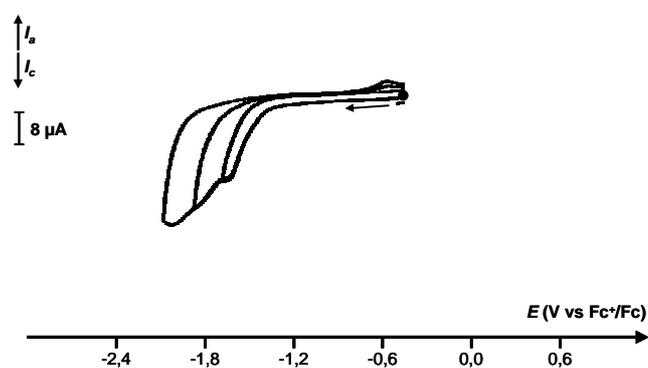


figure 44. Courbes de voltammétrie cyclique du complexe $\text{L}^2\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{cy}}$, tracées à $V = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

En présence d'un deuxième équivalent de nickel (II) le spectre d'absorption de la solution de $\text{L}^2\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ n'est pas modifié (Table 10). L'apparition en voltammétrie d'une troisième vague de réduction à $E_{p_c} = -2,04 \text{ V}$ est une bonne indication de la complexation dans le site cyclame du nickel (II) ajouté.

L'addition d'un équivalent de cobalt (II) ou de zinc (II) à une solution de L^2Ni ne modifie pas l'intensité de la bande à 800 nm. La formation du motif $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ est révélée par voltammétrie cyclique d'après la vague à $E_{p_a} = 0,53 \text{ V}$ caractéristique de l'oxydation $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{\text{cy}}$. Par ailleurs les vagues de réduction à $E_{p_c} = -1,57 \text{ V}$ et $E_{p_c} = -1,73 \text{ V}$ correspondent au complexe de nickel (II)-bisterpyridine (figure 45). La solution L^2NiZn présente des vagues de réduction à $E_{p_c} = -1,66$ et $-1,83 \text{ V}$ qui confirment qu'un ion métallique est complexé par les terpyridines.

En présence de cuivre (II), la bande caractéristique du motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$, $\epsilon = 225 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui formé masque la bande de $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Les pics à $E_{p_c} = -1,66$ et $-1,83 \text{ V}$ correspondent à la réduction du motif $\text{Ni}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Cependant le motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ observé en spectroscopie d'absorption dans le visible n'est pas distingué en voltammétrie.

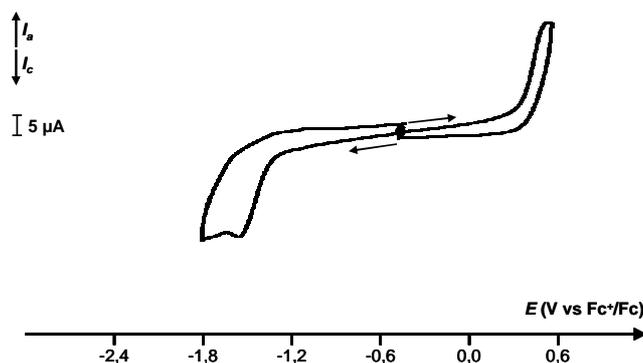


figure 45. Courbes de voltammétrie cyclique du complexe $L^2Ni^{II}tpyCo^{II}cy$, tracées à $V = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

L'addition de fer (II) à une solution de L^2Ni conduit logiquement à une compétition avec le nickel (II) vis-à-vis des sites terpyridines, comme le montre l'apparition d'une bande à 574 nm. En revanche, l'intensité relativement faible de cette bande indique que cet équilibre est en faveur du motif $Ni^{II}tpy$. Ce mélange présente en voltammétrie cyclique une vague vers 0,7 V et les vagues de réduction mal définies qui apparaissent entre -1,65 et -1,95 V ne permettent pas la distinction entre les différentes espèces qui peuvent se former dans ces conditions.

En résumé, l'addition de nickel (II) à une solution de L^2 conduit à la formation des complexes de bisterpyridine les plus stables. Même le fer (II) n'entre que faiblement en compétition avec ce type de complexe. L'addition d'un second équivalent métallique de cobalt (II), cuivre (II), nickel (II) et zinc (II) conduit uniquement à leur complexation par les sites cyclame.

III. 3. e. Complexes synthétisés avec l'addition préalable d'un équivalent de Zn^{II}

Les résultats de cette étude en présence de zinc (II) et d'un autre cation métallique sont rassemblés dans la Table 11.

Table 11. Propriétés spectroscopiques des complexes de $L^2(Zn^{II})(M^{II})$.

Métal 2	λ_{max} (nm)	\mathcal{E} ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Référence	λ_{max} (\mathcal{E})
Aucun	Pas d'absorption dans le visible		<i>tpty</i>(Co^{II})	513 (2700)
Co ²⁺	521	2590	<i>tpty</i>(Cu^{II})	687 (73)
Cu ²⁺	672 / 557	87 / 153 ^a	<i>tpty</i>(Fe^{II})	572 (25900)
Fe ²⁺	574	23900	<i>tpty</i>(Ni^{II})	800 (44)
Ni ²⁺	798	45	<i>L</i>⁵(Cu^{II})	536 (185)
Zn ²⁺	Pas d'absorption dans le visible			

^a déterminé après 2 jours.

En présence d'un équivalent molaire de zinc (II), une solution de L^2 ne présente aucune bande d'absorption dans le visible et son étude par voltampérométrie cyclique montre la présence de deux vagues à $E_{1/2} = -1,58$ V et $E_{pc} = -1,75$ V, caractéristiques de la réduction de terpyridines complexées. Cependant, le pic à $E_{pc} = -2,35$ V peut être attribué à la réduction de l'espèce Zn^{II}_{cy} , tandis que les pics à $E_{pc} = -2,39$ V et $E_{pc} = -2,91$ V correspondent à la réduction de terpyridines non complexées. Ces observations démontrent *a priori* que le zinc (II) est partagé entre les sites terpyridines et cyclame, mais l'intensité beaucoup plus importante du dernier système de pics indique que la complexation des terpyridines reste minoritaire.

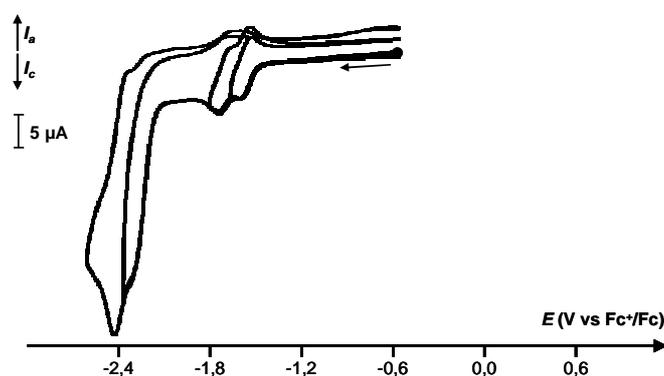


figure 46. Courbes de voltammétrie cyclique pour le complexe L^2Zn^{II} , tracées à $V = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

Afin de confirmer cette observation, une étude de titration RMN a été menée sur L^2 en présence de différents équivalents molaires de zinc (II). Il ressort de cette étude que les pics correspondant aux terpyridines sont peu affectés par l'introduction du premier équivalent de Zn^{II} (figure 48 : élargissement des pics), tandis que les pics du cyclame sont très affectés (figure 47 : disparition des pics caractéristiques et apparition de bandes larges mal définies). Au-delà d'un équivalent les signaux correspondant aux protons des terpyridines sont particulièrement affectés par l'addition de zinc (II) avec l'apparition de pics vers 9,5 ppm et la disparition des pics caractéristiques de la terpyridine libre (figure 49) tandis que les signaux du cyclame ne montrent pas d'évolution notable (figure 50).

Ces expériences indiquent que le zinc (II) est prioritairement complexé par le cyclame jusqu'à un équivalent d'ion métallique par ligand L^2 puis est complexé par les terpyridines. Une compétition entre terpyridine et cyclame semble néanmoins exister entre ces deux sites vis-à-vis de cet ion métallique.

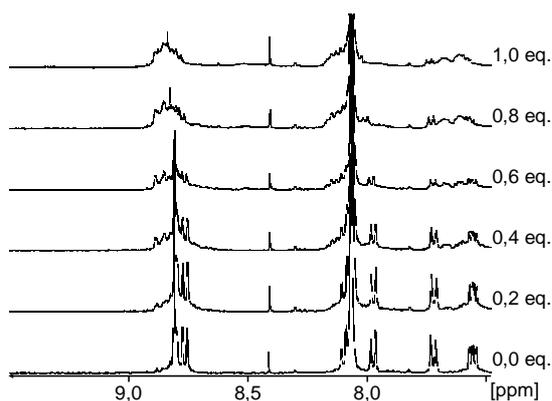


figure 47. Titration de L^2 par addition de 0 à 1 eq. de Zn^{II} .
Zone des sites terpyridine. Les pics sont déformés.

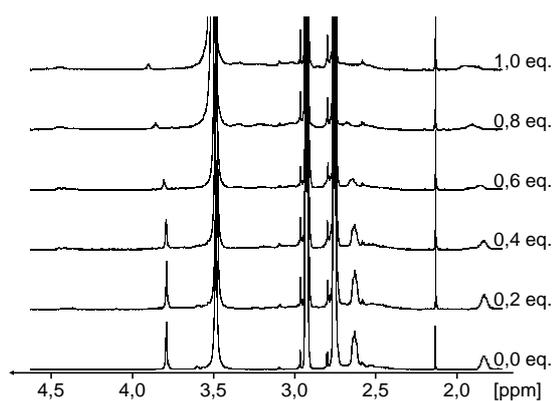


figure 48. Titration de L^2 par addition de 0 à 1 eq. de Zn^{II} .
Zone des sites cyclame. Les pics disparaissent.

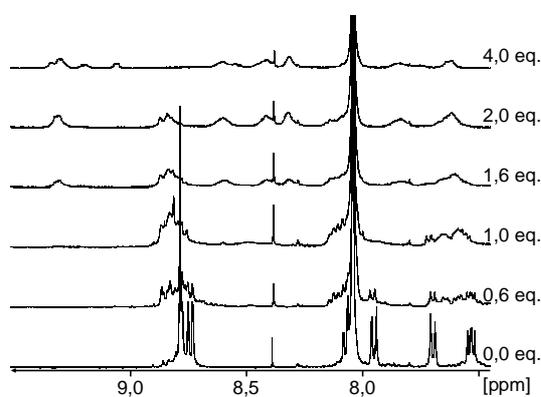


figure 49. Titration de L^2 par addition de 0 à 4 eq. de Zn^{II} .
Zone des sites terpyridine. De 0 à 1 eq. Les pics sont déformés. Au-delà ils disparaissent au profit d'autres pics.

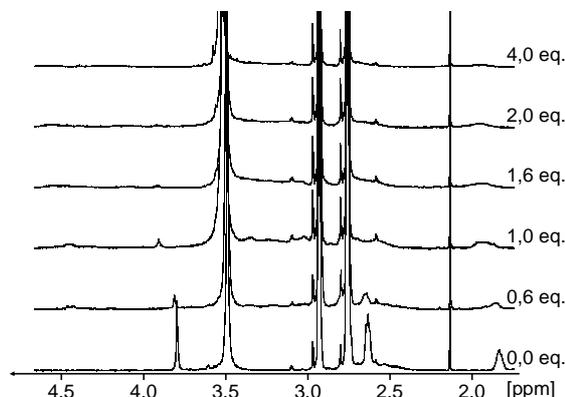


figure 50. Titration de L^2 par addition de 0 à 4 eq. de Zn^{II} .
Zone des sites cyclame. A 1 eq. Les pics caractéristiques ont disparu.

L'addition de cobalt (II), fer (II) et nickel (II) à une solution de $L^2Zn^{II}_{cy}$ conduit clairement d'après les spectres d'absorption dans le visible, à la complexation de ces ions par les sites terpyridine. Ce comportement est confirmé par voltammétrie cyclique :

- une solution de $L^2Zn^{II}_{cy}Co^{II}_{tpy}$ (rouge, $\lambda_{max} = 521 \text{ nm}$, $\epsilon = 2590 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) présente une vague de réduction à $-1,14 \text{ V}$ attribuable à la réduction du motif Co^{II}_{tpy} en Co^I_{tpy} .
- Le voltamogramme de $L^2Zn^{II}_{cy}Ni^{II}_{tpy}$ ($\lambda_{max} = 798 \text{ nm}$, $\epsilon = 45 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) présente les vagues à $E_{pc} = -1,66 \text{ V}$ et $E_{pc} = -1,83 \text{ V}$ qui confirment la complexation des terpyridines par un cation métallique.
- La vague d'oxydation très faiblement réversible à $E_{1/2} = 0,62 \text{ V}$ attribuable à l'oxydation du centre métallique et les vagues de réduction du ligand à $E_{1/2} = 1,61 \text{ V}$ et $E_{1/2} = 1,70 \text{ V}$ observées avec une solution de $L^2Zn^{II}_{cy}Fe^{II}_{tpy}$ ($\lambda_{max} = 574 \text{ nm}$, $\epsilon = 23900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) confirment que le fer (II) est complexé par les terpyridines.

En revanche, lors de l'addition de cuivre (II) la formation d'un mélange est observée, suggérant une compétition avec le zinc (II) (figure 51). Après équilibration le motif $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ semble majoritaire, comme le montre l'apparition d'une bande à 557 nm (Table 11). Cependant le voltamogramme de la solution L^2ZnCu confirme la présence d'un mélange d'espèces, avec notamment des vagues à $E_{\text{pc}} = -0,77 \text{ V}$ et $E_{\text{pc}} = -1,21 \text{ V}$ caractéristiques respectivement de la réduction des motifs $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$ et $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$.

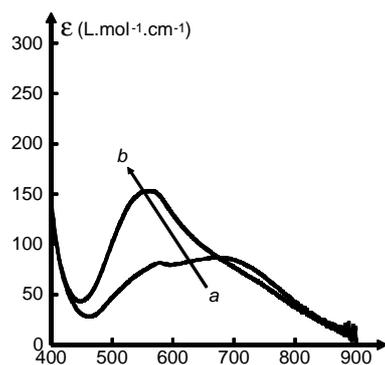


figure 51. Evolution de l'absorbance d'une solution de $\text{L}^2\text{Zn}^{\text{II}}$ après l'addition d'un équivalent de cuivre (II). après 2 heures (a) et 2 jours (b). d'équilibration.

En présence de deux équivalents de zinc (II) les vagues à $E_{1/2} = -1,60 \text{ V}$ et $E_{1/2} = -1,69 \text{ V}$ indiquent la présence de motifs $\text{Zn}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Par rapport au système $\text{L}^2\text{Zn}^{\text{II}}$, la vague caractéristique de la complexation du cyclame par le zinc (II) apparaît à $E_{\text{pc}} = -2,26 \text{ V}$, tandis que la vague caractéristique des terpyridines libres à ($E_{\text{pc}} = -2,39 \text{ V}$) n'est plus observée.

Il est intéressant de noter que les complexes de zinc (II) sont fluorescents. Ce comportement n'est observé que dans le DMF avec des contre-ions chlorures. L'intensité d'émission est maximale pour un demi-équivalent de zinc (II) par ligand L^2 (cf. annexes)

En résumé, lorsqu'il est le seul cation métallique ajouté dans une solution de L^2 le zinc (II) est complexé majoritairement par les sites cyclame du ligand multitopique. Une complexation compétitive est ensuite observée si on ajoute des ions Cu^{II} . Les ions Co^{II} , Fe^{II} , Ni^{II} et Zn^{II} sont eux complexés quantitativement par les groupements terpyridine de L^2 .

III. 4. Etude électrochimique et spectroscopique des complexes de L^3

Bien qu'une étude identique à la précédente ait été menée avec le ligand diméthylé L^3 , nous ne détaillerons pas ici ces résultats. De par la similitude des comportements spectroscopiques et électrochimiques observés pour L^3 par rapport à L^2 , nous n'indiquerons que les faits remarquables et les conclusions générales pour les complexes de ce ligand diméthylé.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 en présence d'un seul équivalent molaire de cation métallique

Seul le cuivre (II) est complexé dans le site diméthylcyclame et la formation du complexe « cinétique » cuivre (II)-bisterpyridine n'est pas observé. Le comportement de « switch » moléculaire typique des dérivés diméthylés du cyclame (figure 52) et mettant en jeu des réorganisations configurationnelles a été observé avec le complexe $L^3Cu^{II}_{cy}$ (figure 53) ⁽¹⁴⁾.

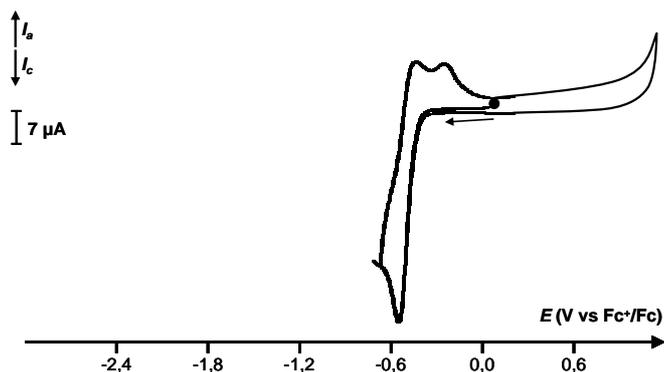


figure 52. Courbe de voltammétrie cyclique de L^6Cu^{II} . $L^2Fe^{II}_{tpy}Co^{II}_{cy}$, tracées à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.



figure 53. Courbe de voltammétrie cyclique de L^3Cu^{II} . $L^2Fe^{II}_{tpy}Co^{II}_{cy}$, tracées à $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ dans les mêmes conditions que celles décrites dans la figure 31.

Les autres ions métalliques sont complexés exclusivement par les sites terpyridine et le zinc (II) ne semble pas être complexé par le site diméthylcyclame. La décroissance de l'intensité d'absorption de la bande à 568 nm qui avait été observée pour les solutions de L^2Fe^{II} n'est pas observée pour L^3Fe^{II} , laissant supposer que la compétition avec les terpyridines est beaucoup moins prononcée pour le cyclame diméthylé que pour le cyclame non méthylé.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 en présence de deux équivalents molaires d'un même cation métallique (polymères homométalliques)

En dehors du cuivre (II), la complexation d'autres cations métalliques au sein du diméthylcyclame n'a pas été observée. En revanche, la formation de complexes de terpyridine a pu être mise en évidence et identifiée avec certitude pour chacun des cations métalliques employés.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 formés par l'addition d'un équivalent molaire de cobalt (II) suivi d'un équivalent d'un autre ion métallique

La formation de complexe de cobalt (II) diméthylcyclame est défavorisée par rapport à celle du motif Co^{II}_{tpy} . Ceci explique que contrairement à ce qui avait été observé pour L^2 , l'addition de Fe^{2+} à une solution de L^3Co^{II} n'entraîne pas la disparition totale des motifs Co^{II}_{tpy} . Il apparaît que seul le Ni^{II} est capable de substituer totalement le cobalt (II) dans les terpyridines. *A contrario*, dans le cas de Cu^{II} et Zn^{II} le cobalt reste complexé par les terpyridines et le motif Cu^{II}_{cy} a été mis en évidence.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 formés par l'addition d'un équivalent molaire de cuivre (II) suivi d'un équivalent d'un autre ion métallique

La vague de réduction du cuivre (II) diméthylcyclame est située au même potentiel que celle du cuivre (II) bisterpyridine ; néanmoins, l'intensité de la bande d'absorption à $\lambda_{max}=666$ nm nous permet d'affirmer clairement que le motif formé est bien Cu^{II}_{cy} . Ce complexe est observable dans tous les cas et ne semble pas être déstabilisé suite à l'addition d'un autre ion métallique, en dehors peut être du cas de Zn^{2+} . Lorsque du cobalt (II), du fer (II) ou du nickel (II) sont additionnés à une solution de L^3Cu^{II} , la formation des complexes de terpyridine de ces ions métalliques a été observée sans ambiguïté.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 formés par l'addition d'un équivalent molaire de fer (II) suivi d'un équivalent d'un autre ion métallique

Les motifs Fe^{II}_{tpy} semblent préservés lors de l'addition de cuivre (II) et de zinc (II). En présence de cobalt (II) et de nickel (II) un équilibre se met en place vis-à-vis de la complexation des sites terpyridine et la complexation du diméthylcyclame n'a pas été mise en évidence.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 formés par l'addition d'un équivalent molaire de nickel (II) suivi d'un équivalent d'un autre ion métallique

Le motif Ni^{II}_{tpy} semble particulièrement stable même en présence des autres cations métalliques. L'addition d'ions cobalt (II) ou cuivre (II) entraîne la formation des motifs Co^{II}_{cy} et Cu^{II}_{cy} , tandis qu'aucun résultat n'a permis d'affirmer que le fer (II) ou le zinc (II) peuvent être complexés au sein du cyclame. Remarquons que dans ces conditions moins de 5% de motifs Fe^{II}_{tpy} sont observés

après une semaine de mise à l'équilibre.

✧ Bilan des études spectrales et électrochimiques des complexes de L^3 formés par l'addition d'un équivalent molaire de zinc (II) suivi d'un équivalent d'un autre ion métallique

Le zinc (II), initialement complexé par les terpyridines est déplacé par les ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+} , conduisant aux complexes de terpyridine de ces cations métalliques. Le cuivre (II) occupe les sites cyclame et ne perturbe pas les motifs Zn^{II}_{tpy} . La formation de motifs Zn^{II}_{cy} n'est pas observée.

III. 5. Conclusions des études spectroscopique et électrochimique de la complexation de L^2 et L^3

La spectroscopie d'absorption dans le visible s'est révélée être une technique analytique très efficace pour évaluer le comportement des ligands ditopiques L^2 et L^3 en présence de cations métalliques. La voltammétrie cyclique s'est également avérée être une technique performante et complémentaire, même si les résultats des études électrochimiques sont parfois difficiles à exploiter en raison de la présence de multiples signaux dus aux mélanges de complexes obtenus en solution. Il serait utile de réaliser cette même étude sous atmosphère inerte et anhydre, ainsi que sur les complexes isolés et caractérisés, pour clarifier les études électrochimiques. Toutefois cette étude serait fastidieuse et n'apporterait que peu de renseignements complémentaires, voire aucun complément d'information dans certains cas. Elle serait même impossible dans certains cas car, comme nous le verrons plus loin, certains polymères ne peuvent pas être isolés.

En présence d'un équivalent de Ni^{II} , Fe^{II} et Co^{II} les ligands L^2 et L^3 forment principalement des complexes de bisterpyridine. A la lumière de ces résultats, concernant l'affinité des cations métalliques considérés pour les sites terpyridine, nous pouvons proposer la classification générale suivante : **Ni > Fe ≥ Co > Zn ≥ Cu**. La répartition des cations au sein des polymères de coordination hétérométalliques sera sélective avec les cations situés à chacune des deux extrémités de ce classement (Ni^{2+} et Cu^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+}). Lorsque deux métaux proches dans ce classement sont présents simultanément (Ni^{2+} et Fe^{2+} , par exemple) un mélange de complexes est généralement observé, dont les proportions sont influencées par l'ordre d'addition de ces cations métalliques.

Les comportements de L^2 et L^3 sont relativement comparables, les sites cyclame présentant

une bonne affinité pour les ions Cu^{2+} . Le site diméthylcyclame de L^3 semble toutefois former des complexes moins stables avec les cations métalliques que le site cyclame de L^2 ($L^3_{\text{cy}} < L^2_{\text{cy}}$). Dans le cas de l'addition d'un équivalent molaire de zinc (II), ceci se traduit par la formation exclusive des complexes $L^3(\text{Zn}^{\text{II}})_{\text{ipy}}$ contre $L^2(\text{Zn}^{\text{II}})_{\text{cy}}$. Ce résultat est en accord avec des études de complexation relevées dans la littérature qui indiquent que la substitution de ce macrocycle abaisse généralement son pouvoir complexant.

D'autres études pourraient également améliorer la compréhension et la caractérisation de ces phénomènes de complexation. Par exemple, des études thermodynamiques de titration isothermique permettraient d'établir une échelle quantitative d'affinité métal-ligand plutôt que de reposer sur une échelle relative et qualitative.

A ce stade, nos études permettent de confirmer la formation de complexes de coordination. Toutefois, aucune information ne démontrant la formation d'espèces polymères, d'autres études ont été réalisées par la suite, dont notamment des études de viscosimétrie, de manière analogue à ce qui a été présenté au cours du chapitre III pour le ligand à L^1 à espaceur dioxocyclame.

IV. Comportement macromoléculaire

IV. 1. Etude de la formation de polymères par viscosimétrie

Comme nous l'avons vu précédemment, l'élongation de chaînes de metallopolymères peut être mise en évidence par viscosimétrie, à partir de solutions de ligand contenant une concentration croissante en ions métalliques ⁽⁴⁵⁾. De façon comparable à ce qui a été fait pour **L¹**, les expériences menées sur **L²** ont été effectuées à partir d'une solution de ligand concentrée à 13 mM, le solvant employé pour solubiliser ce ligand et les sels métalliques étant le DMF. Des aliquotes de solutions de Fe(BF₄)₂, Co(BF₄)₂, Ni(BF₄)₂ et Cu(BF₄)₂ de concentration 260 mM ont été additionnées progressivement, jusqu'à atteindre quatre équivalents molaires de sel métallique par monomère. En raison de la faible solubilité du tétrafluoroborate de zinc (II), cette espèce métallique sera utilisée sous sa forme triflate (260 mM). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 54 et compilés dans la Table 12.

IV. 1. a. Etude de l'évolution des courbes de viscosimétrie

On note tout d'abord que l'allure des courbes et les viscosités maximales atteintes varient de façon importante en fonction de la nature du cation métallique mis en jeu. Nous allons dans un premier temps comparer et expliquer qualitativement l'évolution des différents systèmes, puis nous déterminerons leur rapport de forme.

D'après les résultats des études spectroscopiques et électrochimiques, l'addition d'un seul équivalent de sel métallique à une solution de **L²** se traduit par deux types de comportements, le cation étant préférentiellement soit complexé par le centre cyclame (cas de Cu²⁺ et Zn²⁺), soit complexé par les groupes terpyridine (Co²⁺, Ni²⁺ et Fe²⁺). Ces comportements se retrouvent lorsqu'on étudie la variation de la viscosité des solutions de **L²** selon la nature du cation ajouté (figure 54).

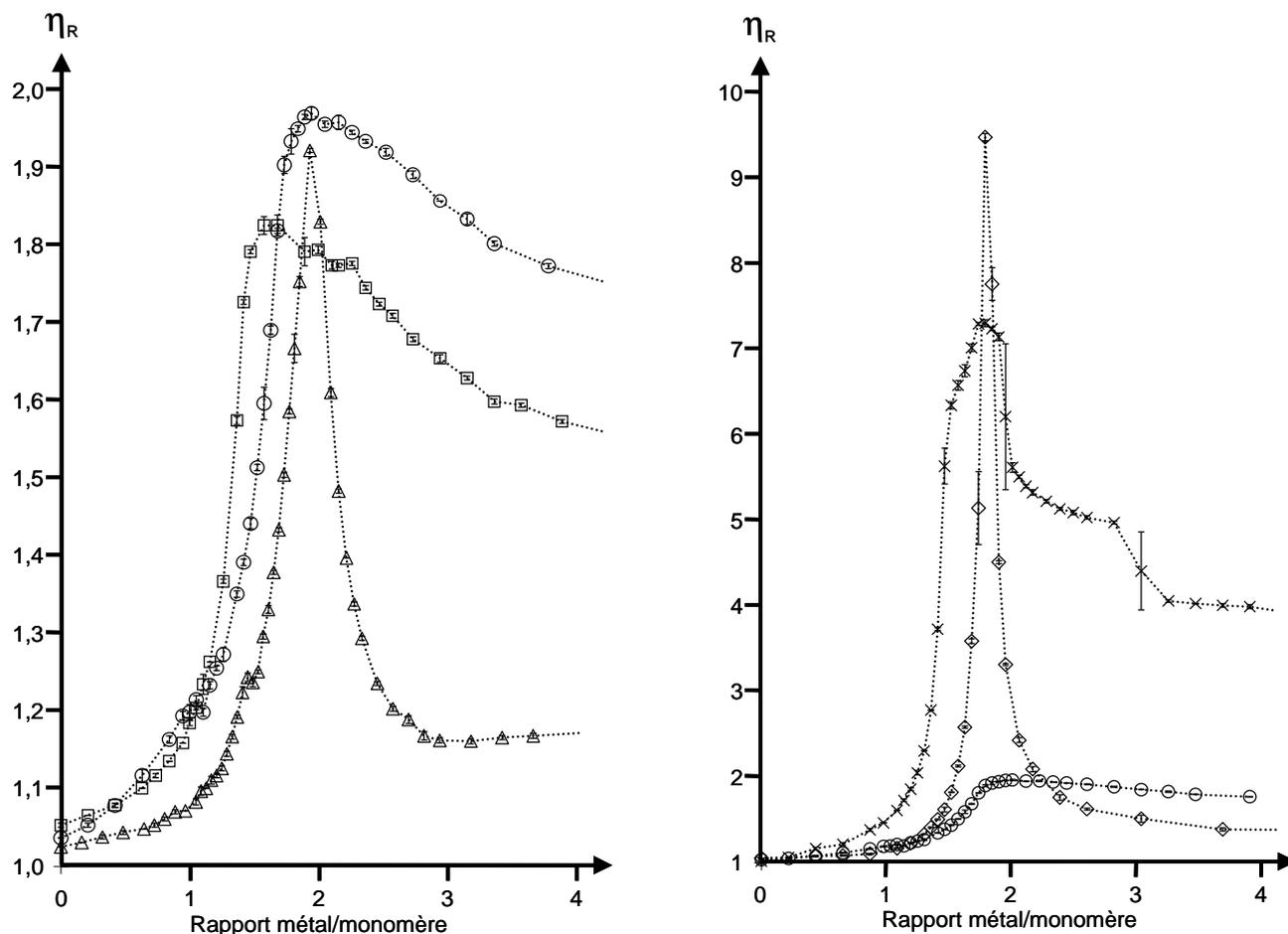


figure 54. Evolution de la viscosité d'une solution de L^2 13 mM dans le DMF, suite à l'addition de sels métalliques (260 mM, DMF). (○), $Fe(BF_4)_2$; (□) $Co(BF_4)_2$; (Δ), $Cu(BF_4)_2$. (X) $Ni(BF_4)_2$; (◇), $Zn(OTf)_2$.

Table 12. Evolution de la viscosité relative de solutions de L^2 (13mM, DMF) pour différents sels métalliques.

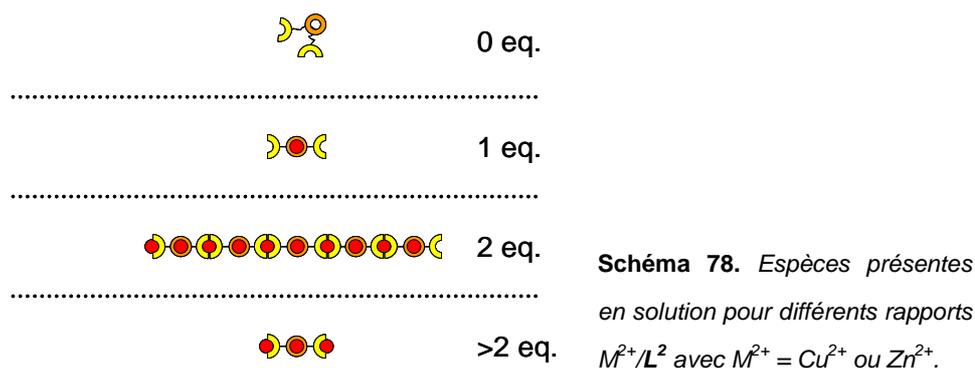
Ion métallique	1 eq.	apex (nb eq.)	Excès (4 eq.)
Co^{2+}	1,20	1,83 ^a (1,68) ^b	1,56
Cu^{2+}	1,08	1,92 (1,93)	1,17
Fe^{2+}	1,21	1,97 (1,94)	1,75
Ni^{2+}	1,61	7,32 (1,73)	3,88
Zn^{2+}	1,17	9,50 (1,73)	1,41

^a viscosité relative maximale à l'apex. ^b nombre d'équivalents d'ion métallique pour lequel la valeur de viscosité est maximale.

◇ Cas A : cuivre (II) et zinc (II)

Les courbes de titration viscosimétrique obtenues suite à l'addition d'ions Cu^{2+} et Zn^{2+} à une solution de L^2 présentent une allure quasi symétrique, similaire pour les deux cations, avec une viscosité maximale pour environ 2 équivalents d'ions métalliques ajoutés. Par ailleurs la viscosité reste relativement faible entre 0 et 1 équivalent. Les études de spectroscopie et d'électrochimie ont

montré que les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} présentent une meilleure affinité pour le site cyclame que pour les sites terpyridines. La complexation des ions métalliques au sein du site cyclame (entre 0 et 1 équivalent) entraîne donc la formation de complexe mononucléaire $\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ ou $\text{L}^2\text{Zn}^{\text{II}}_{\text{cy}}$, n'induisant pas d'évolution notable de la viscosité du milieu. A partir de 1 équivalent, les sites cyclame étant entièrement occupés, les ions additionnés sont alors complexés par les groupements terpyridines, entraînant la formation et l'allongement d'espèce polynucléaires, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. Cette dernière est logiquement maximale pour une stœchiométrie métal-ligand environ égale à 2, ce qui correspond aux conditions optimales pour la formation des chaînes polymères. Au delà de 2 équivalents d'ions ajoutés, la formation d'espèces monoterpyridine-cuivre et monoterpyridine-zinc induit une fragmentation du polymère et une diminution importante de la viscosité, de manière analogue aux résultats obtenus avec le ligand L^1 (chap. III). Le Schéma 78 résume les différentes espèces présentes au cours du dosage.



Si l'allure des courbes de titration est la même pour le zinc (II) et le cuivre (II), en revanche la valeur de la viscosité à l'apex est très différente selon l'ion métallique considéré. En présence de zinc (II) la viscosité relativement forte de la solution est en faveur de l'existence d'entités plus longues et/ou plus concentrées qu'en présence de cuivre (II). Ceci peut être attribué soit à une configuration du cyclame complexé mieux adaptée à la formation de chaînes longues, soit à une stabilité supérieure des motifs $\text{tpy}_2\text{Zn}^{\text{II}}$ par rapport aux motifs $\text{tpy}_2\text{Cu}^{\text{II}}$. La viscosité de solutions de L^2 en présence Zn^{II} chute néanmoins de façon très précoce (entre 1,7 eq. et 2 eq.), ce qui peut être attribué à une compétition entre la formation de complexes de monoterpyridine et de cyclame complexé.

◇ Cas B : fer (II), cobalt (II), nickel (II)

Les courbes de viscosimétrie obtenues dans le cas des ions Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} contrastent avec celles décrites ci-avant. En effet, alors que la viscosité des solutions augmente peu entre 0 et 1

équivalent d'ion ajouté (de façon comparable à ce qui a été observée pour L^1 dans les mêmes conditions), celle-ci augmente brutalement à partir d'environ 1 équivalent. La viscosité est maximum entre 1 et 2 équivalents stœchiométriques d'ions ajoutés, puis décroît lentement au-delà de 2 équivalents. Si l'on se réfère aux résultats de spectroscopie et d'électrochimie, ces ions sont tout d'abord complexés par les sites terpyridine (entre 0 et 1 eq.) puis par les sites cyclame (1 à 2 eq.). On devrait logiquement s'attendre à une augmentation de la viscosité entre 0 et 1 eq. (formation des polymères), puis à une stabilisation entre 1 et 2 eq. (la complexation des ions par les centres cyclame ayant peu d'influence sur la viscosité) et enfin à une décroissance plus ou moins importante selon le cation au-delà de deux équivalent molaire, due à la fragmentation des chaînes (voir chap. I et III).

Le comportement observé est donc différent de celui attendu et peut être expliqué par la formation d'anneaux en compétition avec la formation de chaînes linéaires entre 0 et 1 eq. d'ion ajouté. En effet, l'espaceur cyclame est relativement flexible et, sous sa forme libre, peut prendre des conformations compatibles avec l'édification d'anneaux. Ces anneaux, petites espèces moléculaires n'induisant pas d'augmentation notable de la viscosité du milieu, ont été mis en évidence par chromatographie sur couche mince d'un échantillon d'une solution contenant un rapport $L^2/Fe^{2+} = 1$ (alumine, éluant : $H_2O/KNO_3_{sat}/CH_3CN$ 2 : 1 : 7). Trois taches apparaissent clairement, les deux premières ($R_f = 0,11$ et $0,17$) étant attribuées à des d'anneaux de tailles différentes tandis que la troisième espèce, qui ne migre pas dans les conditions expérimentales utilisées, est attribuée à la présence d'espèces polymères (Schéma 79). Si la solution contenant 1 eq. de Fe^{2+} par ligand L^2 est agitée pendant 5 jours à température ambiante ou chauffée pendant 12 heures à $60^\circ C$, on observe alors clairement que les espèces « polymères » deviennent minoritaires, au profit des deux autres espèces. Ce résultat est en total accord avec les prévisions thermodynamiques correspondant à ces systèmes à espaceur flexible qui prévoient une évolution du milieu vers la formation d'anneaux. Nous avons également tenté de séparer les différentes espèces mises en jeu par chromatographie sur colonne ou sur plaque préparative afin de pouvoir les caractériser notamment par RMN. Toutefois, à ce jour, nous n'avons pas pu obtenir de fractions assez pures pour mener à bien ces études. Il est néanmoins important de noter que des résultats très similaires ont été obtenus par le groupe de Constable à partir de polymères de coordination de fer (II) présentant un espaceur flexible ⁽¹⁶⁾.

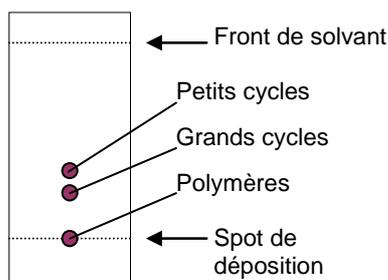


Schéma 79. Chromatographie sur couche mince (Al_2O_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 2 : 1 : 7) après équilibration d'une solution de $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}$. Les entités sont retenues d'après leur charge et leur taille.

A partir de 1 eq. d'ions métalliques en solution, c'est-à-dire à partir du moment où la complexation des sites cyclame se produit, la viscosité de la solution augmente brutalement. Ceci est attribué au fait que l'insertion du métal dans le macrocycle cyclame entraîne une rigidification et un changement de géométrie de cet espaceur, induisant l'ouverture des anneaux qui évoluent alors instantanément vers la formation d'espèces polymères. En effet, dans le cas des complexes de cyclame-nickel par exemple, il est clairement établi que l'ion nickel (II) adopte préférentiellement un mode de coordination plan-carré, correspondant à une géométrie de type III (voir Chap. II)⁽¹¹⁾. Cette géométrie est complètement défavorable à la formation d'anneaux et au contraire bien adaptée à la formation de fils moléculaires puisque les deux groupes terpyridine sont alors en position *trans* par rapport au macrocycle cyclame. Ces hypothèses permettent d'expliquer l'augmentation brutale de la viscosité peu après 1 eq. molaire de cation ajouté. Ce comportement est illustré dans le Schéma 80.

Cette augmentation importante de la viscosité due à la formation de chaînes polymères est ensuite suivie d'une relative stabilisation correspondant à la simple insertion des ions métalliques au sein des sites cyclame. Cette étape n'induisant pas ou peu de modification importante au niveau de la longueur de la chaîne polymère, la viscosité du milieu évolue peu.

Enfin, au delà de 2 équivalents de sel métallique ajouté, une décroissance plus ou moins importante de la viscosité est observée, selon le métal utilisé, en raison de phénomènes de fragmentations. Ces phénomènes sont dépendants du rapport K_1/K_2 (cf. Chap. I), comme cela a été précédemment observé dans le cas du ligand L^1 (cf. Chap. III).

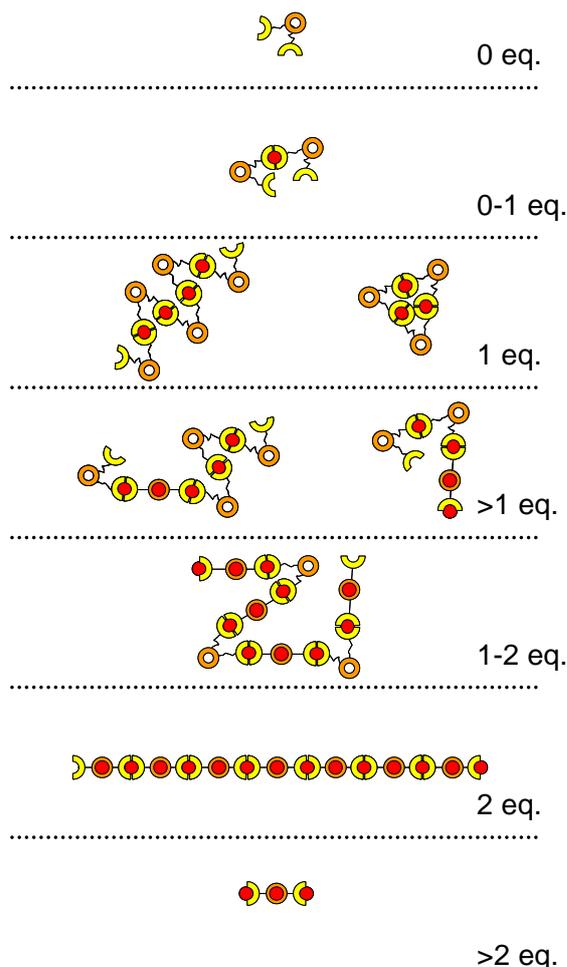


Schéma 80. Espèces présentes dans une solution de L^2 contenant différentes proportions d'ions Co^{2+} , Ni^{2+} ou Fe^{2+} .

Ces expériences de viscosimétrie ont permis de mettre en évidence des comportements très différents d'un métal à l'autre, avec la formation de solutions très visqueuses dans le cas du nickel (II) ou du zinc (II). Par ailleurs, lorsque l'espaceur cyclame est complexé après les sites terpyridine (Co^{II} , Fe^{II} , Ni^{II}), une variation inhabituelle de la viscosité des solutions a été observée, la courbe correspondante ne présentant pas d'apex mais une augmentation amortie de la viscosité. Le comportement au-delà de deux équivalents reste dépendant de la stabilité des motifs $M^{II}tpy_2$: si ces espèces sont stables une décroissance lente est observée (Co^{II} , Fe^{II} , Ni^{II}), tandis que si la formation des complexes de monoterpyridine est favorisée, la viscosité chute fortement après l'apex (Cu^{II} , Zn^{II}). Il serait intéressant d'effectuer la titration viscosimétrique d'une solution de L^2 à laquelle seraient additionnés différents sels métalliques. L'allure des courbes de dosage viscosimétrique est en accord avec les processus de complexation observés précédemment par spectroscopie, RMN ou électrochimie, ce qui montre la richesse de cette technique.

IV. 1. b. Détermination des rapports de forme

Les modèles précédemment employés (cf. Chap. III) permettent d'estimer la morphologie des entités formées par l'addition d'un sel métallique sur L^2 (Table 13).

Table 13. Rapport de forme des entités présentes en solution, d'après les valeurs de viscosité relative.

Ion métallique	1 équivalent		Viscosité maximale	
	Onsager	DOI-Edwards	Onsager	DOI-Edwards
Co ²⁺	12	45	28	49
Cu ²⁺	7	44	30	50
Fe ²⁺	12	45	31	50
Ni ²⁺	24	48	91	61
Zn ²⁺	11	44	107	65

Les modèles d'Onsager et Doi-Edwards indiquent qu'en présence de nickel (II) ou de zinc (II) les entités formées peuvent être jusqu'à trois fois plus longues qu'en présence de cobalt (II), cuivre (II) ou fer (II). Il est intéressant de remarquer que la longueur de ces polymères n'est pas directement liée à la valeur des constantes de stabilité des complexes de bisterpyridine (Table 1, page - 24 -) mais plutôt à la présence et à la nature d'un ion métallique au sein du cyclame, illustrant l'influence de la rigidité et de la conformation de l'espaceur. L'influence de sa rigidité, déterminée par la présence ou l'absence d'un cation métallique complexé, est évidente si l'on compare des systèmes dans lesquels la formation de motifs M^{II}_{tpy} est très favorisée. Ainsi, en présence d'un équivalent de fer (II) ou de nickel (II) la longueur des entités présentes en solution est très inférieure à celle observée pour deux équivalents d'ion métallique additionné.

IV. 2. Investigations en diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière permet d'estimer le rayon de giration d'espèces en solution. Bien qu'une comparaison exhaustive du comportement de L^2 en présence de différents ions métalliques eût été très instructive, cette expérimentation est fortement limitée par l'absorbance des complexes de fer (II), cobalt (II) et cuivre (II). Néanmoins, quelques résultats préliminaires ont pu être obtenus avec le nickel (II) et le zinc (II). Nous avons procédé à la titration d'une solution concentrée de L^2 (26 mM) dans le DMF par addition de triflate de zinc (II) (figure 55).

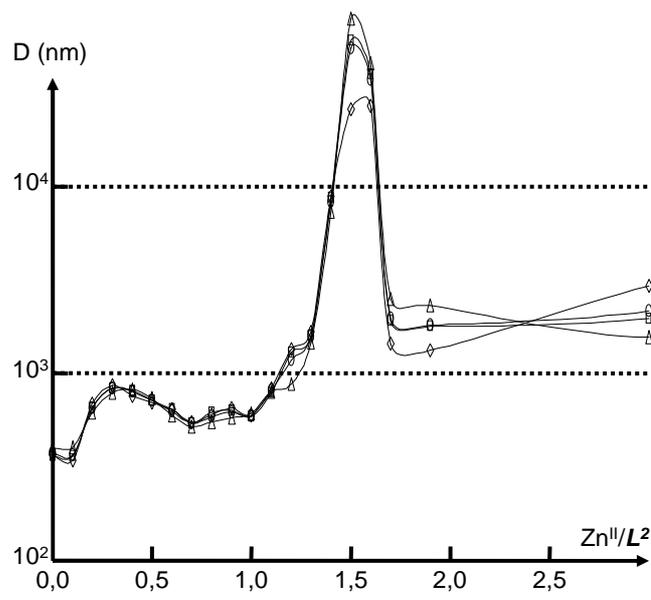


figure 55. Diffusion dynamique de la lumière. Détermination des diamètres de giration (D) des espèces en solution. La mesure est effectuée à 90° par rapport à l'angle d'incidence. Le rapport Zn/L^2 est incrémenté par addition successive d'aliquotes d'une solution de $Zn(OTf)_2$ 260 mM à une solution de L^2 26 mM dans le DMF. Détermination logicielle du diamètre cubique (\square), quartique (Δ), quadratique (\diamond) et valeur moyenne (\circ).

Comme dans le cas de cette même titration par viscosimétrie, un apex est observé pour un rapport Zn/L^2 légèrement inférieur à deux. La taille apparente des particules semble très importante ($> 50\ 000$ nm). Même si ces valeurs doivent être considérées avec beaucoup de précaution (notamment parce qu'elles sont obtenues par ajustement logiciel), il n'en reste pas moins que leur évolution est tout à fait remarquable. Par ailleurs, la viscosité observée à l'œil nu semblait très forte. Nous attribuons le pic à 0,3 équivalents molaires à la formation d'agrégats, due à des problèmes de solubilité. En effet l'addition d'ions métalliques augmente fortement la polarité du milieu, ce qui est très défavorable à la solubilisation des terpyridines non complexées. L'apparition de complexes de terpyridines provoque la disparition des précipités.

V. Propriétés électrochromes des polymères

V. 1. Enjeux et objectifs de l'électrochromisme

De nombreuses recherches concernent le développement de matériaux électrochromes. A titre d'exemple, ils peuvent être utilisés dans la conception de miroirs et lunettes anti-éblouissement ou de systèmes de stockage de données. Ces applications nécessitent toutefois des matériaux présentant de forts coefficients d'extinction, des rapports de contraste élevés et une grande stabilité dans le temps. Si les matériaux les plus utilisés dans ce domaine sont les oxydes métalliques, les polymères de coordination révèlent néanmoins des propriétés séduisantes. En effet, ils ont l'avantage d'être hautement modulables puisque leurs propriétés dépendent du métal ainsi que du ligand employés ⁽¹⁷⁾. De plus, leur coloration peut être particulièrement intense et variée et ces systèmes peuvent présenter des temps de réponse rapide. Par ailleurs leur nature polymérique permet d'exploiter les procédés de déposition élaborés pour les systèmes visqueux.

Abruña ⁽¹⁸⁾ et Kurth ⁽¹⁹⁾ ont particulièrement étudié les propriétés électrochromes de polymères de coordination. Par rapport aux composés proposés par ces auteurs, nos ligands présentent la particularité de présenter deux sites de coordination, ce qui permet l'introduction de différents types de cations métalliques au sein de la chaîne polymère et peut donc donner accès à des colorations ou des fonctions supplémentaires.

V. 2. Description des systèmes électrochromes

L'étude des matériaux électrochromes a été réalisée sur électrode d'ITO (*Indium Tin Oxide*, couche d'oxyde d'Indium déposé sur verre). Ce matériau, conducteur et transparent, modifié par le composé électrochrome, sert d'électrode de travail. Les électrodes auxiliaires et de référence sont des fils de platine et d'argent (respectivement) trempant dans la solution d'électrolyte (Schéma 81).

Le dépôt est réalisé par séchage d'une goutte de solution contenant le polymère de coordination. Bien que peu reproductible cette technique permet de faire varier certains paramètres : le solvant de déposition, la température de séchage, la concentration de la solution déposée et le volume de la goutte. Nous avons retenu l'acétonitrile et un séchage à température ambiante. D'autre part, le choix du contre-ion du complexe revêt une importance primordiale, le complexe dans lequel il

entre en jeu devant être soluble dans le solvant de déposition, mais insoluble dans l'électrolyte.

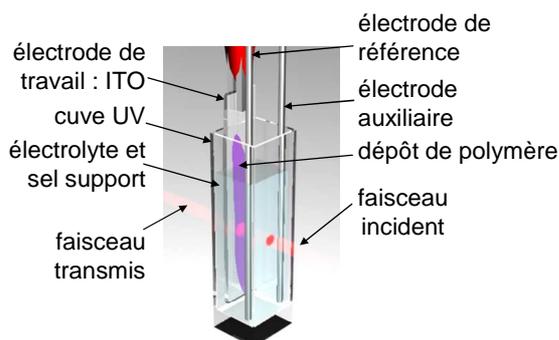


Schéma 81. Principe du montage utilisé pour les expériences d'électrochromisme.

Nous avons mené ces expériences dans l'eau contenant du perchlorate de lithium (0,1 M) comme sel support. Les polymères ont été préparés avec des contre-ions BF_4^- ou PF_6^- . En effet, avec ces anions les polymères sont solubles dans l'acétonitrile (solvant utilisé pour le dépôt) et insoluble dans l'électrolyte aqueux utilisé. Notons que les expériences ont été réalisées à l'air.

V. 3. Propriétés électrochromes des polymères de fer (II)

Les complexes de fer (II) *bisterpyridine* sont particulièrement appropriés à l'élaboration d'un film électrochrome, car ils combinent plusieurs qualités :

- Leur coefficient d'absorption dans le visible est élevé ($\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$, $\epsilon \sim 25000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$).
- Leur potentiel d'oxydation se situe dans une zone de potentiel accessible en milieu aqueux (entre 0,6 et 0,8 V par rapport au couple Fc^+/Fc).
- Les complexes de fer (III) *bisterpyridine* ne sont pas colorés.

V. 1. a. Polymère de \mathbf{L}^2 préparé avec un équivalent molaire de fer (II)

La préparation de ces polymères est effectuée à température ambiante et sous atmosphère inerte. Un équivalent de chlorure de fer (II) est additionné dans le méthanol au ligand \mathbf{L}^2 . L'addition d'une solution saturée de NaPF_6 dans le méthanol provoque la précipitation du polymère. La poudre violette obtenue après filtration est solubilisée dans l'acétonitrile (environ 1mg/mL) et est déposée sur *ITO*. Le dépôt est réalisé de manière à obtenir une absorbance d'environ 0,2. Après séchage du solvant de déposition, l'électrode d'*ITO* modifiée est introduite dans une cuve UV-Visible de 1 cm. Le spectre d'absorption du film présente une bande à 580 nm (figure 56, t_0), caractéristique du motif $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}$. Le

suivi de l'évolution de l'absorbance sera effectué à cette longueur d'onde.

Une étude de voltammétrie cyclique de cette électrode modifiée de 0,3 V à 1,3 V à 20 mV.s⁻¹ (figure 57) révèle une vague réversible à E_{1/2} = 0,867 V (ΔE = 130 mV). Au cours du cycle, le film de polymère se décolore au balayage aller puis se recolore lors du balayage retour. L'évolution de l'absorbance de ce système pendant le balayage de voltammétrie cyclique est montrée dans la figure 56 : l'oxydation du Fe^{II}_{tpy} en Fe^{III}_{tpy} provoque la diminution de l'absorbance puis elle retrouve sa valeur initiale quand le potentiel est ramené à 0,3 V, ce qui atteste de la réversibilité de ce système. Le rapport des intensités des pics d'oxydation et de réduction (I_p_a/I_p_c) d'environ 1 confirme cette réversibilité.

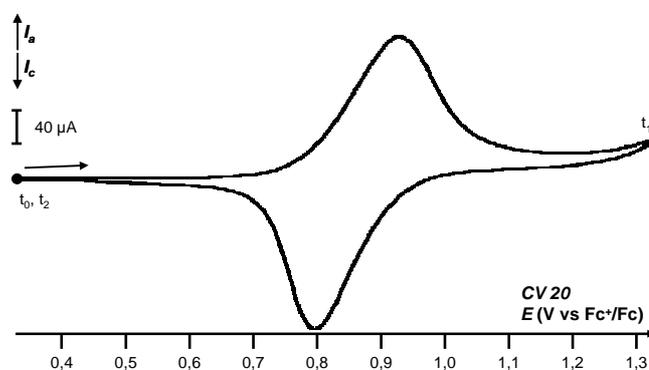
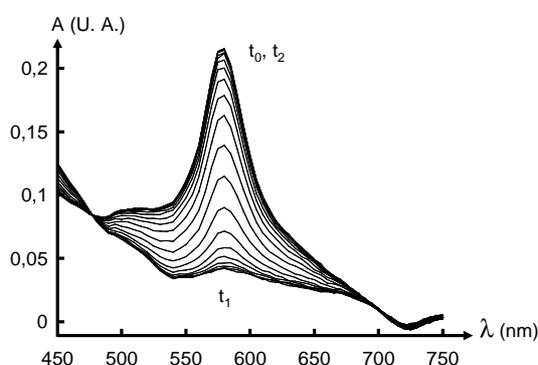


figure 56. Spectres d'absorption pour un film de L²(Fe^{II})_{tpy} sur ITO. **figure 57.** Courbe de voltammétrie cyclique dans H₂O + LiClO₄ 0,1 M pour une électrode d'ITO modifiée par un dépôt de L²(Fe^{II})_{tpy} ; v = 20 mV.s⁻¹.
*t*₀ : avant la voltammétrie cyclique, *t*₁ : potentiel appliqué de 1,3 V, *t*₂ : potentiel appliqué de 0,3 V. Spectres intermédiaires relevés pendant la voltammétrie cyclique présentée sur la figure 57.

L'examen à l'œil nu révèle que le changement de coloration s'effectue sur toute la surface du dépôt (figure 58). Par ailleurs, l'évolution du spectre d'absorption a pu être reproduite de façon identique au cours de plusieurs expériences de voltampérométrie cyclique successives et superposables. La plaque d'ITO modifiée a donc ensuite été soumise de façon répétée à des oxydations exhaustives à +1 V, suivies de réductions à 0V (figure 58). Les courants d'oxydation et de réduction suivent de façon très brutale les modifications du potentiel appliqué et l'absorbance change aussi très rapidement selon le potentiel appliqué. Ce système répond rapidement (moins d'une seconde), affiche un signal stable et présente un comportement réversible et reproductible.

Si le signal observé en oxydation semble stable à l'échelle de la seconde, il est important d'estimer son temps de demi-vie. En effet, cette caractéristique est essentielle dans les systèmes de stockage d'information ou devant présenter un effet mémoire. Afin de déterminer cette

caractéristique, le système est oxydé puis laissé au potentiel d'abandon. L'évolution de l'absorbance à 580 nm est alors suivie (figure 59). Un comportement monoexponentiel est observé, et l'absorbance retrouve sa valeur maximale en plusieurs minutes. Le temps de demi-vie caractéristique relevé est d'environ huit minutes.

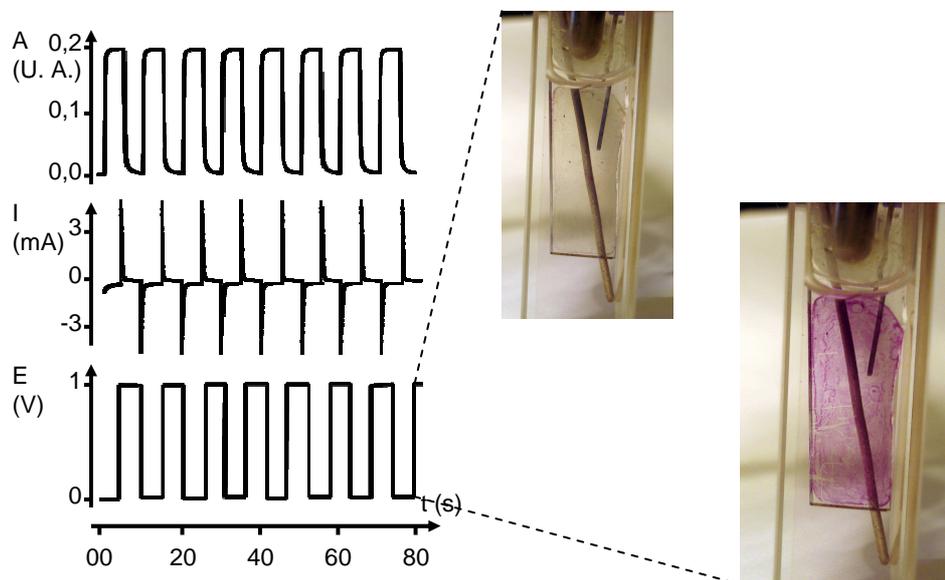


figure 58. Suivi de l'intensité du courant et de l'absorbance à 580 nm. Ces valeurs sont mesurées au cours de plusieurs cycles d'électrolyse à potentiel fixé.

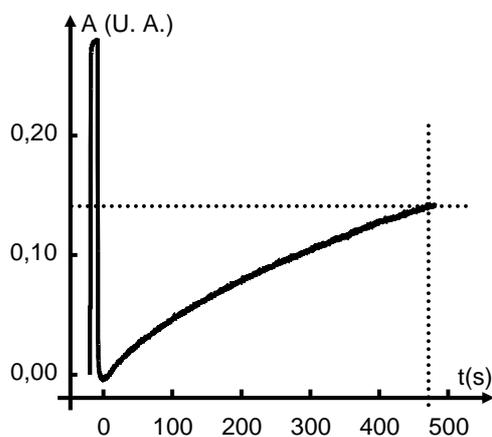


figure 59. Mesure du temps de demi-vie du polymère de coordination électrochrome L^2Fe^{II} dans un électrolyte $H_2O-LiClO_4$ 0,1 M.

Après plusieurs cycles d'oxydation/réduction, le système oxydé (L^2Fe^{III}) est laissé au potentiel d'abandon. L'absorbance croît alors spontanément et en 480 secondes la moitié de l'intensité maximale est observée, indiquant la réduction de 50% de l'espèce L^2Fe^{III} .

V. 1. b. Polymère homométallique ($Fe^{II}/L^2 = 2$)

Ce polymère est préparé de façon identique à L^2Fe^{II} mais deux équivalents de chlorure de fer (II) sont additionnés au cours de sa synthèse (les sites cyclame complexent donc le cation métallique). La modification de l'électrode d'ITO est effectuée comme précédemment.

Le complexe de cyclame-fer ne présentant pas de couleur caractéristique, le comportement

de ce système est logiquement très proche du précédent. Une oxydation réversible est observée par voltampérométrie cyclique à $E_{1/2} = +0,72 \text{ V}$; ($\Delta E = 250 \text{ mV}$) et le temps de demi-vie de l'espèce oxydée ne révèle pas de différence notable de comportement. L'évolution du spectre d'absorption au cours de la voltammétrie cyclique est également proche de celle obtenue en présence d'un seul équivalent de fer (II). On peut toutefois noter que ce système est donc légèrement plus facile à oxyder que le précédent en présence de fer dans le cyclame. Il est possible que cet effet soit dû à la présence de complexes de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ et de leurs contre-ions, ce qui augmente la concentration en porteurs de charges sur la surface.

Les électrolyses successives révèlent les mêmes qualités de réversibilité et de reproductibilité que le précédent système (figure 60). De plus, les temps de réponses restent particulièrement courts (moins d'une demi-seconde, figure 61). Plus de 4000 cycles rédox ont été effectués sans aucune dégradation notable du système, ce qui atteste de sa grande stabilité.

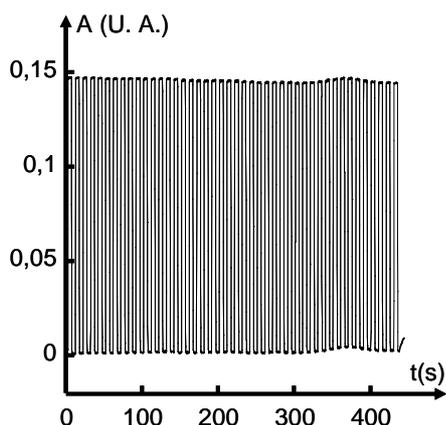


figure 60. Reproductibilité et stabilité du polymère électrochrome $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{cy}}$.

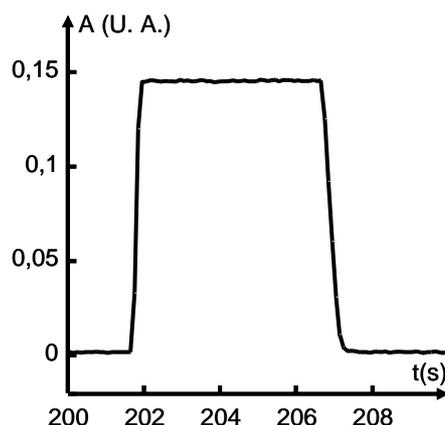


figure 61. Temps de réponse du polymère électrochrome $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{tpy}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{cy}}$.

Electrolyses à potentiels constant du polymère de coordination électrochrome $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{II}}$ dans un électrolyte $\text{H}_2\text{O}-\text{LiClO}_4$ $0,1 \text{ M}$: oxydation à 1 V suivie d'une réduction à 0 V .

Ce système présente par ailleurs une grande stabilité puisque le signal d'absorption ne change pas de façon significative lorsque le système est soumis pendant trois jours à des pulses de 20 secondes à 0 et 1 V (figure 62). Seule une légère décroissance est observée lors des tous premiers pulses puis le signal reste parfaitement stable. Les polymères dérivés de L^2 semblent donc particulièrement bien adaptée aux expériences d'électrochromisme. Par ailleurs la présence de fer (II) au sein du site cyclame ne modifie pas de façon remarquable les propriétés de nos systèmes. Afin de tirer parti du site cyclame disponible, nous avons choisi de changer le métal qu'il coordine.

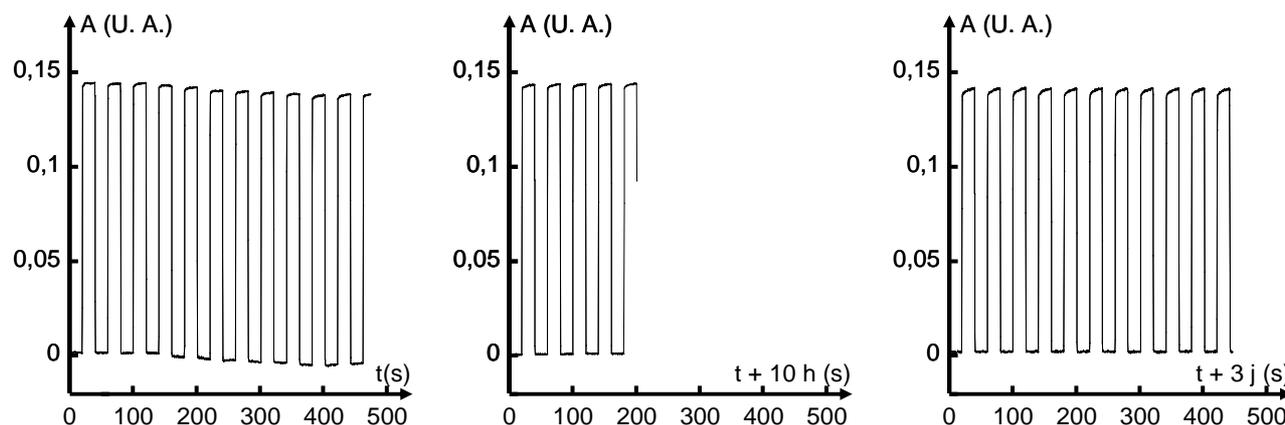


figure 62. Résistance du polymère électrochrome $L^2(Fe^{II})_{tpy}(Fe^{II})_{cy}$. Soumis à des pulses de potentiels de 20 secondes de 0 et 1 V pendant plusieurs jours, ce matériau conserve ses propriétés.

V. 4. Polymère homométallique ($Co^{II}/L^2 = 2$)

V. 4. a. Comportement en solution

Nous avons vu précédemment que le polymère homométallique $L^2Co^{II}_{tpy}Co^{II}_{cy}$ présente deux vagues d'oxydation, l'une à -0,18 V correspondant à l'oxydation du motif Co^{II}_{tpy} et l'autre à 0,67 V correspondant à l'oxydation du motif Co^{II}_{cy} . Par ailleurs, alors que le motif Co^{II}_{tpy} présente une intense coloration rouge, sa forme oxydée Co^{III}_{tpy} est jaune pâle. D'autre part, le motif Co^{II}_{cy} est peu coloré tandis que sa forme oxydée Co^{III}_{cy} présente une coloration verte soutenue.

Le comportement de ce système est bien illustré par le suivi de l'absorption d'une solution de polymère au cours de deux expériences d'électrolyse à deux potentiels appliqués différents (figure 63 et figure 64). Des électrolyses d'une solution de L^2CoCo dans l'acétonitrile contenant du TBAP (0,1 M) ont été effectuées sur une électrode de platine de grande surface et l'évolution de l'absorbance de la solution a été suivie à l'aide d'un crayon optique.

Initialement cette solution présente une bande d'absorption à 520 nm, caractéristique du complexe Co^{II}_{tpy} . Après une heure d'électrolyse à 0,8 V, le système rédox Co^{II}_{tpy} a disparu au profit du motif Co^{III}_{tpy} et la solution ne présente plus d'absorption dans le visible. Cette solution est alors soumise à une électrolyse d'une heure à 1,2 V et l'apparition d'une bande à 666 nm caractéristique du motif Co^{III}_{cy} indique l'oxydation du cobalt (II) dans les sites cyclame. Notons que ces électrolyses ont dû être effectuées à des potentiels plus élevés que ceux observés en voltammétrie cyclique. Il est envisageable que l'oxydation cobalt (II) soit lente dans les complexes de terpyridine et de cyclame -qui

présentent par ailleurs des comportements particuliers-, ce qui peut être compensé en se plaçant à des potentiels plus oxydants.

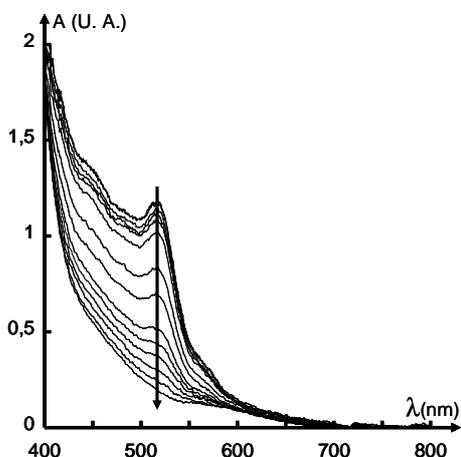


figure 63. Evolution de l'absorbance d'une solution de $L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$ au cours de son oxydation à 0,8 V (un spectre enregistré toutes les 5 min).

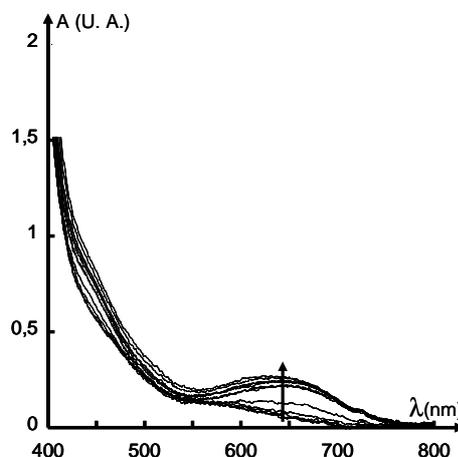


figure 64. Evolution de l'absorbance d'une solution de $L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$ (préalablement oxydée à 0,8 V) suite à son oxydation à 1,2 V (un spectre enregistré toutes les 5 min).

Table 14. Données caractéristiques du polymère de coordination homométallique L^2CoCo .

	potentiel appliqué (V)	λ_{max} (nm)	ϵ (cm ⁻¹ .M ⁻¹)
$L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$	0	520	2200
$L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$	0,8		
$L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$	1,2	666	500



$L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$



$L^2(Co^{III})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$



$L^2(Co^{III})_{tpy}(Co^{III})_{cy}$

V. 4. b. Etude sur électrode d'ITO modifiée par un film de $L^2Co^{II}_{tpy}Co^{II}_{cy}$

Pour des questions de changement de phase et de gélification propres au système $L^2Co^{II}_{tpy}Co^{II}_{cy}$, ces polymères ont été préparés à 50°C par addition de deux équivalents de $Co(BF_4)_2$ en

solution dans l'acétonitrile à un équivalent de L^2 en solution dans un volume réduit de dichlorométhane, sous agitation et en atmosphère inerte. Après évaporation du solvant la poudre obtenue a été utilisée sans autre purification. Cette poudre est solubilisée dans l'acétonitrile (1mg/mL environ) et une goutte de cette solution est déposée sur une plaque d'ITO puis séchée de façon à obtenir une absorbance d'environ 0,3 à 520 nm, bande caractéristique du système Co^{II}_{tpy} (figure 65). Un suivi d'électrolyse sur ITO entre -1 et +0,8 V révèle que le système rédox $Co^{III}_{tpy}/Co^{II}_{tpy}$ est particulièrement lent avec des temps d'oxydation de l'ordre de la minute (figure 67 et figure 68).

D'autre part, même en nous plaçant à des potentiels élevés, nous n'avons pas pu observer l'apparition de la bande caractéristique du Co^{III}_{cy} . Nous avons alors choisi d'effectuer un dépôt de la forme oxydée $L^2(Co^{III})_{tpy}(Co^{III})_{cy}$ du polymère. Pour cela, la forme réduite $L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$ a été préparée en solution selon le protocole précédemment décrit, puis cette solution a été oxydée à 1,2 V, sans ajouter d'électrolyte support. Après plusieurs heures la solution verte obtenue a été déposée sur une lame d'ITO et le spectre d'absorption de ce système montre une bande peu intense vers 670 nm, attribuée au chromophore Co^{III}_{cy} (figure 66).

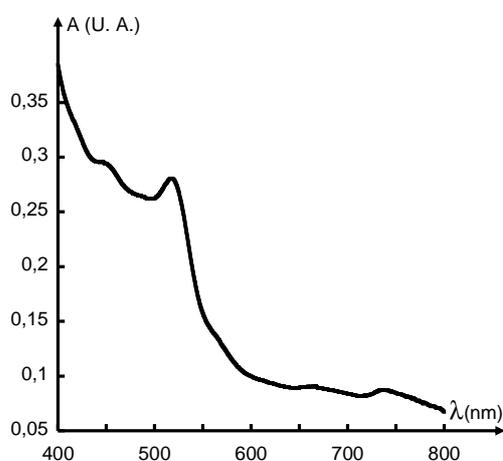


figure 65. Spectre d'absorption du polymère $L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$ déposé sur ITO.

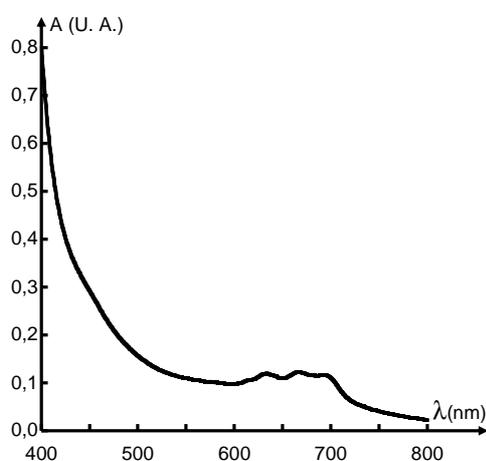


figure 66. Spectre d'absorption du polymère $L^2(Co^{III})_{tpy}(Co^{III})_{cy}$ déposé sur ITO.

Bien que nous n'ayons pu effectuer de suivi spectroscopique de ce système, nous avons pu nous assurer visuellement que la couche de polymère passe d'une légère teinte verte à une teinte orangée suite à une réduction de 5 minutes à -1 V. Néanmoins, ce système semble fragile et s'effrite au cours de la succession d'électrolyses, qui provoque rapidement l'apparition de bulles sur le pourtour de la plaque puis le décollement du dépôt. Les potentiels élevés (entre -1,0 et +1,2 V) nécessaires au fonctionnement de ce système sont peut être responsables de la détérioration du dépôt, notamment

en raison de l'oxydation ou de la réduction du solvant qui peut entraîner un dégagement gazeux.

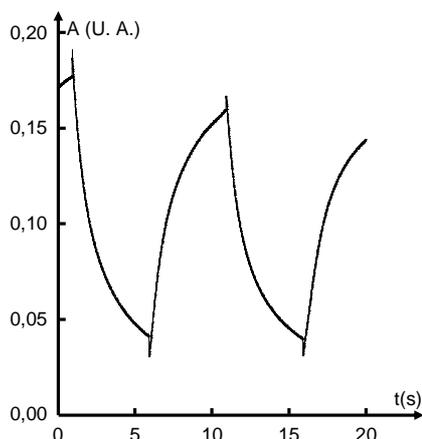


figure 67. Evolution de l'absorbance à 520 nm d'un film de $L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$ sur ITO, à la suite des oxydations et réductions successives à 1 V et -1 V.

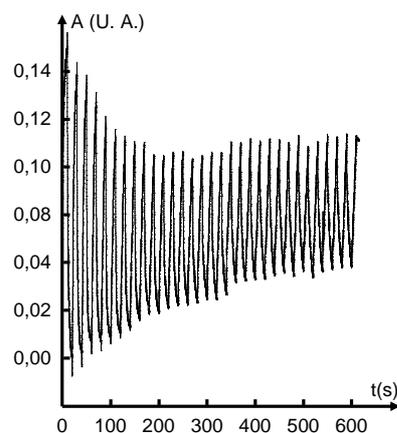


figure 68. Evolution de l'absorbance à 520 nm d'un film de $L^2(Co^{II})_{tpy}(Co^{II})_{cy}$ sur ITO, à la suite des oxydations et réductions successives à 1 V et -1 V.

V. 5. Intérêt du ligand L^2 vis-à-vis de l'électrochromisme

Cette étude a mis en évidence les qualités exceptionnelles des polymères formés à partir de fer (II) et du ligand L^2 . Ces polymères ont permis l'obtention de dispositifs électrochromes très rapides et très stables, malgré une technique de déposition rudimentaire. Par ailleurs, le comportement en solution des polymères homométalliques de cobalt (II) révèle les potentialités de ce ligand. Si le film obtenu à partir du polymère de cobalt s'est avéré pour l'instant décevant, ceci peut être attribué à la faible conductivité du dépôt réalisé par évaporation. La qualité de la déposition est un facteur essentiel qui mérite désormais d'être optimisé afin d'améliorer la stabilité, la conductivité et le contrôle de l'épaisseur du film électrochrome. Par exemple, nous envisageons un greffage covalent ou des dépôts de type « électrostatique » alternants des couches de polymères organiques anioniques et cationiques. L'utilisation de solutions plus concentrées permettrait de conférer à ces solutions une plus grande viscosité, qualité essentielle aux techniques d'application de couche mince. De ce point de vue, il est envisageable, d'après le paragraphe IV, d'utiliser un ion métallique approprié, tel le zinc (II) dans le site cyclame afin de maximiser la longueur des polymères en solution et par là la viscosité de cette solution. Ce point nous révèle que si nous avons essayé d'employer le cyclame en tant que site électrochrome supplémentaire, la présence de ce motif pourrait être exploitée à de nombreuses autres fins. Il serait par ailleurs intéressant d'employer des complexes de cyclame

présentant des coefficients d'extinction plus élevés ; pour cela, une fonctionnalisation de ce dernier est envisageable.

VI. Conclusion : ligand multitopique dynamique

Les ligands L^2 et L^3 ont été étudiés de façon exhaustive par électrochimie et spectroscopie d'absorption, en présence de cinq cations métalliques différents. Cette étude nous a permis de localiser les ions métalliques dans les divers sites de complexation. Concernant L^2 des mélanges de complexes n'ont été observés que pour les couples fer-nickel et cuivre-zinc. Tandis que les ions Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} présentent une affinité marquée pour les sites terpyridines, le cuivre (II) et le zinc (II) conduisent à des complexes avec le site cyclame.

L'étude viscosimétrique des complexes homométallique révèle la formation d'espèces polymériques en solution. Ces espèces sont toutes beaucoup plus longues pour deux équivalents métalliques additionnés qu'à l'équivalence 1:1, illustrant l'influence de la rigidité et de la configuration de l'espaceur cyclame. Les polymères de zinc (II) et nickel (II) sont les plus longs, ou les plus concentrés. Le zinc (II) et le cuivre (II) complexent tout d'abord les sites cyclame et leur courbe de viscosimétrie présente un apex classique. Dans le cas des ions Co^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} , l'évolution de la viscosité des systèmes présente un comportement inhabituel, que nous avons attribué à la complexation en second lieu des sites cyclame, les motifs ML_2 étant déjà constitués.

Le ligand L^2 s'est également avéré intéressant et fonctionnel pour l'élaboration de systèmes électrochromes.

Au cours de l'étude des complexes de L^2 et L^3 , des propriétés remarquables de gélification, tout à fait inhabituelles dans le domaine des polymères de coordination, ont été observées. Leur étude fera l'objet du chapitre suivant.

VIII. Références bibliographiques du chapitre IV

- (1) Lehn, J.-M. Toward Self-Organisation and Complex Matter. *Science*. **295**, 2399-2403 (2002).
- (2) Lehn, J.-M. Dynamic Combinatorial Chemistry and Virtual Combinatorial Libraries. *Chem. Eur. J.* **5** (9), 2455-2463 (1999).
- (3) Royal, G. ; Dahaoui-Gindrey, V. ; Dahaoui, S. ; Tabard, A. ; Guillard, R. ; Pullumbi, P. ; Lecomte, C. New Synthesis of trans-Disubstituted Cyclam Macrocyces – Elucidation of the Disubstitution Mechanism on the Basis of X-ray Data and Molecular Modeling. *Eur. J. Org. Chem.* 1971-1975 (1998).
- (4) Martell, A. E. ; Hancock, R. D. ; Motekaitis, R. J. Factors Affecting Stabilities of Chelate, Macrocyclic and Macrobicyclic Complexes in Solution. *Coord. Chem. Rev.* **133**, 39-65 (1994).
- (5) Hancock, R. D. Crown Compound. Toward Future Applications. *VCH publishers, Cooper, S. R., Oxford*. 167-190 (1992).
- (6) Hancock, R. D. Chelate ring size and metal ion selection: The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. *J. Chem. Ed.* **69**, 615-621 (1992).
- (7) Dobrawa, R. ; Würthner, F. Photoluminescent Supramolecular Polymers: Metal-Ion Directed Polymerization of Terpyridine Functionalized Perylene Bisimide Dyes. *Chem. Commun.* 1878-1879 (2002).
- (8) Dobrawa, R. ; Lysetska, M. ; Ballester, P. ; Grüne, M. ; Würthner, F. Fluorescent Supramolecular Polymers: Metal Directed Self-Assembly of Perylene Bisimide Building Blocks. *Macromolecules*. **38**, 1315-1325 (2005).
- (9) Arana, C. ; Yan, S. ; Keshavarz-K, M. ; Potts, K. T. ; Abruña. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Iron, Cobalt, and Nickel Complexes of Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **31**, 3680-3682 (1992).
- (10) Royal, G. Vers un Procédé Innovant de Production de Peroxyde d'Hydrogène. *Thèse de l'Université de Bourgogne, Université de Dijon* (1998).
- (11) Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pecaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. ; Torelli, S. ; Ungureanu, M. Thermically and Electrochemically Induced Isomerization of a (Bis(Ferrocene)-Cyclam)Copper(II) Complex. *Inorg. Chem.* **42**, 2242-2252 (2003).
- (12) Lu, Q. ; Reibenspies, J. H. ; Martel, A. E. ; Motekaitis, R. J. Copper(II) Complexes of the Hexaaza Macrocyclic Ligand 3,6,9,16,19,22-Hexaaza-27,28- dioxatricyclo [22.2.1.111,14] octacos-1 (26) ,11 ,13 ,24 - tetraene and Their Interaction with Oxalate, Malonate, and Pyrophosphate Anions. *Inorg. Chem.* **35**, 7462-7462 (1996).
- (13) Padilla-Tosta, M. E. ; Lloris, J. M. ; Martinez-Mañez, R. ; Pardo, T. ; Sancenon, F. ; Soto, J. ; Dolores Marcos, M. Co²⁺ Translocation in a Terpyridine-Cyclam Ditopic Receptor. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1227-1234 (2001).
- (14) Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pecaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. Redox-Triggedged Molecular Movement in a Multicomponent Metal Complex in Solution and in the Solid State. *Inorg. Chem.* **43**, 3777-3779 (2004).
- (15) Vermonden, T. ; van der Gucht, J. ; de Waard, P. ; Marcellis, A. ; Besseling, N. ; Sudholter, E. ; Fleer G. ; Cohen Stuart, M. Water-Soluble Reversible Coordination Polymers: Chains and rings. *Macromolecules*. **36**, 7035-7044 (2003).
- (16) Constable, E. C. ; Housecroft, C. E. ; Smith, C. B. Self-Assembly of two Discrete Polynuclear Iron (II) Metallomacrocycles from a Ligand Containing two 2,2':6',2''-Terpyridine Binding Domains. *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 1011-1013 (2003).
- (17) Han, F. S. ; Miguchi, M. ; Kürth, D. G. Metallo-supramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2073-2081 (2008).
- (18) Bernhard, S. ; Goldsmith, J. I. ; Takada, K. ; Abruña, H. Iron(II) and Copper(I) Coordination Polymers: Electrochromic

Polymères de coordination à espaceur complexant

Materials with and without Chiroptical Properties. *Inorg. Chem.* **42** (14), 4389-4393 (2003).

- (19) Han, F. S. ; Miguchi, M. ; Kürth, D. G. Electrochemical Functions of Metallosupramolecular Materials. *Chem. Rec.* **7**, 203-209 (2007).

Chapitre V

Polymères de coordination en phase gel

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible, à partir des systèmes étudiés, d'obtenir des solutions présentant une viscosité marquée. Il s'est avéré qu'il est également possible, sous certaines conditions expérimentales qui seront exposées dans ce chapitre, d'obtenir des gels (figure 69). Nous avons donc cherché à caractériser ces matériaux. Cette étude a pu être réalisée grâce à la mise en place d'une collaboration étroite avec Pierre Térech (Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA de Grenoble), qui est spécialisé notamment dans l'étude de la matière molle ⁽¹⁾.

Avant de décrire les résultats de cette étude, nous exposerons dans un premier temps les principales caractéristiques et applications des gels en général puis nous présenterons rapidement les techniques permettant leur caractérisation.



figure 69. Observation visuelle d'un gel obtenu à partir de L^2 en présence de deux équivalents de cobalt (II).

I. Rappels sur les systèmes viscoélastiques

I. 1. Les gels : description, définition et comportement

Les gels constituent une classe de matériaux viscoélastiques ^{(1),(2)} capables de résister à leur propre poids : un gel, placé au fond d'un tube, ne va pas s'écouler lorsque celui-ci est retourné. A la différence des liquides visqueux dont l'écoulement peut être très ralenti par les forces dissipatives, les gels présentent une composante élastique propre aux matériaux solides. Néanmoins, contrairement aux solides purs ne présentant qu'une composante élastique, les gels sont capables à la fois de subir une déformation sous l'influence d'une contrainte et de retourner dans une certaine mesure à leur état initial lorsque cette contrainte est supprimée. Un gel présente donc un comportement à la frontière entre l'état solide et l'état liquide, ce qui est illustré par les valeurs comparables de ses coefficients visqueux et élastiques.

Les gels sont essentiellement des dispersions dont les forces d'interaction sont suffisamment fortes pour maintenir un réseau rigide capable d'« emprisonner » les molécules de solvant. L'agrégation du gélifiant (~1% massique typiquement) conduit à la formation d'un réseau (*SAFIN*) qui confère au système biphasique une certaine élasticité. La phase dispersée peut consister en des particules solides (argiles), des macromolécules (gélatines) ou des surfactants (savons).

Différentes classes de gels peuvent être définies selon leur structure et des systèmes chimiques très différents peuvent aboutir à cet état. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux gels moléculaires, dont font partie nos systèmes. Néanmoins, les polyélectrolytes constituent une classe de gels dont la nature polymérique et surtout ionique est également à rapprocher de nos composés.

I. 2. Les gels moléculaires

Les gels moléculaires sont généralement constitués de faisceaux particulièrement organisés (en tiges, tubes, bandes, feuilles, fibres) de molécules à des distances micrométriques. Ils ont en commun avec les autres gels leur capacité à former un réseau tridimensionnel enchevêtré dans un solvant, empêchant ainsi le liquide de s'écouler. Ces matériaux sont formés par des réseaux fibrillaires auto-assemblés (*SAFIN*, « *Self-Assembled Fibrillar Networks* ») dont les briques de base, agents de la gélification, sont rassemblées sous la dénomination de gélificateurs organiques de faible masse

moléculaire (*LMOG*, « *Low molecular-Mass OrganoGelators* »). Contrairement aux systèmes macromoléculaires ou inorganiques (par exemple les silica-gels) le réseau formé par des *LMOG* est maintenu par des liaisons non-covalentes, conférant une certaine réversibilité à ces systèmes (Schéma 82).

Si un nombre croissant de gels moléculaires sont désormais décrits, la découverte des propriétés gélifiantes d'une molécule est généralement fortuite, et la conception de nouvelles molécules en vue de gélifier un solvant particulier reste un challenge. Néanmoins, Térech ⁽²⁾, Hanabusa ⁽³⁾, Weiss ⁽⁴⁾, Shinkai ⁽⁵⁾, Boden ⁽⁶⁾, Beckman ⁽⁷⁾ et Esch ⁽⁸⁾ ont jeté les bases permettant la compréhension des mécanismes régissant la formation de gels moléculaires. Trois points clés sont à considérer :

- 1) la présence des forces d'interaction intermoléculaires unidirectionnelles favorisant l'auto-assemblage monodimensionnel,
- 2) la valeur de l'énergie interfaciale fibre-solvant permettant le contrôle de la solubilisation tout en empêchant la cristallisation,
- 3) la présence d'un outil de réticulation permettant l'établissement du réseau.

Par exemple, les dérivés contenant le motif bis-urée remplissent généralement ces conditions et sont rencontrés dans de nombreux gélificateurs. Il a notamment été démontré que l'architecture supramoléculaire dépend fortement de l'espaceur séparant les groupements urée ^{(9),(10)}.

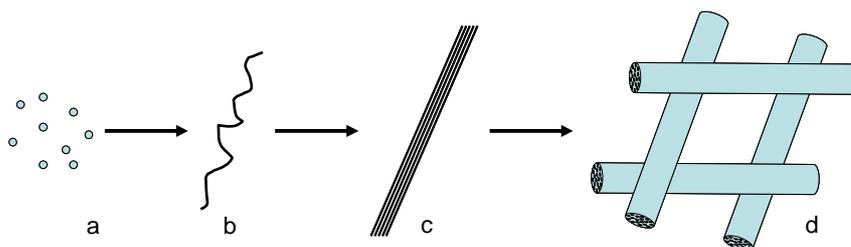


Schéma 82. Représentation de la formation d'un gel moléculaire : à partir de molécules de faible poids moléculaire (*LMOG*, a) sont constituées des macromolécules unidimensionnelles (b) par l'édification d'interactions directionnelles (liaisons hydrogène, empilement π - π). Ces fibrilles s'assemblent en fibres (c), notamment sous l'influence du solvant (solvophobicité). La dernière étape, responsable de l'apparition des propriétés élastiques revient à l'établissement des points de réticulation rigidifiant le réseau de fibres auto-assemblées (SAFIN). Sous l'action de forces de capillarité ce réseau empêche l'écoulement du liquide tout en permettant la diffusion des molécules de solvant.

La force motrice assurant la formation d'un réseau ordonné peut être la solubilité modérée du système par rapport au solvant : à cause de cette faible affinité, le système tend à s'organiser pour

réduire l'énergie globale des interactions soluté-solvant.

Les gels moléculaires peuvent en premier lieu être différenciés en hydrogels ou en organogels, selon que le solvant piégé à l'intérieur du réseau est de l'eau ou tout autre solvant organique respectivement. Deux grandes catégories de solvants organiques sont alors logiquement à distinguer selon la valeur de leur constante diélectrique : les solvants polaires et les apolaires.

Lors de l'évaporation du liquide constituant le gel, la formation d'un ménisque provoque la rétraction de l'échantillon, aboutissant à un xérogel. Ce procédé a été utilisé par Audebert pour élaborer des couches minces pouvant servir de surface protectrice évitant l'oxydation métallique ⁽¹¹⁾ ou des matériaux hybrides sensibles ⁽¹²⁾. D'un point de vue académique Audebert *et al.* se sont également intéressés i) à l'étude par électrochimie des différentes étapes de la gélification en enrichissant le milieu à l'aide d'une sonde ferrocénique ^{(13),(14)} et ii) à l'utilisation d'électrodes modifiées par un xérogel.

Au cours de la formation d'un xérogel, les forces de capillarité ainsi que la tension à l'interface liquide-vapeur provoquent généralement l'effondrement du réseau tridimensionnel. En revanche, en conditions supercritiques (au dessus de T_c et de P_c), la structure du constituant solide est conservée, et un matériau extrêmement poreux, nommé aérogel, peut être obtenu. Un aérogel présente de nombreuses propriétés particulièrement intéressantes, notamment d'isolation thermique et acoustique. Leur structure poreuse les rend également avantageux dans la conception de membranes d'exclusion stérique. Beckman et Hamilton ont présenté un aérogel formé par un gélificateur dans du CO₂ en conditions supercritiques ⁽⁷⁾. L'absence de solvant présente un avantage économique et surtout écologique évident. Des « aérogels inversés » peuvent également être obtenus par la polymérisation d'un monomère dans un média gélifié. En retirant le gélificateur, un matériau présentant un réseau de microtunnels est obtenu.

I. 3. Les métallogels

Les métallogels désignent une catégorie particulière de gels où le gélifiant contient un complexe métallique, généralement lié à une partie organique apolaire. De tels systèmes ont été décrits notamment avec des complexes mononucléaires à base de terpyridine (figure 70) ^{(15),(16)}.

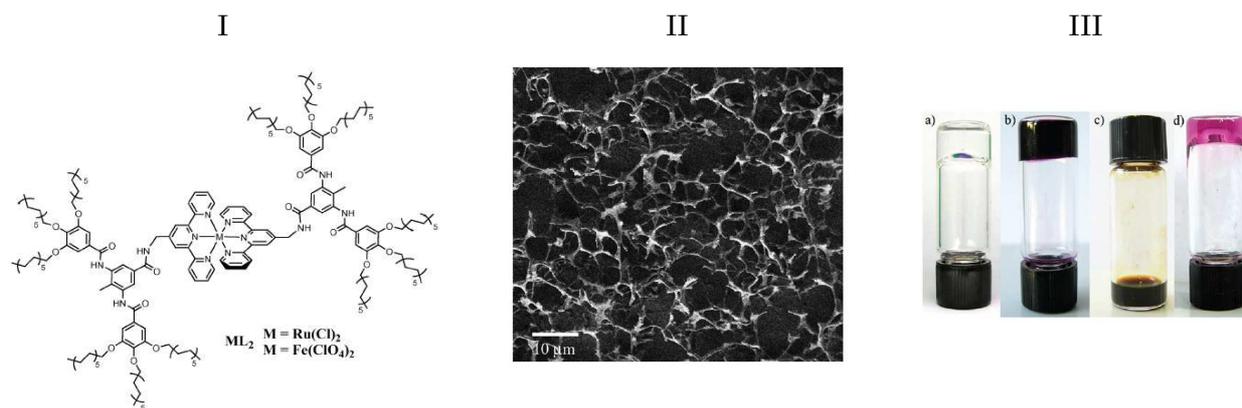


figure 70. Métallogels de complexes de terpyridine non polymériques ⁽¹⁵⁾. Structure chimique (I), microscopie SEM du gel après évaporation du solvant à froid (II), gélification dans le cyclohexane avec différents cations métalliques et différentes stœchiométries (III).

Pour autant, si les gels moléculaires connaissent un succès croissant dans la littérature scientifique ⁽²⁾, le domaine particulier des métallogels de polymères de coordination reste exceptionnel ^{(17),(18)}. Néanmoins, les travaux de Rowan et Beck illustrent le potentiel de ces composés pour ces matériaux ⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾ et exploitent les propriétés d'un ligand ditopique présentant deux sites coordinants 2,6-di(1'-methylbenzimidazolyl)pyridinyl séparés par un espaceur flexible pentaéthylène-glycol (Schéma 83). En présence d'un ion métallique de transition, tel le zinc (II), la formation du motif $M^{II}L_2$ conduit à l'élongation du polymère de façon classique. En revanche, en présence d'une quantité minoritaire (2%) de sel de lanthane (+III), des motifs $Ln^{III}L_3$ sont formés, constituant des points de réticulation pour le réseau, et conduisant ainsi à la gélification du système en milieu acétonitrile. Ce concept, très original dans les polymères de coordination, permet de contrôler l'enrichissement en « nœuds » du polymère formé. Par ailleurs, le système obtenu ne présentera pas les mêmes propriétés selon l'ordre d'addition des ions. Ces gels présentent plusieurs propriétés, dues à leur nature composite, telles la thixotropie ou la fluorescence ; ils peuvent également être solubilisés par chauffage ou par addition d'acide carboxylique. Notons que si ces gels présentent des caractéristiques mécaniques remarquables ($G' \sim 14000$ Pa), leur concentration massique est extrêmement élevée (11% en poids).

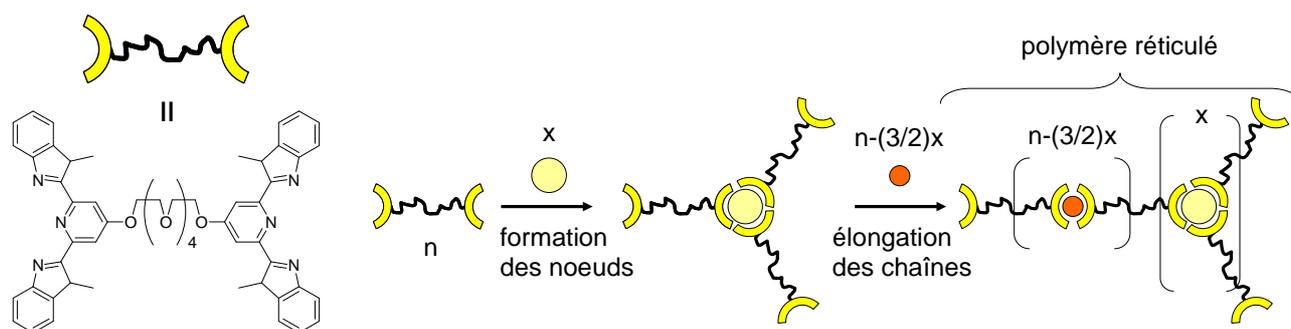


Schéma 83. Ligand bidentate présentant deux sites 2,6-di(1-méthyl-benzimidazolyl)pyridinyle séparés par un espaceur flexible pentaéthylène-glycol et formation pas-à-pas d'un polymère réticulé permettant l'obtention d'un gel dans l'acétonitrile. Une quantité faible (2%) de $La(NO_3)_3$ est ajoutée en premier lieu, enrichissant le milieu en points de réticulation. L'addition de $Zn(ClO_4)_2$ conduit à l'élongation de polymères de coordination à partir de ces nœuds et à la formation d'un réseau tridimensionnel conduisant à la gélification⁽¹⁹⁾.

I. 4. Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés rencontrés dans de nombreuses applications^{(22),(23)}. Leur capacité de gonflement découle de l'équilibre entre la répulsion électrostatique des charges présentes sur la chaîne polymérique et la pression osmotique liée au solvant et aux contre-ions mobiles⁽²⁴⁾. Ces systèmes ne sont généralement applicables qu'aux liquides présentant une constante diélectrique élevée (eau ou solvants organiques polaires). Sada décrit néanmoins l'utilisation d'anions lipophiles dans la conception de polyélectrolytes capables de gélifier des solvants apolaires⁽²⁵⁾. Il faut noter que les gels de polyélectrolytes sont généralement formés de polymères à liaison covalente.

I. 5. Applications des systèmes gélifiants

Les gels sont rencontrés dans de nombreux secteurs industriels parmi lesquels l'hydrométallurgie, les cosmétiques, l'agroalimentaire et entrent dans la composition de nombreux composants⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾ tels que certaines graisses inorganiques lubrifiantes, des peintures, des batteries lithium-ion et pour la photographie argentique. Des systèmes gélifiants peuvent également servir de détecteurs de température, d'humidité ou de gaz ; le gel ne constitue alors pas obligatoirement l'unité sensible, mais peut en améliorer la sélectivité⁽²⁹⁾. Les gels sont rencontrés également dans le secteur biomédical : des gels de gélatine permettent la libération contrôlée de médicaments, d'enzymes ou de bactéries⁽³⁰⁾ et les gels d'agar-agar sont particulièrement utiles aux procédés d'électrophorèse. Enfin,

les gels anisotropes obtenus à partir d'organogélateurs formant des tubes pourraient présenter un intérêt dans les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs.

D'un point de vue analytique, des hydrogels permettent la séparation de macromolécules (électrophorèse sur agar-agar) ou la cristallisation de protéines. Dans ce dernier exemple, l'intérêt d'employer une phase gel tient en la réduction de la convection hydrodynamique. Cet avantage peut être appliqué à l'auto-organisation hors-équilibre de motifs de Turing concernant la morphogénèse. Par ailleurs les gels peuvent fournir un support servant de matrice à la synthèse de matériaux et les organogels chiraux peuvent retenir sélectivement un énantiomère ou servir de média énantiosélectif au cours d'une synthèse.

✧ Les gels polymériques

Le volume d'un gel polymérique résulte de la balance entre interactions attractives et répulsives ⁽³¹⁾, ce qui inclue les interactions ioniques, hydrophobes, de van der Waals et hydrogène. Les changements de volumes peuvent être employés astucieusement dans l'élaboration de microvalves et micropompes dans lesquels le gel rempli à la fois les fonctions de détecteur et d'actuateur, lui valant la dénomination de « matériau intelligent ». Ces systèmes reposent bien sûr sur les propriétés de gonflement des gels. Le volume d'un gel sec évolue pendant son gonflement par un liquide dans des proportions explicitées par la théorie de Flory-Huggins ⁽³²⁾, dans laquelle la pression osmotique est un facteur déterminant, résultant de la somme des pressions internes ⁽³³⁾. Le facteur d'énergie libre contribuant à cette pression osmotique diminue avec la formation de contact entre le segment polymérique constituant le réseau et solvant qui le gonfle ⁽³⁴⁾. Si au départ les forces répulsives sont plus fortes que les forces attractives, le gel va gonfler, et vice-versa. Finalement, le volume du gel s'équilibre pour atteindre un état où la pression osmotique totale Π tend vers zéro. Le temps de réponse du changement de volume d'un gel sera principalement limité par le facteur de diffusion. Matsumoto et Tanaka ⁽³⁵⁾ ont pu exprimer le temps caractéristique (t) de changement de volume d'un gel sec complètement immergé dans son liquide selon : $t \approx L^2/D$ où L est la plus petite dimension du gel considéré et D est la constante de diffusion collective du réseau. D'après Suzuki et Hara ⁽³⁶⁾, deux solutions s'imposent donc pour diminuer le temps de réponse du gonflement d'un gel : diminuer sa taille, c'est-à-dire l'appliquer à des microsystèmes ou maximiser la constante de diffusion par l'emploi de gels macroporeux ou greffés.

II. Préparation des gels

Ayant observé de façon fortuite la gélification de nos composés, nous avons dans un premier temps tenté de déterminer quels facteurs (systèmes et conditions expérimentales) permettent au système de gélifier. L'examen visuel reste une méthode efficace pour le *screening* d'un grand nombre de molécules potentiellement gélifiantes. Observer si le liquide coule ou non constitue la toute première étape de caractérisation de ces systèmes.

Une étude préliminaire reposant sur une méthode de diffusion d'éther rappelle les techniques de cristallogenèse : une solution de polymère homo- ou hétérométallique de L^2 ou de L^3 dans le méthanol est placée dans une enceinte saturée en éther diéthylique. En une heure une solution, un précipité, ou un gel peuvent être observés. Nous avons en premier lieu tenté de déterminer l'influence du ligand et du couple d'ions métalliques employés (tableau 5).

tableau 5. Gélification par diffusion d'éther. Influence du ligand et du couple métal/métal.

Premier métal	Ligand	Second métal				
		Co(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	FeCl ₂	NiCl ₂	Zn(NO ₃) ₂
Co(NO ₃) ₂	L^2	gel orangé	gel orangé	(a)	(a)	gel orangé
	L^3	précipité orange	précipité orangé	(a)	(a)	(a)
Cu(NO ₃) ₂	L^2	(a)	gel violacé	(a)	(a)	précipité violet
	L^3	(a)	précipité turquoise	(a)	(a)	(a)
FeCl ₂	L^2	solution violette	(a)	précipité violet	(a)	précipité violet
	L^3	(a)	(a)	précipité violet	(a)	(a)
NiCl ₂	L^2	(a)	gel bleu clair	(a)	gel jaune	gel jaune
	L^3	solution viscoélastique jaune	(a)	(a)	précipité jaune	gel jaune
Zn(NO ₃) ₂	L^2	(a)	gel violacé	(a)	(a)	gel jaune
	L^3	(a)	(a)	(a)	(a)	précipité blanc

^a : test non effectué.

Il apparaît que L^2 forme plus facilement des gels que L^3 . Les sels de cobalt, cuivre, nickel et zinc semblent également favoriser la formation de gels. Notons toutefois les points suivants :

- l'éther, volatil, rend difficile la caractérisation des matériaux.
- La diffusion d'éther ne permet pas de quantifier facilement le volume d'éther solubilisé.
- Différents ions ont été utilisés, ce qui limite la comparaison entre ces systèmes.

Un autre protocole a ensuite été employé : dans l'acétonitrile, les complexes obtenus avec des sels de nitrates peuvent gélifier spontanément en une heure environ à température ambiante (tableau 6). Les sels de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ n'étant pas commerciaux ont été exclus de cette étude.

tableau 6. Gélification dans l'acétonitrile. Influence du ligand et du couple métal/métal.

Premier métal	Ligand	Second métal				
		Aucun	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	L^2	solution orangée	gel orangé	gel violet	gel orangé	solution orangée ^a
	L^3	solution orangée	solution orangée	solution marron	solution orangée	solution orangée
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	L^2	précipité violet	gel violet	gel violet	gel violet	solution violette ^a
	L^3	solution vert clair	solution marron	solution bleu clair	solution bleu clair	précipité bleu
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	L^2	solution jaune clair	gel orangé	solution violette ^a	gel jaune	solution jaune ^a
	L^3	solution jaune clair	solution orangée	solution bleu clair	solution jaune clair	solution jaune clair
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	L^2	solution incolore	solution orangée	précipité violet	solution jaune ^a	précipité blanc
	L^3	solution incolore	solution orangée	solution bleu clair	solution jaune clair	précipité blanc

^a : turbide

Cette seconde étude confirme qu'en présence de cations métalliques, L^2 est un meilleur gélificateur que L^3 . D'autre part aucun gel n'est observé avec un seul équivalent métallique, ce qui souligne l'importance du site cyclame. Les sels de cobalt, nickel et cuivre permettent une bonne gélification, alors que les gels de cuivre (II) sont métastables.

Différentes méthodes de gélification ont ensuite été mises en place. Celles-ci reposent généralement sur un jeu d'affinité soluté/solvant (tableau 7). Par exemple, en additionnant un contre-ion sous forme de sel solide (KPF_6 ...) à une solution de polymère de coordination de L^2 , une gélification s'amorce à proximité de ce solide, et se propage ensuite à tout le système, illustrant les phénomènes de diffusion. Si le contre-ion est introduit en solution, le mélange trop rapide des deux systèmes provoque en général la formation d'un précipité. L'introduction d'un mauvais solvant ou d'un mauvais contre-ion peut donc provoquer de façon contrôlée la gélification, mais nous avons retenu les méthodes où celle-ci est spontanée. Dans ce cas, le solvant et les contre-ions du complexe présentent une affinité modérée (nitrates et acétonitrile, chlorures et DMF etc.).

Les gels obtenus dans l'acétonitrile et le DMF se sont avérés particulièrement stables à des concentrations très faibles (<0,5 % massique). Le DMF présente l'avantage de solubiliser à la fois le ligand, les sels métalliques et leurs complexes, ce qui évite d'utiliser des mélanges de solvant. Chaque méthode présente une fenêtre extrêmement réduite de concentration en deçà de laquelle le système se

comporte comme un liquide non visqueux et au-delà de laquelle le système démixte et collapse très rapidement. Quelque soit la méthode employée ces gels ne se liquéfient pas en augmentant la température (testé jusqu'à 150°C).

tableau 7. Méthodes de gélification : éléments remarquables et fractions massiques.

méthode	fraction massique ^a	solvant	contre-ions	gélifiant
diffusion d'éther	<0,6 %	MeOH/CHCl ₃ (8 :1)	nitrate, chlorures	éther ; par diffusion gazeuse
échange d'ions	0,7 %	MeOH/THF (88 :5)	nitrate, chlorures	BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ ; par solubilisation
spontanée dans le benzonitrile	0,3 %	benzonitrile	tétrafluoroborates	aucun
spontanée dans CH ₃ CN	0,3 %	CH ₃ CN/THF (88 :5)	nitrate	aucun
spontanée dans le DMF	0,5 %	DMF	chlorures	aucun ; accéléré par chauffage

^a en masse d'unité monomère par masse de solvant, tenant compte des cations métalliques et de leurs contre-ions.

L'écoulement des gels obtenus dans le DMF a été comparé en fonction du couple métallique additionné sur **L²** (tableau 8) :

tableau 8. Gélification dans le DMF^a. Influence du couple métal/métal.

2 nd métal \ 1 ^{er} métal	Aucun	CoCl ₂	CuCl ₂	FeCl ₂	NiCl ₂	ZnCl ₂
CoCl ₂	solution rouge	gel rouge	précipité rouge	gel violet	gel orangé	gel rouge
CuCl ₂	solution bleue	précipité rouge	solution bleue visqueuse	précipité violet	solution bleue turbide	solution bleue
FeCl ₂	solution violette	gel violet	précipité violet	précipité violet	gel turbide violet	précipité violet
NiCl ₂	solution jaune	gel orangé	gel bleu turbide	gel violet	gel jaune	gel jaune
ZnCl ₂	solution jaune <u>fluorescente</u>	gel rouge	solution bleue turbide	précipité violet	gel jaune	solution jaune <u>fluorescente</u>

^a observations après une heure à l'étuve à 50°C dans un flacon fermé.

Il ressort de cette étude que Co^{II} et Ni^{II} restent de très bons candidats à la gélification du DMF. En présence d'un équivalent de ces derniers, des gels peuvent être observés avec un deuxième équivalent de Fe^{II} ou de Zn^{II}. Les capacités de gélification des complexes de Cu^{II} s'avèrent en revanche très médiocres dans le DMF avec des contre-ions chlorure. Cette étude a également mis en lumière les propriétés de fluorescence des complexes de zinc (II) dans ces conditions.

A ce stade, aucune méthode de gélification n'a pu être élaborée dans l'eau ou dans les solvants très apolaires. D'autre part ces gels se sont avérés extrêmement sensibles à l'addition de bon solvant : en soumettant un gel de chlorure dans le DMF à quelques gouttes d'éthanol ou d'eau, ces

systèmes peuvent retourner à l'état de solution, y compris lorsqu'ils étaient initialement à l'état de xérogels. En évaporant le bon solvant, il est possible d'observer à nouveau un comportement de gel. Soulignons que dans les mêmes conditions pourra être formé soit une solution très peu visqueuse soit un gel uniquement selon les contre-ions utilisés. Ainsi, des gels sont obtenus lorsque le polymère de coordination est peu soluble dans le solvant. Mécaniquement, si le polymère est parfaitement soluble il n'y a pas de constituant solide dans le système qui puisse conférer ses propriétés élastiques. D'un point de vue thermodynamique, l'importance de l'affinité contre-ion/solvant indique que ce paramètre joue un rôle clef dans l'organisation de ces matériaux par auto-assemblage, conduisant à la minimisation de l'énergie du système.

Les travaux de Tanaka ⁽³⁵⁾ concernant les gels de polyélectrolytes covalents font état de l'importance des contre-ions utilisés pour les propriétés des gels polymériques (non auto-assemblés) obtenus. Certains travaux cristallographiques mettent également en avant l'importance du rôle de la nature du contre-ion dans la structure solide obtenue ⁽³⁷⁾. En effet, de par leur encombrement et les interactions (hydrogène notamment) qu'ils établissent avec le complexe, les contre-ions vont exercer une influence sur le motif de répétition observé en cristallographie. Rowan et Beck ont étudié de façon succincte une constatation similaire ⁽³⁸⁾. En effet, les auteurs mettent en avant que si la nature des cations de métaux de transition employés ne modifie pas la température de solubilisation ($T_{G \rightarrow S}$) de leurs systèmes, la nature des contre-ions employés semble jouer un rôle majeur. En remplaçant des contre-ions ClO_4^- par des contre-ions BF_4^- , la thermosolubilisation s'effectue à 100°C ou 45°C , respectivement. Devant cet effet les auteurs n'ont eu d'autre choix que d'évoquer la possibilité que le contre-ion puisse affecter la liaison de réticulation ligand-lanthanoïde.

III. Etude rhéologique des gels

III. 1. Introduction : rhéologie et systèmes supramoléculaires

Tous les matériaux présentent, à des degrés divers, des propriétés viscoélastiques : leur comportement s'apparente à la fois au comportement du solide élastique parfait et du liquide visqueux newtonien. Un gel est un matériau où la composante élastique (G') est supérieure à la composante visqueuse (G''), quelque soit la fréquence considérée. Pour les gels supramoléculaires, ces propriétés sont issues des interactions entre les particules : les molécules s'associent en fibres, qui s'associent entre elles pour former un réseau. La nature de ces « nœuds » reliant les fibres va influencer fortement l'élasticité du réseau et donc le comportement mécanique macroscopique du gel. D'après ces propriétés mécaniques, déterminées par rhéologie ⁽³⁹⁾, l'expérimentateur accède à la nature du réseau d'agrégats et plus particulièrement à la nature des interactions au niveau des nœuds responsables de sa cohésion.

Un rhéomètre permet de réaliser différents types de mesures caractérisant le matériau dans son comportement viscoélastique. L'échantillon est placé dans le rhéomètre sur le « stator ». Le « rotor » vient alors en contact avec la surface de cet échantillon pour lui imposer par la suite une contrainte de cisaillement par un mouvement de rotation continu (mode écoulement) ou sinusoïdal (mode dynamique). Deux grandeurs peuvent être imposées à l'échantillon : le couple appliqué (τ) ou le taux de déformation appliquée ($d\gamma/dt$ ou $\dot{\gamma}$). En mode dynamique la contrainte appliquée peut être imposée selon différentes fréquences de rotation (f).

Le rotor et le stator peuvent présenter différentes géométries. Aux vues de la tendance de nos gels à relarguer une partie du solvant (notamment sous la contrainte) et du manque de reproductibilité de certaines expériences (particulièrement les balayages en contrainte) nous avons choisi d'exclure les géométries lisses (typiquement les géométries lisses cône-plan sont les plus employées). En effet, le liquide exsudé peut provoquer des phénomènes parasites de glissement pénalisant grandement la fiabilité des mesures effectuées avec ces géométries. Afin de palier ce problème, une géométrie plan-plan striée de 35 mm de diamètre a été employée. La taille et la texture crênelée du rotor et du stator permettent de minimiser les glissements dus à la présence d'un liquide mouillant le contact entre ces surfaces et le gel.

Le rhéomètre va permettre d'imposer différents paramètres et de mesurer plusieurs

grandeurs dont les plus caractéristiques sont G' (correspondant au module élastique du matériau) et G'' (correspondant à son coefficient de perte visqueuse). Un gel (différenciable d'un liquide viscoélastique) est caractérisé par un module élastique G' supérieur à G'' . Ce sont ces deux paramètres que nous allons mesurer au cours des balayages en contrainte (τ) et en fréquence (f) ou au cours des suivis cinétiques (t) qui vont nous permettre de caractériser le comportement viscoélastique du gel (domaine linéaire, seuil de rupture...). D'autres expérimentations font intervenir d'autres paramètres : les courbes d'écoulement représentent la viscosité (η) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), tandis que les expériences de fluage-recouvrement mesurent la déformation (γ) du gel à contrainte appliquée (τ) constante.

✧ Objectifs de la rhéologie

Un des objectifs de la rhéologie est de déterminer la nature des « nœuds » assurant la connexion des fibres. Très simplement, la viscosité d'une solution dépend entre autres de la longueur des fibres macromoléculaires, tandis que l'élasticité d'un réseau fibrillaire dépend du nombre de fibres par unité de volume, du module de flexion de ces fibres ainsi que du nombre et de la nature des zones réticulaires. Ces nœuds peuvent être de nature physique (points de cristallisation, d'enchevêtrement) ou chimique (liaisons covalentes ou non covalentes) et selon cette nature, leur force sera variable. Au niveau macroscopique, la rhéologie ne donne accès qu'à la somme de ces interactions, leur nombre par unité de volume sera donc déterminant. Il est primordial de disposer des données mécaniques de rhéologie et de les corrélérer aux informations structurales des expériences de diffusion (*SANS*, *SAXS*, *WAXS*) pour déterminer la nature des liaisons constituant le réseau. Ainsi, le module d'Young est une grandeur déterminée par rhéologie, qui peut être associée à l'énergie de liaison et donc à la nature des interactions assurant la cohésion des fibres.

III. 2. Choix des gels étudiés

Les études rhéologiques préliminaires ont mis en valeur que les gels les plus stables sont obtenus avec L^2 dans l'acétonitrile ou le diméthylformamide. L'acétonitrile étant plus volatil, nous avons privilégié le DMF. Des gels sont obtenus dans ce liquide pour certains complexes homo- ou hétérométalliques de L^2 ($M^{II}/L^2=2$), en présence de contre-ion chlorure, à des concentrations de 4,44 mM (cf. annexes). Les deux équivalents sont additionnés de façon séquentielle afin de favoriser

l'élongation des chaînes avant la gélification. Tant que L^2 est en présence d'un seul équivalent métallique les solutions obtenues ne gélifient pas, même à des concentrations plus élevées. Ceci nous conduit à trois hypothèses concernant la gélification de ces systèmes :

- 1) l'élongation unidimensionnelle liée à la formation des motifs $M^{II}tpy_2$ est insuffisante.
- 2) la complexation du cyclame est indispensable.
- 3) l'interaction contre-ion/solvant joue un rôle clef.

Après homogénéisation, la solution de $L^2M^{II}M^{II}$ est laissée au repos. En moins d'une heure à température ambiante cette solution devient très visqueuse avec l'apparition des germes d'une phase gel. Après quelques heures l'ensemble du système forme une masse homogène et limpide qui durcit avec le temps. En augmentant la température pendant la phase d'équilibration ce gel durcit plus rapidement. Nous avons donc étudié l'influence du temps et de la température d'équilibration.

Tous les couples métal 1 - métal 2 ne présentent pas le même comportement dans ces conditions en présence de L^2 . Le nickel (II) a été choisi comme cation de référence pour cette étude car il forme des gels stables, homogènes et limpides, et son degré rédox est stable dans les conditions expérimentales utilisées. Notons que tant qu'il est laissé au repos, ce gel ne présente pas de phénomène de démixtion (séparation de phase). En revanche, sous l'action d'une contrainte mécanique celui-ci relargue une très faible quantité de liquide.

III. 3. Balayage en fréquence

III. 3. a. Comportement générique

Un balayage en fréquence consiste à soumettre l'échantillon à une contrainte fixée en faisant varier la fréquence de rotation du rotor selon un mode oscillatoire sinusoïdal. Le mouvement de cisaillement que va subir le gel va évoluer, imposant une variation de la déformation du matériau. Ces mesures ont été réalisées avec une contrainte $\tau = 0,45$ Pa fixée pour différents temps et températures d'équilibration (figure 71). Comme nous le verrons par la suite, ces systèmes ne présentant pas de domaine viscoélastique linéaire, la valeur de la contrainte a été choisie de façon arbitraire, mais devait être très faible.

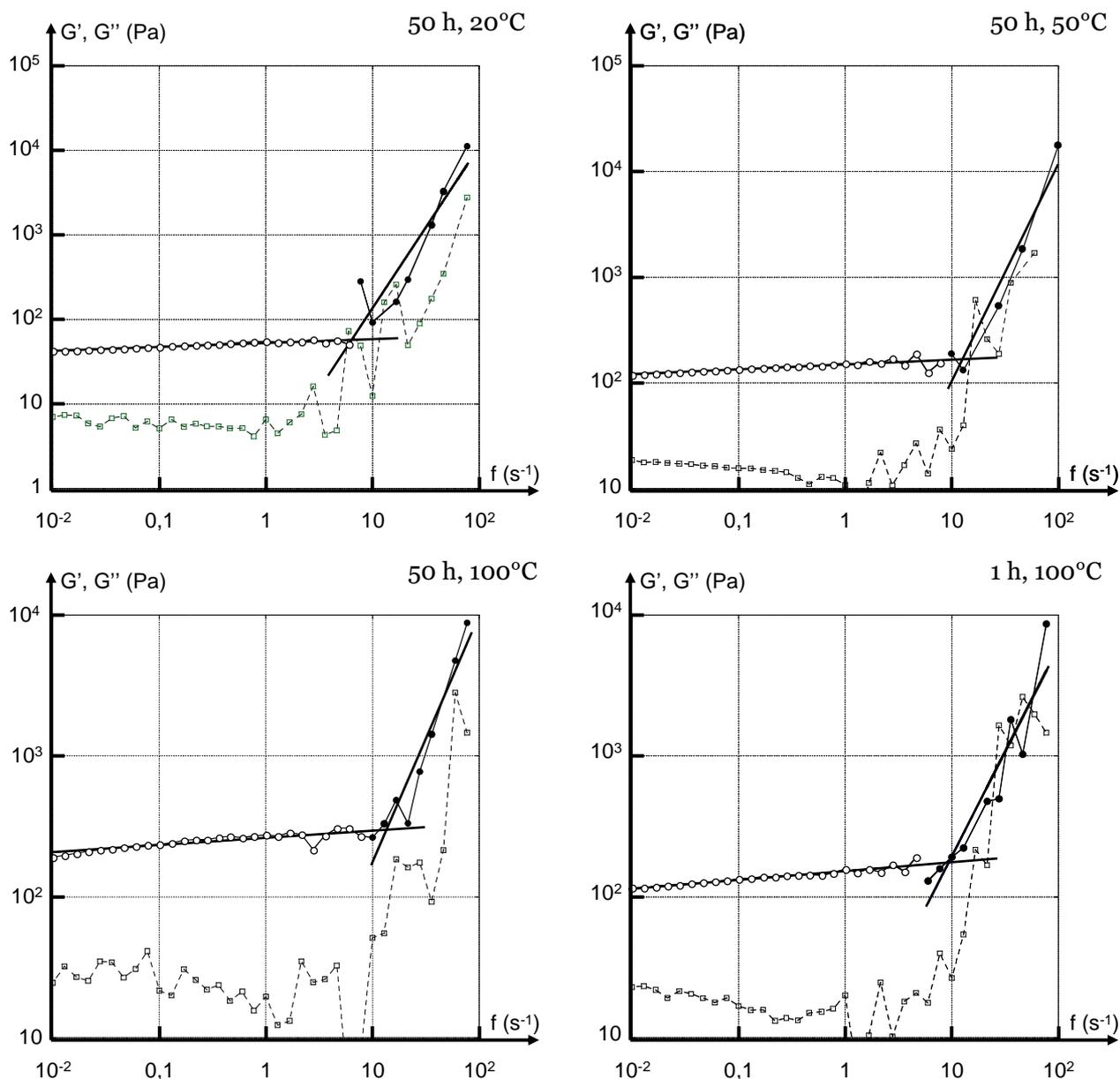


figure 71. Balayage en fréquence (contrainte appliquée 0,45 Pa) à 18,8°C d'un gel de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ pour différentes durées et températures d'équilibration. Cercles : valeurs de G' ; Carrés : valeurs de G'' . Cercles pleins : valeurs de G' sélectionnées afin de déterminer le comportement à hautes fréquences du gel par régression à la puissance.

Un plateau de G' et G'' est observé aux basses fréquences (de 10^{-2} à 5 Hz), avec $G' \approx 10 G''$. Ceci signifie que $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ se comporte sur cette gamme de fréquence comme un solide élastique dont la déformation est récupérable. La valeur du module élastique (G') reste relativement faible et varie entre 50 et 500 Pa selon les conditions d'équilibration. Cette faiblesse est vraisemblablement liée à la quantité réduite des « nœuds » assurant l'élasticité du système ou à leur faible résistance. N'oublions pas néanmoins que ces gels sont relativement peu concentrés ($\sim 0,5$ % massique), ce qui peut impliquer que la concentration en « nœuds » l'est tout autant. Aux hautes fréquences (de 10 à

100 Hz) G' et G'' augmentent brutalement. Les limitations mécaniques propres à la rhéologie nous empêchent d'effectuer ces mesures à de plus hautes fréquences mais une étude par conductimétrie pourrait être complémentaire. En effectuant deux balayages en fréquence successifs, nous avons pu observer que le passage à hautes fréquences ne dégrade pas la valeur du plateau à basses fréquences (figure 72).

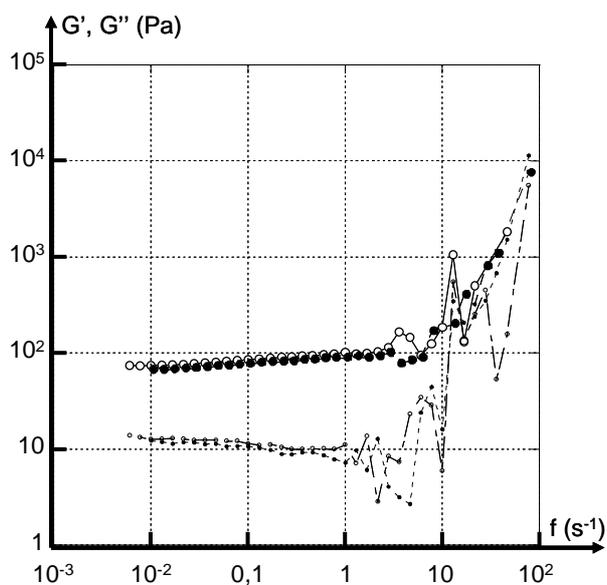


figure 72. Balayage en fréquences sur $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ à $18,8^{\circ}C$ pour une contrainte appliquée (τ) de $0,45$ Pa. La phase d'équilibration a été menée à $50^{\circ}C$ pendant 5 heures. Après un premier balayage en fréquence (formes vides, 5.10^{-3} Hz à 10^2 Hz) un second est effectué immédiatement (formes pleines, 10^2 Hz à 10^2 Hz) ne présentant pas de différence par rapport au premier. Le gel ne semble donc pas souffrir du passage aux hautes fréquences. Grands cercles : G' ; petits cercles : G'' .

Le point de rupture entre comportement hautes fréquences et comportement basses fréquences fluctue autour d'une valeur de 10 Hz. Cette valeur ne semble pas varier en fonction du temps d'équilibration des gels et est probablement liée à des aspects dynamiques propres à la composition structurale du réseau. Cette fréquence pourrait correspondre au temps en dessous duquel les fragments de polymère n'ont plus le temps de se refermer entre deux mesures. Ceci serait en faveur d'un comportement dynamique des faisceaux ou des nœuds constituant ces gels, capables de se rompre facilement, puis de se reformer en un temps inférieur à la seconde. Une fraction percolante d'espèces de longueur finie (bâtonnets) pourrait également présenter cette propriété, néanmoins dans ce cas l'exposant d'une loi de puissance aux hautes fréquences devrait approcher 1 ⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴²⁾ (voir sous-paragraphe suivant).

III. 3. b. Effet de la température et du temps de stabilisation

L'effet de la température et du temps de stabilisation est illustré sur la figure 71 et dans la Table 15 : en fixant le temps de stabilisation à 50 heures, G' présente un plateau à 40, 120 et 400

pascals pour des températures de 20, 50 et 100°C, respectivement. En augmentant la température à 100°C les valeurs observées du plateau de G' après une heure d'équilibration sont comparables à celles observées pour une stabilisation à 50°C pendant 50 heures. Ceci nous conduit à formuler deux hypothèses :

- 1) la mise à l'équilibre de nos systèmes est lente (plusieurs semaines à 50°C), ce qui explique que l'augmentation de température provoque une augmentation apparente de leur solidité. Il s'agit vraisemblablement d'un effet cinétique.
- 2) la connexion assurant la rigidité du système est supérieure au facteur kT , puisque qu'une élévation de température n'entraîne pas la liquéfaction du système.

N'oublions pas que toutes ces expériences ont été menées à 18,8°C. Il s'agit bien ici de l'effet de la température de stabilisation.

Pour ces différentes expériences, le comportement à hautes fréquences peut être rationalisé selon la valeur du coefficient (b) de la régression à la puissance ($y = a+x^b$) de cette partie de courbe (Table 15). Cette valeur oscille entre 1,5 et 2. Le coefficient de corrélation (R) de ces régressions reste acceptable ($0,938 < R < 0,995$). Le temps et la température de stabilisation ne semblent donc pas avoir d'effet remarquable sur le comportement de ces gels à haute fréquence.

Table 15. Principales valeurs caractéristiques des différences de comportement des gels de $L^1(Ni^{II})(Ni^{II})$ en fonction du temps et de la température de stabilisation.

temps de stabilisation (h)	température de stabilisation (°C)	basses fréquences : valeur de G' (Pa)	hautes fréquences : coefficient b ($y=a+x^b$)
50	20	40	1,8
50	50	120	2,0
50	100	400	1,7
1	100	150	1,5

Le relevé systématique de la valeur de G' a permis d'établir le graphique suivant (figure 73). Malgré la reproductibilité modérée du système, l'effet du temps de gélification semble suivre une loi logarithmique ($y=47 + 38.\log(x)$; $R = 0,78$).

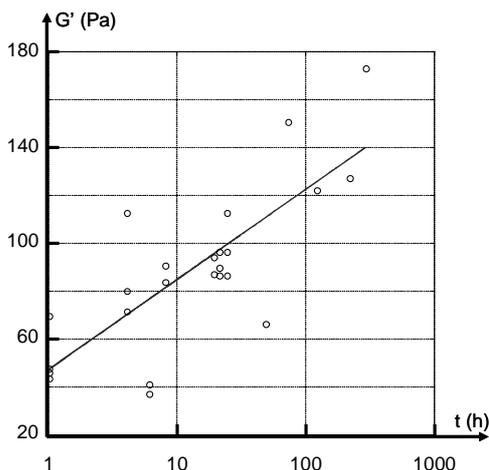


figure 73. Influence du temps de gélification. Une solution de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ est laissée à reposer à 50°C pendant un temps variable (d'une heure à un mois). La valeur de G' est déterminée au cours d'expériences de balayage en fréquence ou de suivi cinétique à basse fréquence (l'espèce étant stabilisée G' ne varie pas).

III. 3. c. Suivi cinétique de l'étape de gélification

Un suivi cinétique de la gélification a pu être établi. Le gel, préparé avec des solutions de ligand et de sel métallique portées à 50°C, est immédiatement placé sur le rhéomètre et l'évolution de G' et de G'' est suivie en fonction du temps (figure 74). La température du rotor et du stator est portée à 50°C. Instantanément $G' > G''$, ce qui indique que la gélification (i.e. la formation d'un réseau avec l'apparition de nœuds) apparaît très rapidement. G' reste supérieur à G'' tout au long du suivi, avec une progression logarithmique pour chaque module. En 3 heures le système ne semble pas atteindre une situation d'équilibre, ce qui correspond aux résultats des expériences précédentes à différents temps d'équilibration. Ici les relevés de G' et G'' sont effectués à 50°C ce qui ne permet pas de comparer ces valeurs aux précédentes.

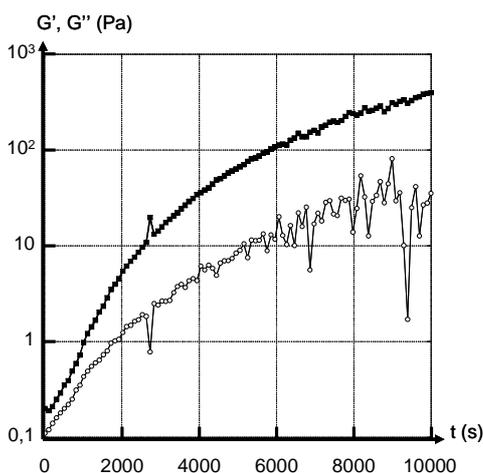


figure 74. Suivi cinétique à 50°C de la gélification de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$. G' (■) et G'' (○) évoluent parallèlement mais G' reste supérieur à G'' ($G' \sim 10G''$).

III. 4. Courbes d'écoulements

III. 4. a. Observations générales

La courbe d'écoulement du gel de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ présente un apex de très forte viscosité (24 000 Pa.s) pour les très faibles valeurs de taux de cisaillement ($\sim 10^{-3} s^{-1}$, figure 75). Au-delà d'une valeur seuil σ^* ($0,1 s^{-1}$) de taux de cisaillement les valeurs de η ne sont plus mesurables, signant la rupture du gel et la liquéfaction du système.

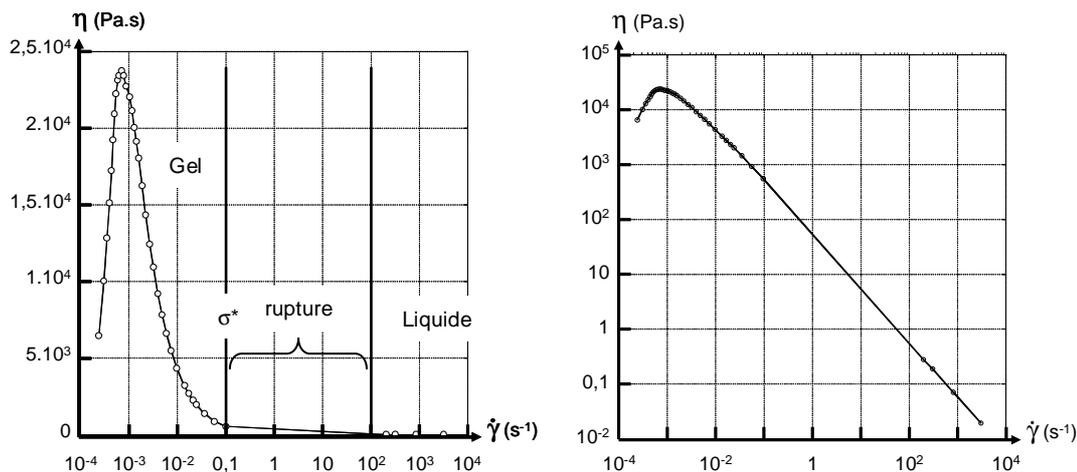


figure 75. Courbe d'écoulement du gel de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$, Cl dans le DMF. Equilibration pendant 6 jours à 50°C.

Ce comportement peut être retrouvé dans le cas du gel de $L^2(Co^{II})(Co^{II})$, Cl⁻ (figure 76, figure 77 a), avec un apex à $0,01 s^{-1}$ de viscosité 1400 Pa.s. Ce gel présente des caractéristiques différentes de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ mais ces considérations doivent être pondérées par les différents temps d'équilibration (à 50°C) mis en jeu (6 jours dans le cas de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$, 3 heures pour $L^2(Co^{II})(Co^{II})$).

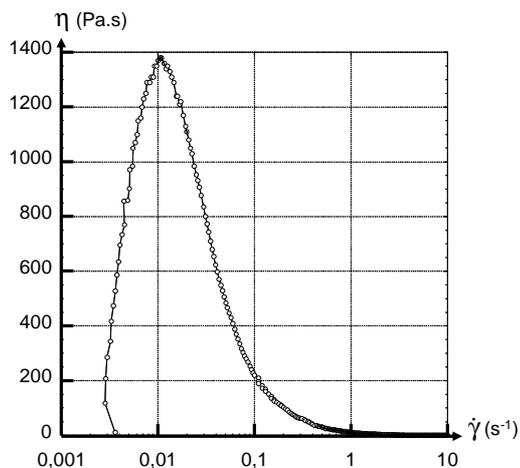


figure 76. Courbe d'écoulement du gel de $L^2(Co^{II})(Co^{II})$, Cl dans le DMF. Equilibration pendant 3 heures à 50°C.

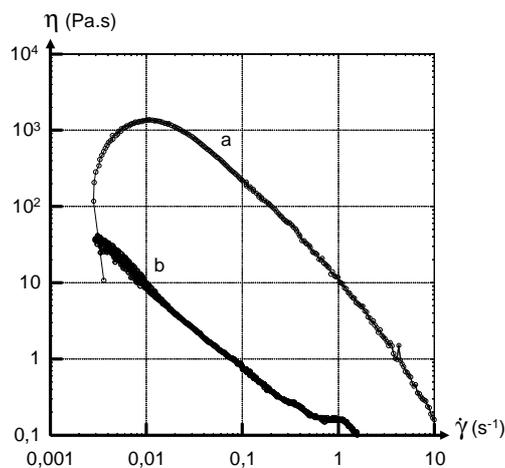


figure 77. Courbes d'écoulement : ^a du gel de $L^2(Co^{II})(Co^{II})$, Cl dans le DMF (équilibration : 3 heures à 50°C) ^b de la solution de $L^2(Co^{III})(Co^{III})$, Cl après électrolyse à + 0,7 V du gel précédent ($Q_{att} = 4,6 C$, $Q_{reel} = 8,8 C$).

III. 4. b. Gélification contrôlée par oxydation/réduction : système $L^2(\text{Co}^{\text{II}})(\text{Co}^{\text{II}})$

Le polymère de $L^2(\text{Co}^{\text{II}})(\text{Co}^{\text{II}})$ étant électroactif dans des zones de potentiels aisément accessibles et le centre métallique pouvant être oxydé lorsqu'il est complexé par les terpyridines et par le cyclame, nous avons l'opportunité d'observer l'effet d'une électrolyse sur le gel correspondant à ce système. Nous avons donc préparé le gel comme exposé précédemment, dans le DMF et à partir de chlorure de cobalt et une étape d'équilibration à 50°C de trois heures. Une électrolyse a été réalisée de manière classique en utilisant des grilles de platine comme électrodes, la contre-électrode étant séparée du gel par un pont salin contenant une solution de DMF + TBAP (0,1M). Notons toutefois qu'aucun électrolyte support n'a été additionné au système (en effet, nous avons pu observer que l'addition d'électrolyte support entraîne soit la liquéfaction du système, soit sa précipitation). Par ailleurs cette expérience a été menée sans agitation, afin de ne pas détruire mécaniquement le gel.

De façon intéressante, lorsque le gel rouge de $L^2(\text{Co}^{\text{II}})(\text{Co}^{\text{II}})$ est soumis à une électrolyse à +1 V, la formation d'un milieu orangé puis d'une solution verte est observée. Ceci est attribué à l'oxydation des ions cobalts conduisant au système $L^2(\text{Co}^{\text{III}})(\text{Co}^{\text{III}})$. Le milieu oxydé vert présente une courbe d'écoulement caractéristique d'un liquide visqueux (figure 77 b) ne présentant l'apex observé dans le cas d'un gel de $L^2(\text{Co}^{\text{II}})(\text{Co}^{\text{II}})$. Par souci de comparaison la géométrie striée a été utilisée pour étudier en écoulement à la fois le gel et la solution de $L^2\text{CoCo}$.

De plus, lorsque la solution verte est électrolysée à -0.4 V, on observe à nouveau la formation du gel rouge, ce qui indique la réversibilité du processus (figure 78).

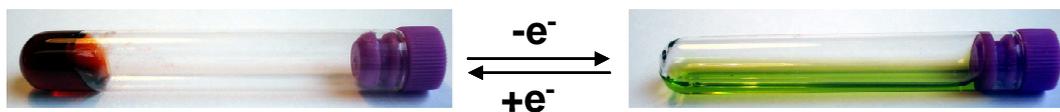


figure 78. Observations visuelles. Le gel rouge de $L^2(\text{Co}^{\text{II}})(\text{Co}^{\text{II}})$ peut être oxydé par électrolyse à 1,0 V, conduisant à une solution verte. Après réduction de cette solution à un potentiel de -0,4 V, le gel rouge initial est obtenu.

Pour expliquer ce phénomène de changement d'état suite aux changements de degré rédox des ions cobalt, plusieurs hypothèses sont envisageables :

- L'oxydation des ions induisant l'augmentation des charges positives le long des chaînes polymères, pourrait augmenter la répulsion électrostatique entre les espèces et, de fait, entraîner la réduction du nombre de nœuds de réticulation.

- Les motifs $\text{Co}^{\text{III}}\text{tpy}_2$ sont moins stables que les $\text{Co}^{\text{II}}\text{tpy}_2$, et la diminution du produit $K_1.K_2$ (qui intervient directement sur le degré de polymérisation du système) provoque le raccourcissement des chaînes polymères.
- L'oxydation des cations $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{cy}}$ en $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{cy}}$ pourrait s'accompagner d'un changement de la configuration des unités cyclame-cobalt où l'espaceur adopterait une géométrie défavorable à la formation de chaînes linéaires.

Il est difficile de savoir quelle hypothèse est la plus appropriée, et il est possible que toutes les trois interviennent simultanément. En effet, il est probable que l'oxydation des ions $\text{Co}(\text{II})$ en $\text{Co}(\text{III})$ au sein des sites cyclame entraîne un changement de configuration de ce complexe (voir chapitre II) avec un effet important sur la longueur des chaînes et aussi sur le nombre de connexions interchaînes. Il est par exemple possible que la géométrie de l'espaceur cyclame soit telle que les sites terpyridine ne soient plus positionnés de façon à favoriser la formation de chaînes linéaires longues, induisant un raccourcissement de celles-ci, voire la formation d'anneaux (Schéma 84). Par ailleurs, la compensation de charges au cours de l'oxydation est peut-être assurée par les contre-ions perchlorates de la contre-électrode. Ces contre-ions, formant des complexes très solubles dans le DMF, pourraient être responsables du changement de phase observé.

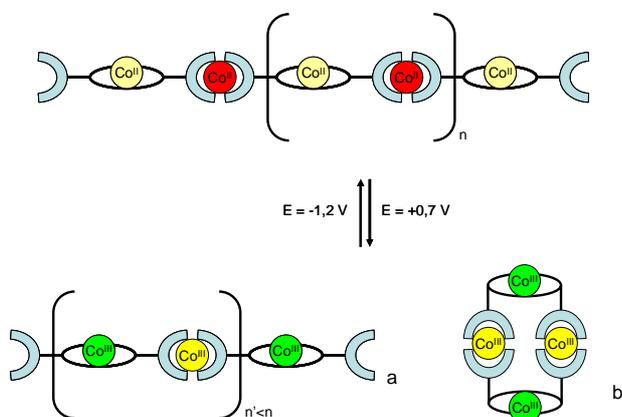


Schéma 84. Hypothèses quand à la liquéfaction du gel par électrolyse à +0,7 V.

- raccourcissement de la longueur des chaînes sous l'effet de la diminution du produit $K_1.K_2$ du motif Co_{tpy} .
- formation compétitive d'anneaux sous l'effet d'un changement de conformation du motif Co_{cy} .

Notons que des gels dont le changement de phase peut être contrôlé par un échange d'électrons, sont très rares. Citons en premier lieu les travaux de Shinkai concernant des métallogels de bipyridine-cuivre (I/II) qui présentent une transition de phase par oxydation/réduction chimique ⁽⁴³⁾. Fang *et coll.* présentent également des systèmes reposant sur l'association entre une partie ferrocényle et un fragment cholestérol ⁽⁴⁴⁾, tandis que Zhu et Zhang utilisent pour cela un organogel présentant un groupement électroactif tétrathiafulvalène ⁽⁴⁵⁾.

III. 5. Balayage en contrainte

Au cours de ces expériences, la contrainte appliquée τ varie de 0 à 150 pascals et les valeurs des modules G' et G'' sont relevées tandis que la fréquence de rotation du rotor est maintenue à 0,1 Hz. Cette valeur a été choisie car elle correspond à un plateau de G' et G'' en balayage en fréquence. Nous avons étudié l'effet du temps de stabilisation à 50°C. Dans ces conditions, la forme générale de ces courbes reste homogène (figure 79) : après une chute brutale de G' pour les très faibles contraintes ($\tau < 5$ Pa), G' diminue de façon quasi linéaire jusqu'à une valeur seuil de τ où G' s'effondre très rapidement. G'' pour sa part reste constant et présente un domaine linéaire jusqu'à la même valeur de contrainte seuil et devient nul au delà. Aux très faibles contraintes le comportement observé pour les balayages en fréquence, $G' \sim 10 G''$, caractéristique des gels, est retrouvé.

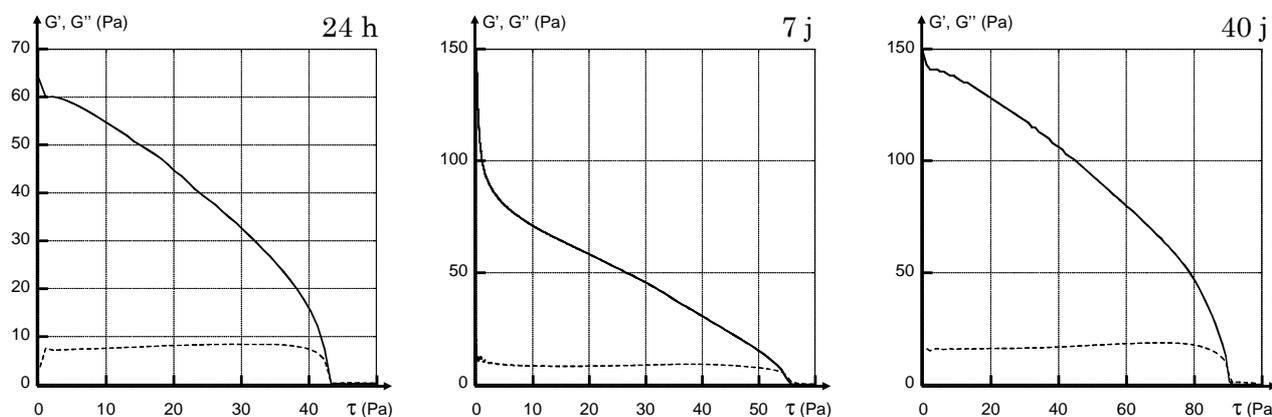


figure 79. Balayages en contrainte (fréquence de rotation 0,1 Hz) de gels de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ à 18,8°C pour différents temps d'équilibration à 50°C. Lignes pleines : valeurs de G' ; pointillés : valeurs de G'' .

La figure 79 indique en premier lieu l'absence de domaine viscoélastique linéaire. D'autre part la contrainte seuil du gel ainsi que les valeurs de son module élastique augmentent avec le temps d'équilibration du système, corroborant nos observations précédentes.

Un plateau de G' en balayage en contrainte est caractéristique d'un système élastique parfait pour lequel l'application d'une contrainte induit une déformation instantanée et totalement réversible (c'est-à-dire qui s'annule totalement une fois la contrainte ramenée à zéro). Une telle déformation est dite élastique et récupérable. L'absence de plateau de G' pour ces gels implique qu'en aucun cas ceux-ci se comportent comme un solide élastique parfait : sous l'action d'une contrainte appliquée les chaînes de suprapolymère vont glisser entre elles ou se désenchevêtrer les unes après les autres, entraînant la fluidification du gel et sa déformation jusqu'à un point où toutes les connexions

entre les chaînes auront disparu, correspondant à la contrainte seuil. Il sera donc particulièrement intéressant d'observer le comportement de ce système à contrainte constante.

Nous pouvons supposer d'après ces expériences que ces gels sont constitués de chaînes relativement solides reliées entre elles par des connexions très faibles (diminution instantanée de G' sous la contrainte, même très faible) et assez peu nombreuses (valeur modérée de G'). La reproductibilité moyenne de ces expérimentations lors des essais préliminaires est probablement liée au fait qu'initialement le taux de variation de la contrainte appliquée n'était pas fixé d'une expérimentation à l'autre : si le système se dégrade continuellement sous l'application d'une contrainte constante, même très faible, il devient évident qu'en fonction du temps nécessaire à atteindre une certaine contrainte, la réponse du système à cette contrainte ne sera pas la même (*i.e.* $G' = f(\tau, t) \rightarrow G'$ dépend de τ mais aussi de $d\tau/dt$). Ceci revient à dire que nos polymères sont sensibles au chemin emprunté au cours de leur « vie » et ce comportement est typique des systèmes présentant une hystérèse.

III. 6. Expériences de fluage-recouvrement

III. 6. a. Considérations générales

La fonction de *fluage* représente la déformation subie par le matériau au cours du temps lorsqu'une contrainte maintenue constante (ici $\tau = 25$ Pa) lui est imposée. Un système qui se déforme beaucoup (γ élevé) est moins élastique (ou moins solide ou moins résistant) qu'un système qui se déforme peu (γ faible) sous cette contrainte. Lorsque l'amplitude de la déformation devient importante, la contrainte est supprimée, ce qui correspond au point de départ de l'expérience de *recouvrement* (ou recouvrance) où le retour à l'équilibre du système est suivi. Au cours du recouvrement, un système parfaitement réversible est capable de retourner à son état initial, ce qui se traduit par une déformation (γ) nulle pour $t \rightarrow \infty$.

III. 6. b. Fonction de fluage

Sur la figure 80, la partie ascendante des courbes représente le fluage, tandis que la partie descendante correspond au recouvrement. Au cours du temps et sous l'effet de la contrainte, les cinq échantillons présentent une déformation (γ) de plus en plus importante. Les deux gels avec un temps d'équilibration court (1 et 2 jours à 50°C : a, b) présentent une déformation beaucoup plus importante

que les systèmes portés à 50°C pendant plus de 5 jours (c, d, e). Cette étape de fluage met en évidence le rôle observé dans les expériences précédentes du temps de stabilisation sur la structuration du gel. Plus ce temps est long, moins la déformation sous la contrainte du gel obtenu est rapide : le gel devient rigide et élastique. En moins de cinq jours à 50°C ces gels connaissent une forte évolution dans la connectivité des fibres ce qui augmente leur rigidité, puis ils se stabilisent.

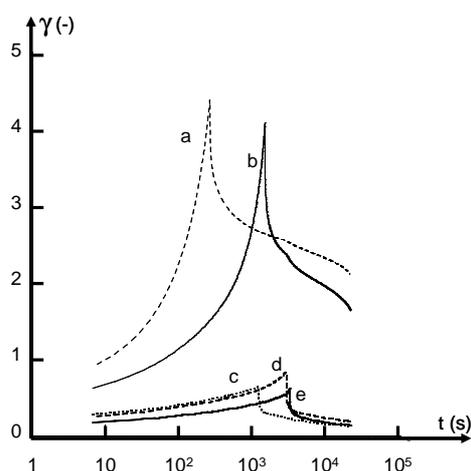


figure 80. Fonctions de fluage (partie ascendante, $\tau = 25 \text{ Pa}$) et expérience de recouvrement (partie descendante, $\tau = 0 \text{ Pa}$) à 18,8°C. Avant introduction, les gels de $L^2(\text{Ni}^{\text{II}})(\text{Ni}^{\text{II}})$ sont laissés à l'équilibration à 50°C pendant des temps variables : 1 jour (a), 2 jours (b), 5 jours (c), 9 jours (d), 13 jours (e).

III. 6. c. Retour à l'équilibre : recouvrement

Pour une étude quantitative, les courbes devraient être normalisées par la valeur de la déformation maximale que chaque gel peut subir avant de se rompre. Nous ne connaissons pas ces valeurs puisque l'objectif était d'arrêter le fluage avant que le système ne soit irréversiblement affecté afin de mener l'expérience de recouvrement. Nous nous limiterons donc à l'aspect qualitatif.

La partie descendante de la figure 80 correspond au comportement de l'échantillon sans contrainte appliquée : cette partie représente l'expérience de recouvrement pendant laquelle la déformation diminue. Le gel, laissé au repos, retourne à un état d'équilibre. Pour les temps de recuit supérieurs à 5 jours, la déformation diminue jusqu'à tendre vers une asymptote qui correspondrait à la déformation irréversible apparue sous l'effet de la contrainte. Le gel recuit 5 jours (c) regagne plus de déformation que le gel de 9 jours (d). Ceci est expliqué par le fait que l'échantillon (d) a été soumis plus longtemps à la contrainte τ , ce qui provoque une déformation irréversible plus importante. L'asymptote de déformation irréversible présente une valeur d'environ 20%.

Les expériences de fluage-recouvrement ont permis de caractériser l'effet du temps d'équilibration sur le changement de connectivité au sein du système et de déterminer le temps

correspondant à la durée minimale pour que le gel atteigne un état assimilable à l'équilibre (environ 5 jours à 50°C). Elles nous ont aussi permis de montrer que notre système est capable de récupérer une partie de la déformation qu'il avait subie pendant son retour à l'équilibre.

III. 6. d. Fluage-recouvrement : balayage en créneau

Il est possible d'appliquer de façon périodique une contrainte τ . Entre deux phases de contraintes successives le système est laissé au repos et le retour à l'équilibre peut être suivi. Cette manipulation permet de déterminer la réversibilité d'un système pour une contrainte imposée pendant un temps court afin d'éviter la rupture irréversible du gel.

D'après les résultats précédents, le gel de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ employé ici a subi une phase d'équilibration de 5 jours afin qu'il présente une élasticité suffisante (c'est-à-dire que sa déformation ne soit pas trop brutale ni trop rapide à la contrainte imposée). La contrainte imposée est identique à celle employée jusqu'ici au cours des expériences de fluage ($\tau = 25$ Pa) et est appliquée pendant un temps relativement court par rapport aux expériences précédentes ($t = 300$ s). Entre deux phases à contrainte imposée le système est laissé au repos pendant un temps équivalent ($t = 300$ s) afin de déterminer sa capacité à retrouver son état initial (figure 81).

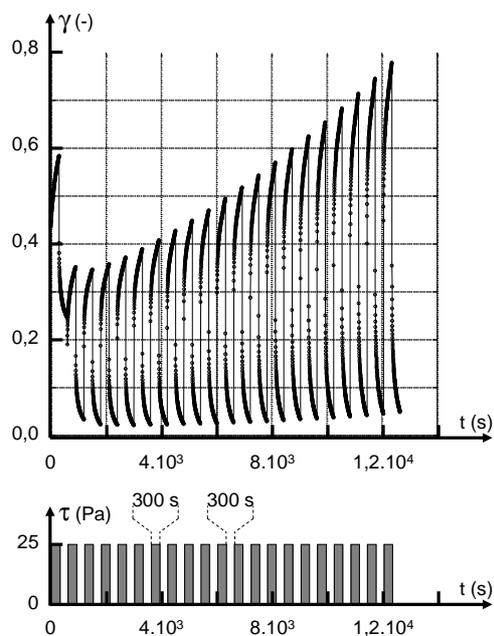


figure 81. Expérience de fluage-recouvrement à contrainte imposée en créneau. Fonctions de fluage (partie ascendante, $\tau = 25$ Pa, 300s) et expériences de recouvrement (partie descendante, $\tau = 0$ Pa, 300s) successives ($T=600$ s) à 18,8°C. Avant introduction, le gel de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ est laissé à l'équilibration à 50°C pendant 5 jours.

La forme des courbes en fluage aussi bien qu'en recouvrement semble reproductible. En appliquant une marche de contrainte le système se déforme (c'est le fluage : $0,35 < \gamma < 0,80$) et en

supprimant cette contrainte le système retrouve sa taille initiale (c'est le recouvrement : $\gamma < 0,05$). En dehors du premier créneau, la déformation augmente sensiblement entre chaque phase de fluage, indiquant probablement que le système n'a pas le temps de se restructurer complètement pendant la phase de recouvrement et que le matériau ne récupère pas totalement ses propriétés initiales. Lorsque la contrainte appliquée est ramenée à zéro, la déformation du système diminue de façon drastique et celui-ci retrouve rapidement une longueur proche de sa longueur initiale. Néanmoins, une légère rémanence de la déformation est présente, indiquant que le système ne récupère pas complètement de sa déformation. Ce comportement semble d'autre part influencé par le nombre de répétitions et dans ces conditions le gel de $L^2(Ni^{II})(Ni^{II})$ paraît être déformé de façon légèrement irréversible à mesure qu'il est soumis à une élancement. Si initialement la déformation due à l'application d'une contrainte de 25 Pascals pendant 300 secondes reste modérée ($\gamma = 0,35$), cette valeur évolue linéairement au cours de fluages successifs jusqu'à une déformation de 0,8 sans que celle-ci soit clairement irréversible.

Le fait que l'élancement augmente à mesure des cycles tandis que la longueur au repos est constante peut paraître contradictoire. Si la déformation reste réversible, cela signifie probablement que les « nœuds » assurant la cohésion du gel ne sont pas rompus **ou** qu'ils peuvent se reconstruire si cette contrainte est appliquée pendant un temps court. L'augmentation de la déformation au cours des expériences successives de fluage pourrait être expliquée par le vieillissement du système sous ces cycles de contrainte. Ce vieillissement peut être provoqué par un effet de ségrégation des fibres en faisceaux et/ou par l'effet d'orientation préférentielle des fibres constituant le réseau sous la contrainte appliquée et peut être au cours des périodes de recouvrement.

Considérons les expériences précédentes (figure 80) menées aux temps longs ($3 \cdot 10^3$ s pour une seule expérience de fluage) : soumis pendant un temps long à une contrainte la déformation du système ne va pas atteindre une valeur seuil mais au contraire diverge fortement, indiquant la perte de ses propriétés élastiques. Il est probable, d'après cette observation, que les fibres assurant la cohésion du système finissent par se désolidariser sous l'action d'une contrainte appliquée trop longtemps.

III. 7. Conclusion générale des expériences de rhéologie

Tandis que les expériences de balayage en fréquence indiquent un comportement de solide élastique à déformation récupérable (plateau de G' en fonction de f , avec $G' \approx 10 G''$), les expériences de balayage en contrainte indiquent l'absence de domaine viscoélastique linéaire (pas de plateau de G' en fonction de τ). L'allure réversible des courbes de fluage-recouvrement indique néanmoins que l'application d'une contrainte ne détruit pas irréversiblement le matériau. La cohésion des gels de $L^2(\text{Ni}^{\text{II}})(\text{Ni}^{\text{II}})$ est donc assurée par des interactions particulièrement faibles (faible valeur de G' , sensibilité aux contraintes même très faibles). Il est possible que le plateau observé en balayage en fréquence atteste de la capacité des interactions du système à se reformer aux temps relativement longs (cross-over observé à 10 Hz au cours des balayages en fréquence). Il est donc probable que l'interaction assurant la réticulation du système soit particulièrement faible, tout en étant capable de se reconstruire rapidement. De plus ces gels ne se liquéfient pas à haute température, indiquant que les liaisons mises en jeu restent supérieures à kT .

En fluage-recouvrement le système présente une réponse amortie à la contrainte. Même faible, cette contrainte provoque une déformation lente du système puis la rupture successive des nœuds assurant sa cohésion. Ces nœuds peuvent néanmoins se reformer pendant une phase d'équilibration et si la contrainte est appliquée pendant un temps court le système retrouve sa déformation initiale. Si cette contrainte est appliquée trop longtemps le réseau est détruit, le système se comporte comme un liquide et il ne retrouve pas sa forme originale lorsque la contrainte est supprimée. Considérant que notre système s'équilibre lentement, nous pouvons considérer que les balayages en contrainte en variation linéaire sont effectués sur toute la gamme de contrainte sur un système hors équilibre. Des balayages en contrainte par palier sont donc à envisager.

Les gels de DMF de nos systèmes ont pu être obtenus à différentes concentrations. Des expérimentations ultérieures de rhéologie faisant varier ce paramètre pourront s'avérer particulièrement informatives.

IV. Etudes par diffusion de neutrons aux petits angles

Les techniques de diffusion aux petits angles (*Small Angle Scattering, SAS*) permettent l'étude de systèmes colloïdaux (dont la taille avoisine la centaine d'Ångström). Soumis à un faisceau incident, des espèces nanoscopiques contribuent à la diffusion d'un faisceau (en plus du faisceau transmis) dont l'intensité et la distribution d'angle sont fonction de la taille et de la forme des espèces diffusantes (Schéma 85).

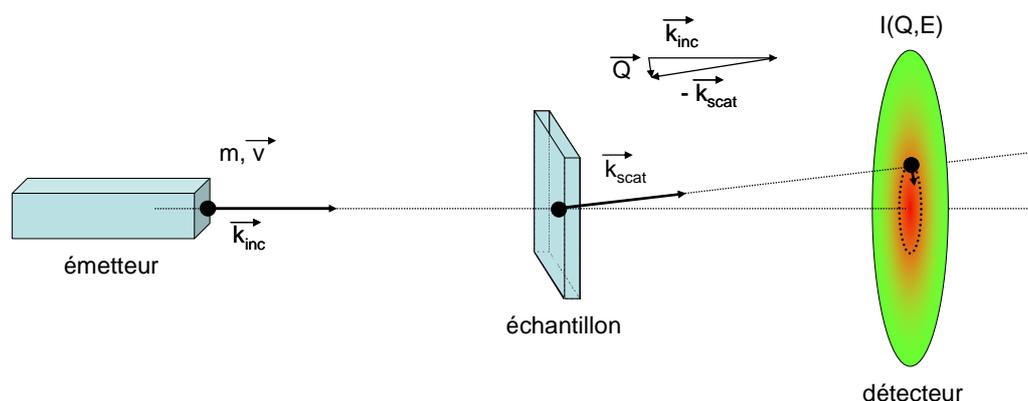


Schéma 85. Principe d'un montage de diffusion. Un rayon incident (k_{inc}) traverse un échantillon contenant des espèces diffusantes. En plus des rayons transmis et réfléchis, un faisceau diffusé (k_{scat}) est émis depuis l'échantillon. L'intensité et la direction (angle solide Q de k_{scat} par rapport à k_{inc}) des rayons constituant ce faisceau seront fonction de la longueur (petits objets aux grands angles) et de la quantité des espèces diffusantes (intensification du faisceau avec le nombre d'espèces diffusantes). Un détecteur collecte les rayons diffusés (intensité, angle).

Tandis que les techniques rhéologiques concernent l'étude du réseau solide assurant la cohésion des fibres entre elles, les techniques de diffusion permettent de déterminer la structure géométrique de ces fibres, afin de formuler des hypothèses quand à leur structure moléculaire, leur mécanisme de formation et leur mode d'agrégation. Les techniques de diffusion des rayons X (*SAXS : Small-Angle X-rays Scattering*) autant que des neutrons (*SANS : Small-Angle Neutrons Scattering*) sont très utilisées pour l'étude des gels moléculaires. Contrairement aux techniques d'imagerie directes (*TEM : Transmission Electron Microscopy, AFM : Atomic Force Microscopy*) les techniques de diffusion donnent des informations dans l'espace réciproque, et non l'espace réel. Elles présentent l'avantage de pouvoir être menées directement sur l'échantillon, sans que celui-ci soit dénaturé, ce qui constitue un point fondamental dans l'étude des systèmes dynamiques. Ces techniques fournissent par ailleurs une information moyennée sur la largeur du faisceau incident et l'épaisseur de l'échantillon.

La forme du spectre obtenu après regroupement radial de la matrice d'intensité collectée sur le détecteur peut être associée à la largeur (le diamètre) des espèces diffusantes ; l'intensité absolue diffusée permet en outre de déterminer la masse par unité de longueur des particules. Selon la représentation choisie (Guinier, Porod...), c'est-à-dire selon les produits d'angle et d'intensité retenus en ordonnée et en abscisse, différentes dimensions caractéristiques des entités constituant l'échantillon sont mises en valeur. Selon les hypothèses proposées de taille et de forme des objets diffusants, différentes distributions théoriques peuvent être calculées et leur corrélation par rapport aux données expérimentales estimée.

A notre connaissance, peu d'études de *SANS* ou *SAXS* appliquées aux polymères de coordination dynamiques sont décrites dans la littérature. Aux vues des propriétés macroscopiques de nos systèmes nous avons entrepris ces investigations. Les études préliminaires de *SANS* ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin (*ILL*) sur des gels d'acétonitrile (contre-ion nitrate). Nous avons avant tout tenté de mettre en avant le rôle du couple métal 1 / métal 2 dans la structure des polymères obtenus. D'autres expérimentations ont été réalisées à l'*ESRF* (lignes *ID1* et *ID2*) sur des gels de DMF (contre-ions chlorure) mais par manque de temps l'analyse de ces résultats ne sera pas présentée ici.

Ces études dans l'acétonitrile n'incluent pas le fer (II) dont les sels de nitrate ne sont pas commerciaux. Trois distances différentes (1,2 m ; 11,2 m ; 17,6 m) ont été employées et le rayon des fibres constituant ces systèmes a pu être estimé selon 3 méthodes s'appliquant chacune à des régimes angulaires différents. Sur les figures 82 à 84 sont représentés des exemples représentatifs de nos systèmes, les valeurs expérimentales (points) ont permis d'élaborer plusieurs hypothèses quand à la nature et la géométrie des fibres, dont les mieux adaptées ont été retenues et sont représentées (traits pleins). L'oscillation du facteur de forme aux valeurs de Q élevées ($Q \approx 0,15 \text{ \AA}^{-1}$) laisse supposer que la section droite des espèces macromoléculaires présentes est relativement monodisperse. Pour le polymère de L^2CoCo ces données convergent vers un diamètre de $62 \pm 1 \text{ \AA}$ (figure 82 et figure 83). Le cas $L^2Co_{tpy}Zn_{cy}$ présente une différence légère avec un diamètre de $56 \pm 1 \text{ \AA}$ (figure 84). Cette différence, bien que faible, ne peut être attribuée à la seule imprécision expérimentale. La modularité liée à l'espaceur inorganique cyclame-coordiné semble avoir une répercussion structurale à l'échelle mésoscopique.

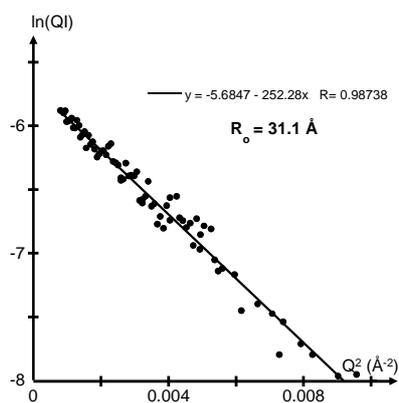


figure 82. Représentation de Guinier de la figure de diffusion d'un gel d'acétonitrile de L^2CoCo .

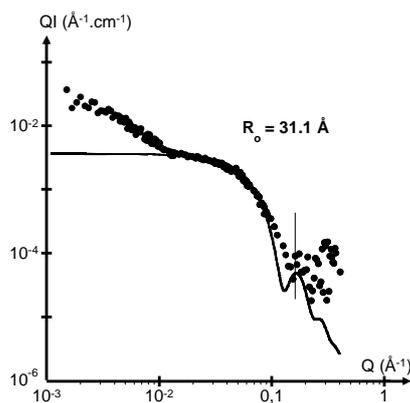


figure 83. Courbe de diffusion d'un gel d'acétonitrile en présence de l'espèce L^2CoCo .

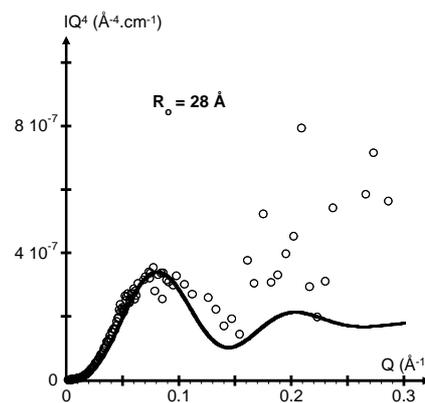


figure 84. Représentation de Porod de la figure de diffusion d'un gel d'acétonitrile de l'espèce L^2CoZn .

Points : relevés expérimentaux. Traits pleins : courbes d'ajustement. $Q : \text{Å}^{-1}$; $I : \text{cm}^{-1}$.

La faible statistique observée et la quantité restreinte de points mesurée ne permettent pas de déduire avec certitude les informations déterminantes que sont le nombre d'unité par section droite ou le poids moléculaire par fibre. Le paramètre QI aux faibles valeurs de Q ($Q < 0,01 \text{ Å}^{-1}$ figure 83) laisse supposer que les objets observés sont « infiniment » longs.

Il est intéressant de comparer la valeur observée du diamètre de la section droite des fibres aux dimensions caractéristiques d'un complexe de L^2 . Un complexe de bisterpyridine présente une longueur de 21 Å tandis que le cyclame mesure environ 7 Å (Schéma 86) ⁽⁴⁶⁾.

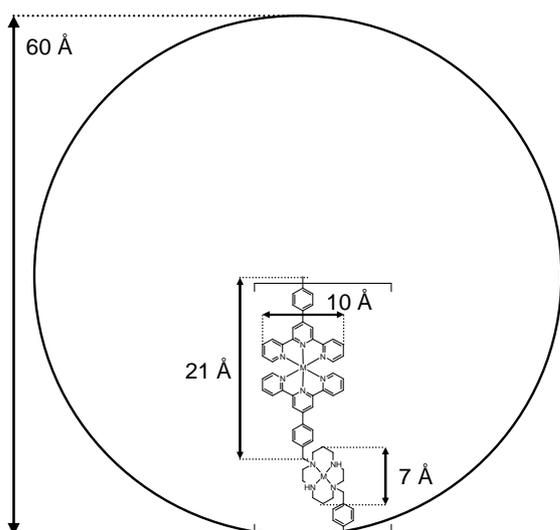


Schéma 86. Diamètre observé des fibres et dimensions caractéristiques calculées des polymères de L^2 .

Ces dimensions illustrent l'insuffisance de la représentation strictement unidimensionnelle habituellement acceptée pour ce type de polymères et l'existence d'au moins un mode d'agrégation supplémentaire pour nos systèmes (Schéma 92). En effet, une chaîne linéaire construite uniquement

sur le motif monomère L^2 mis bout à bout devrait présenter un diamètre d'environ 10 Å, principalement lié à l'encombrement latéral des motifs tpy_2M^{II} . D'après la valeur bien plus importante du diamètre mesuré (~60 Å), différents modèles sont donc à envisager :

- La formation d'hélices par enroulement de la fibrille (Schéma 87). D'après la valeur du diamètre des fibres observées, nous pouvons déduire un périmètre d'environ 180 Å, ce qui correspondrait dans le cas d'un enroulement en hélice à six unités répétitives. Ceci impliquerait que le motif monomère présente une structure figée avec un angle entre les sites de coordination de 120° (47).
- L'association de fibrilles parallèlement à l'axe de la fibre (Schéma 88). L'encombrement latéral des terpyridines peut être estimé à environ 10 Å, ce qui correspondrait à l'association de moins de 18 chaînes linéaires par fibre, à moins que ces fibres ne soient pleines.
- L'empilement de motifs monomère le long de la fibre (Schéma 89). Deux monomères peuvent se placer dans la largeur des fibres, la fibrille unidimensionnelle se repliant toutes les deux unités au niveau des carbones sp^3 du cyclame. Afin d'optimiser l'occupation de l'espace dans ces systèmes il est envisageable que ces empilement soient décalés d'un niveau à l'autre.



Schéma 87. Enroulement de la fibrille



Schéma 88. Association de fibrilles parallèles.

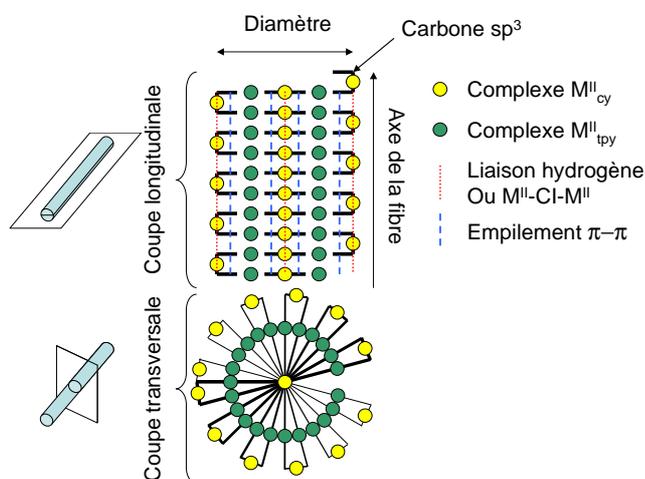


Schéma 89. Empilement de la fibrille. Les carbones sp^3 confèrent au monomère une certaine flexibilité, lui permettant d'adopter une conformation coudée. Les fibres s'allongent par empilement. Dans ce modèle une hélicité permettrait probablement une réduction de la gêne stérique due à l'encombrement important des motifs M^{II}_{tpy} . Plusieurs interactions sont susceptibles de stabiliser cet édifice.

D'après la sensibilité de nos systèmes à l'affinité contre-ions/solvant, il est probable que la formation de ces fibres soit dirigée par la réduction de l'énergie libre du milieu en plaçant les contre-ions dans une position minimisant leurs interactions avec le solvant. Plusieurs interactions seraient susceptibles de permettre le repliement et la stabilisation de la chaîne unidimensionnelle (Schéma 90) :

- Du fait de l'encombrement imposé par la configuration orthogonale des complexes de terpyridine, il est peu probable que ces sites aromatiques puissent être responsables de l'agrégation au sein d'une fibre par empilement π - π . Cette agrégation est néanmoins envisageable au niveau du phényle assurant la connexion entre site cyclame et site terpyridine.
- Par ailleurs il est envisageable que les amines secondaires des complexes de cyclame établissent des liaisons hydrogène avec les contre-ions (ici nitrate), assurant la cohésion de la structure cylindrique. Ceci expliquerait la non-gélification des polymères de L^3 qui ne présentent pas d'hydrogène sur le cyclame. Par ailleurs L^2 ne gélifie pas en présence d'un seul équivalent métallique, ce qui peut être lié au fait que dans ce cas, le cyclame n'étant pas complexé, les atomes d'azote des amines secondaire ne sont pas appauvri en électrons et l'établissement de liaisons hydrogène est vraisemblablement défavorisé. A ce sujet nous avons cependant été surpris de n'observer aucun indice de gélification avec L^1 , dont les fonctions amides semblaient pourtant propices à l'édification de telles liaisons.
- Une autre hypothèse mettant en jeu les contre-ions reviendrait à considérer l'établissement de liaison métal-anion-métal. Ce type d'interaction est peu probable au niveau des complexes de terpyridines mais est décrit pour les complexes de cyclame. Par exemple, les complexes de cyclame cobalt forment des ponts μ -oxo⁽⁴⁸⁾.

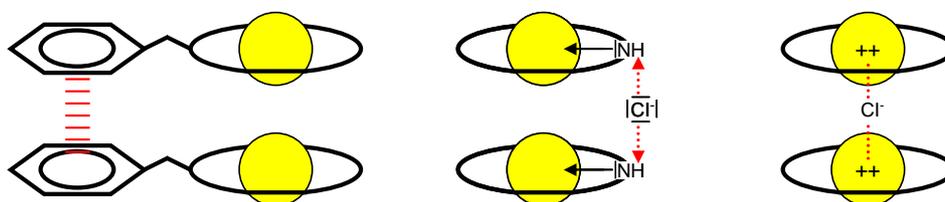


Schéma 90. Modes d'agrégation latérale proposés. Cl : contre-ion. ^(a) empilement π - π des fragments toyles. ^(b) liaison hydrogène entre le contre-ion et l'amine dont le caractère acide est renforcé par la complexation. ^(c) liaison métal-anion-métal au niveau des sites cyclame.

Les différences comportementales entre L^2 et L^3 pourraient également s'expliquer par le rôle

de la configuration de l'espaceur (Schéma 92). En effet, un cyclame disubstitué par deux groupements encombrant (tel L^2) forme des complexes thermodynamiques *trans* favorables à l'édification de chaînes longues ⁽⁴⁹⁾. A *contrario* un cyclame tétrasubstitué (tel L^3) forme spontanément des complexes *cis* favorables à la formation de macrocycles ⁽⁵⁰⁾. Ainsi L^2 formerait plus facilement des entités longues que L^3 , et ces entités longues seraient davantage susceptibles d'entrer en interaction. Il est particulièrement intéressant de noter également que les complexes de cyclame disubstitué tel L^2 forment initialement des complexes cinétiques *cis* puis évoluent lentement à haute température vers des complexes thermodynamiques *trans*. A ce titre, il est possible que les mélanges présentant un seul équivalent métallique ne gélifient pas car le cyclame n'étant pas complexé, il se comporte comme un espaceur flexible qui ne contraint pas le système à s'organiser.

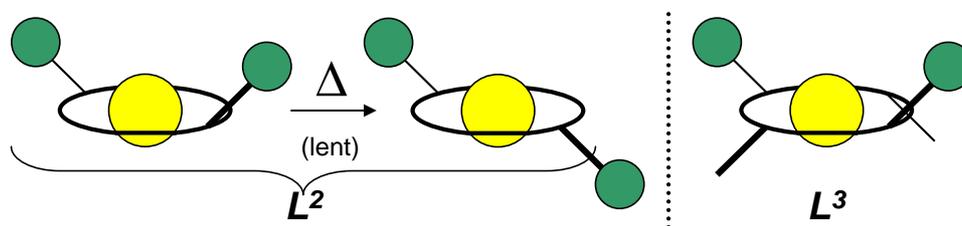


Schéma 91. Influence de la substitution du cyclame sur la configuration de ses substituants. Tandis qu'un cyclame disubstitué (L^2) adopte après équilibration une configuration *trans* favorable à l'élongation de chaînes linéaires, un cyclame tétrasubstitué (L^3) adopte une configuration *cis* favorable à la formation de macrocycles.

En dernier lieu, et puisque ces systèmes forment des gels, il est probable qu'il existe une dimension supérieure d'association de ces fibres, vers la formation d'un réseau (Schéma 92). Nous n'avons hélas pas d'information concernant la nature des nœuds assurant la cohésion du réseau (en dehors des valeurs très faible de $G' \sim 100$ Pa observées en rhéologie) et il reste possible que les fibres soient associées par simple enchevêtrement ou par un mécanisme dynamique plus complexe d'association/dissociation des fibrilles d'une fibre à l'autre. D'autres expériences de diffusion des rayons X ont été effectuées et restent à exploiter, afin notamment de déterminer le nombre de molécules par section droite, ce qui permettra d'étoffer l'interprétation des résultats de rhéologie.

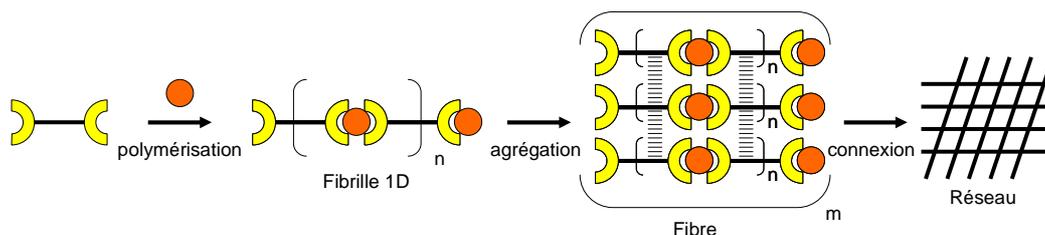


Schéma 92. Niveau d'association d'un polymère de coordination conduisant de la molécule au gel moléculaire.

V. Conclusions sur les propriétés gélifiantes de L^2

Visuellement, il apparaît que la formation de gels n'est permise que lorsque l'affinité solvant/contre-ion est modérée. Cette interaction joue donc un rôle clef dans l'auto-organisation des chaînes unidimensionnelles vers des systèmes de plus haute dimension. En présence d'un contre-ion présentant une forte affinité vis-à-vis du solvant (chlorure pour le méthanol, tétrafluoroborate pour le DMF...) le polymère formé sera solubilisé, et aucune phase solide n'étant présente, le milieu ne présente pas de composante élastique : il se comporte comme le solvant en l'absence de gélateur. Au mieux pourrions-nous noter une très faible augmentation de viscosité, qui se démarque des gels fragiles mais consistants observés. Par ailleurs, le choix des ions métalliques complexés semble déterminant : le nickel, le cobalt et le zinc permettent l'obtention de gels de polymères de coordination, mais la gélification n'est jamais observée en présence d'un seul équivalent métallique. D'autre part L^3 semble beaucoup moins enclin à former des gels que L^2 . Ces deux points laissent supposer que l'espaceur inorganique joue également un rôle déterminant (de par sa rigidité, sa configuration ou sa faculté à former des liaisons hydrogène).

Des expérimentations de rhéologie effectuées sur des gels de L^2 indiquent que ceux-ci sont assez faibles ($G' \approx 100$ Pa) et se forment lentement. Il est plus surprenant d'observer que ces systèmes ne se liquéfient pas à haute température et qu'au contraire ce facteur accélère leur rigidification. Il est possible, dans le cas des gels à base de L^2 , que ce paramètre favorise l'adoption d'une configuration *trans* par l'espaceur cyclame. Aux basses fréquences ces gels affichent le comportement d'un solide élastique (G' constant, environ égal à $10 G''$). En revanche les balayages en contraintes révèlent que ces systèmes ne présentent pas de domaine viscoélastique linéaire : toute contrainte sur ces systèmes affecte négativement leur connectivité. Cependant ceux-ci sont capables de se reformer à l'échelle de la seconde d'après les expériences de balayage en fréquence. Un changement de phase réversible gel-liquide par électrolyse a également été mis en évidence par des expériences d'écoulement.

Des études de diffusion des neutrons aux petits angles ont permis de déterminer un rayon d'environ 60 \AA pour ces fibres. Ce résultat met en évidence que ces polymères monodimensionnels se replient et s'organisent en structures de plus haute dimension sous l'impulsion de l'affinité contre-ion/solvant. Cette organisation implique l'existence d'interactions interchaînes supplémentaires. Tandis que l'élongation est assurée par la liaison de coordination, nous proposons

pour le repliement l'empilement π - π , les liaisons hydrogène ou des interactions métal-ion-métal.

Il reste essentiel de déterminer la nature des « points de réticulation » assurant la cohésion des gels construits par la formation de polymères de coordination de L^2 . Parmi toutes les hypothèses que nous ayons pu élaborer à ce sujet (empilement π - π , liaisons hydrogène, échange dynamique, enchevêtrement aléatoire) aucune ne justifie ce constat simple : dans des conditions données, c'est la nature du contre-ion qui va déterminer si le système est en phase liquide ou en phase gel.

VI. Références bibliographiques du chapitre V

- (1) Weiss, R. G. ; Térech, P (eds.). Molecular Gels. Springer, Netherlands.
- (2) Térech, P. ; Weiss, R. G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of their Gels. *Chem. Rev.* **97**, 3133-3159 (1997).
- (3) Hanabusa, K. ; Yamada, M. ; Kimura, M. ; Shirai, H. Prominent Gelation and Chiral Aggregation of Alkylamides Derived from trans-1,2-Diaminocyclohexane. *Angew. Chem.* **108**, 2086-2088 (1996).
- (4) Lin, Y. ; Kachar, B. ; Weiss, R. G. Liquid-Crystalline Solvents as Mechanistic Probes. Part 37. Novel Family of Gelators of Organic Fluids and the Structure of their Gels. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5542-5551 (1989).
- (5) Yoza, K. ; Amanokura, N. ; Ono, Y. ; Aoka, T. ; Shinmori, H. ; Takeuchi, M. ; Shinkai, S ; Reinhoudt, D. N. Sugar-Integrated Gelators of Organic Solvents-their Remarkable Diversity in Gelation Ability and Aggregate Structure. *Chem. Eur. J.* **5**, 2722-2729 (1999).
- (6) Aggeli, A. ; Bell, M. ; Boden, N. ; Keen, J. N. ; Knowles, P. F. ; McLeish, T. C. B. ; Pitkeathly, M. ; Radford, S. E. Responsive Gels formed by the Spontaneous Self-Assembly of Peptides into Polymeric Beta-Sheet Tapes. *Nature*. **386**, 259-262 (1997).
- (7) Shi, C. ; Huang, Z. ; Kilic, S. ; Xu, J. ; Enick, R. M. ; Beckman, E. J. ; Carr, A. J. ; Mendez, R. E. ; Hamilton, A. D. The Gelation of CO₂ : a Sustainable Route to the Creation of Micellar Materials. *Science*. **286**, 1540-1543 (1999).
- (8) Van Esch, J. ; Schoonbeek, F. ; de Loos, M. ; Veen, E. M. ; Kellogg, R. M. ; Feringa, B. L. Low Molecular Weight Gelators for Organic Solvents. *Nato ASI Ser. C.* **527**, 233-259 (1999).
- (9) Van Esch, J. ; Schoonbeek, F. ; de Loos, M. ; Kooiman, H. ; Spek, A. L. ; Kellogg, R. M. ; Feringa, B. L. Cyclic bis-Urea Compounds as Gelators for Organic Solvents. *Chem. Eur. J.* **5**, 937-950 (1999).
- (10) Hanabusa, K. ; Matsumoto, Y. ; Miki, T. ; Koyama, T. ; Shirai, H. Cyclo(dipeptide)s as Low-Molecular-Mass Gelling Agents to Harden Organic Fluids. *Chem. Commun.* 1401-1402 (1994).
- (11) Roux, S. ; Audebert, P. ; Pagetti, J. ; Roche, M. Design of a New Bilayer Polypyrrole-Xerogel Hybrid Coating for Corrosion Protection. *J. Mater. Chem.* **11**, 3360-3366 (2001).
- (12) Audebert, P. ; Bresson, F. ; Devillers, R. ; Tribillon, G. Inclusion of Fluorophores in Hybrid Sol-Gel Coatings ; Application to *in situ* Temperature Measurements. *Synthetic Metals*. **81**, 315-318 (1996).
- (13) Audebert, P. ; Miomandre, F. ; Sadki, S. ; Sallard, S. Analysis of the Gelation Process of Hybrid Silica-Zirconia and Silica-Titania Gels using two different Grafted Electroactive Probes. *J. of Electroanalytical Chem.* **598**, 15-21 (2006).
- (14) Cattey, H. ; Audebert, P. ; Sanchez, C. ; Hapiot, P. Electrochemical Investigation on Liquid-State Polymerizing Systems : Case of Sol-Gel Polymerization of Transition Metal Alkoxides. *J. Phys. Chem. B.* **102**, 1193-1202 (1998).
- (15) Camerel, F. ; Ziessel, R. ; Donnio, B. ; Guillon, D. Engineering of an Iron-Terpyridine Complex with Supramolecular Gels and Mesomorphic Properties. *New J. Chem.* **30**, 135-139 (2006).
- (16) Hanabusa, K. ; Hirata, T. ; Inoue, D. ; Kimura, M. ; Shirai, H. Formation of Physical Hydrogels with Terpyridine-containing Carboxylic Acids. *Colloids and Surfaces*. **169**, 307-315 (2000).
- (17) Luisi, B. S. ; Rowland, K. D. ; Moulton, B. Coordination Polymer Gels: Synthesis, Structure and Mechanical Properties of Amorphous Coordination Polymers. *Chem. Commun.* 2802-2804 (2007).
- (18) Fagès, F. Metal Coordination to Assist Molecular Gelation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1680-1682 (2006).
- (19) Beck, B. J. ; Rowan, S. J. Multistimuli, Multiresponsive Metallosupramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13922-13923

- (2003).
- (20) Zhao, Y. ; Beck, B. J. ; Rowan, S. J. ; Jamieson, A. M. Rheological Behavior of Shear-Responsive Metallo-Supramolecular Gels. *Macromolecules*. **37**, 3529-3531 (2004).
- (21) Weng, W. ; Beck, B. J. ; Rowan, S. J. ; Jamieson, A. M. Understanding the Mechanism of Gelation and Stimuli-Responsive Nature of a Class of Metallo-Supramolecular Gels. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11663-11672 (2006).
- (22) Buchholtz, F. L. & Graham, A. T. (eds.). Modern Superabsorbent Polymer Technology (Wiley-VCH, New-York, 1997).
- (23) Okano, T. (ed.). Biorelated Polymers and Gels: Controlled Release and Applications in Biomedical Engineering (Academic, Boston, 1998).
- (24) Ohmine, I. ; Tanaka, T. Salt Effects on the Phase Transition of Ionic Gels. *J. Chem. Phys.* **77**, 5725-5729 (1982).
- (25) Ono, T. ; Sugimoto, T. ; Shinkai, S. ; Sada, K. Lipophilic Polyelectrolyte Gels as Super-Absorbent Polymers for Nonpolar Organic Solvents. *Nature Mater.* **6**, 429-433 (2007).
- (26) Dickinson, E., Ed. Food Polymers, Gels and Colloids. *The Royal Society of Chemistry*. Cambridge (1991).
- (27) Russo, P. S., Ed. Reversible Polymeric Gels and Related Systems. *American Chemical Society*. Washington D. C. (1987).
- (28) Guenet, J.-M. Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers. *Academic Press*. London (1992).
- (29) Dickert, F. L. ; Haunschild, A. Sensor Materials for Vapor Detection – Donor-Acceptor and Host-Guest Interactions. *Adv. Mater.* **5** (12) 887-895 (1993).
- (30) Haering, G. ; Luisi, P. L. Hydrocarbon Gels from Water-in-Oil Microemulsions. *J. Phys. Chem.* **90**, 5892-5895 (1986).
- (31) Ilmain, F. ; Tanaka, T. ; Kokufuta, E. Volume Transition in a Gel Driven by Hydrogen Bonding. *Nature*. **349**, 400-401 (1991).
- (32) Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry. *Cornell University Press, Ithaca*. 576-589 (1953).
- (33) Hirotsu, S. ; Hirokawa, Y. ; Tanaka, T. Volume-Phase Transition of Ionized N-Isopropylacrylamide Gels. *J. Chem. Phys.* **87** (2), 1392-1395 (1987).
- (34) Suzuki, H. Stimulus-Responsive Gels: Promising Materials for the Construction of Micro Actuators and Sensors. *J. Intel. Mat.* **17**, 1091-1097 (2006).
- (35) Matsuo, E. S. & Tanaka, T. Kinetics of Discontinuous Volume-Phase Transition of Gels. *J. Chem. Phys.* **89** (3), 1695-1703 (1988).
- (36) Suzuki, A. & Hara, T. Kinetics of One-Dimensional Swelling and Shrinking Polymer Gels under Mechanical Constraint. *J. Chem. Phys.* **114** (11), 5012-5015 (2001).
- (37) Zang, L. ; Ling, Y. ; Peng, F. ; Du, M. Anion-tuned self-assembly of zinc(II)-fluconazole complexes: Crystal structures, luminescent and thermal properties. *J. Molecular Struct.* **829**, 161-167 (2007).
- (38) Rowan, S. J. ; Beck, J. B. Metal-Ligand Induced Supramolecular Polymerization: a Route to Responsive Materials. *Faraday Discuss.* **128**, 43-53 (2005).
- (39) Couarraze, G. ; Grossiord, J. L. Initiation à la rhéologie. *Ed. Lavoisier*.
- (40) Grimmet, G. Percolation. *Springer* (1989).
- (41) Stauffer, D. & Aharony, A. Introduction to Percolation Theory. *Taylor and Francis* (1992).
- (42) Larson, R. G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. *Oxford University Press* (1999).
- (43) Kawano, S. I. ; Fujita, N. ; Shinkai, S. A. Coordination Gelator that Shows a Reversible Chromatic Change and Sol-Gel Phase Transition Behaviour upon Oxidative/Reductive Stimuli. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8592-8593 (2004).
- (44) Liu, J. ; Panli, H. ; Fang, X. ; Peng, J. ; Liu, K. ; Fang Y. An Organometallic Super-Gelator with Multiple-Stimulus Responsive Properties. *Adv. Mater.* **20**, 2508-2511 (2008).
- (45) Wang, C. ; Zhang, D. ; Zhu, D. A Low Molecular Mass Gelator with an Electroactive Tetrathiafulvalene Group : Tuning the Gel

Formation by Charge-Transfer Interaction and Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16372-16373 (2005).

- (46) Gasnier, A. ; Barbe, J.-M. ; Bucher, C. ; Denat, F. ; Moutet, J.-C. ; Saint-Aman, E. ; Terech, P. ; Royal, G. Acid-Base-Driven Interconversion between a Mononuclear Complex and Supramolecular Coordination Polymers in a Terpyridine-Functionalized Dioxocyclam Ligand. *Inorg. Chem.* **47** (6), 1862-1864 (2008).
- (47) Newkome, G. R. ; Cho, T. J. ; Morefield, C. N. ; Baker, G. R. ; Cush, R. ; Russo, P. S. Self- and Directed Assembly of Hexaruthenium Macrocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (24), 3717-3721 (1999).
- (48) Lu, Q. ; Reibenspies, J. H. ; Martel, A. E. ; Motekaitis, R. J. Copper(II) Complexes of the Hexaaza Macrocyclic Ligand 3,6,9,16,19,22-Hexaaza-27,28-dioxatricyclo [22.2.1.111,14] octacos-1 (26) ,11 ,13 ,24 - tetraene and Their Interaction with Oxalate, Malonate, and Pyrophosphate Anions. *Inorg. Chem.* **35**, 7462-7462 (1996).
- (49) Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pecaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. ; Torelli, S. ; Ungureanu, M. Thermically and Electrochemically Induced Isomerization of a (Bis(Ferrocene)-Cyclam)Copper(II) Complex. *Inorg. Chem.* **42**, 2242-2252 (2003).
- (50) Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pecaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. Redox-Triggered Molecular Movement in a Multicomponent Metal Complex in Solution and in the Solid State. *Inorg. Chem.* **43**, 3777-3779 (2004).

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire, dédié à la conception de ligands multitopiques pour l'élaboration de polymères de coordination homo- et hétérométalliques, illustre la versatilité de ces systèmes autant que leur sensibilité. La combinaison des ligands cyclame avec les ligands terpyridine a ainsi permis l'élaboration de matériaux aux propriétés originales et variées. L'avantage conféré aux polymères dynamiques de coordination par l'incorporation d'un espaceur inorganique jouant le rôle de structure modulaire est ici mis en valeur, dans la nature des comportement que cette structure engendre, autant que dans leur diversité.

La caractérisation de ces systèmes a été entreprise à plusieurs échelles. A l'échelle moléculaire les techniques physicochimiques classiques (UV-visible, électrochimie, spectrométrie de masse...) révélant leurs propriétés électrochimiques, chromophores et fluorophores ont permis de déterminer la localisation (discrimination terpyridine/cyclame) des couples d'ions métalliques dans ces complexes. A l'échelle macromoléculaire de nombreuses techniques physiques (viscosimétrie, RMN DOSY, rhéologie, diffusion aux petits angles) ont été employées en solution et en phase gel afin d'estimer la nature des entités supramoléculaires formées et le comportement macroscopique du matériau considéré. Ces études ont été principalement effectuées sur les polymères homométalliques, mais l'étude des nombreux matériaux de polymères hétérométalliques pourra être particulièrement fructueuse dans l'originalité, la diversité et l'adaptabilité des réponses obtenues.

La fonctionnalisation du cyclame par une fonction amide, conduisant au ligand L^1 , a permis l'élaboration de structures dynamiques, capables de passer d'un état polymérique à un état monomérique sous l'action d'un acide ou d'une base. Cette réactivité illustre l'intérêt de développer d'autres fonctionnalisations, notamment par substitution du ligand L^2 . Cette fonctionnalisation pourrait avoir pour objectif de modifier les propriétés des complexes obtenus au sein de l'espaceur (augmenter les coefficients d'extinction...) ou leur nature (complexation d'ions lanthanides avec des fonctions carboxylate). Par ailleurs, l'application de ces polymères sur surface sera une étape clef dans leur exploitation. La possibilité de substituer L^2 avec des chaînes grasses ou polyéthylène permet d'envisager l'obtention de surfaces fonctionnalisées et organisées.

L'inertie des complexes de cuivre-dioxocyclame déprotonés a été mise à profit dans la caractérisation de structures polymériques alternant les cations métalliques au niveau moléculaire. Les techniques électrochimiques se sont avérées particulièrement efficaces dans la caractérisation de ces polymères hétérométalliques. De ce point de vue, le ligand L^1 semble le plus approprié à la conception de polymères hétérométalliques parfaitement alternés. La complexation de l'espaceur dioxocyclame par d'autres cations métalliques permettrait d'enrichir la famille des polymères hétérométalliques de L^1 . Par ailleurs, la formation de complexes de bis-ruthénium-monoterpyridine sur les ligands L^2 ou L^3 pourrait conduire, en présence d'un équivalent de $[L^1\text{-}_{2H}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{CY}}]$, à des polymères trimétalliques, après complexation du site cyclame disponible par un autre cation métallique.

La caractérisation de ces systèmes en solution a permis de révéler des propriétés chromophores et rédox applicables à la conception de dispositifs fonctionnels, particulièrement d'agents électrochromes. Dans cette optique, la modularité conférée par l'espaceur cyclame a pu être exploitée, notamment avec un polymère homométallique de cobalt (II), pouvant conduire à des surfaces colorées rouges, jaunes ou vertes (couleur particulièrement délicate à obtenir à partir des oxydes minéraux utilisés classiquement en électrochromisme) selon le potentiel appliqué. Il est également envisageable d'améliorer les valeurs des coefficients d'extinction des complexes de l'espaceur en le substituant par différents groupements complexants. Malgré des techniques d'application très sommaires (par séchage de goutte), les films de polymère de fer (II) présentent des caractéristiques exceptionnelles, avec des temps de réponse très courts et très reproductibles. La technique de déposition est désormais un point fondamental à améliorer et elle pourra être effectuée selon différents modes : *via* l'utilisation d'un liquide visqueux (*dip-coating*, *spin-coating*), par croissance moléculaire couche par couche, par séchage et formation de xérogels/d'aérogels ou encore par des techniques d'électrodéposition. Une fois encore, selon la technique employée, la modularité de l'espaceur pourra être mise à profit.

Une autre caractéristique particulièrement remarquable de nos systèmes est la fluorescence des complexes obtenus en présence de chlorure de zinc (II), détaillée en annexes. Dans un premier temps, il serait instructif de déterminer le modèle moléculaire décrivant au mieux cette propriété. La possibilité de corrélérer cette propriété à des phénomènes d'empilement π - π conduisant à des entités nanométriques pourrait ensuite être examinée par microscopie électronique. D'un point de vue

applicatif, puisque nos complexes n'ont révélé des propriétés de fluorescence qu'en présence de chlorure, il pourrait être particulièrement intéressant de considérer le complexe $(L^2)_2Zn^{2+}$ en tant que détecteur à anion.

Ces systèmes offrent également une opportunité attractive dans la science des matériaux mous auto-assemblés de par plusieurs caractéristiques apparemment triviales mais pourtant d'un intérêt fondamental :

- L'utilisation d'un **couple** de cations métalliques et l'effet de leurs **contre-ion** permettent, à partir d'un seul ligand, d'obtenir une immense variabilité et modularité de comportement, afin d'adapter le système employé à sa fonction.
- Les différents constituants (ligand, métal 1, métal 2) peuvent être apportés en **proportions** différentes, permettant l'étude pas à pas de l'édification des structures macromoléculaires, et un contrôle fin des propriétés macroscopiques.
- Chaque partie est **soluble** séparément, permettant d'envisager l'étude des premières étapes de la gélification par technique *stop-flow*.

Il est primordial de déterminer les conditions permettant l'obtention d'hydrogels si des applications étaient à envisager pour ces matériaux. La capacité de ces systèmes à gélifier différents solvants organiques polaires est encourageante vis-à-vis de cet objectif.

L'organisation de ces polymères de coordination en structures de plus haute dimension lors de la gélification pourrait également être exploitée en vue de développer des média chiraux gélifiés. Dans ce sens, plusieurs alternatives seront à envisager, parmi lesquelles l'utilisation d'un liquide chiral, la substitution du cyclame par des terpyridines chirales, l'enrichissement du milieu avec une fraction chirale et avant tout, l'emploi de contre-ions chiraux. Ces gels chiraux de polyélectrolytes pourraient être envisagés dans la séparation de mélanges racémiques.

Enfin, la caractéristique la plus impressionnante de ces systèmes est la capacité des gels de cobalt à présenter une réponse rhéologique à un transfert électronique. Ce comportement est une caractéristique encore particulièrement rare qui mérite davantage d'efforts de caractérisation et pourrait être élargie à d'autres métaux. Cette propriété pourrait permettre d'envisager la conception de systèmes d'amortissement à réponse modulable contrôlée par le potentiel appliqué.

Si nous nous sommes limités à la description de structures conduisant à des polymères

unidimensionnels, l'enrichissement de la solution en agents de réticulation devrait permettre la diversification structurale et le renforcement mécanique des matériaux accessibles. Parmi ces agents réticulants, citons la tri- ou la tétrasubstitution du cyclame, l'utilisation de sels de lanthanides capables de former des complexes de tris-terpyridine, ou *–a contrario–* la substitution des cyclames par deux bipyridines (réalisée mais non détaillée), conduisant en présence de métaux de transition à des complexes de *tris*-bipyridine. Gardons à l'esprit que la longueur des polymères formés peut être limitée par l'addition contrôlée d'un « contaminant » (par exemple un ligand monotopique ou un excès métallique) permettant d'éviter les phénomènes de précipitation contraignants liés aux systèmes multidimensionnels.

Tout ceci illustre la versatilité des polymères de coordination à espaceur inorganique dont les représentants étudiés ici ne sont peut être que le point de départ vers de nombreuses déclinaisons de ce concept. Il semble particulièrement intéressant de pouvoir considérer l'espaceur à la fois comme un centre actif supplémentaire, mais aussi comme un moyen de contrôle des propriétés viscoélastiques du matériau.

Ces motifs semblent donc prometteurs pour l'élaboration de polymères où fonction moléculaire et structure macromoléculaire pourraient permettre l'élaboration de systèmes fonctionnels, ou de matériaux « responsifs » dits intelligents.

Partie expérimentale

I. Appareillage, solvants et réactifs

Tous les réactifs et solvants employés sont de qualité commerciale et n'ont pas subi d'étape de purification ultérieure.

I.1. Electrochimie

I.1.a. Solvants et électrolytes

Le diméthylformamide est utilisé sans purification préalable. Ce solvant est conditionné en bouteille à septum, sur tamis moléculaire (Fluka, puriss. absolute, $\geq 99,8\%$, $\text{H}_2\text{O} \leq 0,01\%$). Il est prélevé à la seringue, via un septum, sous flux d'argon. Les électrolytes tels que le $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ (TBAP, Fluka), ou le $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$ (TBACl) sont utilisés sans purification préalable.

Les expérimentations d'électrochimie ont été réalisées sur des solutions à concentration millimolaire (dans le cas des polymères de coordination on se réfère ici à la concentration en unité monomère) sous atmosphère d'argon, à 298 K.

I.1.b. Appareillage et méthodes

Le système conventionnel à trois électrodes a été employé sur un potentiostat de modèle CHI 660B (CH Instrument). L'électrode de travail est constituée d'un disque de carbone vitreux (diamètre = 3mm) poli entre chaque voltamogramme à l'aide d'une préparation diamantée (Mecaprex Presi, 1 μm); lors des électrolyses une électrode de travail de platine de grande surface ($\approx 4 \text{ cm}^2$) est employée; celle-ci est nettoyée à l'acide nitrique entre chaque utilisation. L'électrode de référence est le système Ag^+/Ag constitué d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent à 10^{-2} M dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de TBAP, séparé de la solution par un verre fritté; l'ensemble de ce système est de taille réduite (approximativement 2 mm de diamètre). L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine plongeant directement dans la solution dans le cas des expériences de voltammétrie cyclique; lors des électrolyses une mousse de carbone de grande surface est immergé

dans un compartiment contenant l'électrolyte support utilisé, séparé par un verre fritté de la solution d'étude.

Le couple rédox ferrocène/ferrocenium ($E_{1/2}=+0,054$ V vs Ag/10mM AgNO₃ dans ces conditions) a été employé en tant qu'étalon interne.

Les courbes de voltammétrie cyclique (CV) ont été enregistrées à 50 ou 100 mV.s⁻¹.

L'unité d'asservissement utilisée pour le contrôle de la vitesse de rotation des électrodes tournantes est un appareil Tacussel CTV 101 T. Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé. L'électrode de travail est constituée par un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. La vitesse de rotation est de 600 tours.min⁻¹ et la vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

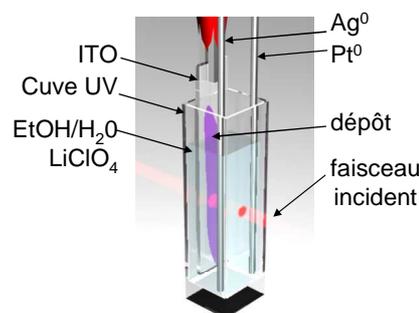
I. 1. c. Spectroélectrochimie

Les expériences de spectroélectrochimie ont été réalisées en boîte à gants, sous atmosphère d'argon, dans une cellule conventionnelle à trois électrodes. Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés grâce à une sonde optique connectée par fibre optique à un spectrophotomètre MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss) constitué d'une matrice de photodiodes. Les sources de lumière sont des lampes halogènes (CHL 500 20 W) et à deutérium (CLD 500) munies d'une fibre optique 041.002-UV SN 012105.

I. 1. d. Electrochromisme

Les études d'électrochromisme ont été réalisées sur plaque d'ITO (*Indium Tin Oxide*). La couche de polymère (contre-ion PF₆⁻) est déposée en solution dans l'acétonitrile puis le solvant est laissé à évaporer (TA, 30 min). Une cuve standard UV-Visible de 1 cm est utilisée comme cellule d'électrochimie, et le système conventionnel à trois électrodes est utilisé : la plaque d'ITO modifiée sert d'électrode de travail.

L'électrode auxiliaire est un fil de platine plongeant directement dans la solution. L'électrode de référence est un fil d'argent plongeant directement dans la solution. Le suivi spectroscopique est effectué de façon conventionnelle directement sur ce système.



I. 2. Spectroscopie

I. 2. a. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian, modèle Cary 100, en employant des cuves de quartz de longueur variable ($l = 0,1$ et 1 cm).

I. 2. b. Spectroscopie d'absorption IR-TF

Les données de spectroscopie infrarouge ont été collectées sur un appareil Perkin-Elmer, modèle GS 2000. Les spectres IR ont été enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 1 % en masse dans une pastille de KBr et ont été traités à l'aide du logiciel Spectrum version 2.00.

I. 3. Spectrométrie

I. 3. a. Spectrométrie RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de type Avance3 400 MHz Brücker à 298 K. Les déplacements chimiques du proton (ppm) ont été référencés par rapport au pic résiduel du solvant. Le solvant employé communément pour la caractérisation des ligands est du chloroforme deutéré (CDCl_3). Typiquement les expériences de dosage font intervenir un mélange CDCl_3 - DMF-D_7 (8 :92).

I. 3. b. RMN DOSY

Pour les expérimentations de RMN ^1H DOSY, cet appareil présente une unité de gradient ainsi qu'une sonde conventionnelle (^{15}N - ^{31}P)/ ^1H large bande de 5 mm. Cette sonde présente un accessoire automatique accord/harmonique ainsi qu'une bobine à gradient d'axe z, capable de produire le gradient de champ magnétique le long de l'axe z. Les données sont recueillies et traitées à l'aide du logiciel Topspin 2.0 patch 5. La séquence de délai (10 ms) de courant longitudinal de Foucault avec des paires d'impulsion de gradient bipolaire employé pour la diffusion (% LED, NMR Tech, voir Wu, D.; Chen, A.; Johnson, C. S., Jr. *Magn. Reson. A* **1995**, *115*, 260-264) et les gradients de bobine sinusoïdal additionnels après les seconde et quatrième impulsions à 90° ont été employés avec les paramètres suivants :

- durée d'une impulsion bipolaire : entre 0,3 et 4,0 ms (*i. e.* entre $2 \times 150 \mu\text{s}$ et 2×2 ms)

- temps de diffusion : 150 ms
- limite de force du gradient : 17,13 et 13,17 % de la force de gradient maximale
- délai du courant de Foucault : 10 ms

Le temps de diffusion est maintenu constant au cours de l'expérience de DOSY tandis que les gradients de diffusion sinusoïdaux ont été incrémentés en 60 étapes linéaires de 2 à 99% de la force maximale de gradient. Les signaux ont été moyennés entre les acquisitions 16 à 288 pour chaque incrément, afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Les données de RMN ^1H ont pu être obtenues dans le DMF_{D_7} (L^2) ou un mélange CD_2Cl_2 - DMF_{D_7} (8 :92) (L^1) selon le cas, dans des tubes RMN de 5 mm.

Les spectres DOSY ont été établis par l'utilisation du logiciel Dosym. Des ajustements des signaux individuels de RMN ^1H ont été effectués d'après l'équation suivante, afin de juger de la qualité des spectres DOSY :

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}$$

Le coefficient de diffusion D de cette équation représente le résultat de la procédure d'ajustement.

I_0 est l'intensité du signal d'ajustement pour une force de gradient de zéro.

I est le signal observé pour une force de gradient g .

g représente la force des gradients appliqués.

Δ est le délai de diffusion.

δ est la durée d'impulsion.

γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié.

I. 3. c. Spectrométrie de masse

Dans le cadre de l'étude des différents complexes de $L^{1-2\text{H}}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{cy}}(\text{M}^{\text{II}})_{\text{tpy}}$, les expériences d'ionisation par électrospray (*ESI*) ont été effectuées au Centre de Spectrométrie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, à Dijon. Ces expériences ont été réalisées en mode positif sur un instrument de type Brüker MicroTOF-Q. Des solutions concentrées à 10^{-6} M dans le méthanol sont introduites avec un débit de 4 μL par minute. Le gaz de nébulisation employé était de l'azote et l'aiguille d'injection était placée à un potentiel de 4500 V avec un offset de -500 V. Les spectres de masses *FAB* en mode positif

ont été enregistrés avec un spectromètre de type AEI Kratos MS 50 ajusté avec un canon *Ion Tech Ltd*. De l'alcool *m*-nitrobenzylique a été employé en tant que matrice.

I. 4. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées au sein du Service Central d'Analyse, CNRS, Lyon.

I. 5. Viscosimétrie

Les relevés de viscosimétrie des solutions de $L^{1-2H}(Cu^{II})_{cy}(M^{II})_{tpy}$ ont été effectués à l'aide d'un viscosimètre de type Ostwald (Prolabo) présentant un capillaire de 0,42 mm de diamètre, approprié pour les liquides Newtoniens subissant un écoulement de Poiseuille de type 2. Dans le cadre des solutions dérivées de L^2 , des viscosimètres COMECTA (Selecta) ont été employés. En fonction de l'ordre de grandeur des valeurs de viscosités relevées, différents modèles ont été employés (50, 100, 150) afin d'observer des temps de rétention compris entre 1 et 30 minutes. Les viscosimètres ont été calibrés avec de l'eau distillée et une huile standardisée (ThermoFischer Scientific, référence E7) présentant une viscosité dynamique de 5,3 mPa.s.

La température a été réglée par immersion du viscosimètre dans un bain thermostaté (ThermoHäacke) à $19^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$. Les solutions de ligands sont à des concentrations de 13 ou 26 mM. Les aliquotes sont introduits à l'aide de pipetman® P100 et P20. Lors de chaque ajout d'aliquote, la solution est homogénéisée trois fois à l'intérieur du viscosimètre puis le système est laissé à l'équilibration en température pendant 10 minutes. Les temps de rétention sont déterminés entre les deux traits de jauge inférieurs (4 à 5 ml de solution sont introduits selon le viscosimètre) et 5 relevés sont effectués pour chaque point. La densité des solvants a été déterminée à l'aide d'un densimètre DMA 35N, à la température de l'expérimentation.

I. 6. Rhéologie

Un rhéomètre ThermoHäake modèle RS600 a été employé. La géométrie employée est de type plan-plan, le rotor et le stator sont striés et présentent un diamètre de 35 mm. Le système est maintenu à température fixée par un bain thermostaté (ThermoHäake) et l'évaporation est limitée par l'utilisation d'une coupole en verre. Afin de minimiser l'effet de ce phénomène sur le système étudié,

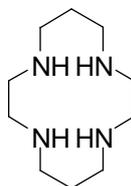
un excès de solvant est versé sur les pourtours du stator, sans contact avec le fluide étudié. Les gels présentés sont préparés dans le diméthylformamide (Aldrich, 98 %).

I. 7. Diffusion des neutrons (SANS)

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble) sur le spectromètre D22. Différents solvants deutérés ont été employés ($\text{CH}_3\text{CN}_{\text{d}_3}$, MeOH_{d_4} , THF_{d_6}) afin de limiter le niveau de diffusion incohérente des gels à la contribution propre des molécules de gelateur. Les relevés ont été effectués sur la gamme angulaire $10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < Q < 6.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Les mesures de corrections et les procédures de calibration standards ont été utilisées avant de procéder au regroupement radial de la matrice de nombre de neutrons comptés sur le détecteur (128 par 128 pixels ; 96 par 96 cm^2 : 0,75 par 0,75 cm^2).

II. Synthèse organique

1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane, ou cyclame (1) :



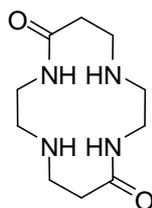
A une solution de 30,0 g (0,172 mol) de tétramine 323 (1,5,8,12-tétraazadodécane) dissoute dans 600 ml d'eau distillée sont ajoutés 40,9 g (0,172 mol) de chlorure de nickel hexahydraté. A cette solution de couleur violette refroidie à 5°C sont additionnés par un lent goutte-à-goutte 30 ml (0,2 mol) de glyoxal à 40% en solution dans l'eau. Le milieu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une nuit. On ajoute ensuite rapidement 600 ml de soude (2 mol.l⁻¹) et 37,5 g d'alliage de Raney par petites fractions (l'addition doit être suffisamment lente afin d'éviter la formation d'une mousse trop importante). Le milieu réactionnel est agité pendant 2 h puis l'alliage est éliminé par filtration sur célite. Au filtrat rouge bordeaux sont additionnés 52,5 g (1,1 mol) de cyanure de sodium, puis la solution est portée à reflux pendant 2 h. Après filtration du solide obtenu, le filtrat est extrait par 6 x 150 ml de chloroforme. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de sodium, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le solide de couleur blanc-beige obtenu est mis en suspension dans l'acétonitrile à chaud, filtré puis lavé à l'éther diéthylique. 23,5 g (0,12 mol) de cyclame sont isolés. Le rendement est de 68 %. (*Inorg. Chem.* 1972, **11**, 2273-2274)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,73 (q, 4 H, β-CH₂) ; 2,47 (s, 4 H, α-CH₂) ; 2,68 (s, 8 H, α-CH₂) ; 2,75 (t, 8H, α-CH₂).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 30,1 ; 49,9 ; 50,7.

Spectrométrie de masse (FAB) : 201 ({M+H}⁺).

1,4,8,11-tétraazacyclotétradécan-5,12-dione ou *trans*-dioxocyclame (2) :



Un ballon rempli d'éthylènediamine (0,560 L ; 8,36 mol) est maintenu à 0° C et placé sous agitation vigoureuse. L'acrylate de méthyle (0,750 L ; 8,36 mol) est additionné au goutte-à-goutte sur une

période de 8 heures. Le milieu réactionnel est ensuite ramené à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 3 jours. La réaction de cyclisation est menée en solution aqueuse en versant au goutte-à-goutte de l'eau distillée (0,21 L) dans le milieu réactionnel. Après 1 semaine supplémentaire d'agitation, le précipité blanc est recueilli par filtration.

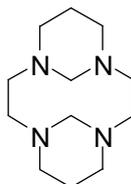
La poudre blanche obtenue est recristallisée dans l'eau, filtrée, puis séchée sous vide. Le produit est isolé pur sous forme de cristaux blancs. Rendement : 1,8 %. (*New J. Chem.* 2000, **24**, 959-966 ; Brevet n°4,517,122, U. S. 1985)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm) : 2,43 (t, 7 Hz, 4 H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$) ; 2,73 (t, 7 Hz, 4 H, $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-$) ; 2,88 (t, 7 Hz, 4 H, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$) ; 3,38 (t, 7 Hz, 4 H, $-\text{CH}_2\text{NHCO}-$).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm) : 38,03 ; 41,32 ; 47,24 ; 49,61 ; 178,30.

IR (cm^{-1}) : 1636 ($\nu_{\text{C=O}}$).

1,4,8,11-tetraazatricyclo-(9,3,1,1^{4,8})-hexadecane (**3**) :

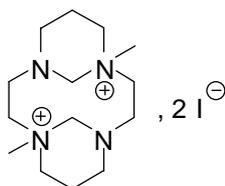


A 60 ml d'une solution aqueuse contenant 1,00 g (5 mmol) de (1) maintenue à 5°C par un bain d'eau glacée sont rapidement ajoutés deux équivalents de formaldéhyde (0,90 ml de solution à 37 % dans l'eau). Après deux heures de forte agitation, le précipité blanc formé est alors filtré, lavé avec 3 x 10 ml d'eau puis séché sous pression réduite. La poudre blanche obtenue selon un rendement de 90 % (m=1,01 g) peut être utilisée sans autre purification. Une recristallisation peut être effectuée dans un mélange tétrahydrofurane/eau (1:1). (*Chem. Eur. J.* 1998, (9), 1971-1975)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1.05-1.20 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$) ; 2.1-2.5 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$) ; 2.34 (d, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 2.66 (td, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 2.86 (d, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 2.70-2.90 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 3.10 (d, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 5.41 (dt, 2 H, $-\text{N-CH}_2\text{-N-}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 20.42 ($-\text{CH}_2$) ; 49.57 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 53.90 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 69.08 ($-\text{N-CH}_2\text{-N-}$).

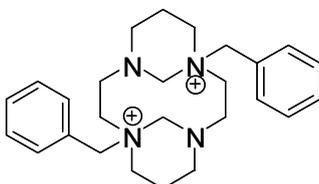
AE : $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4$: calculée : C% 64,2 ; H% 10,8 ; N% 25,0.
trouvée : C% 64,1 ; H% 10,6 ; N% 24,9.

Dibromure de 1,8 diméthyl-4,11-diazoniatricyclo-(9,3,1,14,8)-hexadecane (4) :

Après dissolution de 1,00 g (4,55 mmol) du composé (3) dans 30 ml d'acétonitrile, deux équivalents (1,30 g ; 9,1 mmol) d'iodure de méthyle sont ajoutés rapidement puis la solution est agitée à température ambiante pendant deux heures. Le précipité blanc formé est alors filtré, lavé avec 3 x 7 ml d'acétonitrile puis séché sous pression réduite à 80°C. Le composé (4) est alors obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90 % (m=2,04 g). De larges cristaux blancs peuvent être formés après recristallisation dans l'eau. (*Chem. Eur. J.* 1998, (9), 1971-1975)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm) : 1.83 (m, 2 H, $-\text{CH}_2$) ; 2.3-2.6 (m, 4 H) ; 2.88 (t, 6 H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 3.11 (s, 6 H, N-CH_3) ; 3.2-3.6 (m, 8 H) 4.44 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 5.3 (dt, 2 H, $-\text{N-CH}_2\text{-N-}$).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm) : 22.53 ($-\text{CH}_2$) ; 49.75 (N-CH_3) ; 50.52 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 53.33 (2 C, $\alpha\text{-CH}_2$) ; 66.36 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 79.36 ($-\text{N-CH}_2\text{-N-}$).

Dibromure de 1,8-dibenzyl-4,11-diazoniatricyclo-(9,3,1,14,8)-hexadecane (5) :

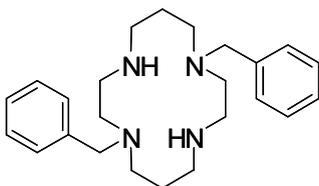
1,00 g (4,55 mmol) de composé (3) est dissous dans 30 ml d'acétonitrile et deux équivalents (1,53 g ; 9,1 mmol) de bromure de benzyle sont additionnés. Un précipité blanc se forme rapidement. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante puis le précipité est filtré, lavé avec 3 x 7 ml d'acétonitrile et séché sous pression réduite. Le composé (5) se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il est obtenu avec un rendement de 90 % (m=2,27 g). (*Chem. Eur. J.* 1998, (9), 1971-1975)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm) : 1.85 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$) ; 2.20-2.70 (m, 4 H) ; 2.90 (d, 4 H) ; 3.20-3.50 (m, 10 H) ; 4.40 (t, 2 H) ; 4.65 (d, 4 H, $-\text{N-CH}_2\text{-}\phi$) ; 5.50 (d, 2 H, $-\text{N-CH}_2\text{-N-}$) ; 7.51 (m, 10 H, $-\phi$).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm) : 22.11 ($-\text{CH}_2$) ; 50.10 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 50.28 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 53.88 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 62.25 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$) ; 65.63 ($\alpha\text{-CH}_2$) ; 79.34 ($-\text{N-CH}_2\text{-N-}$) ; 128.59 ; 131.90 ; 133.51 ; 135.56 (6 C, $-\phi$).

AE : $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Br}_2$:	calculée :	C% 55,1 ; H% 6,8 ; N% 9,9.
	trouvée :	C% 55,3 ; H% 7,0 ; N% 10,0.

1,8-dibenzyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (6) (L⁵) :



le composé (6) est obtenu par dissolution de 0,50 g (0,93 mmol) de (5) dans 100 ml d'une solution aqueuse de soude (3 mol.l⁻¹). Après trois heures d'agitation, la solution est extraite par 5 x 30 ml de chloroforme. Les phases organiques sont ensuite rassemblées, séchées sur sulfate de sodium puis évaporées sous pression réduite. Le rendement est quantitatif. (*Chem. Eur. J.* 1998, (9), 1971-1975)

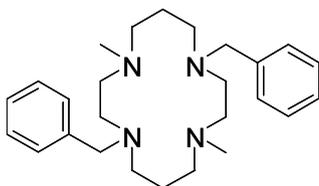
RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,82 (q, 4 H, β-CH₂) ; 2,45-2,90 (m, 18 H, α-CH₂ et -NH-) ; 3,71 (s, 4 H, N-CH₂-φ) ; 7,15-7,35 (m, 10 H, -φ).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 26,67 (β-CH₂) ; 48,45 (α-CH₂) ; 50,91 (α-CH₂) ; 52,33 (α-CH₂) ; 54,83 (α-CH₂) ; 58,47 (-N-CH₂-φ) ; 127,65 ; 128,79 ; 130,25 ; 138,00 (6 C, -φ).

SM (IE) : 380 (M⁺).

AE C ₂₆ H ₃₈ N ₄ Br ₂ :	calculée :	C% 75,7 ; H% 9,5 ; N% 14,7.
	trouvée :	C% 75,2 ; H% 9,6 ; N% 14,2.

1,8-diméthyl-4,11-dibenzyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (7) (L⁶) :



Le macrocycle tétrasubstitué (7) est obtenu par dissolution de 0,50 g (0,93 mmol) de (5) dans 100 ml d'une solution éthanolique contenant 5 % d'eau. Environ 8 équivalents (300 mg) de NaBH₄ sont additionnés et cette solution est alors portée à reflux pendant 3 h. Après addition de 10 ml d'acide chlorhydrique (3 mol.l⁻¹), le mélange est évaporé à sec puis le résidu est repris par 100 ml d'eau. Après ajustement du pH à 12 par ajout d'hydroxyde de sodium, la solution est extraite par 5 x 30 ml de chloroforme. Les phases organiques sont séchées (Na₂SO₄) puis évaporées. Rendement : 90 %. (*Chem. Eur. J.* 1998, (9), 1971-1975)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,59 (q, 4 H, β-CH₂) ; 2,10 (s, 6 H, N-CH₃) ; 2,40-2,70 (m, 16 H, α-CH₂) ; 3,55 (s, 4 H, N-CH₂-φ) ; 7,15-7,40 (m, 10 H, -φ).

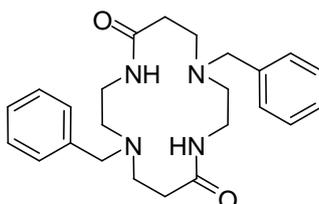
RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 24,84 (β-CH₂) ; 43,97 (N-CH₃) ; 51,76 (α-CH₂) ; 51,89 (α-CH₂) ; 54,83

(α -CH₂) ; 55,64 (α -CH₂) ; 60,21 (N-CH₂- ϕ) ; 127,36 ; 128,74 ; 129,60 ; 140,62 (6 C, - ϕ).

SM (DCI) : 409 ({M+H}⁺).

AE : C ₂₆ H ₃₈ N ₄ Br ₂ :	calculée :	C% 76,4 ; H% 9,9 ; N% 13,7.
	trouvée :	C% 76,4 ; H% 9,8 ; N% 13,8.

1,8-dibenzyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-5,12-dione (**8**) (*L*⁴) :



*L*⁴ a été préparé selon le même protocole que *L*¹ en utilisant du bromure de benzyle à la place de la 4'-(4-bromométhylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine. Rendement : 82%.

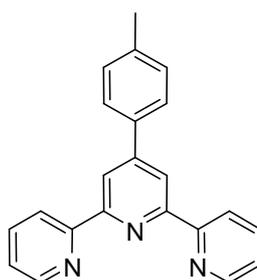
RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 8.65 (t, $J=5.7$ Hz, 2 H, -NH-) ; 7.32-7.18 (m, 10 H, - ϕ) ; 3.65 (s, 4 H, N-CH₂- ϕ) ; 3.36 (br, 4 H, -CONHCH₂-) ; 2.63 (m, 4 H, -NHCOCH₂CH₂-) ; 2.61 (m, $J=5.1$ Hz, 4 H, -CONHCH₂CH₂-) ; 2.39 (t, $J=5.1$ Hz, 4 H, -NHCOCH₂-).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 172.1 (CO) ; 136.2 ; 129.6 ; 128.5 ; 127.8 ; 57.6 ; 52.0 ; 49.2 ; 36.0 ; 32.1.

SM (FAB), m/z : 409 ({M+H}⁺).

IR (KBr, cm⁻¹) : 1646 ($\nu_{C=O}$).

4'-*p*-Tolyl-2,2' :6',2''-terpyridine (**9**) :



Un ballon rempli de 2-acétylpyridine (6,00 g ; 49,6 mmol), de 4-méthylbenzaldéhyde (6,00 g ; 49,6 mmol) fraîchement distillé et de NaOH_{aq} (2 % massique) dans de l'eau distillée (200 ml) est placé sous agitation vigoureuse pendant 12 heures à température ambiante. Un produit jaune-clair précipite. Un autre équivalent de 2-acétylpyridine (6,00 g ; 49,6 mmol) est additionné au système précédent, et la concentration en NaOH_{aq} est augmentée (à 20 % massique). La réaction est suivie par CCM. Après 12 heures d'agitation à 80° C, la mixture obtenue est laissée à reposer quelques minutes, et le fluide

visqueux brun foncé obtenu est séparé de la phase aqueuse, puis lavé plusieurs fois à l'eau. Ce fluide est ensuite additionné à une solution d'acétate d'ammonium (36 g ; excès) dans l'éthanol (500 ml). La solution brune obtenue est alors chauffée à reflux pendant 5 heures. Un produit jaune-clair précipite, en suspension dans une solution rouge-foncé. Ramené à température ambiante, le précipité est séparé par filtration. Le filtrat est ramené à sec et la poudre obtenue est recristallisée dans l'éthanol, filtrée et séchée sous vide. Le produit est isolé pur sous forme de cristaux blancs. Rendement : 75 % (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2007, **80** (5), 986-993)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 2,44 (s, 3 H, $-\phi-\text{CH}_3$) ; 7,33 (d, $J=7,87$ Hz, 2 H, tpy 5-,5'') ; 7,39 (t, $J=6,05$ Hz, 2 H) ; 7,58 (d, $J=7,87$ Hz, 2 H, $-\phi-$) ; 7,92 (t, $J=7,38$ Hz, 2 H, tpy 4-,4' et $-\phi-$) ; 8,70 (d, $J=7,87$ Hz, 2 H, tpy 6-,6'') ; 8,76 (m, 4 H, tpy 3-3'' et tpy 3'-,5').

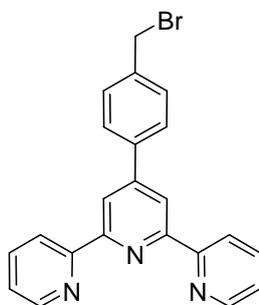
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 156,27 ; 155,77 ; 150,18 ; 149,04 ; 139,09 ; 136,91 ; 135,41 ; 129,63 ; 127,14 ; 123,77 ; 121,38 ; 118,65 ; 21,23.

MS, m/z : 324,15.

IR (KBr, cm^{-1}) : $\nu=3774, 3702, 3049, 1581, 1468, 1391, 1262, 1036, 882, 821, 790, 728, 687, 615, 492$.

Point de fusion : 167,8°C

4'-[4-(Bromométhyl)phényl]-2,2' :6',2''-terpyridine (10) :



Dans un ballon bicol contenant 40 ml de tétrachlorure de carbone anhydre, 2,00 g de (9) (6,18 mmol) sont mis en présence de 1,12 g de *N*-bromosuccinimide (6,29 mmol) avec 80 mg d'azobisisobutyronitrile (catal.). Le milieu réactionnel est dégazé par bullage d'argon pendant 30 minutes puis porté à reflux. Le reflux est maintenu pendant 4 heures sous atmosphère inerte. La réaction est suivie par CCM ou directement par RMN. La suspension jaune foncé obtenue est ramenée à température ambiante puis filtrée ; le précipité est lavé plusieurs fois au tétrachlorure de carbone. Le filtrat est ramené à sec par évaporation et le solide jaune-clair obtenu est recristallisé dans un mélange acétone/éthanol (1 :2). Les cristaux blancs obtenus sont filtrés, lavés à froid avec le mélange

précédent, puis séchés sous pression réduite. Rendement : 70 % (*Inorg. Chem.* 2003, **42**, 2908-2918).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 4,58 (s, 2 H, Br-CH_2 -) ; 7,38 (ddd, $J=7,6$; 4,8 ; 0,8 Hz, 2 H, tpy 5-,5'') ; 7,56 (d, $J=8,00$ Hz, 2 H, $-\phi$ -) ; 7,90 (m, 4 H, tpy 4-,4' et $-\phi$ -) ; 8,67 (d, $J=8$ Hz, 2 H, tpy 6-,6'') ; 8,73 (m, 4 H, tpy 3-3'' et tpy 3'-,5').

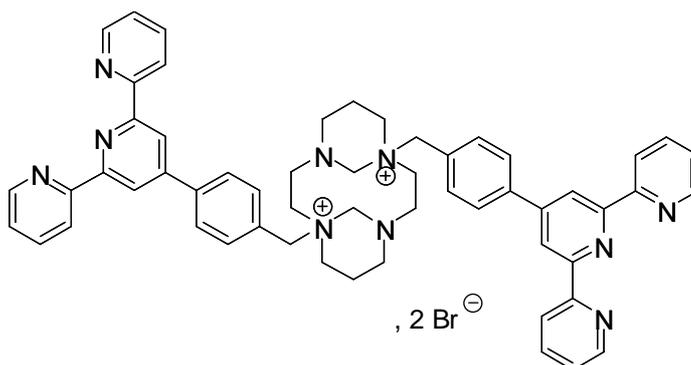
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 156,07 ; 155,95 ; 149,50 ; 149,09 ; 138,62 ; 138,57 ; 136,94 ; 129,63 ; 127,76 ; 123,89 ; 121,38 ; 118,82 ; 32,96.

MS, m/z : 324,15 ; 404,05 ; 401,05 ; 405,06.

IR (KBr, cm^{-1}) : $\nu=3779$; 3697 ; 3635 ; 3049 ; 1807 ; 1719 ; 1658 ; 1581 ; 1483 ; 1386 ; 1221 ; 1031 ; 893 ; 831 ; 785 ; 738 ; 672 ; 590 ; 492.

Point de fusion : 176°C

Dibromure de 1,8-di(p-2,2':6',2''-terpyrid-4-yl)tolyl)-4,11-diazanatricyclo-(9,3,1,14,8)-hexadecane (11) :

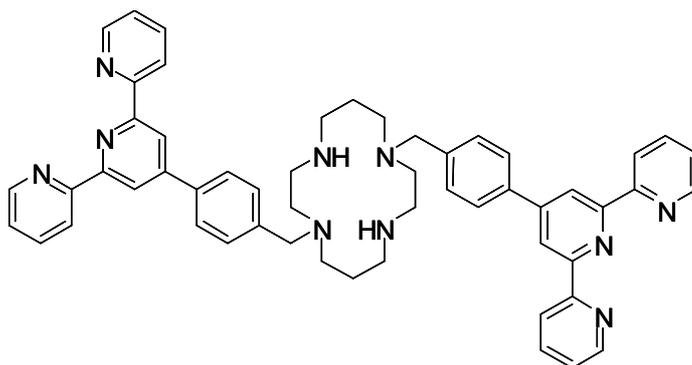


418 mg de (3) (1,86 mmol) sont dissous dans 15 ml d'acétonitrile. Deux équivalents de (10) (1,50 g ; 3,73 mmol) sont dissous dans 20 ml de chloroforme, puis sont additionnés au goutte-à-goutte au milieu précédent. La réaction est maintenue sous agitation pendant 4 jours à l'abri de la lumière et sous pression d'argon. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé 3 fois avec 10 ml d'un mélange acétonitrile/chloroforme (1 : 1), puis séché sous pression réduite. 1,82 g de (11) sont isolés sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 95 %.

MS (FAB), m/z : 868 ($\{\text{M}-2\text{Br}+\text{H}\}^+$) ; 949 ($\{\text{M}-\text{Br}\}^+$).

AE : $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{10}$, 0.66 CH_2Cl_2 (%) :	calculée :	C 62,7 % ; H 5,3 % ; N 12,9 %.
	trouvée :	C 62,5 % ; H 5,6 % ; N 13,2 %.

1,8-di(*p*-2,2':6',2''-terpyrid-4-yl)tolyl)-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (12**) (L^2) :**



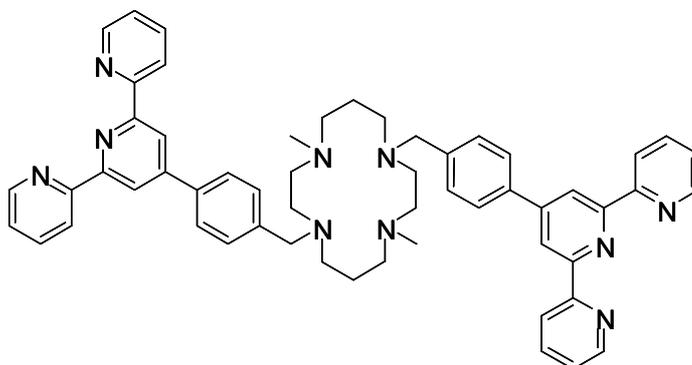
1,00 g de (11) (0,972 mmol) est placé dans 400 ml d'éthanol absolu. Le sel est solubilisé par l'addition de 400 ml d'une solution aqueuse contenant 72 g de soude sous agitation. Le milieu réactionnel prend une teinte jaune. L'agitation est maintenue et un précipité orangé se forme rapidement. Au bout de 24 heures une gomme marron-orangé collante s'est formée ; le milieu réactionnel est alors concentré à un quart de son volume par évaporation, puis est extrait avec 3 fois 50 ml de dichlorométhane. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de sodium, puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit (**12**) est isolé sous forme d'une mousse jaune clair et peut être purifié si nécessaire sur colonne d'alumine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 98 :2). Rendement : 95 % ; 778 mg.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 8,68 (m, 8 H, tpy 3-3'' et tpy 3'-,5') ; 8,63 (d, $J=7,9$ Hz, 4 H, tpy 6-,6'') ; 7,84 (dt, $J=1,8$ & 7,6 Hz, 8 H, tpy 4-,4' et - ϕ -) ; 7,47 (d, $J=8,1$ Hz, 4 H, - ϕ -) ; 7,32 (m, 4 H, tpy 5-,5'') ; 3,81 (s, 4 H, -N- CH_2 - ϕ -) ; 2,78 (tb, $J=6,3$ Hz, 8H, α - CH_2) ; 2,68 (db, $J=6,3$ Hz, 4 H, α - CH_2) ; 2,60 (tb, $J=4,9$ Hz, 4 H, α - CH_2) ; 1,89 (sb, 4 H, β - CH_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 156,07 ; 155,80 ; 149,97 ; 149,03 ; 138,72 ; 137,11 ; 136,67 ; 129,96 ; 127,07 ; 123,63 ; 121,25 ; 118,76 ; 57,70 (N- CH_2 - ϕ) ; 51,66 (α - CH_2) ; 49,61 (α - CH_2) ; 47,67 (α - CH_2) ; 26,04 (β - CH_2).

MS (FAB), m/z : 843 (M^+).

AE : $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{10}$, 0,5 CH_2Cl_2 (%) :	calculée :	C 73,9 % ; H 6,3 % ; N 15,8 %.
	trouvée :	C 74,1 % ; H 6,3 % ; N 15,8 %.

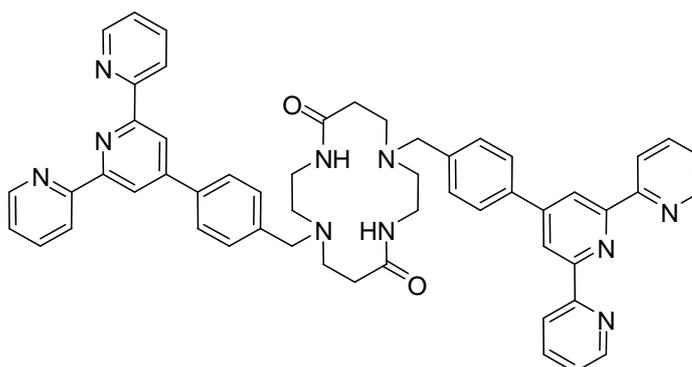
4,11-diméthyl-1,8-di(*p*-2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)tolyl)-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane**(13) (L³) :**

1,00 g (0,972 mmol) de (11) est dissous dans 1 L d'un mélange éthanol/eau (95:5). Environ 8 équivalents (300 mg) de NaBH₄ sont additionnés et cette solution est alors portée à reflux pendant 3 h. Le mélange est évaporé à sec puis le résidu est repris par 100 ml d'eau. La solution est ensuite extraite par 5 x 30 ml de chloroforme. Les phases organiques sont finalement séchées sur sulfate de sodium puis évaporées pour isoler le composé (13) avec un rendement de 90 % (0,76 g). Si nécessaire cette poudre peut être purifiée sur colonne d'alumine (CH₂Cl₂/MeOH 98 :2).

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 8,74 (m, 8 H, tpy 3-3'' et tpy 3'-,5') ; 8,67 (d, J=7,9 Hz, 4 H, tpy, 6-,6'') ; 7,88 (m, 8 H, tpy 4-,4' et -φ) ; 7,52 (d, J=7,9 Hz, 4 H, -φ) ; 7,34 (m, 4H, tpy 5-,5'') ; 3,66 (s, 4 H, -N-CH₂-φ-) ; 2,65 (mb, 8 H, α-CH₂) ; 2,56-2,47 (mb, 8 H, α-CH₂) ; 2,16 (s, 6 H, -N-CH₃) ; 1,72 (mb, 4 H, β-CH₂).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 24,84 (-CH₂) ; 43,97 (N-CH₃) ; 51,76 (α-CH₂) ; 51,89 (α-CH₂) ; 54,83 (α-CH₂) ; 55,64 (α-CH₂) ; 60,21 (N-CH₂-φ) ; 118,76 ; 121,25 ; 123,63 ; 127,07 ; 129,96 ; 136,67 ; 137,11 ; 138,72 ; 149,03 ; 149,97 ; 155,80 ; 156,07.

MS (FAB), *m/z* : 871 ({M+H}⁺).

1,8-bis-(4-[2,2';6',2''-terpyridin-4-yl]benzyl)-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-5,12-dione**(14) (L¹) :**

Polymères de coordination à espaceur complexant

En conditions anhydres, 0,425 g de (2) (1,87 mmol) est mis en solution dans un mélange constitué de 40 ml d'éthanol avec 120 ml d'acétonitrile en présence de 0,250 g de carbonate de potassium (0,250 g ; 1,87 mmol). 1,50 g de (10) (3,73 mmol) en solution dans 20 ml de dichlorométhane sont additionnés au goutte-à-goutte et le milieu réactionnel est dégazé par bullage d'argon pendant 30 minutes. Le mélange est porté à reflux sous pression d'argon pendant 4 jours, et la réaction est suivie par CCM. Le milieu réactionnel est ensuite ramené à température ambiante. Le mélange est alors filtré, le précipité est lavé avec 3x10 ml de dichlorométhane, et le filtrat est évaporé sous vide. La poudre jaune obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine (CH₂Cl₂/MeOH 99 :1). Le produit pur est isolé sous forme d'une poudre blanche mousseuse. 1,22 g, Rdt : 75 % (*Inorg. Chem.* 2008, **47** (6), 1862-1864).

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 8.74-8.66 (m, 8 H, tpy 3-3'' et tpy 3'-,5') ; 8.61-8.57 (m, 6 H, tpy, 6-,6'' et -CONH-) ; 7.86-7.79 (m, 8 H, tpy 4-,4' et -φ) ; 7.40-7.38 (m, 4 H, -φ) ; 7.34-7.29 (m, 4 H, tpy 5-,5'') ; 3.78 (s, 4 H, -φCH₂-) ; 3.51 (br, 4 H, -CONHCH₂-) ; 2.73 (t, br, J=5.1 Hz, 8 H, -NHCOCH₂CH₂- et -CONHCH₂CH₂-) ; 2.49 (t, br, J=5.1 Hz, 4 H, -NHCOCH₂-).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 171.9 ; 155.9 ; 155.7 ; 149.2 ; 149.0 ; 137.9 ; 137.2 ; 136.7 ; 130.1 ; 127.4 ; 123.8 ; 121.2 ; 118.5 ; 57.4 ; 52.2 ; 49.3 ; 35.8 ; 32.2.

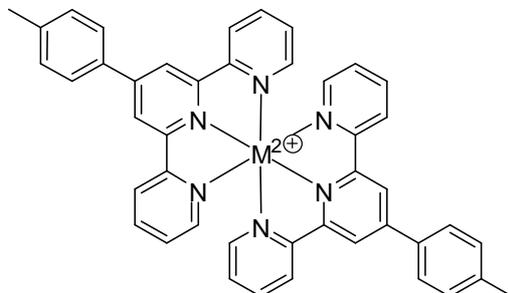
FAB+-MS, m/z : 871 {M+H}⁺.

IR (KBr, cm⁻¹) : 1645 (ν_{C=O}) ; 1584 (δ_{N-H}).

AE : C ₅₄ H ₅₀ N ₁₀ O ₂ , 0.5 CH ₃ OH (%) :	calculée :	C% 73,8 ; H% 5,9 ; N% 15,8.
	trouvée :	C% 73,6 ; H% 5,9 ; N% 15,5.

III. Synthèse inorganique

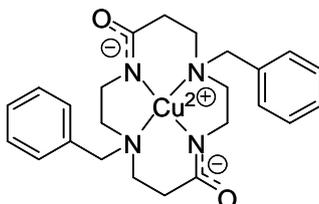
***ttpy*₂(M^{II}) :**



0,100 mmol de sel de chlorure métallique est dissous dans 2 ml de méthanol dégazé. 0,2 mmol (64,7 mg) de (9) est dissous dans 8 ml de méthanol, à 50 °C, sous argon. La solution de sel métallique est additionnée rapidement et sous agitation au milieu réactionnel. L'agitation est maintenue pendant 10 minutes à 50°C sous atmosphère inerte puis le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. La précipitation est alors provoquée par l'addition de quelques gouttes d'une solution saturée de NaPF₆. Le précipité est alors isolé par filtration et lavé par 5 ml de méthanol froid puis 3 x 5 ml d'éther diéthylique. La poudre obtenue est ensuite séchée sous pression réduite.

Sel métallique	Masse dissoute (mg)	Complexe	λ_{\max} , nm (ϵ , cm ⁻¹ .M ⁻¹)
CoCl ₂ , 6 H ₂ O	23,8	[<i>ttpy</i> ₂ (Co ^{II}) _{ttpy}] ²⁺	444 (2800) ; 513 (2700)
CuCl ₂ , 2 H ₂ O	17,0	[<i>ttpy</i> ₂ (Cu ^{II}) _{ttpy}] ²⁺	687 (73)
FeCl ₂ , 4 H ₂ O	19,9	[<i>ttpy</i> ₂ (Fe ^{II}) _{ttpy}] ²⁺	494 (7600) ; 572 (25900)
NiCl ₂ , 6 H ₂ O	23,8	[<i>ttpy</i> ₂ (Ni ^{II}) _{ttpy}] ²⁺	794 (56)
ZnCl ₂	13,6	[<i>ttpy</i> ₂ (Zn ^{II}) _{ttpy}] ²⁺	<i>néant</i>

***L*^A-2H(Cu^{II})_{cy} :**



34,7 mg (85,0 μ mol) de *L*^A sont dissous dans 3 ml de méthanol, en présence de 11,8 mg (170 μ mol) de carbonate de potassium, sous atmosphère inerte. 30,7 mg de triflate de cuivre (II) sont dissous dans 3 ml de méthanol et additionnés au goutte-à-goutte au milieu réactionnel. La solution initialement

bleu-foncé tourne au rose intense après 12 h de reflux sous agitation. Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et le précipité est séparé par filtration puis lavé avec 3 x 2 ml de méthanol. Le filtrat est alors ramené à sec par évaporation sous pression réduite puis le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (CH₂Cl₂/MeOH 99 :1). Après évaporation des solvant 26,4 mg du complexe $L^1-2H(Cu^{II})_{cy}$ sont obtenus sous la forme d'une poudre violette (rendement : 66 %).

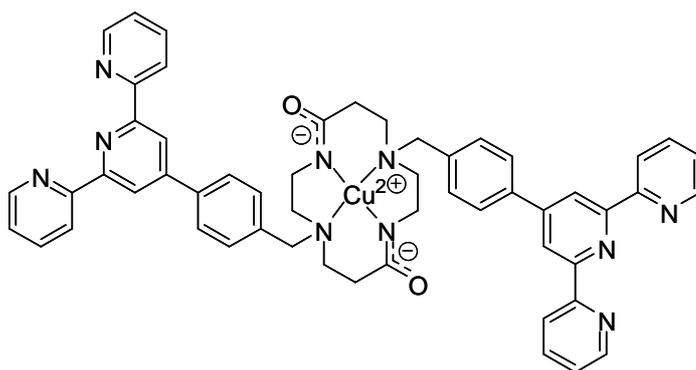
SM (ESI) : m/z 470,18 ($\{M+H\}^+$).

UV-vis (MeOH) λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) : 501 (115).

IR (KBr, cm⁻¹): 1559 ($\nu_{C=O}$).

AE C ₂₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ , 2 CH ₃ OH (%) :	calculée :	C% 58,5 ; H% 7,2 ; N% 10,5.
	trouvée :	C% 59,3 ; H% 7,2 ; N% 10,4.

$L^1-2H(Cu^{II})_{cy}$:



Dans un ballon bicol en condition anhydre et sous argon, 150 mg de L^1 (172 μ mol) sont dissous dans 3 ml de dichlorométhane. 7 ml de méthanol puis 48 mg de carbonate de potassium anhydre (354 μ mol) sont additionnés. Le milieu est dégazé sous agitation par bullage d'argon pendant 30 minutes puis est porté à 50° C pendant une heure. Une solution de triflate de cuivre (II) (62,4 mg ; 172 μ mol) en solution dans 5 ml de méthanol dégazé est ensuite additionnée lentement au goutte-à-goutte. Au contact du sel métallique la solution initialement jaune prend une couleur verte intense. Après 3 jours d'agitation à 50°C en sous pression d'argon, le milieu réactionnel a pris une teinte rouge. Ce mélange est ramené à température ambiante puis filtré. Le précipité est lavé au méthanol et le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (CH₂Cl₂/MeOH 99 :1). Après évaporation des solvants sous pression réduite, le monocomplexe est obtenu sous forme d'une fine poudre violette, avec un rendement de 60 %

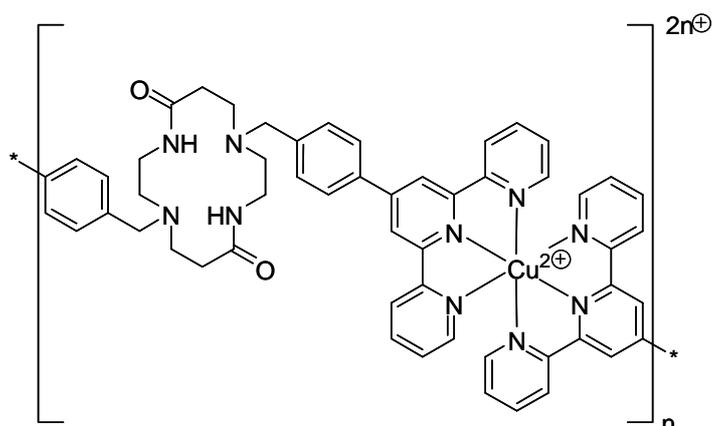
SM (ESI) : m/z 932,34 $[[\mathbf{L1-2HCuII}]^0 + \text{H}]^+$.

UV-vis (MeOH) λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) : 503 (156).

IR (KBr, cm^{-1}): 1544 ($\nu_{\text{C=O}}$).

AE $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cu}$, 3 CH_3OH (%) : calculée : C% 66,6 ; H% 5,9 ; N% 13,6.
trouvée : C% 66,6 ; H% 6,0 ; N% 13,2.

$\mathbf{L1}(\text{Cu}^{\text{II}})_{\text{tpy}}$:



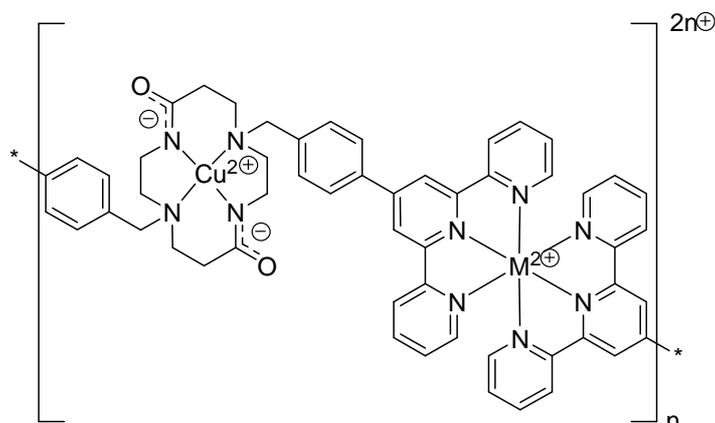
150 mg de $\mathbf{L1}$ (172 μmol) sont dissous dans 10 ml d'un mélange méthanol/ dichlorométhane (7 : 3). 62,4 mg de triflate de cuivre (II) (172 μmol) sont additionnés dissous dans 5 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est alors porté à reflux pendant 15 minutes puis ramené à température ambiante. Les solvants sont évaporés sous vide et le résidu est solubilisé dans un mélange dichlorométhane/méthanol (5 ml ; 1 : 1). L'addition d'éther fait précipiter le complexe de cuivre (II) qui peut être isolé par filtration, séché sous vide et utilisé sans étape de purification supplémentaire.
Rdt : 95 %

ESI-MS (m/z) 1082.30 $\{\mathbf{L1Cu}^{\text{II}}, \text{CF}_3\text{SO}_3^-\}^+$, 902.90 $\{(\mathbf{L1})_2\text{Cu}^{\text{II}}\}^{2+}$, 648.11 $\{\mathbf{L1}(\text{Cu})_2, 2 \text{CF}_3\text{SO}_3^-\}^{2+}$.

UV-vis (MeOH) λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 687 (69).

IR (KBr, cm^{-1}): 1645 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1259 and 1033 ($\nu_{\text{CF}_3\text{SO}_3^-}$).

L^1 - $_{2H}(Cu^{II})_{cy}(M^{II})_{tpy}$:

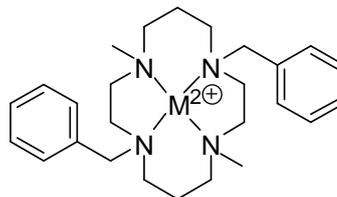
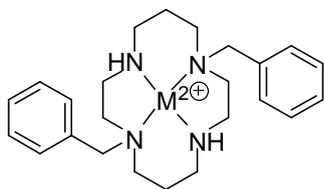


15,0 mg (16,1 μ mol) du monocomplexe L^1 - $_{2H}(Cu^{II})_{cy}$ sont solubilisés dans 5 ml de méthanol dégazé. 10 équivalents (0,161 mmol) de sel métallique sont solubilisés dans 10 ml de méthanol dégazé. 1 ml de cette solution est additionné rapidement, au goutte-à-goutte, au milieu réactionnel sous agitation, en surpression d'argon. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 10 min, après quoi la précipitation est accentuée par addition de 10 ml d'éther diéthylique au milieu réactionnel. Le précipité est isolé par filtration puis lavé avec 3 x 10 ml d'éther diéthylique.

sel	masse dissoute (mg)	rendement (%)
Co(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	54,8	90
Cu(OTf) ₂	58,3	84
Fe(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	54,3	82
Ni(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	54,8	97

complexe	IR $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	λ_{max}^a , nm (ϵ , L.mol ⁻¹)	ESI-MS
L^1 - $_{2H}(Cu^{II})_{cy}(Co^{II})_{tpy}$	1544	440 (2600) ; 520 (2200)	961,80 ; 1145
L^1 - $_{2H}(Cu^{II})_{cy}(Cu^{II})_{tpy}$	1547	500 (170), 660 (100)	
L^1 - $_{2H}(Cu^{II})_{cy}(Fe^{II})_{tpy}$	1542	494 (7600) ; 575 (24000)	727,22 ; 960,30
L^1 - $_{2H}(Cu^{II})_{cy}(Ni^{II})_{tpy}$	1544	793 (45)	961,31

L⁵ (M^{II}) et **L⁶** (M^{II}) :



0,100 mmol de sel métallique est dissous dans 2 ml de méthanol dégazé. Cette solution est additionnée à 0,100 mmol de ligand en solution dans 2 ml de méthanol dégazé. Le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante pendant 30 minutes sous argon. La précipitation est provoquée par l'addition de quelques gouttes d'une solution saturée de NaPF₆ dans le méthanol et l'agitation est maintenue pendant 10 minutes. Le précipité est isolé par filtration et lavé par 1 ml de méthanol froid puis 3 x 5 ml d'éther diéthylique. La poudre obtenue est ensuite séchée sous pression réduite.

Composé	Masse dissoute (mg)
CoCl ₂ , 6 H ₂ O	23,8
CuCl ₂ , 2 H ₂ O	17,0
FeCl ₂ , 4 H ₂ O	19,9
NiCl ₂ , 6 H ₂ O	23,8
ZnCl ₂	13,6
L⁵	38,1
L⁶	40,9

Complexes de **L²** et **L³** : méthode combinatoire pour les études spectroscopique et électrochimique.

Ces complexes n'ont pas été isolés : leur étude est effectuée directement sur le mélange des solutions de ligand avec les solutions de sels métalliques.

Une solution à 1,18 mM de ligand (**L²** : 100,0 mg ; **L³** : 102,8 mg) est préparée dans 100 ml de DMF.

Les solutions de sels métalliques sont préparées à 23,7 mM dans 10 ml de DMF.

Pour chacun des 5 métaux et pour chaque ligand, un lot de 6 solutions est préparé, contenant 2 ml d'une solution de ligand à laquelle sont additionnés 100 µl (1 équivalent) de la solution de sel métallique.

Pour chacun des lots 100 µl de DMF sont additionnés sur l'une des 6 solutions. Ce groupe constitue les

complexes monométalliques. Après 2 h, un premier relevé d'absorption est effectué sur ces flacons. 24 h plus tard un second relevé, et 10 j plus tard un dernier relevé, après quoi 70 mg de TBAP sont additionnés dans ces flacons (0,1 M) et les mesures d'électrochimie sont entreprises.

Les 5 solutions restantes de chaque lot sont laissées à reposer pendant 48 h. Après ce temps d'équilibration sont additionnés sur chacune des 5 solutions 100 µl (1 équivalent) de solution de l'un des 5 sels métalliques. Ainsi, deux équivalents molaires de sels métalliques ont été additionnés, pour former aussi bien des homo- que des hétérocomplexes. Deux heures après cette seconde addition un premier relevé est effectué, puis un deuxième après 10 j. Ensuite, 70 mg de TBAP sont additionnés dans ces flacons (0,1 M) et les mesures d'électrochimie sont entreprises.

Après l'addition de deux fois 100 µl, les solutions présentent une concentration en motif ligand de 1,07 mM. C'est à cette concentration qu'ont été effectués les relevés de voltammétrie cyclique. Les spectres d'absorption ont été effectués à la même concentration dans des cuves de 1 cm, en dehors des complexes mettant en jeu du fer (II) ; dans ce cas, la solution est diluée dix fois et son absorbance est relevée dans une cuve de 0,2 cm.

Sel employé	Masse dissoute (mg)
Co(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	80,7
Cu(BF ₄) ₂ , 4 H ₂ O	73,0
Fe(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	80,0
Ni(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	80,7
Zn(BF ₄) ₂ , 7 H ₂ O	86,3

La proportion de molécules d'eau dans les sels employés a été déterminée préalablement par un dosage de ces sels par titration d'une solution de terpyridine.

IV. Protocoles de préparation des gels

Les masses moyennes en unité monomère correspondent à la moyenne de la somme de la masse d'une molécule de ligand, plus deux molécules de métal, plus quatre molécules de contre-ions, pour les différents ions métalliques utilisés. Les variations des volumes de solvants dues au mélange de différents solvants et à la présence de soluté sont négligées. Les masses des solvants employées sont calculées selon les valeurs de densité suivantes (d'après sigma-aldrich) :

solvant	densité
THF	0,887
CH ₃ CN	0,786
Benzonitrile	1,01
MeOH	0,791
CH ₂ Cl ₂	1,325
DMF	0,944
CHCl ₃	1,492

✧ Gélification par diffusion d'éther

10 μmol de ligand sont placés dans un flacon à large col et dissous par addition de 250 μl de chloroforme.

Des solutions à 10 mM de sels métalliques sont préparées dans 10 ml de méthanol.

1 équivalent molaire de sel métallique (1 ml) est additionné, puis le milieu est laissé à reposer 5 minutes sans agitation. Un deuxième équivalent molaire de sel métallique est ensuite additionné, et la solution est laissée à reposer 5 minutes sans agitation. Le flacon ouvert est placé dans une enceinte saturée en vapeur d'éther diéthylique pendant une heure afin de provoquer la gélification.

La masse molaire moyenne des unités monomères est estimée à 1170 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Plus de 1,95 g de solvant sont utilisés, étant donné qu'il n'est pas possible d'estimer la quantité d'éther piégée dans le système par diffusion.

On a un volume total supérieur à 2,250 ml pour 10 μmol d'unité monomère, soit une concentration en monomère inférieure à 4,44 mM.

composé	masse introduite (mg)
L²	8,4
L³	8,7
Co(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	29,1
Cu(NO ₃) ₂ , 3 H ₂ O	24,2
FeCl ₂ , 6 H ₂ O	19,9
NiCl ₂ , 6 H ₂ O	23,8
Zn(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	26,1

✧ Gélification spontanée dans l'acétonitrile : (protocole ILL, rhéologie)

1 ml d'une solution de ligand à 40 mM (33,7 mg) est préparé dans le tétrahydrofurane.

2 ml de solutions de sels de nitrates métalliques sont préparés à 50 mM dans l'acétonitrile.

50 µl de la solution de ligand (2 µmol) sont prélevés et placés dans un flacon.

40 µl (1 équivalent) d'une solution de nitrates sont placés dans un tube à hémolyse et 0,8ml de d'acétonitrile est additionné. L'intégralité de cette solution est versée sur la solution de ligand, et ce mélange est homogénéisé rapidement.

40 µl (1 équivalent) d'une solution d'ions métalliques sont additionnés directement au mélange précédent et celui-ci est à nouveau homogénéisé rapidement.

Cette solution peut être manipulée rapidement, puis laissée au repos environ une heure à température ambiante un gel consistant peut être observé.

On a donc un volume total d'environ 930 µl pour 2 µmol d'unité monomère, soit une concentration de 2,15 mM. La masse molaire moyenne des unités monomères est estimée à 1214 g.mol⁻¹. 736 mg de solvant sont employés.

composé	masse introduite (mg)
L²	33,7
L³	34,8
Co(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	29,1
Cu(NO ₃) ₂ , 3 H ₂ O	24,2
Ni(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	29,1
Zn(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	26,1

✧ Gélification par échange d'ions : (protocole ILL)

33,7 mg de L^2 (40 μmol) sont dissous dans 0,5 ml de tétrahydrofurane (80 mM). 25 μl de cette solution (2 μmol) sont prélevés.

2 ml de solutions de sels de nitrates métalliques sont préparés à 50 mM dans le méthanol.

40 μl d'une solution de sel métallique (2 μmol) sont placés dans un tube à hémolyse et 0,360 ml de méthanol sont additionnés. Après homogénéisation cette solution est versée sur la solution de ligand. Ce mélange est homogénéisé rapidement. 40 μl d'une solution de sel métallique (2 μmol) sont additionnés à ce mélange, qui est à nouveau homogénéisé rapidement.

Du KPF_6 est additionné sous forme solide et le système est laissé à reposer plusieurs heures. On peut observer la croissance du gel autour du grain de sel de KPF_6 .

La masse molaire moyenne des unités monomères est estimée à 1390 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On a un volume total en solvant de l'ordre de 465 μl , pour une masse de 370 mg. Pour 2 μmol de ligand on a donc une concentration en unité monomère de 4,3 mM avec une fraction massique de 0,7 %.

✧ Gélification spontanée dans le benzonitrile

33,7 mg de L^2 (40 μmol) sont solubilisés dans 2 ml de benzonitrile (20 mM).

Des sels de tétrafluoroborate (100 μmol) de différents ions métalliques sont solubilisés dans 2 ml de benzonitrile (50 mM).

50 μl de solution de ligand (1 μmol) sont placés dans un tube à essai.

20 μl d'une solution de sel métallique (1 μmol) sont prélevés et dilués par ajout de 200 μl de benzonitrile. Cette solution est additionnée à la solution de ligand et le mélange est homogénéisé rapidement.

Cette dernière étape est répétée avec un deuxième équivalent métallique puis le système est laissé à reposer. La gélification s'effectue en plusieurs heures.

La masse molaire de l'unité monomère est estimée à 1310 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 1 μmol d'unité monomère est en solution dans 490 μl de benzonitrile, soit 495 mg de solvant pour 1,31 mg de soluté. On a donc une concentration molaire de 2,05 mM et une fraction massique de 0,3 %.

sel	masse introduite (mg)
Co(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	34,1
Cu(BF ₄) ₂ , 4 H ₂ O	30,8
Fe(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	33,7
Ni(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	34,0
Zn(BF ₄) ₂ , 6 H ₂ O	34,6

✧ Gélification spontanée dans le diméthylformamide : (protocole rhéologie et ESRF)

33,7 mg de *L*² (40 µmol) sont dissous dans 1 ml de DMF (40 mM).

Des solution à 9,302 mM de chlorures d'ions métalliques sont préparés dans 50 ml de DMF (0,465 mmol).

100 µl de la solution de ligand (4 µmol) sont placés dans un tube à culture.

1 équivalent de sel métallique (430 µl) est additionné et la solution est homogénéisée rapidement.

Cette opération est renouvelée et le système est laissé au repos. La gélification apparaît en quelques heures, et peut être accélérée par chauffage, typiquement à 50°C dans un tube à culture bouché.

La masse molaire de l'unité monomère est estimée à 1110 g.mol⁻¹. 4 µmol d'unité monomère (4,44 mg) sont en solution dans 960 µl de diméthylformamide (906 mg), soit une concentration molaire de 4,17 mM pour une fraction massique de l'ordre de 0,5 %.

Dans le cas du nickel (II) ce protocole a pu être exploité pour former des gels de concentration massique comprise entre 0,3 % et 1 %. A 0,2 % une solution viscoélastique est clairement observée.

Toujours dans le cas du nickel, la stoechiométrie de l'ion métallique a pu être variée, pour former des solutions entre 1 et 1,625 équivalent molaire, une solution viscoélastique pour 1,750 équivalent molaire, et un gel est observé pour 1,875 et 2 équivalents molaires.

sel	masse introduite (mg)
CoCl ₂ , 6 H ₂ O	110,6
CuCl ₂ , 2 H ₂ O	79,3
FeCl ₂ , 4 H ₂ O	92,5
NiCl ₂ , 6 H ₂ O	110,6
ZnCl ₂	63,4

ANNEXE

Etude fluorimétrique des complexes de zinc (II)

Une solution de L^2 dans le DMF présente, en présence de chlorure de zinc (II) des propriétés notables de fluorescence. Nous avons réalisé quelques expériences préliminaires qui devront être poursuivies afin de comprendre ce phénomène.

Deux premiers relevés spectrophotométriques dans l'UV révèlent que L^2 présente une absorbance maximale à 278 nm ($69\,000\text{ cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$), tandis que dans le cas du polymère homométallique $L^2(\text{Zn}^{\text{II}})_{\text{tpy}}(\text{Zn}^{\text{II}})_{\text{cy}}$, $\lambda_{\text{max}} = 287\text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 78\,000\text{ cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$. La titration d'une solution de L^2 par une solution de chlorure de zinc (II) révèle dans l'UV une intensification des bandes à 283 et 325 nm (figure 85). Ces bandes, correspondant à l'absorption des terpyridines semblent ne pas subir d'évolution de zéro à un demi équivalent molaire, augmenter brutalement jusqu'à la stœchiométrie 1 :1, puis plus lentement jusqu'à deux équivalents pour finalement se stabiliser au-delà (figure 86).

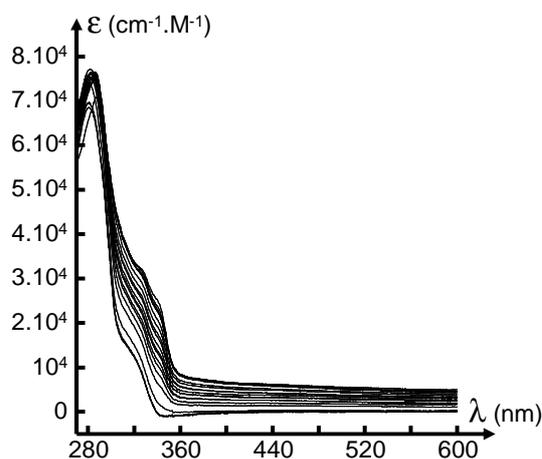


figure 85. Titration par spectroscopie d'absorption dans le DMF d'une solution micromolaire de L^2 par une solution millimolaire de ZnCl_2 .

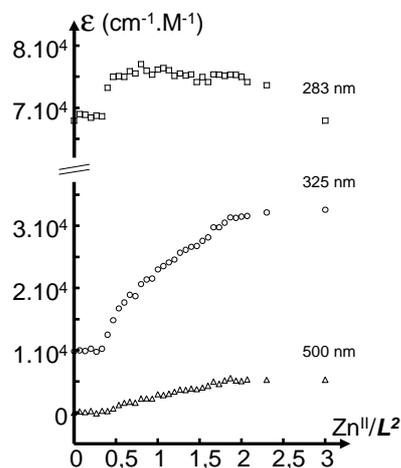


figure 86. Suivis à 283, 325, et 500 nm de l'évolution de l'absorbance d'une solution de $L^2 + \text{ZnCl}_2$ en fonction du rapport $\text{Zn}^{\text{II}}/L^2$.

D'après ces informations, nous avons effectué dans les mêmes conditions la même titration d'une solution de L^2 par spectrométrie d'émission. Pour que le milieu absorbe une quantité constante de photons au cours de cette titration, nous devrions choisir une longueur d'onde d'émission

présentant une variation d'absorption minimale au cours du dosage, idéalement un point isobestique. La courbe de spectroscopie d'absorption n'en présentant pas, l'excitation est effectuée à 300 nm. L'acquisition du nombre de photons émis doit être effectuée au-delà de la longueur d'onde d'excitation, cette mesure sera donc effectuée de 320 à 600 nm. Une bande d'émission est observée, présentant une intensité maximale à 347 nm (figure 87). Cette bande croît très brutalement de zéro à un demi-équivalent, puis décroît de façon linéaire et moins rapide (figure 88).

Ces observations, combinées à celles de l'électrochimie de la solution de L^2Zn^{II} (indiquant le partage de Zn^{II} entre site cyclame et site terpyridine dans L^2) nous ont conduit à proposer un mécanisme de complexation qui mérite des études complémentaires. Pour cela, nous nous sommes principalement basés sur les résultats de la spectrométrie d'émission. La molécule L^2 présente deux fluorophores, que sont les substituants terpyridine. En l'état, la présence du doublet des azotes du cyclame provoque l'extinction (*quenching*) de leurs propriétés de fluorescence. Le fait qu'une bande d'émission apparaisse avec l'addition de zinc (II) s'explique par l'hypothèse que celui-ci est complexé par le cyclame : les doublets des azotes du cyclame n'étant plus disponibles, la fluorescence de la terpyridine peut s'exprimer à son plein potentiel. L'addition supplémentaire de zinc (II) va provoquer la complexation des terpyridines et par là l'extinction de leur fluorescence.

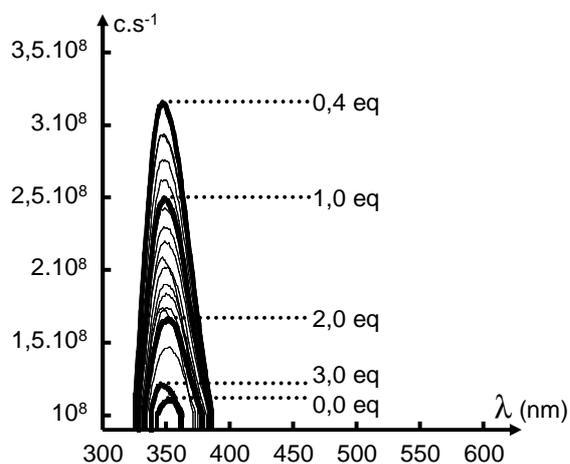


figure 87. Spectroscopie d'émission. L'excitation est effectuée à 300 nm, l'acquisition de 320 à 600 nm. Une solution de $ZnCl_2$ est additionnée à une solution de L^2 par ajout d'aliquotes successives.

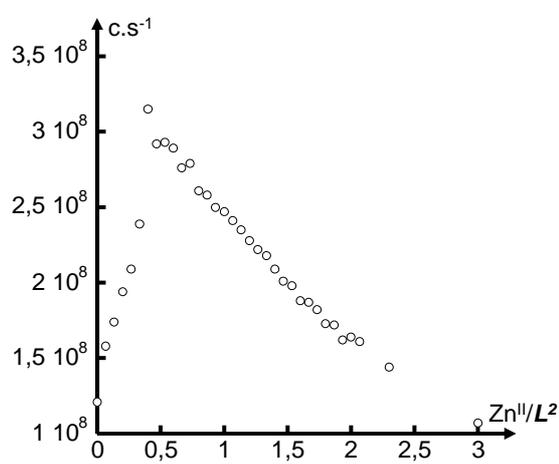


figure 88. Suivi à 347 nm de l'émission d'une solution de L^2 en présence de $ZnCl_2$ en fonction du rapport Zn^{II}/L_2 .

Le zinc (II) va être complexé en premier lieu par le cyclame, puis par les terpyridines. La stœchiométrie à partir de laquelle le changement de régime (intensification/extinction de

fluorescence) est observé est plus surprenante. Puisque l'extinction de fluorescence est observée à partir d'un demi-équivalent nous pouvons considérer qu'il s'agit du rapport métal/ligand à partir duquel les terpyridines sont complexées. Néanmoins, l'aspect linéaire des deux parties de ce graphique (figure 88) nous fait supposer qu'il s'agit d'un équilibre très déplacé.

Nous admettons d'après ces résultats que le zinc (II) est complexé entre deux sites cyclames avant d'être complexé par les sites terpyridines (Schéma 93). Notons d'autre part que les propriétés de fluorescence n'ont été observées qu'en solution dans le DMF, en présence des contre-ions chlorures.

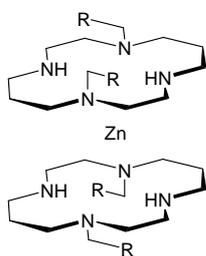


Schéma 93. Hypothèse : le zinc (II) se place entre deux sites cyclame avant de complexer les sites terpyridine (R) disponibles. Cette structure correspondrait à l'émission de fluorescence maximale observée dans le cas d'un mélange $L^2/ZnCl_2$ 2 :1 dans le DMF.

D'après cette hypothèse, nous avons tenté quelques expériences isolées et infructueuse de gélification, le zinc (II) pouvant servir de « nœud » entre les chaînes polymériques. Cet examen était purement visuel. D'autre part, l'inflexion à un demi-équivalent présenté par L^2 en présence de zinc (II) a également pu être observée par viscosimétrie et diffusion dynamique de la lumière. L'obtention d'une structure cristallographique est néanmoins nécessaire à la validation de cette hypothèse.



Figure 000. Mafalda.



Schéma 000. PhD comics.

Résumé :

Ce mémoire est consacré à l'élaboration et l'étude de polymères de coordination en solution reposant sur des ligands associant deux bras terpyridines avec un espaceur complexant tétraazamacrocyclique.

Un espaceur dioxocyclame permet l'édification de polymères par formation de complexes de bis-terpyridine. En milieu basique Cu^{II} conduit au mono-complexe de dioxocyclame. Ce complexe présentant des terpyridines libres forme des polymères de coordination homo- et hétérométalliques en présence de Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{II} , ou Ni^{II} . L'étude viscosimétrique de ces solutions atteste de l'influence de la rigidité de l'espaceur sur la longueur moyenne des espèces en solution. Sous contrôle acido-basique la migration de Cu^{II} induit la transition d'un état polymérique à un état isolé des systèmes à un et deux équivalents de Cu^{II} .

Un espaceur cyclame ou diméthylcyclame affiche une compétition dynamique avec les terpyridines. D'après les études spectrales et électrochimiques Ni^{II} , Fe^{II} et Co^{II} sont complexés préférentiellement par les terpyridines, Cu^{II} et Zn^{II} par le cyclame. Ce jeu d'affinité permet l'obtention de polymères hétérométalliques. Les polymères homométalliques de Fe^{II} et Co^{II} ont été appliqués à la conception de dispositifs électrochromes. La viscosimétrie révèle l'effet de la configuration de l'espaceur et un comportement original si l'espaceur cyclame est complexé en second lieu.

Les polymères de coordination à espaceur cyclame présentent des propriétés de gélification dépendantes de l'affinité contre-ion/solvant. La rhéologie de ces matériaux est décrite et des modèles sont proposés d'après les résultats de SANS. Une transition gel-sol réversible des gels de Co^{II} est induite par électrolyse.

Title: Cyclam as a modular platform towards coordination polymers : from molecular switch to dynamic molecular material.

Abstract:

This dissertation is devoted to the elaboration of soluble coordination polymers based on the association of two terpyridines arms with a tetraazamacrocyclic coordinating core.

A dioxocyclame core allows polymers to grow by formation of bis-terpyridine complexes. In basic media, copper (II) leads to dioxocyclame monocomplex. This compound, offering free terpyridines culminate in homo- and heterometallic coordination polymers, in the presence of Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{II} , Ni^{II} . Viscometry on these solutions highlights the influence of core's rigidity on specie's average length. Cu^{II} migration may be controlled under acido basic influence affording to transition between polymeric and isolated species, in systems presenting one and two Cu^{II} equivalents.

Cyclame or dimethylcyclame cores involve dynamic competition with terpyridines. According to spectral and electrochemical studies Ni^{II} , Fe^{II} & Co^{II} are preferentially complexed by terpyridines while Cu^{II} & Zn^{II} show higher affinity for cyclame core. This kinship allows the construction of heterometallic polymers. Fe^{II} and Co^{II} homometallic polymers have also been applied to the conception of electrochromic materials. Viscometry reveals the influence of core's configuration, and an original behaviour if the core is complexed subsequently.

Coordination polymers based on cyclame core develop gelation properties relying on counter-ion solvophobicity. Rheology of these materials is exposed and organization models are proposed, relying on SANS outcomes. A reversible gel-sol transition induced by electrolysis on Co^{II} polymers is depicted.

Keywords: Coordination polymer, Gel, Molecular switch, Electrochemistry, Cyclam, Terpyridine
