



**HAL**  
open science

# Synthèse et étude physico-chimique de ligands macrocycliques, macrobicycliques et macrotricycliques dérivés du 5,12-dioxocyclame

Laurent Fremond

► **To cite this version:**

Laurent Fremond. Synthèse et étude physico-chimique de ligands macrocycliques, macrobicycliques et macrotricycliques dérivés du 5,12-dioxocyclame. Chimie. Université de Bourgogne, 2002. Français. NNT: . tel-00268740

**HAL Id: tel-00268740**

**<https://theses.hal.science/tel-00268740>**

Submitted on 1 Apr 2008

**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.

# THESE

*Présentée*

à l'UNIVERSITE DE BOURGOGNE

*pour obtenir le titre de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

*Mention : Chimie-Physique*

*par*

**Laurent FREMOND**

Maître ès Sciences

---

Synthèse et étude physico-chimique de ligands macrocycliques,  
macrobicycliques et macrotricycliques dérivés du 5,12-dioxocyclame

---

Soutenue le 8 novembre 2002 devant la commission d'examen :

MM. J.M. LATOUR	Ingénieur de Recherche au CEA	Rapporteur
C. LECOMTE	Professeur à l'Université de Nancy I	Rapporteur
K. M. KADISH	Professeur à l'Université de Houston	Examineur
Y. MUGNIER	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examineur
R. GUILARD	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de Thèse
M. MEYER	Chargé de Recherche au CNRS	Membre Invité



## *Avant-propos*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz, unité mixte de recherche entre l'Université de Bourgogne, le C.N.R.S. et la société Air Liquide (L.I.M.S.A.G., U.M.R. 5633).

Que Messieurs J.-M. LATOUR, Ingénieur au Centre d'Etude Nucléaire du C.E.A. à Grenoble, et C. LECOMTE, Professeur à l'Université de Nancy I, soient assurés de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté la charge de rapporteurs de cette thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs K.M. KADISH, Professeur à l'Université de Houston et Y. MUGNIER, Professeur à l'Université de Bourgogne pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ce travail.

S'il m'est donné de présenter ce mémoire, c'est à Monsieur le Professeur R. GUILARD que je suis redevable. Par la confiance qu'il m'a témoigné en me recevant dans son laboratoire, il m'a permis de mener à bien ce travail. Que cette thèse soit l'assurance de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement le Docteur M. MEYER, chargé de recherche au C.N.R.S., pour son aide constante et ses conseils avisés durant ces années de thèse. Je tiens à remercier sincèrement tous les autres membres du laboratoire pour leur disponibilité et les échanges toujours fructueux qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens également à remercier le Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie pour son soutien financier.

Enfin, je souhaite dédier ce travail à mes parents et à ma famille au sens large sans qui rien n'aurait été possible.



## Table des matières

INTRODUCTION.....	11
<b>PREMIERE PARTIE : SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LIGANDS MACROCYCLIQUES ET MACROTRICYCLIQUES DÉRIVÉS DU 5,12-DIOXOCYCLAME .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>15</b>
<b>A. LE GROUPE AMIDE .....</b>	<b>15</b>
1. Structure moléculaire .....	15
2. Propriétés acido-basiques .....	19
3. Propriétés complexantes .....	20
<b>B. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES OXOPOLYAMINES MACROCYCLIQUES .....</b>	<b>22</b>
1. Généralités sur les équilibres en solution .....	22
2. Propriétés acido-basiques .....	24
3. Propriétés coordinantes .....	27
3.1 Aspects thermodynamiques .....	27
3.2 Aspects cinétiques .....	31
4. Propriétés électrochimiques des complexes .....	34
<b>C. LIGANDS MACROPOLYCYCLIQUES ET CRYPTATES .....</b>	<b>40</b>
1. Macrotricycles cylindriques .....	41
2. Macrotricycles sphériques .....	45
3. Ligands tétraazamacrobicycliques .....	47
<b>CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE DIOXOTÉTRAAMINES MACROCYCLIQUES ET MACROTRICYCLIQUES .....</b>	<b>55</b>
<b>A. SYNTHÈSES ET ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES.....</b>	<b>55</b>
1. Synthèse et caractérisation des ligands .....	55
1.1 Synthèse et caractérisation spectroscopique du 5,12-dioxocyclame et de ses formes protonées.....	55
1.2 Synthèse et caractérisation spectroscopique du 1,8-diméthyl-5,12- dioxocyclame et de ses formes protonées.....	58

1.3	<i>Synthèse et caractérisation spectroscopique du 1,1',8,8'-bis(m-xylyl-5,12-dioxocyclame)</i> .....	59
<b>2.</b>	<b>Etudes structurales des ligands</b> .....	<b>61</b>
2.1	<i>Stéréochimie des tétraazamacrocycles – Nomenclature de Dale</i> .....	61
2.2	<i>Structures cristallographiques et analyse conformationnelle du 5,12-dioxocyclame et de ses formes protonées</i> .....	63
2.3	<i>Structure cristallographique et analyse conformationnelle du 1,1',8,8'-bis(m-xylyl-5,12-dioxocyclame)</i> .....	73
<b>B.</b>	<b>ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE LIGANDS MACROCYCLIQUES ET MACROTRICYCLIQUES DERIVES DU 5,12-DIOXOCYCLAME</b> .....	<b>77</b>
<b>1.</b>	<b>Etude potentiométrique et calorimétrique</b> .....	<b>77</b>
1.1	<i>Partie expérimentale</i> .....	77
1.2	<i>Résultats</i> .....	78
1.3	<i>Discussion</i> .....	84
<b>C.</b>	<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXES DE NICKEL(II) ET DE CUIVRE(II)</b> .....	<b>92</b>
<b>1.</b>	<b>Synthèse, structures et propriétés physico-chimiques des complexes de nickel(II) du 5,12-dioxocyclame et du 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame</b> .....	<b>93</b>
1.1	<i>Synthèse et caractérisation des complexes</i> .....	93
1.2	<i>Spectroscopie UV-visible</i> .....	95
a.	UV-visible à l'état solide .....	95
b.	UV-visible en solution aqueuse .....	96
1.3	<i>Etude potentiométrique et spectrophotométrique des complexes de nickel(II) des ligands 5,12-dioxocyclame et 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame</i> .....	99
a.	Partie expérimentale .....	99
b.	Résultats .....	99
1.4	<i>Discussion</i> .....	102
<b>2.</b>	<b>Synthèse, structure et propriétés physico-chimiques des complexes de cuivre(II) du 5,12-dioxocyclame et du 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame</b> .....	<b>108</b>
2.1	<i>Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge des complexes</i> .....	108
2.2	<i>Description de la structure RX du complexe [Cu(L<sup>1</sup>H<sub>-1</sub>)]Br·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></i> .....	110

2.2	<i>Spectroscopie UV-visible</i> .....	115
	a. UV-visible à l'état solide .....	115
	b. UV-visible en solution .....	118
	c. Discussion .....	121
2.3	<i>Résonance paramagnétique électronique</i> .....	124
	a. RPE à l'état solide.....	124
	b. RPE en solution.....	125
2.4	<i>Etude potentiométrique et spectrophotométrique des complexes de cuivre(II) des ligands 5,12-dioxocyclame et 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame</i> .....	127
	a. Partie expérimentale.....	127
	b. Résultats .....	128
	c. Discussion .....	131
<b>3.</b>	<b>Synthèse, structure et propriétés physico-chimiques des complexes de cuivre du 1,1',8,8'-bis(<i>m</i>-xylyl-5,12-dioxocyclame)</b> .....	<b>133</b>
3.1	<i>Complexation du cuivre(II) par le 1,1',8,8'-bis(<i>m</i>-xylyl-5,12-dioxocyclame) et description des spectres infrarouge</i> .....	133
3.2	<i>Structure cristallographique et analyse conformationnelle du complexe monoprotoné [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)H]ClO<sub>4</sub>·8,5H<sub>2</sub>O</i> .....	134
3.3	<i>Spectroscopie UV-visible</i> .....	138
	a. UV-visible à l'état solide .....	138
	b. UV-visible en solution .....	140
3.4	<i>Résonance paramagnétique électronique</i> .....	141
<b>D.</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>145</b>
<b>DEUXIEME PARTIE : SYNTHESE ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LIGANDS MACROBICYCLIQUES</b> .....		<b>147</b>
<b>CHAPITRE III : SYNTHESE ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LIGANDS MACROBICYCLIQUES DERIVES DU 5,12-DIOXOCYCLAME</b> .....		<b>149</b>
<b>A.</b>	<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES LIGANDS</b> .....	<b>150</b>
1.	<b>Synthèse de ligands "ansés" à partir du 5,12-dioxocyclame</b> .....	<b>150</b>
2.	<b>Caractérisation spectroscopique des ligands macrobicycliques</b> .....	<b>151</b>
2.1	<i>Spectroscopie infrarouge</i> .....	151
2.2	<i>Spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C</i> .....	153

---

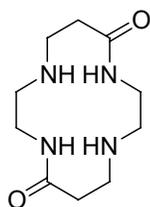
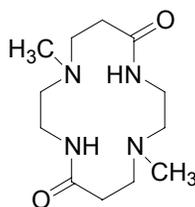
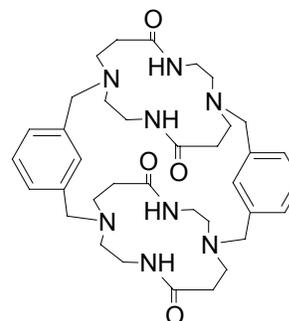
<b>B. ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE LIGANDS MACROBICYCLIQUES</b>	
DERIVES DU 5,12-DIOXOCYCLAME .....	159
1. Structure cristallographique du ligand monoprotone $[H(L^4)]BPh_4$ .....	159
2. Titrages potentiométriques et spectrophotométriques des ligands .....	161
a. Partie expérimentale .....	161
b. Résultats .....	162
3. Etude de la protonation du ligand $L^6$ par spectroscopie de RMN $^1H$ et $^{13}C$ .....	166
4. Discussion .....	170
<b>C. SYNTHÈSE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPLEXES DE CUIVRE(II)</b> .....	177
1. Synthèse, structure et caractérisation spectroscopique des complexes de cuivre dérivés des ligands $L^4$ et $L^5$ .....	177
1.1 Synthèse des complexes $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$ et $[Cu(L^5H_2)]^0 \cdot 3H_2O$ et description des spectres infrarouge .....	177
1.2 Structure cristallographique du complexe $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$ .....	178
1.3 Structure cristallographique du complexe $[Cu(L^4)H_2O](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ .....	180
1.4 Spectroscopie UV-visible .....	183
a. UV-visible à l'état solide .....	183
b. UV-visible en solution .....	187
1.5 Résonance paramagnétique électronique .....	188
1.6 Discussion .....	190
2. Synthèse, structure et propriétés physico-chimiques des complexes de cuivre dérivés du ligand $L^6$ .....	196
2.1 Synthèse des complexes $[Cu(L^6H_1)] ClO_4 \cdot H_2O$ et $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$ et description des spectres infrarouge .....	196
2.2 Structure cristallographique du complexe $[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$ .....	197
2.3 Structure cristallographique du complexe $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$ .....	199
2.4 Spectroscopie UV-visible .....	202
a. UV-visible à l'état solide .....	202
b. UV-visible en solution .....	205
2.5 Résonance paramagnétique électronique .....	206

2.6 Etude potentiométrique et spectrophotométrique de la protonation du complexe $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$ .....	208
2.7 Caractérisation électrochimique des complexes $[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$ et $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$ .....	209
<b>3. Discussion</b> .....	<b>213</b>
<b>D. CONCLUSION</b> .....	<b>216</b>
<b>CHAPITRE IV : COMPLEXATION DE L'ION CUIVRE(II) PAR UN LIGAND TETRAAZAMACROBICYCLIQUE DERIVE DU CYCLAME : ETUDE STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE</b> .....	<b>219</b>
1. Synthèse et caractérisation du ligand .....	219
2. Synthèse, structure et caractérisation spectroscopique du complexe $[Cu(L^7)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ .....	222
2.1 Synthèse et description du spectre infrarouge de $[Cu(L^7)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ....	222
2.2 Structure cristallographique du complexe $[Cu(L^7)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ .....	223
2.3 Spectroscopie UV-visible .....	226
2.4 Résonance paramagnétique électronique .....	228
3. Discussion .....	229
4. Conclusion .....	232
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>235</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	<b>239</b>
<b>ANNEXE 1 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES</b> .....	<b>263</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>277</b>



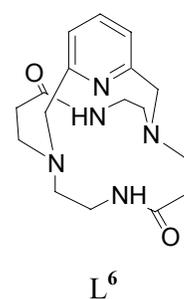
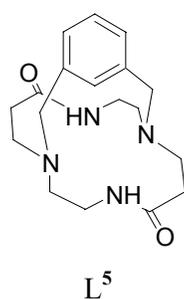
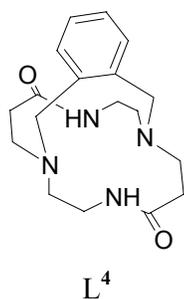
# Introduction

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit concerne l'étude des propriétés physico-chimiques de macropolycycles dérivés du 5,12-dioxocyclame ( $L^1$ ). Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous rappellerons les propriétés structurales, acido-basiques et complexantes du groupe amide et des oxopolyamines macrocycliques ainsi que les propriétés de coordination de macropolycycles cylindriques ou sphériques. Dans le second chapitre, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de la dioxotétraamine macrocyclique  $L^1$  et de ses dérivés *N*-substitués,  $L^2$  et  $L^3$ . Dans un premier temps, les ligands ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques puis leurs propriétés acido-basiques ont été étudiées en solution aqueuse et dans le mélange eau-méthanol (50/50 v/v). Une étude calorimétrique des ligands  $L^1$  et  $L^2$  nous a permis de mieux appréhender la protonation des dioxotétraamines en question. Enfin, nous nous sommes intéressé aux propriétés de coordination des ligands et à la stabilité des complexes de nickel(II) et de cuivre(II) formés en solution.

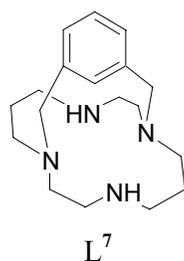
 $L^1$  $L^2$  $L^3$ 

Le troisième chapitre de ce mémoire concerne la synthèse et l'étude physico-chimique de macrobicycles dits "ansés" ( $L^4$ ,  $L^5$  et  $L^6$ ). Dans un premier temps, nous décrirons les caractéristiques spectroscopiques des bases libres pour lesquelles les constantes macroscopiques de protonation ont été déterminées par potentiométrie et spectrophotométrie. Des titrages potentiométriques couplés à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

du proton et du carbone ont été effectués afin d'accéder au schéma de protonation microscopique du ligand  $L^6$ . Nous décrirons également les propriétés structurales et spectroscopiques des complexes de cuivre(II) dérivés de ces ligands. Nous discuterons enfin les propriétés électrochimiques des complexes de cuivre(II)  $[Cu(L^6H_1)]^+$  et  $[Cu(L^6H_2)]^0$  ainsi que le mécanisme d'interconversion induit par voie chimique entre les deux formes.



Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés de coordination vis-à-vis de l'ion cuivre(II) d'une tétraamine macrobicyclique dérivée du cyclame ( $L^7$ ). Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse et la caractérisation spectroscopique du ligand libre puis nous aborderons l'étude structurale du complexe cuivrique  $[Cu(L^7)](ClO_4)_2$ .



**PREMIERE PARTIE**

**Synthèse et étude physico-chimique de  
ligands macrocycliques et macrotricycliques  
dérivés du 5,12-dioxocyclame**



# Chapitre I :

## Rappels bibliographiques

### A. LE GROUPE AMIDE

Le groupement amide joue un rôle primordial aussi bien en biochimie [1] qu'en chimie [2] puisqu'il contribue pour une large part aux propriétés remarquables des peptides, des protéines, des antibiotiques mais aussi de nombreux autres polymères. Le caractère plan de la fonction amide et sa propension à former des liaisons hydrogène amena Linus Pauling [3] à découvrir en 1951 la conformation  $\alpha$ -hélicoïdale des chaînes polypeptidiques des protéines. Un nombre considérable d'études ont été engagées depuis afin de déterminer les facteurs électroniques à l'origine des caractéristiques particulières propres à la liaison peptidique. Présente dans des macromolécules telles que le Nylon ou le Kevlar, la fonction amide est un motif structural rencontré dans certains ligands macrocycliques ayant des applications prometteuses dans divers domaines tels que l'extraction sélective de métaux lourds [4-7] et l'imagerie par résonance magnétique [8,9].

#### 1. Structure moléculaire

Les longueurs de liaison C=O et C-N d'une amide [10] à l'état cristallin sont respectivement comprises entre 1,23-1,24 Å et 1,32-1,34 Å. A titre de comparaison, les liaisons C=O des cétones aliphatiques mesurent entre 1,21 et 1,23 Å [11] tandis que les distances C-N se situent généralement entre 1,45 et 1,47 Å [12]. Les différences de longueur de liaison observées peuvent s'expliquer en partie par la conjugaison importante entre le

doublet non partagé localisé sur l'atome d'azote et l'orbitale  $\pi$  du groupe carbonyle. Cette mésomérie est conventionnellement représentée par les deux formules limites du Schéma I-1.

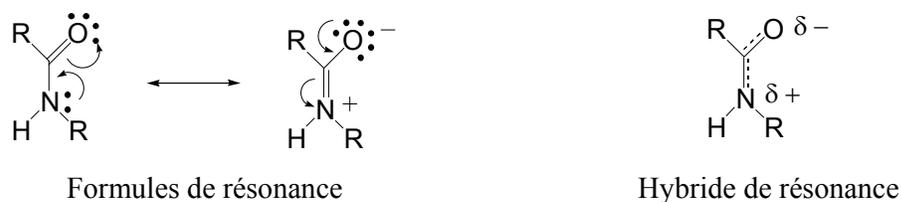


Schéma I-1

D'après le modèle de résonance, le transfert de charge de l'atome d'azote vers l'atome d'oxygène devrait conduire à un allongement de la liaison C=O et un raccourcissement concomitant de la liaison C-N. Or, les études expérimentales [10] et les calculs théoriques [13] indiquent que les liaisons C-N et C=O se comportent différemment.

Selon les calculs *ab initio* effectués par Wiberg et ses collaborateurs [13-16] sur le formamide, une rotation de  $90^\circ$  du groupe NHR autour de la liaison C-N s'accompagnerait d'un faible raccourcissement de la liaison C=O (0,01 Å), compensé par une élongation d'environ 0,08 Å de la liaison C-N. Pour expliquer ce phénomène, Wiberg propose un nouveau schéma de résonance (Schéma I-2) qui tient compte de la forte polarisation de la liaison C=O (structure résonante 2).

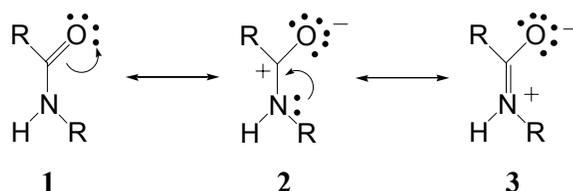


Schéma I-2

Lorsque le groupe amide est plan, le doublet électronique de l'atome d'azote  $sp^2$  interagit avec l'atome de carbone, déficitaire en électrons. Les trois formes canoniques montrent que le transfert de charge se produit principalement entre les atomes d'azote et de carbone de la liaison C-N. D'après ce modèle, la liaison C=O serait peu affectée par une rotation autour de

la liaison C-N et la densité électronique sur l'atome d'oxygène resterait également inchangée. Néanmoins, une analyse statistique réalisée sur 3274 structures cristallographiques de molécules organiques tend à mettre en cause le modèle théorique de Wiberg [17].

La délocalisation électronique confère une géométrie plane et rigide au groupe amide. La barrière énergétique de rotation autour de la liaison C-N se situe entre 63 et 84 kJ.mol<sup>-1</sup> [13,18] et dépend de la polarité du solvant [19]. La spectroscopie RMN à température variable est une technique de choix pour étudier expérimentalement la dynamique de ce processus. Ainsi, les deux groupes méthyle du *N,N*-diméthylformamide ont des déplacements chimiques différents à température ambiante mais ils deviennent équivalents lorsque la rotation se produit à température plus élevée [20]. L'évolution du spectre RMN en fonction de la température permet en outre de calculer les constantes cinétiques ainsi que les enthalpies et entropies d'activation correspondant aux barrières énergétiques de rotation.

Pour les composés de type *N*-alkylacétamide, il existe deux isomères géométriques dont chaque structure est rigide à température ordinaire. D'après le Schéma I-3, le groupe *N*-alkyle R<sup>1</sup> est soit en position *cis*, soit en position *trans* par rapport au substituant R<sup>2</sup> lié à l'atome de carbone. Les études par spectroscopie RMN [21] et les calculs théoriques [18] relatifs à des alkylamides monosubstitués ont montré que la conformation *trans* était la géométrie la plus stable. Ainsi, la forme *trans* du *N*-méthylacétamide (Schéma I-3) est plus stable que la forme *cis* d'environ 12,3 kJ.mol<sup>-1</sup> [18]. Enfin, des études réalisées en phase condensée ont montré récemment que les alkylacétamides libres ou coordonnés à des métaux de transition possédaient une géométrie plane [22].

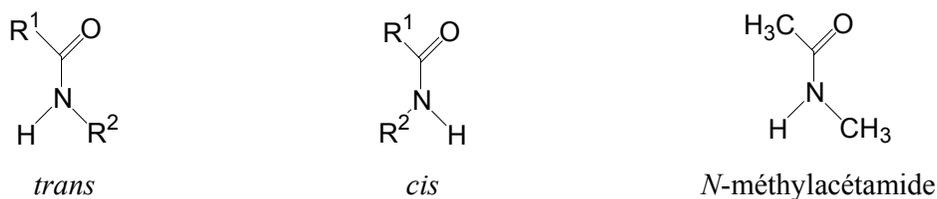
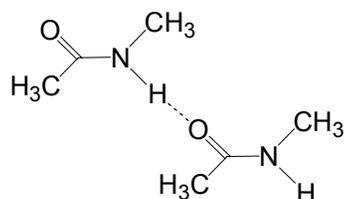


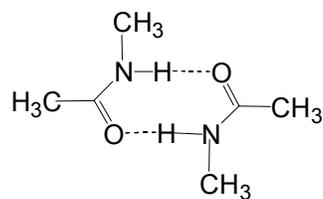
Schéma I-3

Les liaisons hydrogène entre groupes amide jouent un rôle essentiel dans la structure secondaire des protéines [23] et assurent l'assemblage spécifique en double hélice des chaînes d'acide désoxyribonucléique (ADN). Les amides primaires et secondaires telles que le *N*-méthylacétamide, sont toujours des composés associés en raison des possibilités de ponts

hydrogène C=O...H-N. Ces associations sont responsables de la faible volatilité des amides. Deux structures sont possibles en solution : les isomères *trans* du *N*-méthylacétamide s'associent par liaisons hydrogène pour former un dimère linéaire. En revanche, les isomères *cis* génèrent en dimérisant une structure cyclique "tête-bêche" maintenue par deux liaisons hydrogène (Schéma I-4), qui peut à son tour s'associer avec une troisième molécule de géométrie *trans* pour former un trimère.



Dimère linéaire



Dimère cyclique

Schéma I-4

Des calculs *ab initio* ont permis d'évaluer l'énergie des liaisons intermoléculaires ( $E_H$ ) de dimères ou de trimères du *N*-méthylacétamide (NMA) (Tableau I-1). Pour le trimère linéaire, l'énergie de liaison  $E_H$  est estimée à  $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [24]. Cette valeur excède d'environ  $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  le double de l'énergie calculée pour le dimère linéaire. Cette coopérativité positive a été confirmée expérimentalement grâce à la détermination, par spectroscopies RMN et infrarouge, des enthalpies de formation des liaisons hydrogène [25]. A l'inverse, la valeur plus faible de l'énergie de liaison ( $E_H = 49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) du dimère cyclique par rapport au trimère linéaire est due aux contraintes stériques.

Tableau I-1. Energies de liaison d'oligomères du *N*-méthylacétamide (NMA).

Espèce	$E_H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
<i>trans</i> -NMA (dimère)	26
<i>trans</i> -NMA (trimère)	58
<i>cis</i> -NMA (dimère)	49

## 2. Propriétés acido-basiques

Les amides possèdent deux sites potentiels de protonation (Schéma I-5). Néanmoins, ce sont des bases très faibles en raison de la délocalisation du doublet électronique porté par l'atome d'azote [26].

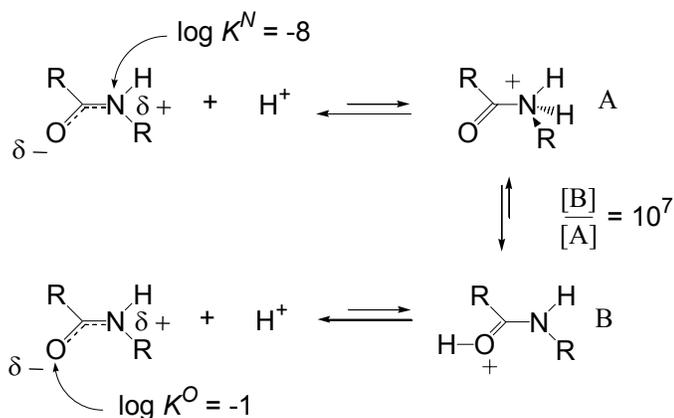


Schéma I-5

Bien que l'atome d'azote soit nettement plus basique que l'atome d'oxygène, la forme protonée B est majoritaire en solution (espèce *O*-protonée). En effet, la charge positive est dans ce cas délocalisée sur trois atomes (O, C et N) comme indiqué sur le Schéma I-6. Ainsi, les trois formes canoniques (B, C et D) contribuent à la stabilisation de l'hybride de résonance correspondant à l'espèce *O*-protonée.

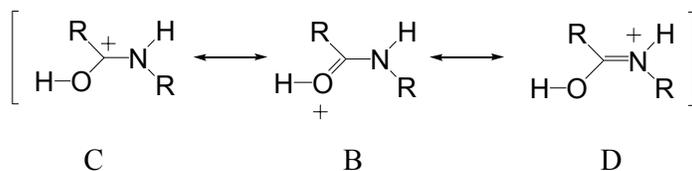
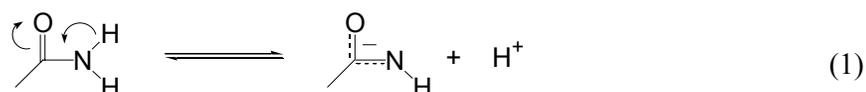


Schéma I-6

Des études par résonance magnétique nucléaire ont établi que l'atome d'oxygène du groupe amide est le site de protonation le plus basique en solution aqueuse [27-29]. La protonation de l'atome d'oxygène est en accord avec la présence d'une charge électrique

négative partielle sur celui-ci, comme indiqué dans le Schéma I-1, et confirme les résultats des calculs d'orbitales moléculaires [30]. Plusieurs équipes [28,31] ont estimé que le ratio entre les concentrations des espèces *O*- et *N*-protonées est de l'ordre de  $10^7$  en solution. En milieu acide, les valeurs approximatives des constantes d'équilibre de protonation sont  $\log K^N = -8$  pour l'atome d'azote et  $\log K^O = -1$  pour l'atome d'oxygène (Schéma I-5) [26].

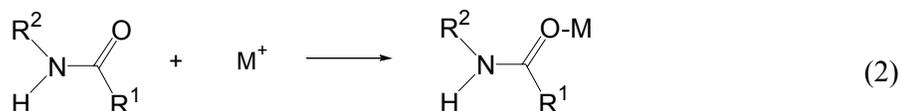
Les amides se comportent également comme des acides par perte d'un proton au niveau du groupe  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}$  en milieu fortement basique (équation 1).



Cependant, leur très faible acidité complique l'étude quantitative des équilibres acido-basiques et peu de données apparaissent dans la littérature [26]. La constante de dissociation  $K_a$  est estimée à  $\sim 10^{-15}$ .

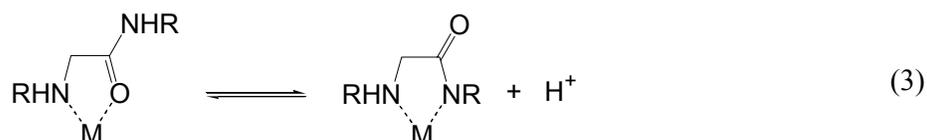
### 3. Propriétés complexantes

Comme dans le cas de la protonation, les amides peuvent coordonner les cations métalliques via l'atome d'oxygène (équation 2). La complexation s'accompagne généralement d'un allongement de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  et d'un raccourcissement de la liaison  $\text{C}-\text{N}$  par rapport à l'amide libre. De nombreux résultats expérimentaux [10,26] confirment le renforcement du caractère de double liaison et l'augmentation de l'énergie de rotation autour de la liaison  $\text{C}-\text{N}$  lorsqu'un ion métallique est lié à l'atome d'oxygène du groupe carbonyle. D'autre part, cette interaction polarise la liaison  $\text{C}-\text{O}$  et augmente la charge partielle positive sur l'atome de carbone, rendant celui-ci plus réactif vis-à-vis d'agents nucléophiles. Ainsi, les ions métalliques sont susceptibles de promouvoir à pH neutre l'hydrolyse des amides en solution aqueuse, par attaque d'une molécule d'eau ou d'un ion hydroxyde sur l'atome de carbone.



Dans la plupart des cas, l'ion métallique coordonné à l'atome d'oxygène se trouve dans le plan de l'amide et en position *trans* par rapport à l'atome d'azote. Cet arrangement a notamment été observé pour les complexes associant un métal de transition et le *N,N*-diméthylformamide (DMF) [10]. Par ailleurs, les angles des liaisons M-O-C dépendent de la nature de l'ion métallique : quelle que soit la structure de l'amide, les ions divalents de métaux de transition ont tendance à former des angles M-O-C plus aigus que les ions alcalins, alcalino-terreux ou les ions de métaux de transition trivalents et tétravalents. Dans le cas du DMF, l'angle de liaison M-O-C est de 124° lorsque M est un cation métallique divalent et de 130 à 145° pour les autres ions métalliques. Lorsque l'atome de carbone du groupe carbonyle est alkylé, l'angle M-O-C varie de 133 à 138° pour les cations divalents et de 145° à 158° pour les autres métaux.

En raison de la faible basicité de l'atome d'oxygène ( $pK_a^O = -1$ ), l'interaction entre ce dernier et l'ion métallique est faible. Celui-ci s'hydrolyse alors facilement en milieu basique et précipite sous la forme de son hydroxyde. Pour se coordiner fortement à un groupe amide primaire ou secondaire en milieu aqueux, l'ion métallique doit se substituer à l'atome d'hydrogène. Cette substitution nécessite la présence d'un site donneur supplémentaire dont le rôle sera d'inhiber l'hydrolyse de l'ion métallique en le stabilisant dans un cycle chélate (équation 3). Généralement, la formation de cycles constitués de 5 ou 6 atomes stabilise suffisamment le complexe pour entraver l'hydrolyse dans une zone de pH où la déprotonation de l'amide devient possible.



Il existe de nombreux complexes où l'ion métallique est coordonné à l'atome d'azote amidique. Les cycles chélates les plus couramment rencontrés sont représentés sur la Figure I-1. Ainsi, la glycineamide chélate faiblement les ions métalliques via l'atome d'azote de l'amine et l'atome d'oxygène. En revanche, la déprotonation de l'atome d'azote amidique en présence d'ions métalliques tels que  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  conduit à la formation d'un cycle chélate plus stable. L'oxalamide forme également un cycle chélate à 5 atomes entre l'atome d'oxygène du groupe carboxylate et l'atome d'azote déprotoné du reste amide, mais la faible basicité du ligand ne permet pas de stabiliser suffisamment l'ion métallique qui peut alors

s'hydrolyser facilement. Enfin, plusieurs amides contenant un groupe pyridyle peuvent chélater des ions de métaux de transition en solution. C'est le cas notamment de la picolinamide et de ses dérivés.

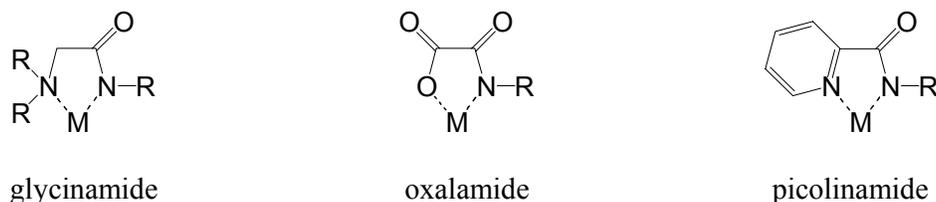


Figure I-1. Cycles chélates dans lesquels l'amide est coordonné au métal via l'atome d'azote.

## B. PROPRIETES GENERALES DES OXOPOLYAMINES MACROCYCLIQUES

Les polyazacycloalcanes, à l'image du cyclame (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) (Figure I-2), sont des polyamines cycliques constituées de chaînes carbonées saturées. Les composés de cette famille sont des agents complexants efficaces d'un grand nombre de cations de métaux de transition. Depuis quelques années [32], de nouvelles molécules dérivées de ces polyamines cycliques qui incorporent une ou plusieurs fonctions carbonyle en positions  $\alpha$  des groupements amine, ont été synthétisées. La présence de fonctions carbonyle au sein du cycle confère aux macrocycles tétraazotés des propriétés physico-chimiques proches de celles des oligopeptides.

### 1. Généralités sur les équilibres en solution

De manière générale, l'activité d'un complexe métallique,  $M_mL_lH_h$ , en solution et à une température donnée ( $T$ ), est reliée aux activités des espèces M, L et H par l'équation (4) :

$$(\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h) = \beta_{mlh}^0 (\text{M})^m (\text{L})^l (\text{H})^h \quad (4)$$

Par soucis de clarté, les charges des différents ions intervenant dans l'équation ont été omises.  $\beta_{mlh}^0$  est la constante thermodynamique de stabilité de la réaction (5) :



et  $m$ ,  $l$  et  $h$  correspondent respectivement aux coefficients stœchiométriques du métal, du ligand et du proton.

Le logarithme de la constante d'équilibre  $\beta_{mlh}^0$  est directement relié à l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  de la réaction par la relation (6) :

$$\Delta G^0 = -RT \ln \beta_{mlh}^0 \quad (6)$$

La constante globale de stabilité associée à l'équilibre (5) peut aussi être exprimée en fonction de la concentration des espèces en solution :

$$\beta_{mlh}^0 = \frac{[\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h]}{[\text{M}]^m [\text{L}]^l [\text{H}]^h} \times \frac{\gamma_{\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h}}{\gamma_{\text{M}}^m \gamma_{\text{L}}^l \gamma_{\text{H}}^h} \quad (7)$$

où les coefficients d'activité  $\gamma_{\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h}$ ,  $\gamma_{\text{M}}$ ,  $\gamma_{\text{L}}$  et  $\gamma_{\text{H}}$  rendent compte du comportement non idéal des solutions. Le rapport des coefficients d'activité peut être maintenu constant au cours du titrage par l'ajout d'un électrolyte support en quantité au moins dix fois supérieure à celle de chaque espèce présente en solution. Dans ce cas, la constante  $\beta_{mlh}^0$  se réduit à une constante de stabilité, dite conditionnelle, définie par l'équation (8).

$$\beta_{mlh} = \frac{[\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h]}{[\text{M}]^m [\text{L}]^l [\text{H}]^h} \quad (8)$$

Les constantes de protonation peuvent être exprimées sous la forme de constantes successives  $K_{01n}$ , définies par l'équation (10) et reliées aux constantes de protonation globales par la relation (11).



$$K_{01n} = \frac{[\text{LH}_n^{n+}]}{[\text{LH}_{n-1}^{(n-1)+}][\text{H}^+]} \quad (10)$$

$$\beta_{01n} = \prod_{i=1}^n K_{01i} \quad (11)$$

## 2. Propriétés acido-basiques

Quatre paramètres contrôlent la basicité des oxopolyamines cycliques : le nombre et la position des groupes carbonyle dans le cycle, la taille du cycle, les liaisons hydrogène intramoléculaires et le degré de substitution des fonctions amine. En ce qui concerne le premier point, l'incorporation d'une, deux ou trois fonctions carbonyle transforme respectivement une tétraamine en une triamine, diamine ou monoamine et affecte le comportement acido-basique des autres amines du cycle (Figure I-2 et Tableau I-2). Une comparaison des valeurs des constantes de protonation montre que les oxopolyamines cycliques ( $\text{L}^{11}$ ,  $\text{L}^{13}$ ,  $\text{L}^{15}$ ,  $\text{L}^{17}$  et  $\text{L}^{19}$ ) sont plus acides que les tétraamines correspondantes ( $\text{L}^{10}$ ,  $\text{L}^{12}$ ,  $\text{L}^{14}$  et  $\text{L}^{18}$ ) en raison de l'effet électro-attracteur du groupement carbonyle. En outre, le caractère moins basique des fonctions amine est exacerbée par la nature cyclique des systèmes. En effet,  $\log K_{011}$  diffère de 1,17 unités pH dans le cas des systèmes linéaires  $\text{L}^8$  et  $\text{L}^9$ , tandis que cet écart atteint près de 2 unités pH pour les macrocycles  $\text{L}^{14}$  et  $\text{L}^{16}$ .

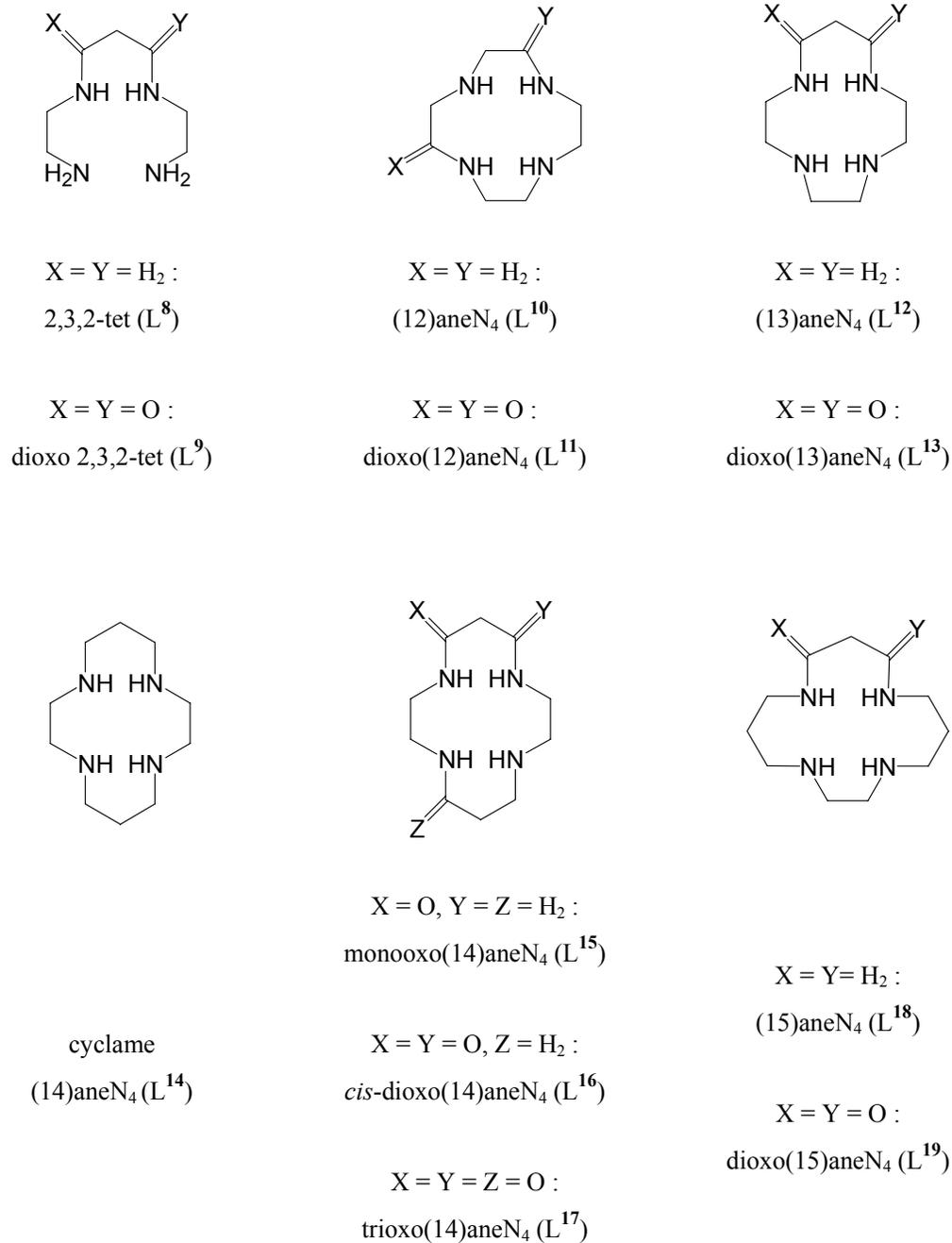


Figure I-2. Formules chimiques de dioxotétrazamacrocycles et de leurs analogues réduits.

Tableau I-2. Constantes de protonation d'oxopolyamines et de leurs formes réduites<sup>a</sup>.

Ligand	log $K_{011}$	log $K_{012}$	log $K_{013}$	log $K_{014}$
2,3,2-tet (L <sup>8</sup> )	10,25	9,50		
dioxo 2,3,2-tet (L <sup>9</sup> )	9,08	8,82		
(12)aneN <sub>4</sub> (L <sup>10</sup> )	10,70	9,70	1,7	0,9
dioxo(12)aneN <sub>4</sub> (L <sup>11</sup> )	7,60	4,40		
(13)aneN <sub>4</sub> (L <sup>12</sup> )	11,10	10,10	1,7	1
dioxo(13)aneN <sub>4</sub> (L <sup>13</sup> )	9,05	3,82		
(14)aneN <sub>4</sub> (L <sup>14</sup> )	11,50	10,30	< 2	< 2
monooxo(14)aneN <sub>4</sub> (L <sup>15</sup> )	10,24	6,90	2,9	
<i>cis</i> -dioxo(14)aneN <sub>4</sub> (L <sup>16</sup> )	9,57	5,97		
trioxo (14)aneN <sub>4</sub> (L <sup>17</sup> )	8,38			
(15)aneN <sub>4</sub> (L <sup>18</sup> )	11,20	10,10	< 2	< 2
dioxo(15)aneN <sub>4</sub> (L <sup>19</sup> )	9,40	6,52		

<sup>a</sup>  $I = 0,2 \text{ M}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  [32].

Le premier site de protonation du *cis*-dioxocyclame L<sup>16</sup> est plus basique que celui de son homologue linéaire L<sup>9</sup>. La basicité plus élevée des atomes d'azote de la dioxotétraamine cyclique (*cis*-dioxo(14)aneN<sub>4</sub>) est due en partie à l'effet inductif de la chaîne alkyle pontante absente dans L<sup>9</sup> [33]. L'autre explication donnée à l'augmentation de la basicité est la formation d'une liaison intramoléculaire de type N<sup>+</sup>-H...N plus forte que les liaisons hydrogène qui pourraient se former entre le groupe NH<sup>+</sup> et les molécules d'eau [34]. Dans le cas du ligand L<sup>11</sup>, la constante de protonation  $K_{011}$  est plus acide parce que le proton ne peut être stabilisé par une amine.

La valeur de la deuxième constante de protonation ( $K_{012}$ ) du ligand L<sup>16</sup> est inférieure à celle observée pour son homologue linéaire L<sup>9</sup>. Les valeurs plus basses de  $K_{012}$  généralement observées pour les dioxotétraamines cycliques sont dues à l'existence de répulsions électrostatiques engendrées par la proximité des groupes ammonium NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. La rigidité du cycle maintient les sites de protonation proches les uns des autres ce qui induit de fortes répulsions électrostatiques au sein de la molécule.

D'autre part, une comparaison entre les deuxièmes constantes de protonation ( $K_{012}$ ) des ligands macrocycliques L<sup>13</sup> et L<sup>16</sup> montre que plus le cycle de l'oxopolyamine est petit, plus l'écart entre les constantes de protonation est grand. Ce comportement s'explique par

l'augmentation des répulsions électrostatiques engendrée par le rapprochement des groupes ammonium  $\text{NH}_2^+$  lorsque la taille du cycle décroît.

Enfin, les modifications des propriétés acido-basiques apportées par l'introduction d'un substituant sur le macrocycle dépendent de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la taille du substituant et son caractère électrodonneur ou accepteur. De manière générale, la *N*-alkylation des oxopolyamines diminue leur basicité en solution aqueuse en dépit de l'effet inductif donneur des substituants alkyle [35]. En phase gazeuse, des mesures de constante d'affinité vis-à-vis du proton réalisées par spectroscopie de résonance cyclotronique ont montré que l'effet  $\sigma$ -donneur des substituants alkyle exhaltait le caractère basique des fonctions amine [36]. Il est donc raisonnable de penser que cet effet purement électronique est masqué en solution par d'autres facteurs d'ordre électrostatique ou stérique. En particulier, la présence de groupements alkyle entrave la solvatation par les molécules d'eau des sites hydrophiles ammonium.

### 3. Propriétés coordinantes

Si les polyazamacrocycles se caractérisent essentiellement par la grande stabilité de leurs complexes avec les cations de métaux de transition et de métaux lourds, les oxopolyamines cycliques se distinguent par leur grande sélectivité vis-à-vis de certains ions des métaux de transition. En outre, la présence de groupements amide leur confère des propriétés inhabituelles, non seulement sur le plan thermodynamique, mais également sur le plan cinétique.

#### 3.1 Aspects thermodynamiques

A l'image des polyamines cycliques, les oxopolyamines cycliques forment des complexes métalliques plus stables que ceux de leurs homologues à chaîne ouverte (Tableau I-3). Afin d'appréhender les différents facteurs à l'origine de cet effet macrocyclique [37], un nombre considérable d'études ont été réalisées [38-41]. L'ensemble des résultats obtenus à ce jour démontre que la contribution majeure à l'effet macrocyclique est de nature enthalpique [42]. Trois paramètres principaux ont été évoqués pour interpréter ce gain de stabilité : la basicité intrinsèque des atomes donneurs, leur désolvatation dans l'espace confiné de la cavité

macrocyclique et la prédisposition du ligand macrocyclique [43]. La basicité plus élevée des atomes d'azote du cyclame (ou du *cis*-dioxo(14)aneN<sub>4</sub>) par rapport à son homologue linéaire 2,3,2-tet (respectivement dioxo-2,3,2-tet) est due pour partie à l'effet inductif de la chaîne alkyle pontante supplémentaire [33]. Le caractère donneur plus prononcé des amines secondaires du macrocycle se traduit par un meilleur recouvrement entre les orbitales du centre métallique et de celles des atomes d'azote. Il en résulte un accroissement de la force du champ de ligand. D'autre part, il est probable que les atomes d'azote dont les doublets libres sont orientés dans la direction de la cavité hydrophobe du cycle, soient moins solvatés que ceux appartenant à l'homologue linéaire [37,44]. Dans ce cas, les répulsions dipôle-dipôle entre les doublets électroniques seraient favorisées et l'insertion d'un cation métallique à l'intérieur de la cavité permettrait de réduire les effets répulsifs entre dipôles.

Tableau I-3. Stabilité des complexes métalliques de tétraazamacrocyces et de leurs homologues linéaires <sup>a</sup>.

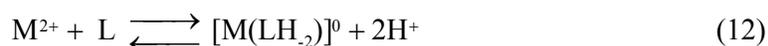
	L <sup>8</sup>	L <sup>14</sup>	L <sup>9</sup>	L <sup>16</sup>
	log K <sub>110</sub>	log K <sub>110</sub>	log K <sub>11-2</sub>	log K <sub>11-2</sub>
Cu <sup>2+</sup>	23,2	27,2	-5,1	1,0
Ni <sup>2+</sup>	15,9	22,2	-12,0	-5,15

<sup>a</sup> I = 0,2 M ; T = 25°C [32].

L'exaltation du caractère donneur des amines dans les structures tétraazamacrocycliques contribue en partie à la stabilité des complexes métalliques. Cram *et al.* [45] suggèrent que la prédisposition du ligand à complexer un ion métallique constituerait la contribution majeure à l'effet macrocyclique. La disposition des atomes donneurs du ligand libre proche de l'arrangement stéréochimique requis pour la coordination de l'ion métallique contribue à minimiser l'énergie de réorganisation du macrocycle [46]. Une étude réalisée sur le cyclène (1,4,7,10-tétraazacyclododécane) et son homologue linéaire (2,2,2-tet) conforte cette hypothèse puisque l'énergie nécessaire pour réarranger le ligand tétraazamacrocyclique est inférieure à celle nécessaire au ligand 2,2,2-tet pour adopter une conformation appropriée [47].

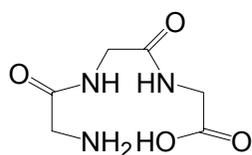
Dans le cas des complexes métalliques de dioxopolyamines cycliques, le champ de ligand est renforcé par la présence de deux amides déprotonés. En solution aqueuse, les dioxotétraamines cycliques se déprotonent en présence d'ions métalliques divalents tels que

les ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  ou  $\text{Pd}^{2+}$  [48] et conduisent à la formation de complexes métalliques neutres et de géométrie plan-carrée, tandis que les ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  n'interagissent que faiblement [49]. Les résultats potentiométriques obtenus dans la série des ligands dioxo(X)ane $\text{N}_4$  (L) (avec X = 13, 14 ou 15) en présence d'un ion métallique divalent  $\text{M}^{2+}$  sont en accord avec la formation de complexes du type  $[\text{M}(\text{LH}_2)]^0$  (équations 12 et 13). Cette formulation traduit la coordination des quatre atomes d'azote appartenant aux groupes amine et amide du ligand L et la libération concomitante de deux protons en solution. Selon Kimura [32], la formation en solution aqueuse d'espèces non déprotonées  $[\text{M}(\text{L})]^{2+}$  ou monodéprotonées  $[\text{M}(\text{LH}_1)]^+$  est peu probable. Toutefois, les études réalisées par plusieurs auteurs [50-52] semblent prouver le contraire.

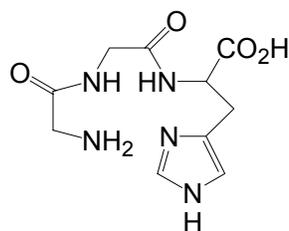


$$K_{11-2} = \frac{[\text{M}(\text{LH}_2)][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}][\text{L}]} \quad (13)$$

La coordination d'ions de métaux de transition par des groupements amide a aussi été étudiée dans le cas des oligopeptides. Ces biomolécules ont fait l'objet dans le passé de nombreux travaux [10,26,53-59] et leurs propriétés physico-chimiques ont été comparées à celles des oxopolyamines cycliques. Les tripeptides  $\text{L}^{20}$  et  $\text{L}^{21}$  (Figure I-3) ont notamment été choisis pour leurs similitudes structurales avec les dioxotétraamines  $\text{L}^{13}$ ,  $\text{L}^{16}$  et  $\text{L}^{19}$ .



Triglycine ( $\text{L}^{20}$ )



Diglycylhistidine ( $\text{L}^{21}$ )

Figure I-3. Formules chimiques de tripeptides.

En présence de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , les tripeptides se déprotonent au fur et à mesure que le pH augmente, pour former les espèces  $[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{LH}_1)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{LH}_2)]^0$ . En revanche, en

présence de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , la déprotonation des atomes d'azote peptidiques a lieu simultanément. Ainsi, avec la triglycine ( $\text{L}^{20}$ )  $[\text{Ni}(\text{L}^{20}\text{H}_2)]^0$  est la seule espèce identifiée [60] tandis qu'en présence de cuivre(II), les espèces  $[\text{Cu}(\text{L}^{20})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^{20}\text{H}_1)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^{20}\text{H}_2)]^0$  coexistent en solution, leurs proportions variant en fonction du pH (Schéma I-7).

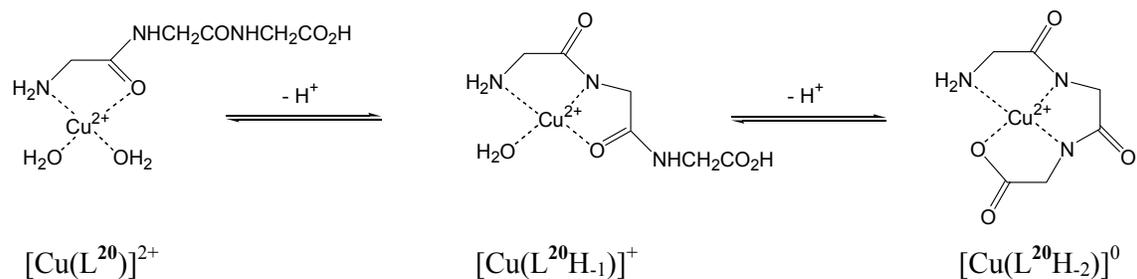


Schéma I-7

En revanche, la rigidité des macrocycles  $\text{L}^{13}$ ,  $\text{L}^{16}$  et  $\text{L}^{19}$  empêche la formation en solution aqueuse d'espèces stables de stœchiométrie ML, telles que  $[\text{Cu}(\text{L}^{20})]^{2+}$  (Schéma I-7). En effet, les contraintes stériques imposées par le cycle ne permettent pas la chélation de l'ion métallique par un atome d'oxygène amidique et un atome d'azote de l'amine. Néanmoins, l'étude potentiométrique et spectrophotométrique du dioxocyclène  $\text{L}^{11}$  en présence d'un équivalent de cuivre(II) en solution aqueuse a permis de mettre en évidence les espèces  $[\text{Cu}(\text{HL}^{11})]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^{11})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^{11}\text{H}_1)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^{11}\text{H}_2)]^0$  (Schéma I-8).

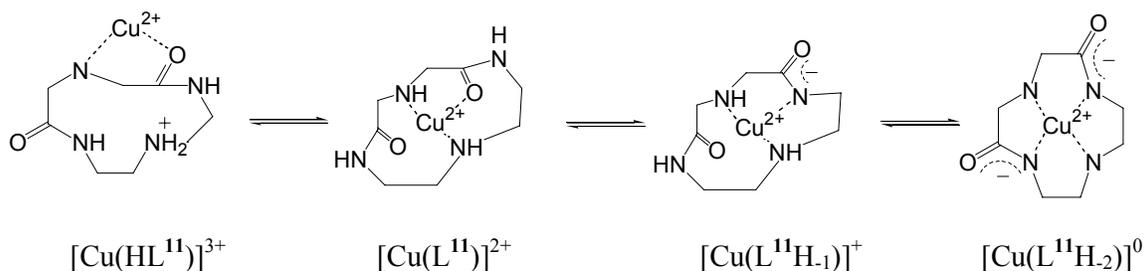


Schéma I-8

La plus grande flexibilité du dioxocyclène par rapport aux *cis*-dioxotétraamines  $\text{L}^{13}$ ,  $\text{L}^{16}$  et  $\text{L}^{19}$  permet d'expliquer la formation de l'espèce  $[\text{Cu}(\text{HL}^{11})]^{3+}$  en solution.

### 3.2 Aspects cinétiques

Les études cinétiques concernant la complexation du nickel(II) et du cuivre(II) par des oxopolyamines sont très peu nombreuses. Seuls Fabbrizzi *et al.* ont étudiés la complexation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par le dioxocyclène  $\text{L}^{\text{II}}$  [61]. La cinétique de complexation du nickel(II) par ce ligand a été mesurée par spectrophotométrie à écoulement bloqué entre pH 8,5 et 10,5. D'après les auteurs, le mécanisme de complexation ressemble fortement à celui observé dans le cas des ligands peptidiques à chaînes ouvertes [60].

Depuis le début des années soixante, les études cinétiques et mécanistiques relatives à la dissociation des complexes macrocycliques et de dérivés de polyamines linéaires [62-71] ont fait l'objet de nombreux travaux [72-77]. En général, les cinétiques de décomplexation des polyazacycloalcanes sont plus lentes que celles des polyamines linéaires [75,78-85]. La rigidité ainsi que le degré de substitution des atomes d'azote du cycle sont les principaux facteurs avancés pour expliquer cette différence de comportement. La présence de substituants volumineux liés au macrocycle ralentit d'autant plus la dissociation des complexes que l'encombrement stérique diminue la flexibilité du cycle [76]. L'inertie des complexes tétraazamacrocycliques contraste avec la labilité observée pour les complexes de dioxotétraamines cycliques. En effet, la substitution d'une ou plusieurs amines par des groupements amide modifie considérablement les propriétés cinétiques. En général, les complexes de cuivre(II) et de nickel(II) dérivés de dioxotétraazamacrocycles se dissocient à des valeurs de pH inférieures à 4. En milieu acide, les complexes se protonent de deux manières différentes (Figure I-4). Dans le premier cas (voie *a*), la protonation de l'atome d'azote amidique est suivie de la rupture de la liaison M-N puis de la coordination de l'ion métallique à l'atome d'oxygène. Dans le second cas (voie *b*), l'atome d'oxygène se protone sans rupture de la liaison M-N. Le premier cas a été observé pour de nombreux complexes acycliques [86] tandis que le second mécanisme a été proposé pour décrire la dissociation d'un complexe de cobalt(III) en milieu acide [87,88].

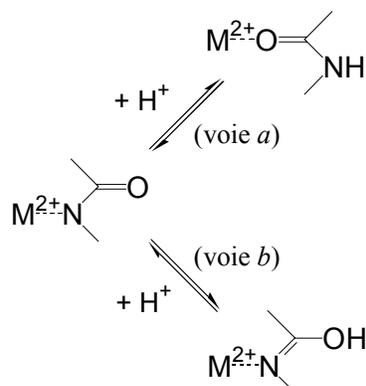
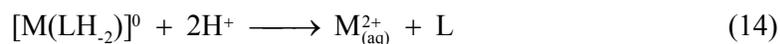
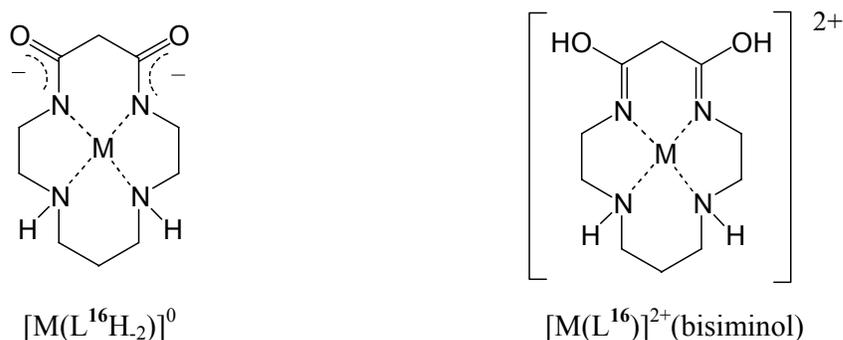


Figure I-4. Protonation d'une liaison métal-amide.

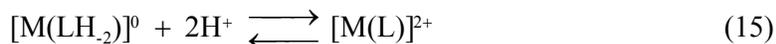
La rapidité du processus de dissociation est influencée par la taille du cycle. Ainsi, les constantes cinétiques de dissociation mesurées en milieu acide pour des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands dioxo(13)aneN<sub>4</sub> (L<sup>13</sup>) et dioxo(14)aneN<sub>4</sub> (L<sup>16</sup>) [89], indiquent que le complexe [Cu(L<sup>13</sup>)]<sup>2+</sup> se dissocie plus rapidement ( $k = 306,4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) en solution aqueuse que le complexe [Cu(L<sup>16</sup>)]<sup>2+</sup> ( $k = 19,54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Hay et ses collaborateurs [90] ont étudié le mécanisme de dissociation en milieu aqueux des complexes de cuivre et de nickel formé avec le *cis*-dioxocyclame (L<sup>16</sup>) dans une zone de pH située entre 4 et 5. Ces auteurs observent que la dissociation du complexe de cuivre(II) est 100 fois plus rapide que celle du complexe de nickel(II). Au cours de la réaction, deux moles d'acide sont consommées par mole de complexe [M(LH<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> (M = Cu<sup>2+</sup> ou Ni<sup>2+</sup>) (équation 14).



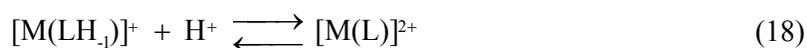
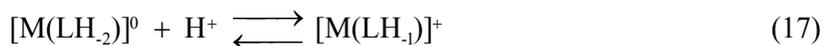
D'autre part, les résultats cinétiques établissent que deux protons sont impliqués dans l'état de transition de la réaction. Contrairement à la dissociation de complexes dérivés des tétraamines cycliques où la loi de vitesse est généralement du premier ordre par rapport à la concentration en ions H<sup>+</sup>, celle correspondant à la dissociation des complexes du *cis*-dioxocyclame est du second ordre. Le mécanisme proposé suggère la protonation des atomes d'oxygène des deux groupements amide en une seule étape et la formation du tautomère bisiminol [M(L<sup>16</sup>)]<sup>2+</sup> (Figure I-5). La protonation des atomes d'oxygène des deux groupements amide entraînent une augmentation du caractère de double liaison des liaisons C-N et un affaiblissement des liaisons M-amide.

Figure I-5. Formules chimiques du complexe  $[M(L^{16}H_2)]^0$  et du dérivé bisiminol.

L'équilibre rapide de protonation (équation 15) est suivi de l'étape limitante de dissociation (équation 16).



Une seconde étude réalisée par Siegfried et Kaden [51] à l'aide des ligands  $L^{13}$ ,  $L^{15}$  et  $L^{16}$  (Figure I-5) apporte des précisions supplémentaires au mécanisme de dissociation proposé par Hay *et al.* quant à l'influence du nombre de groupes amide et de la taille du cycle. En ce qui concerne les complexes métalliques ( $M = Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) dérivés des dioxotétraamines  $L^{13}$  et  $L^{16}$ , un mécanisme en trois étapes (équations 17 à 19) a été proposé selon lequel les groupements amide se protonent successivement pour donner les espèces  $[M(LH_1)]^+$  et  $[M(L)]^{2+}$ . La dernière étape concerne la dissociation lente de l'espèce  $[M(L)]^{2+}$ . Des études similaires réalisées à partir de dioxotétraamines C-fonctionnalisées [50,52,89] confirment le mécanisme récapitulé par les équations 17 à 19 :



La formation d'un complexe intermédiaire  $[M(L^{15})]^{2+}$  *O*-protoné, stable en milieu faiblement acide (pH = 3,3), a été confirmé par la résolution de sa structure cristallographique [91]. La principale différence entre les structures des complexes  $[Cu(L^{15}H_1)]^+$  et  $[Cu(L^{15})]^{2+}$  réside dans la longueur des liaisons Cu-N, N-C et C=O. La protonation de l'atome d'oxygène du groupe amide se traduit par l'allongement des liaisons Cu-N et C=O et par le raccourcissement de la liaison C-N, les longueurs et les angles des autres liaisons n'étant pas affectés de manière significative.

#### 4. Propriétés électrochimiques des complexes

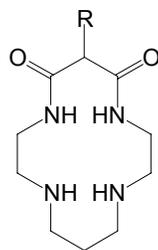
La stabilisation des hauts degrés d'oxydation des métaux de transition 3 d, en particulier le degré d'oxydation +III du cuivre et du nickel, présente un intérêt considérable. En effet, la synthèse de complexes de  $Cu^{3+}$  ou de  $Ni^{3+}$  dont certains constituent des oxydants ou des catalyseurs rédox efficaces [92,93], a permis de modéliser le site actif de certaines enzymes comme la galactose oxydase [94].

Les tri- et térapeptides linéaires stabilisent le degré d'oxydation +III du cuivre et du nickel [95,96] et l'ensemble des études réalisées jusqu'à présent indiquent qu'une augmentation du nombre de groupes amide déprotonés (ou imide) favorisent la stabilisation des ions  $Cu^{3+}$  et  $Ni^{3+}$  [97,98]. Le remplacement d'un groupe amine par un groupe imide dans un complexe peptidique du cuivre abaisse le potentiel rédox Cu(III)/Cu(II) de 0,15 V environ.

Dans une moindre mesure, les polyamines macrocycliques secondaires peuvent également stabiliser divers degrés d'oxydation et en particulier le degré d'oxydation +III du nickel [99-101]. Globalement, le comportement rédox des complexes de nickel dérivés des tétraazamacrocycles est fonction d'un certain nombre de facteurs dont les plus importants sont la taille du cycle et le nombre d'atomes donneurs [102], la position et le nombre de substituants sur le cycle [101] ou encore les effets de sels [103]. Enfin, si les complexes de cuivre(III) de polyamines macrocycliques peuvent être obtenus par voie électrochimique dans l'acétonitrile, ces derniers ne sont pas stables et se réduisent spontanément en cuivre(II) [104,105].

Contrairement aux oligopeptides linéaires et aux polyazamacrocycles, les oxopolyamines cycliques forment avec les ions  $Cu^{3+}$  et  $Ni^{3+}$ , des complexes plus stables [32]. Ainsi, l'oxydation électrochimique en solution aqueuse du complexe  $[Cu(L^{16}H_2)]^0$  ( $L^{16}$  = *cis*-dioxocyclame, Figure I-6) conduit à la formation d'un complexe de cuivre(III) stable à l'air

pendant plusieurs heures comme en attestent des études électrochimiques et spectroscopiques [106]. Un comportement analogue est observé pour le complexe de nickel. Les données du Tableau I-4 indiquent que la valeur du potentiel  $E_{1/2}$  du système rédox  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$  (0,56 V/ECS dans l'eau et en présence de KCl 1 M) est moins élevée que celle afférent au couple  $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  (0,65 V/ECS). Cet écart, inférieur à 0,1 V, est faible comparé à celui observé pour les complexes du cyclame ( $[\text{M}(\text{cyclame})]^{2+}$  avec  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ) en solution dans l'acétonitrile [107] ( $E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) = 0,97$  V/ECS et  $E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}) = 1,37$  V/ECS). D'après les auteurs, la différence de comportement électrochimique observée entre les complexes métalliques du ligand  $\text{L}^{16}$  et ceux du cyclame est due à l'effet  $\sigma$ -donneur des fonctions amide. Comparativement aux polyamines, le champ cristallin induit par les dioxotétraamines macrocycliques contribue à une stabilisation plus efficace des complexes métalliques.



$\text{L}^{16}$  (R = H)  
 $\text{L}^{22}$  (R =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ )

Figure I-6. Formules chimiques du *cis*-dioxocyclame ( $\text{L}^{16}$ ) et du dérivé *C*-substitué ( $\text{L}^{22}$ ).

Afin de pouvoir comparer les potentiels rédox des complexes métalliques du cyclame ( $\text{L}^{14}$ ) avec ceux de dioxotétraamines cycliques mesurés dans les mêmes conditions opératoires, Fabbrizzi et ses collaborateurs [108] ont synthétisé le ligand *C*-substitué  $\text{L}^{22}$  (Figure I-6), dont les complexes sont à la fois solubles en milieu organique et en milieu aqueux. Les résultats de ces études (Tableau I-4) indiquent que la valeur du potentiel rédox  $E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}})$  de l'espèce  $[\text{Cu}(\text{cyclame})]^{2+}$  (0,99 V/ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) est supérieure à celle du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^{22}\text{H}_2)]^0$  (0,15 V/ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Cette différence de potentiel reflète la stabilisation de l'ion  $\text{Cu}^{3+}$  par les groupes imide. Dans le cas du nickel, cet effet est moins prononcé. En effet, les valeurs de  $E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}})$  mesurées en solution aqueuse sont de

0,81 V/ECS pour le complexe du cyclame et de 0,61 V/ECS pour le complexe du ligand L<sup>22</sup>. La prise en compte de l'augmentation de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) qui accompagne l'oxydation du centre métallique permet de rationaliser ce phénomène. En effet, l'oxydation du complexe [Ni(L<sup>22</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> de configuration électronique d<sup>8</sup> bas-spin pour former l'espèce octaédrique [Ni(L<sup>22</sup>H<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> de configuration d<sup>7</sup> bas-spin se traduit par une variation de l'énergie du champ cristallin de 6,56 Dq. Dans le cas du complexe plan-carré [Cu(L<sup>22</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> cette même variation atteint 12,28 Dq.

Tableau I-4. Potentiels rédox de complexes macrocycliques de cuivre et de nickel [106-108].

Complexe	Solvant/Sel de fond	Potentiel rédox ( $E_{1/2}$ en V)	$\Delta E_{1/2}$
[Cu(L <sup>16</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>	H <sub>2</sub> O	0,65 V/ECS	0,09 V
[Ni(L <sup>16</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>	KCl 1 M	0,56 V/ECS	
[Cu(cyclame)] <sup>2+</sup>	MeCN	1,37 V/ECS	0,40 V
[Ni(cyclame)] <sup>2+</sup>	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 0,1 M	0,97 V/ECS	
[Cu(cyclame)] <sup>2+</sup>	MeCN	0,99 V/Fc <sup>+</sup> /Fc	0,84 V
[Cu(L <sup>22</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 0,1 M	0,15 V/Fc <sup>+</sup> /Fc	
[Ni(cyclame)] <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	0,81 V/ECS	0,20 V
[Ni(L <sup>16</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>	NaClO <sub>4</sub> 7 M	0,61 V/ECS	

Qualitativement, le diagramme de la Figure I-7 montre que l'oxydation des complexes de cuivre(II) s'effectue en général à des potentiels moins positifs que ceux du nickel(II). Autrement dit, les complexes de cuivre(III) sont plus stables que les complexes de nickel(III). Ce phénomène s'explique par les différents gains en énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) impliqués lors du processus d'oxydation M(II)/M(III) [61,98] : lorsque l'ESCC augmente, le potentiel rédox  $E^\circ$  du couple M(III)/M(II) diminue. Pour les complexes plan-carré de nickel, l'augmentation de la charge de l'ion métallique et le changement de configuration électronique augmentent l'ESCC d'un facteur 1,7 environ [98]. Pour les complexes de cuivre, la transition Cu(II) → Cu(III) s'accompagne d'une augmentation de l'ESCC d'un facteur estimé à 2,8 [97].

Les études électrochimiques effectuées sur des dioxotétraamines cycliques de différentes tailles montrent que la taille du cycle influence sensiblement les processus d'oxydation des atomes de cuivre ou de nickel (Figure I-7).

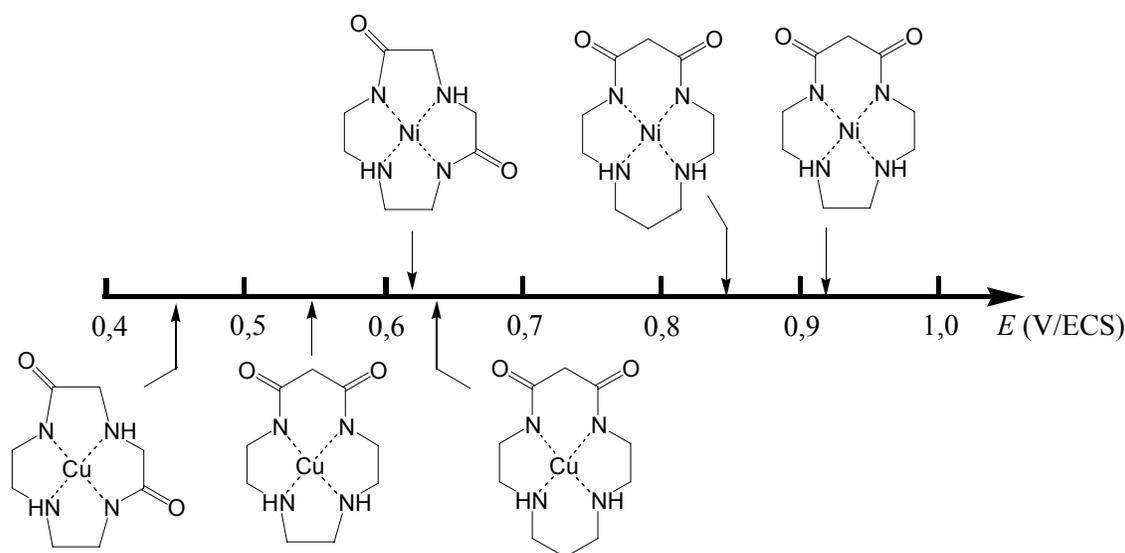


Figure I-7. Potentiels rédox de différents complexes métalliques de dioxotétraamines cycliques.  $I = 3 \text{ M (NaClO}_4)$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [61].

Le diagramme de la Figure I-7 montre clairement que les espèces de cuivre(III) sont stabilisées lorsque la taille du cycle diminue. Cette tendance est en accord avec la réduction du rayon ionique du cuivre ( $r_i(\text{Cu}^{2+}) = 0,57 \text{ \AA}$  ;  $r_i(\text{Cu}^{3+}) = 0,54 \text{ \AA}$ ) [109] lors du processus d'oxydation. Dans le cas particulier du ligand  $L^{11}$  (ou dioxo-(12)ane $\text{N}_4$ ), l'adéquation de taille permet à l'ion cuivre(III) de s'insérer dans la cavité macrocyclique et former un complexe plan-carré stable de configuration électronique  $d^8$ . A l'inverse, l'oxydation du complexe plan-carré  $[\text{Ni}(L^{11}\text{H}_2)]^0$  n'entraîne pas de diminution mais une augmentation du rayon ionique de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  octaédrique ( $r_i(\text{Ni}^{2+}) = 0,49 \text{ \AA}$  ;  $r_i(\text{Ni}^{3+}) = 0,54 \text{ \AA}$ ) [109] comme l'atteste la structure cristallographique d'un complexe de nickel(III) [110]. Selon ce résultat, une augmentation de la taille de la cavité devrait favoriser la stabilisation du degré d'oxydation +III du nickel. A l'exception du ligand dioxo(12)ane $\text{N}_4$ , cette hypothèse est confirmée lors du passage du ligand dioxo(13)ane $\text{N}_4$  au ligand dioxo(14)ane $\text{N}_4$  (Figure I-7). En conclusion, les macrocycles de grande taille tels que le ligand dioxo(14)ane $\text{N}_4$  favorisent l'oxydation du nickel(II) en

nickel(III) tandis que les macrocycles de plus petite taille à l'image du ligand dioxo(12)aneN<sub>4</sub> favorise l'oxydation du cuivre(II) en cuivre(III).

Le potentiel rédox du couple Ni(III)/Ni(II) est considérablement abaissé lorsqu'un cinquième atome donneur est incorporé dans la structure macrocyclique du ligand. Des études réalisées sur la dioxopentaamine macrocyclique L<sup>23</sup> (Figure I-8) ont indiqué que les effets stériques et électroniques imposés par les deux anions imide et l'atome d'azote axial du ligand favorisent la formation de l'ion Ni<sup>3+</sup> [111-113].



Figure I-8. Formules chimiques du *cis*-dioxopentaazamacrocycle L<sup>23</sup> et du complexe [M(L<sup>23</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> (M = Ni<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>).

Ainsi, le complexe haut spin [Ni(L<sup>23</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> s'oxyde facilement en solution aqueuse et réagit avec le dioxygène pour former un adduit de type superoxo [113,114]. Les études électrochimiques effectuées à l'aide des complexes [M(L<sup>23</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> (avec M = Cu ou Ni) en milieu aqueux, montrent que le potentiel rédox du couple Ni(III)/Ni(II) (0,24 V/ECS ; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) est plus bas que celui du couple Cu(III)/Cu(II) (0,68 V/ECS ; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M). D'après les auteurs, cette différence de potentiel traduit le fait que la géométrie pyramidale à base carrée du complexe métallique est plus favorable à la transition haut spin d<sup>8</sup> Ni(II) → bas spin d<sup>7</sup> Ni(III) qu'à la transition d<sup>9</sup> Cu(II) → d<sup>8</sup> Cu(III). Enfin, des études thermodynamiques effectuées sur plusieurs polyazamacrocycles et notamment des pentaamines cycliques, indiquent que la contribution majeure à la stabilisation du degré d'oxydation +III du nickel est d'origine entropique [115].

L'introduction d'une fonction coordinante latérale au sein du macrocycle permet de contrôler les propriétés rédox des complexes métalliques. C'est pourquoi un nombre croissant d'oxopolyamines cycliques fonctionnalisées ont été préparées et leurs complexes métalliques étudiés [116]. La démarche consiste à greffer sur le macrocycle des groupements pyridine *N*-oxyde [117], pyridine [118,119], phénol [120], hydroxamate [121] ou 8-méthylquinoline

[122] susceptibles de jouer le rôle d'un cinquième coordinaat vis-à-vis de l'ion métallique incorporé dans le macrocycle. Les propriétés électroniques de ces motifs additionnels conditionnent les propriétés électrochimiques des complexes. Ainsi, une étude a montré que le potentiel rédox Cu(III)/Cu(II) du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^{24}\text{H}_3)]^+$  variait en fonction de l'effet électro-attracteur des substituants portés par le groupe phénolate lorsque celui-ci est coordonné à l'atome de cuivre [120] (Figure I-9).

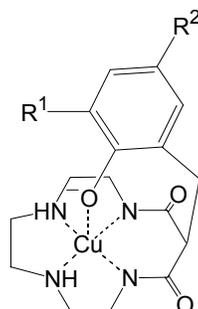


Figure I-9. Formule chimique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^{24}\text{H}_3)]^+$  avec  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  ou Br.

D'autre part, la position du substituant sur le macrocycle est d'une importance capitale pour le contrôle des propriétés rédox du complexe. Lorsqu'un groupement pyridyle est greffé sur l'un des atomes d'azote du *cis*-dioxocyclame [123] (Figure I-10), le substituant exerce une stabilisation du champ de ligand et augmente l'énergie des orbitales d du nickel, favorisant ainsi la formation d'un complexe de nickel(III) bas spin ( $d^7$ ).



$$E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) = 0,29 \text{ V/ECS}$$

$$E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) = 0,86 \text{ V/ECS}$$

Figure I-10. Comparaison des potentiels rédox de complexes de nickel dérivés du *cis*-dioxocyclame *N*- et *C*-substitué.  $I = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  [117,123].

Ses propriétés spectroscopiques indiquent que le centre métallique est pentacoordiné par les quatre atomes du macrocycle et par l'atome d'azote du groupement pyridyle en position apicale dans un environnement pyramidal à base carrée.

En milieu basique, le potentiel rédox ( $E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) = 0,29 \text{ V/ECS}$ ) [123] est proche de celui mesuré pour le complexe de nickel dérivé de la dioxopentaamine  $\text{L}^{23}$  ( $E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) = 0,24 \text{ V/ECS}$ ). En revanche, lorsque le substituant pyridyle est lié à l'un des atomes de carbone du cycle (Figure I-10), l'atome d'azote de la pyridine ne se coordine pas au centre métallique et la valeur du potentiel rédox du couple Ni(III)/Ni(II) augmente [117].

### C. LIGANDS MACROPOLYCYCLIQUES ET CRYPTATES

Les ligands macropolycycliques [40,124] suscitent un grand intérêt car ils sont capables de séquestrer différents substrats métalliques ou organiques pour former des complexes d'inclusion plus stables que les complexes macrocycliques [125]. La majorité des composés polycycliques décrits dans la littérature sont des macrobicycles ou des macrotricycles comportant des atomes d'azote et d'oxygène [126] ou de soufre [127]. Ces cryptants ont une cavité tridimensionnelle permettant de fixer un ou plusieurs ions métalliques. Ainsi, des complexes macrobicycliques et macrotricycliques, mononucléaires et dinucléaires, ont été obtenus avec les cations alcalins et les alcalino-terreux [38-40]. La stabilité de ces cryptates est généralement élevée tandis que la sélectivité des récepteurs peuvent être ajustées en effectuant des modifications structurales appropriées. Néanmoins, ces ligands présentent une faible affinité vis-à-vis des métaux de transition par comparaison aux perazamacrocycles [40]. De ce fait, la synthèse de ligands macropolycycliques polyazotés capables de séquestrer un ou plusieurs métaux de transition présentent un intérêt majeur. En effet, de tels systèmes sont susceptibles d'être utilisés dans divers domaines tels que la catalyse, le transport ou la modélisation de sites actifs de métalloprotéines [128-133]. Dans cette optique, de nombreux ligands macrobicycliques et bismacrocycliques en série triaza- ou tétraazamacrocyclique ont été synthétisés et complexés avec divers métaux de transition [134-136]. Dans le cas des bismacrocycles, les deux unités macrocycliques peuvent être reliées entre elles par l'intermédiaire d'un ou de deux espaceurs. Ainsi, la distance séparant les deux centres

métalliques du complexe peut être contrôlée aisément en modifiant la longueur et la rigidité des motifs pontants.

### 1. Macrotricycles cylindriques

Les premiers cryptants de symétrie cylindrique ( $D_{2h}$ ) ont été synthétisés par l'équipe de Lehn [137,138]. Ces macrotricycles sont constitués de deux macrocycles de type éther-couronne [139] maintenus face-à-face à l'aide de deux espaceurs. De nature ditopique, ils forment des complexes d'inclusion mononucléaire de stœchiométrie 1 : 1 [140-142] ou dinucléaire de stœchiométrie 2 : 1 [138] selon la taille des unités macrocycliques et la longueur des espaceurs. Dans le cas du ligand  $L^{25}$  présenté Figure I-11, seuls des complexes mononucléaires se forment en solution avec les ions alcalins et alcalino-terreux [142]. Le cation métallique est situé soit dans la cavité centrale soit dans l'une des deux cavités latérales. Dans ce dernier cas, un mécanisme rapide d'échange intramoléculaire du cation entre les deux couronnes a été mis en évidence par spectroscopie RMN [142]. En revanche, l'ion cuivre(II) conduit à un complexe dinucléaire [143]. Lorsque la taille des deux sous-unités macrocycliques augmente (cas du ligand  $L^{26}$ ) [139], des complexes mono- et dinucléaires se forment avec les ions alcalins et alcalino-terreux, l'argent(I) et le plomb(II) [144].

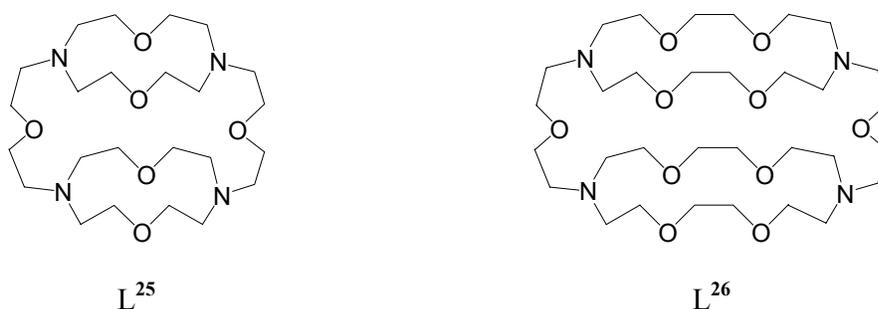


Figure I-11. Formules chimiques de ligands macrotricycliques cylindriques [142,144].

Comme nous l'avons déjà souligné, la plupart des macrotricycles décrits dans la littérature sont constitués de sous-unités oxazamacrocycliques [137,140,141,145-150] ou thiazamacrocycliques [151,152] (Figure I-12). L'utilisation de tels composés en synthèse

permet d'accéder aisément à des dérivés polycycliques sans protection préalable car seuls les deux groupements amine peuvent être substitués.



Figure I-12. Formules chimiques d'oxaazamacrocycles et de thiaazamacrocycles.

En revanche, la synthèse de macrotricycles de géométrie cylindrique incorporant des sous-unités perazotées telles que le cyclène ou le cyclame nécessite la protection préalable de trois des quatre fonctions amine des macrocycles. Ainsi, la synthèse de biscyclames bipontés par des espaceurs *méto*- ou *para*-xylényle ( $L^{28}$  et  $L^{29}$ , Figure I-13) a été réalisée au laboratoire à partir de deux entités cyclamiques triprotégées par des groupes de type tosyle et *tert*-butyloxycarbonyle [153,154].

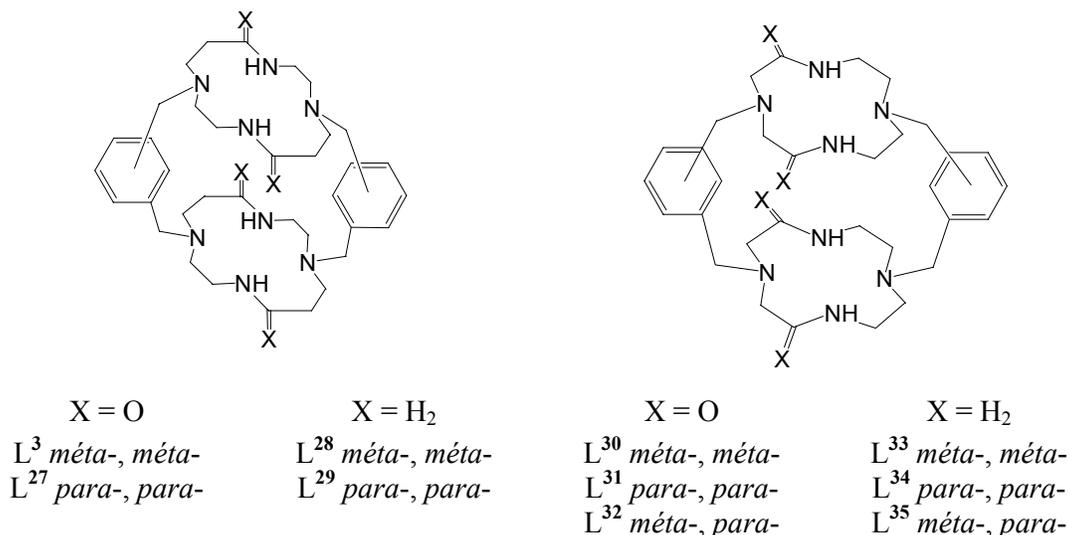


Figure I-13. Formules chimiques des macrotricycles bipontés incorporant des motifs dioxocyclène, cyclène (droite), dioxocyclame et cyclame (gauche) synthétisés au laboratoire.

Cependant, la mise en œuvre de ces groupements protecteurs est délicate et peut conduire à un dérivé dont la déprotection peut entraîner sa décomposition. Une alternative intéressante consiste à utiliser un précurseur "auto-diprotégé", tel que le 5,12-dioxocyclame,

lors de la synthèse des ligands  $L^{28}$  et  $L^{29}$  [155-157]. Les composés peraminés ont été obtenus après réduction des groupes amides par  $BH_3$  dans le THF. Cette méthode de synthèse a également été appliquée au macrocycle 2,6-dioxocyclène pour l'obtention des ligands  $L^{33}$ ,  $L^{34}$  et  $L^{35}$  (Figure I-13) isolé après réduction des dérivés dioxocycléniques  $L^{30}$ ,  $L^{31}$  et  $L^{32}$  [156-158].

Les ligands  $L^{28}$  et  $L^{29}$  coordinent les ions  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  pour former des complexes dinucléaires [159]. La structure cristallographique du composé  $[Ni_2(L^{28})](ClO_4)_4$  est reproduite à la Figure I-14. A l'état solide, chaque unité cyclamique est liée à un atome de nickel(II) par les quatre atomes d'azote. Les deux chromophores  $NiN_4$  ont une géométrie approximativement plan-carrée et la distance intermétallique est de 6,829(1) Å. Le spectre d'absorption UV-visible des espèces  $[Ni(L)](ClO_4)_2$  ( $L = L^{28}$  ou  $L^{29}$ ) en solution dans l'acétonitrile présente une bande large ( $\lambda_{max} \approx 475$  nm et  $\epsilon_{max} = 260-270$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), caractéristique d'un complexe diamagnétique de nickel(II) plan-carré.

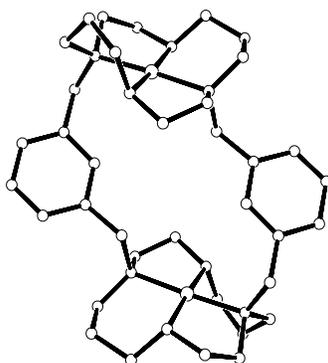


Figure I-14. Structure cristallographique du complexe  $[Ni_2(L^{28})]^{4+}$  [160].

Les spectres électroniques des complexes de cuivre (II)  $[Cu_2(L)](ClO_4)_2$  ( $L = L^{28}$  ou  $L^{29}$ ) en solution dans l'acétonitrile montrent une bande d'absorption centrée à 520 nm, caractéristique de transitions d-d d'un chromophore  $CuN_4$  de géométrie carrée plane. D'autre part, le spectre RPE du complexe  $[Cu_2(L^{28})](ClO_4)_2$  enregistré à 100 K en solution dans un mélange éthanol/toluène (3/1 v/v) révèle la présence d'une transition interdite ( $\Delta M_S = 2$ ) à mi-champ qui traduit l'existence d'interactions dipôle-dipôle entre les deux centres métalliques. L'intensité relative de cette transition a permis d'estimer la distance internucléaire à 6,5 Å.

Depuis quelques années, de nombreux travaux proposent des schémas de synthèse qui permettent d'accéder de façon sélective à des macrotricycles de géométrie cylindrique [161-164]. Récemment, l'équipe d'Hegedus a décrit la synthèse de ligands bisdioxocyclame bipontés par des chaînes de type alkoxy (Figure I-15) [165]. L'originalité de cette synthèse repose sur la dimérisation acido-catalysée de bisazapenames. Ces derniers sont obtenus préalablement par cycloaddition photochimique de complexes carbéniques du chrome sur des imidazolines protégées par des groupements benzyloxycarbonate (BOC) [166,167]. L'élimination en milieu acide des groupements BOC induit la dimérisation des bisazapenames et la formation de macrotricycles dont l'un des stéréoisomères (*d,l-d,l* ou *R,R-R,R*) est représenté sur la Figure I-15. L'autre diastéréoisomère isolé possède une configuration *méso-méso* (ou *S,R-S,R*).

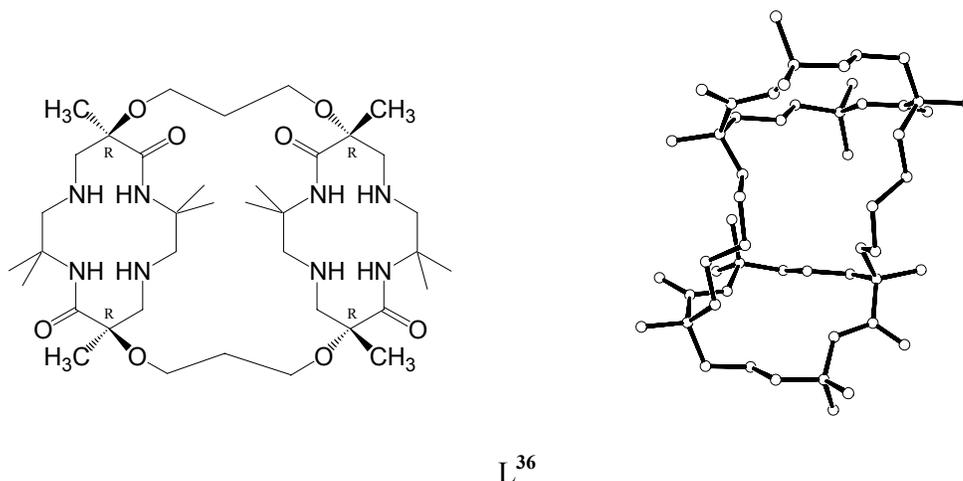


Figure I-15. Formule chimique et structure cristallographique du diastéréoisomère *d,l-d,l* (ou *R,R-R,R*) du bisdioxocyclame  $L^{36}$  préparé selon la méthode d'Hegedus [165].

La structure à l'état solide du diastéréoisomère *d,l-d,l*, obtenue par diffraction des rayons X, est également représentée à la Figure I-15. La molécule possède une cavité de géométrie cylindrique, les centres des macrocycles étant distant de 7,448 Å. Les deux plans moyens passant par chacun des macrocycles forme un angle dièdre ( $\alpha$ ) de 75,4°. Par comparaison, la structure cristallographique du complexe mononucléaire de nickel (Figure I-16) révèle que les deux macrocycles sont pratiquement parallèles ( $\alpha = 2,1^\circ$ ) et distants de 6,758 Å. La formation

du complexe dinucléaire provoque un allongement de la distance entre les deux centres macrocycliques ( $\text{Ni}\cdots\text{Ni} = 7,544 \text{ \AA}$ ) et l'ouverture de l'angle dièdre ( $\alpha = 65,1^\circ$ ).

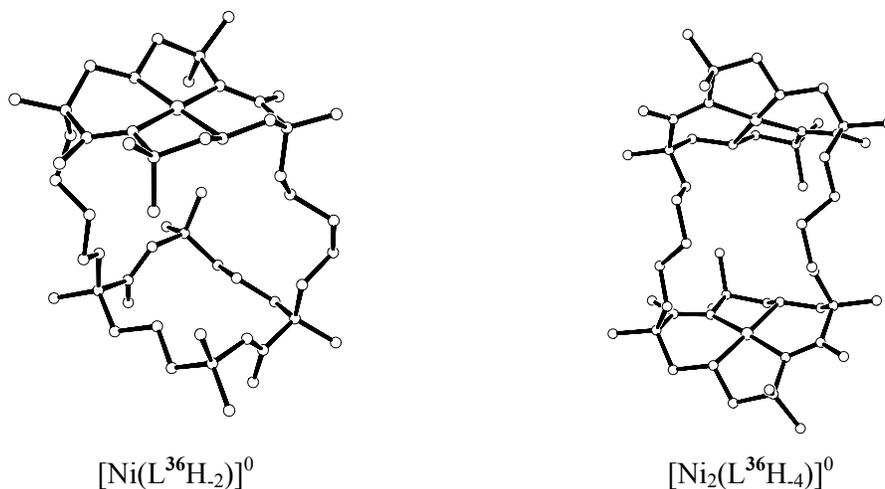


Figure I-16. Structures cristallographiques des complexes mononucléaire (à gauche) et dinucléaire (à droite) de nickel(II) formés à partir du tricycle  $\text{L}^{36}$ .

## 2. Macrotricycles sphériques

Des macrotricycles de structure sphérique [148] constitués de chaînes 5-oxapentaméthyléniques ont été synthétisés pour la première fois par Graf et Lehn en 1975 [146,168]. Ces molécules en forme de "ballon de football" sont capables de former des complexes stables avec des cations, des anions ou des molécules neutres [148,169].

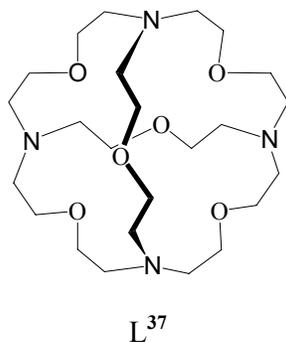
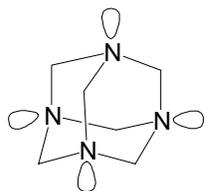


Figure I-17. Formule chimique d'un macrotricycle sphérique [148].

En particulier, le cryptant  $L^{37}$  (Figure I-17) est bien adapté à la complexation sélective de l'ion ammonium dont la géométrie tétraédrique est parfaitement ajustée à la taille de la cavité et à l'orientation des sites d'interaction (atomes d'azote et d'oxygène) [148]. En outre, les formes di- et triprotonées du ligand forment des cryptates avec une molécule d'eau qui est stabilisée à l'intérieur de la cavité par des liaisons hydrogène de type  $O-H\cdots N$  et  $N-H^+\cdots O$  [170-173].

Les ligands macrotricycliques perazotés sont moins nombreux que leurs homologues oxygénés. Néanmoins, plusieurs tétraazamacrotricycles apparentés à l'urotropine (Figure I-18) ont été décrits dans la littérature. L'urotropine ou hexaméthylènetétraamine est une tétraamine tricyclique de structure sphérique, constituée de six chaînes méthyléniques reliant les quatre atomes d'azote. Les amines tertiaires occupent les sommets d'un tétraèdre et leurs doublets électroniques sont orientés vers l'extérieur de la cavité (configuration *exo* ou  $o_4$  selon la nomenclature de Simmons et Park [174]). Dans le cas de l'hexaéthylènetétraamine [175], les quatre doublets sont orientés vers l'intérieur de la cavité (configuration *endo* ou  $i_4$ ).



hexaméthylènetétraamine  
(urotropine) [176]



hexaéthylènetétraamine  
([2<sup>6</sup>]adamanzane) [177]

Figure I-18. Formules chimiques de tétraamines macrotricycliques à cavité sphérique.

La synthèse et l'étude d'autres tétraamines tricycliques, analogues structuraux de l'urotropine, ont été rapportées par Schmidtchen [178], Takemura [177] et plus récemment par Springborg [179-182] (Figure I-18 et Figure I-19). Ces tétraamines macrotricycliques de configuration *endo*, sont des bases plus fortes que l'ion hydroxyde en solution aqueuse (éponges à proton). Ainsi, une étude par spectroscopie RMN  $^1H$  de l'espèce [2<sup>6</sup>]adamanzane monoprotinée ( $H[2^6]adz^+$ , Figure I-18) a révélé l'absence d'échange du proton encrypté avec les molécules de solvant sur une période de trois jours dans un milieu fortement alcalin (NaOD 3 M dans  $D_2O$ ) chauffé à 95 °C [175]. D'autre part, la structure cristallographique de  $H[2^6]adz^+$  indique que le proton est maintenu à l'intérieur de la cavité grâce à un réseau

intramoléculaire de liaisons hydrogène avec les atomes d'azote du ligand. La géométrie de l'espèce monoprotonée est proche d'une symétrie  $T$ , en accord avec les calculs *ab initio* effectués par Howard et Fallis [183]. Selon ces auteurs, la base libre  $[2^6]\text{adz}$  serait plus symétrique que l'espèce monoprotonée. Les distances  $\text{N}\cdots\text{N}$  intramoléculaires (2,950(2) Å) déduites des calculs *ab initio* sont proches de celles calculées pour d'autres éponges à proton diazamacrobicycliques [184].

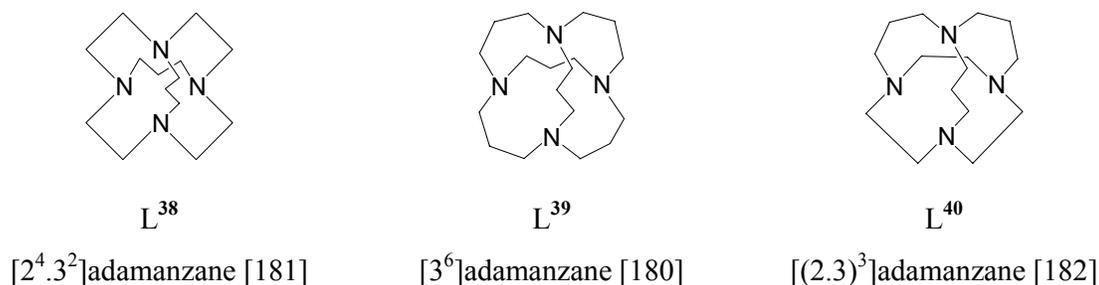


Figure I-19. Formules chimiques de tétraamines macrotricycliques sphériques.

Les macrotricycles  $\text{L}^{38}$  [181],  $\text{L}^{39}$  [180] et  $\text{L}^{40}$  [182] (Figure I-19) possèdent une configuration *endo* et forment avec l'ion  $\text{H}^+$  des complexes d'inclusion monoprotonés totalement inertes. La constante de vitesse de déprotonation de l'espèce  $[\text{H}(\text{L}^{38})]^+$ , mesurée par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  en solution alcaline (NaOD 1 M), est inférieure à  $2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  à 25 °C [181]. En milieu fortement acide (DCl 3 M), les polyamines  $\text{L}^{38}$  -  $\text{L}^{40}$  forment des espèces di- et triprotonées comme l'attestent les spectres RMN  $^1\text{H}$  enregistrés à 25 °C [179,182].

### 3. Ligands tétraazamacrobicycliques

Les premiers macrobicycles polyazotés ont été synthétisés par l'équipe de Micheloni en 1986 [185]. Ces "aza-cages" sont constituées d'une unité cyclénique dont deux atomes d'azote en position *trans* sont reliés à un groupement apical X (X =  $\text{CH}_2$ , S, O, NH, *N*- $\text{CH}_3$  ou *N*-benzyle) par l'intermédiaire d'une chaîne éthylénique ou propylénique (Figure I-21) [186]. La contrainte stérique imposée par le fragment pontant  $(\text{CH}_2)_n\text{-X-(CH}_2)_n$ , force les atomes d'azote du tétraazamacrocyclo à adopter une configuration *endo* et crée une préorganisation de la molécule pour la formation de complexes d'inclusion avec le proton ou le cation  $\text{Li}^+$

[186,187]. La longueur du fragment pontant et la nature chimique du groupement X gouvernent les propriétés acido-basiques de l'aza-cage.

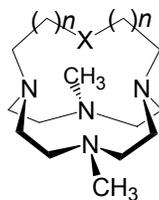


Figure I-20. Formule générale d'aza-cages avec  $n = 1$  ou  $2$  et  $X = \text{CH}_2, \text{S}, \text{O}, \text{NH}, \text{N-CH}_3$  ou  $\text{N-benzyl}$ .

En effet, celle-ci se comporte comme une éponge à proton ( $\log K_{011} > 14$ ) lorsqu'une amine ( $X = \text{NH}$ ) [185,188] ou un atome d'oxygène ( $X = \text{O}$ ) [189] est relié au cyclène par des chaînes propyléniques ( $n = 2$ ). Ainsi, le complexe d'inclusion  $[\text{H}^+ \subset \text{L}^{41}]$  ( $\text{L}^{41} = 12,17$ -diméthyl-1,5,9,12,17-pentaazabicyclo[7.5.5]nonadécane, Figure I-21) est stable et totalement inerte en solution fortement alcaline en raison de la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires entre le proton et les hétéroatomes de la molécule. Bien que la substitution des chaînes propyléniques ( $n = 2$ ) par des chaînes éthyléniques ( $n = 1$ ) n'entrave pas la formation de liaisons hydrogène, elle réduit cependant la basicité de la molécule [190]. D'autre part, une étude de la protonation du ligand  $\text{L}^{41}$  réalisée par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  a révélé une cinétique rapide d'échange du proton porté par le groupe  $\text{NH}_2^+$  en position apicale [185]. Ce comportement contraste avec celui du cryptant [1.1.1] (4,10,15-trioxa-1,7-diaza-bicyclo[5.5.5]heptadécane  $\text{L}^{42}$ , Figure I-21) pour lequel une cinétique de protonation lente a été mise en évidence [191].

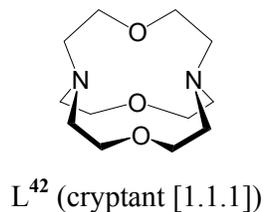
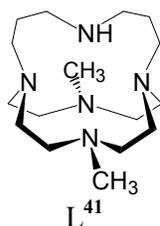
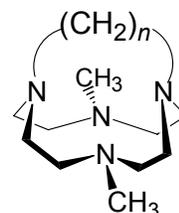
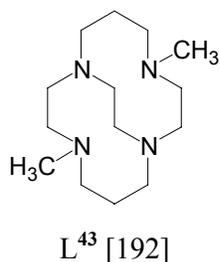


Figure I-21. Formules chimiques de polyaza- et polyoxamacrobicycles.

La synthèse de la tétraamine bicyclique  $L^{43}$  (4,11-diméthyl-1,4,8,11-tétraazabicyclo[6.6.2]hexadécane) (Figure I-22) à partir du cyclame a été décrite pour la première fois par Weisman *et al.* en 1990 [192]. Ce ligand est constitué d'une chaîne éthylénique reliant deux atomes d'azote situés en positions *trans*. Les deux autres atomes d'azote du cyclame sont substitués par des groupements méthyle. L'étude par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des propriétés acido-basiques indique que le ligand  $L^{43}$  se comporte comme une éponge à proton [193-195] ( $\log K_{011} > 13,5$ ) et que l'équilibre de protonation est rapide à l'échelle de temps de la RMN. D'autre part, la tétraamine macrobicyclique coordine sélectivement l'ion  $\text{Li}^+$  et forme avec celui-ci un complexe stable en solution aqueuse. Récemment, des complexes mononucléaires de Mn(II), Mn(III) [196-198], de Fe(II), Fe(III) [196-198], de Cu(I) [199], de Cu(II) [196,200] et de Pd(II) [201] ont été préparés sous atmosphère inerte et en milieu organique anhydre à partir du ligand  $L^{43}$  déprotoné ou d'analogues. Les complexes  $[\text{Mn}(L^{43})]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(L^{43})]^{2+}$  sont exceptionnellement stables et inertes en solution aqueuse et dans la plupart des solvants organiques. Ces propriétés offrent la possibilité d'utiliser ces complexes dans les domaines de la catalyse ou de la chimie bioinorganique [197].



$L^{44}$  ( $n = 2$ ) [202]

$L^{45}$  ( $n = 4$ ) [203]

$L^{46}$  ( $n = 5$ ) [204]

$L^{47}$  ( $n = 7$ ) [205]

Figure I-22. Formules chimiques de tétraazamacrobicycles dérivés du cyclène et du cyclame.

Suite aux travaux de Weisman, Micheloni et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse de macrobicycles tétradentates dérivés du cyclène ( $L^{44}$ ,  $L^{45}$ ,  $L^{46}$  et  $L^{47}$ ) (Figure I-22) [202-205]. Ces ligands possèdent un caractère fortement basique en solution aqueuse comme l'indique la valeur élevée de la première constante de protonation  $K_{011}$  (Tableau I-5). Le ligand  $L^{45}$  est le

plus basique de la série et se comporte comme une éponge à proton ( $\log K_{011} > 14$ ). Ses propriétés acido-basiques sont proches de celles rapportées pour la tétraamine macrobicyclique  $L^{43}$  dérivée du cyclame. La structure cristallographique de l'espèce monoprotonée  $[H(L^{45})]^+$  indique que le proton est situé dans la cavité du ligand et forme un pont hydrogène entre les deux atomes d'azote reliés par la chaîne butylénique [203]. La stabilisation de l'espèce monoprotonée est renforcée par les interactions entre le proton et les atomes d'azote méthylés dont les doublets électroniques sont orientés vers l'intérieur de la cavité. Néanmoins, le caractère d'éponge à proton s'estompe avec l'augmentation de la longueur de la chaîne pontante [206].

Tableau I-5. Valeurs des constantes de protonation d'aza-cages <sup>a</sup>.

Ligand	$\log K_{011}$	$\log K_{012}$
$L^{44}$	$> 13$	5,9
$L^{45}$	$> 14$	7,8
$L^{46}$	11,5	6,9
$L^{47}$	12,0	7,8

<sup>a</sup>  $I = 0,15 \text{ M}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [34].

Springborg *et al.* ont publié en 1995 la synthèse de la tétraamine macrobicyclique  $L^{48}$  (1,4,7,10-tétraazabicyclo[5.5.3]pentadécane ou  $[2^4.3^1]adz$  ; (Figure I-23) [206] dont les propriétés acido-basiques sont proches de celles de  $L^{45}$ . La structure cristallographique de la forme triprotonée  $[H_3(L^{48})]^{3+}$  indique que l'un des protons est positionné entre les deux amines tertiaires distantes de 2,567(4) Å. La stabilité et l'inertie de l'espèce monoprotonée en solution aqueuse rend difficile la complexation des ions de métaux de transition. Néanmoins, l'équipe de Springborg est parvenue à obtenir un complexe de cuivre(II) en faisant réagir l'espèce monoprotonée  $[H(L^{48})]^+$  avec l'ion  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  en milieu tamponné [207]. La réaction permet d'isoler le complexe  $[Cu(L^{48})(H_2O)]^{2+}$  avec un rendement de 87 %. En revanche, les tentatives de synthèse du complexe de nickel par le biais de cette méthode ont échoués. Pour ce faire, le ligand libre a été préalablement déprotoné *in situ* à l'aide d'un excès d'hydrure de sodium puis métallé sous atmosphère inerte à l'aide de bromure de nickel(II) anhydre en solution dans le DMF [208]. L'espèce dinucléaire  $[Ni_2(L^{48})_2(\mu-Br)_2]Br_2$  ainsi formée se dissocie en solution aqueuse pour former une espèce diaquo  $[Ni(L^{48})(H_2O)_2]^{2+}$  qui réagit avec les ions nitrate, nitrite, oxalate ou carbonate [182,209]. Ainsi, la structure cristallographique

des complexes nitrito  $[\text{Ni}(\text{L}^{48})(\text{NO}_2)]^+$  et nitrato  $[\text{Ni}(\text{L}^{48})(\text{NO}_3)]^+$  formés en solution a été déterminée par diffraction des rayons X. La géométrie de coordination de l'ion nickel dans les deux complexes est un octaèdre déformé. Les études thermodynamiques et cinétiques réalisées en solution révèlent que les complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^{48})(\text{NO}_2)]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^{48})(\text{NO}_3)]^+$  se dissocient partiellement et sont en équilibre avec le complexe diaquo  $[\text{Ni}(\text{L}^{48})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . A 80 °C en milieu fortement acide (HCl 5 M), ce dernier se dissocie 200 fois plus lentement que le complexe de cuivre  $[\text{Cu}(\text{L}^{48})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  [207,209].

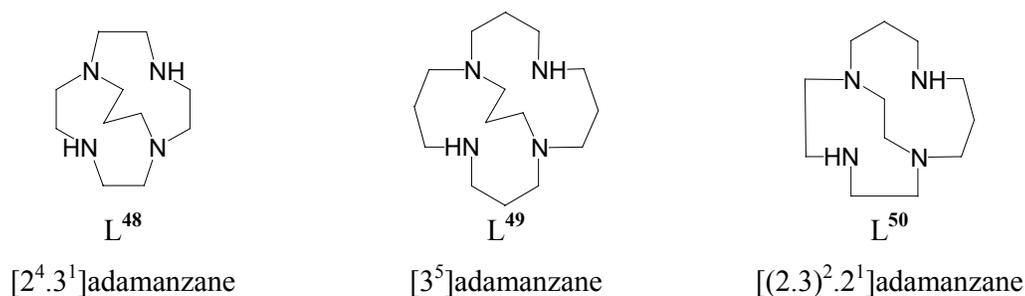


Figure I-23. Formules chimiques de tétraamines macrobicycliques synthétisées par Springborg *et al.* [182,210,211].

Les ligands L<sup>49</sup> (1,5,9,13-tétraazabicyclo[7.7.3]nonadécane ou [3<sup>5</sup>]adamanzane) et L<sup>50</sup> (1,5,9,12-tétraazabicyclo[7.5.2]hexadécane ou [(2.3)<sup>2</sup>.2<sup>1</sup>]adamanzane) (Figure I-23) ont été synthétisés récemment à partir des macrotricycles respectifs [3<sup>6</sup>]adamanzane et [2<sup>3</sup>.3<sup>3</sup>]adamanzane (Figure I-19) [182,210,211]. Dans les deux cas, la synthèse procède via la coupure oxydative en milieu acide fort de deux liaisons C-N appartenant à l'une des chaînes alkyles du macrotricycle correspondant. Les produits attendus ont été isolés sous leurs formes protonées, respectivement  $[\text{H}_4(\text{L}^{49})]\text{Br}_4$  et  $[\text{H}_3(\text{L}^{50})]\text{BrCl}_2$ . En outre, la structure cristallographique du ligand tétraprotoné  $[\text{H}_4(\text{L}^{49})]\text{Br}_4$  a été déterminée par diffraction des rayons X. La distance entre les deux amines tertiaires est de 4,983(9) Å. Par comparaison, la même distance dans le ligand triprotoné  $[\text{H}_3(\text{L}^{48})]^{3+}$  est de 2,567(4) Å. Cet éloignement des sites de protonation est corrélé par une diminution de la basicité du ligand L<sup>49</sup> ( $\log K_{011} = 12,09$  contre  $\log K_{011} > 14$  pour L<sup>48</sup>).

Les ligands L<sup>49</sup> et L<sup>50</sup> forment des complexes stables et inertes avec les métaux de transition tels que le cobalt(II), le nickel(II), le cuivre(II) et le zinc(II) [211,212]. De manière similaire, les macrobicycles dérivés du cyclame (L<sup>51</sup> à L<sup>55</sup>) (Figure I-24 et Figure I-25) forment avec le cuivre(II) [199,200,213,214], le zinc(II) [215], le gallium(III) et l'indium(III)

[216] des complexes d'une exceptionnelle inertie. La synthèse de ces tétraazamacrobicycles repose sur la condensation du cyclame avec le glyoxal [192]. Le bisaminal tétracyclique issu de la réaction subit une dialkylation régiosélective avant d'être réduit par NaBH<sub>4</sub>.



Figure I-24. Formules chimiques de tétraazamacrobicycles dérivés du cyclame [200].

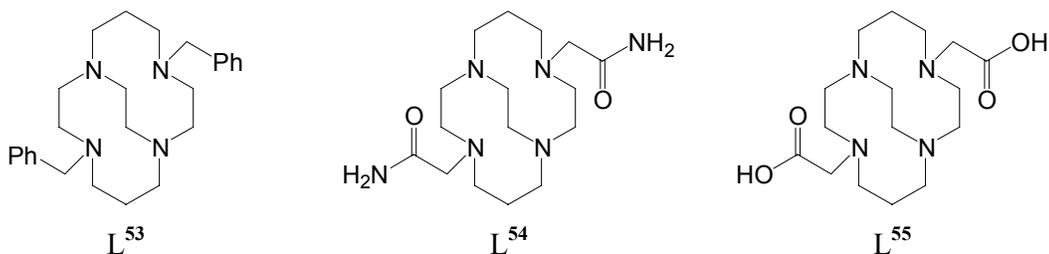


Figure I-25. Formules chimiques de tétraazamacrobicycles *N*-substitués [214].

Toutefois, cette voie de synthèse ne permet pas de modifier la nature de la chaîne alkyle pontante. C'est pourquoi, notre laboratoire a développé une méthode alternative qui offre la possibilité d'obtenir de nouveaux cryptants à base de cyclame (Figure I-13) et qui procède au départ du 5,12-dioxocyclame (L<sup>1</sup>) [156,217].

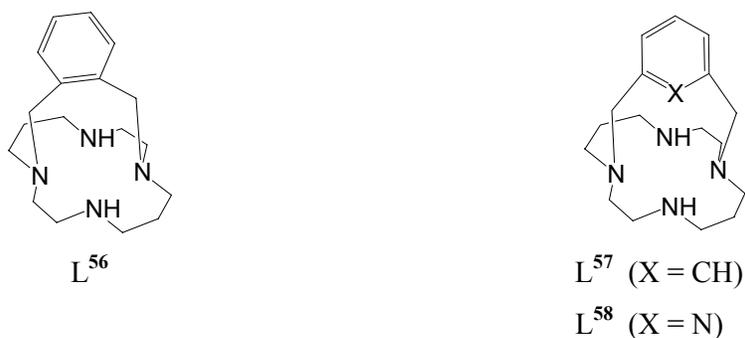


Figure I-26. Formules chimiques de macrobicycles dérivés du cyclame.

Les deux groupements carbonyle situés en positions 5 et 12 du 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane diminuent la réactivité des atomes d'azote amidiques vis-à-vis des réactifs électrophiles. Ainsi, la condensation de la diamide cyclique  $L^1$  avec un bisélectrophile aromatique conduit à une série de macrobicycles constitués d'une anse *o*-xylyle ( $L^4$ ) [218], *m*-xylyle ( $L^5$ ) ou *m*-pyridyle ( $L^6$ ). La réduction des groupements amide a permis d'isoler les composés aminés correspondants ( $L^{56}$ ,  $L^7$  et  $L^{58}$ , Figure I-26).

Récemment, cette stratégie de synthèse a été reprise par Plénio *et al.* lors de la conception d'un détecteur rédox ( $L^{59}$ , Figure I-27) [164,219]. La condensation du 1,1'-ferrocényl-bisméthylènepyrindinium avec  $L^1$  suivi de la réduction du produit par  $LiAlH_4$  leur a permis d'isoler un cyclame "ansé" par un motif ferrocényle. Les études électrochimiques et cristallographiques réalisées sur les complexes de cobalt(II), nickel(II), cuivre(II) et zinc(II) révèlent que le potentiel rédox du couple ferrocénium/ferrocène est influencé par la nature de l'ion complexé et par la distance  $Fe \cdots M^{2+}$  ( $M^{2+} = Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ).

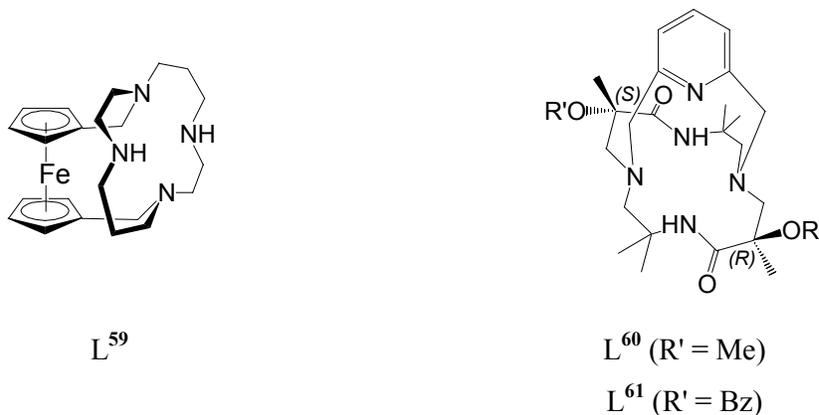


Figure I-27. Formules chimiques de macrobicycles.

Parallèlement à nos travaux, Hegedus et ses collaborateurs ont publiés en 2000 la synthèse des macrobicycles  $L^{60}$  et  $L^{61}$  (Figure I-27) obtenus par condensation de la 2,6-bis(bromométhyl)pyridine sur le méthylméthoxy-5,12-dioxocyclame ou le méthylbenzyloxy-5,12-dioxocyclame [166,220,221]. La complexation du cuivre(II) par  $L^{61}$  en milieu méthanolique et en présence de carbonate de potassium conduit à la formation d'un complexe pentacoordiné de stœchiométrie  $[Cu(L^{61}H_2)]^0$ . Après dissolution du produit dans un mélange chlorométhane/hexane, des cristaux de couleur différente, verte et bleue, ont isolés par

évaporation lente de la solution. La résolution des structures cristallographiques par diffraction des rayons X a révélé que la principale différence entre les deux espèces résidait dans le degré de déformation du polyèdre de coordination assimilé à une pyramide à base carrée (Figure I-28). Cette distortion induit un changement conformationnel des cycles chélates à six atomes du dioxocyclame qui adoptent soit une conformation "semi-bateau" (complexe vert) soit une conformation "chaise" (complexe bleu).

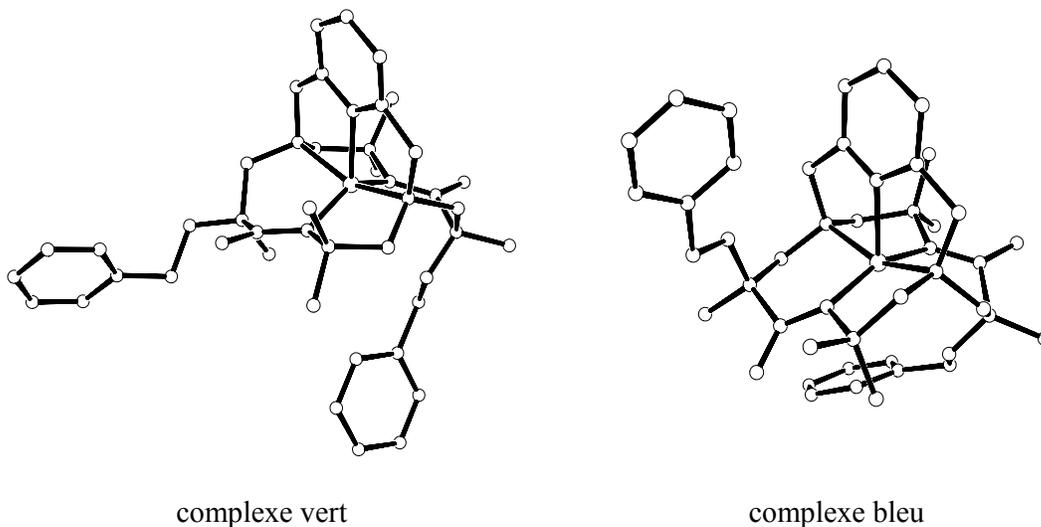


Figure I-28. Structures cristallographiques de deux conformères du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^{61}\text{H}_2)]^0$  [220].

## Chapitre II :

# Synthèse et étude physico-chimique de dioxotétraamines macrocycliques et macrotricycliques

Préalablement à l'étude des propriétés acido-basiques et complexantes du tricycle L<sup>3</sup> et des bicycles L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup>, il nous a paru nécessaire d'étudier les propriétés physico-chimiques du motif de base, le 5,12-dioxocyclame (L<sup>1</sup>) et de son analogue, le 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame (L<sup>2</sup>).

### A. SYNTHÈSES ET ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES

#### 1. Synthèse et caractérisation des ligands

##### 1.1 Synthèse et caractérisation spectroscopique du 5,12-dioxocyclame et de ses formes protonées

Le ligand 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-5,12-dione ou *trans*-dioxocyclame (L<sup>1</sup>) a été synthétisé selon la procédure décrite par Tomalia et Wilson [222]. La réaction repose sur

une cycloaddition [2+2] de l'éthylènediamine et de l'acrylate de méthyle (Schéma II-1) et conduit à la formation de la *N*-(2-aminoéthyl)- $\beta$ -alanine [164]. L'autocondensation de cet intermédiaire dissous dans l'eau dure six jours à température ambiante. Le produit attendu précipite dans le milieu réactionnel dont il a été séparé par filtration puis recristallisé dans l'eau. Bien que le rendement global n'excède pas 2 %, plus de 100 g de ligand ont été préparé en une seule fois.

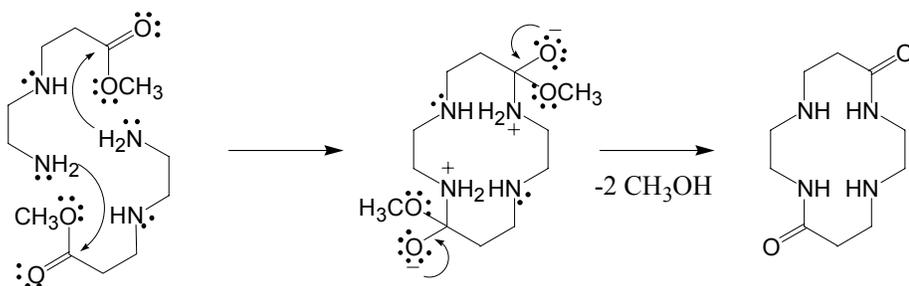
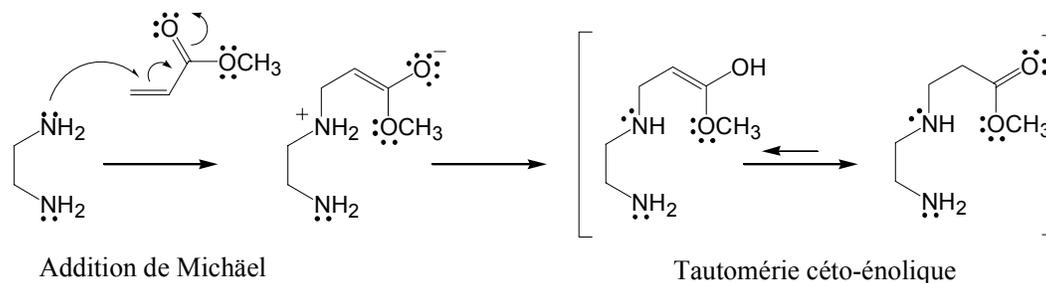


Schéma II-1

Le spectre infrarouge à l'état solide de la base libre  $L^1 \cdot 2H_2O$  présente trois bandes d'absorption caractéristiques des amides secondaires. Les bandes  $\nu_{NH}$ ,  $\nu_{CO}$  (bande amide I) et  $\delta_{CNH}$  (bande amide II) se situent respectivement à 3304, 1635 et 1556  $cm^{-1}$  (Tableau II-1). Ces valeurs sont similaires à celles du *N*-méthylacétamide (respectivement 3294, 1655 et 1563  $cm^{-1}$ ) ce qui suggère que le ligand  $L^1 \cdot 2H_2O$  à l'état solide forme des liaisons hydrogène intermoléculaires  $N-H \cdots O=C$  [223]. La protonation des groupes amine donne lieu à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à l'état solide entre 2700 et 2850  $cm^{-1}$ , caractéristiques de l'oscillateur  $HR_2N-H^+$ , tandis que la bande attribuée à la déformation C-N-H se dédouble en deux bandes à 1570 et 1531  $cm^{-1}$ . Pour le composé  $[H_2(L^1)]Br_2$ , la bande d'absorption des groupes carbonyle se déplace vers les hautes énergies de 21  $cm^{-1}$ . Lorsque

l'acide perchlorique est utilisé à la place de l'acide bromhydrique, un dédoublement de la bande  $\nu_{\text{CO}}$  est observé (1656 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) en plus de son déplacement vers les plus hautes énergies. La vibration de la liaison Cl-O apparaît sous la forme d'un triplet entre 1145 et 1089  $\text{cm}^{-1}$  ce qui traduit l'existence de liaisons hydrogène impliquant les anions perchlorates [224].

Tableau II-1. Données infrarouge (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du ligand  $L^1$  à l'état solide et en solution dans le chloroforme deutéré.

	Solide	Solution
$\nu_{\text{NH}}$	3304	3247
$\nu_{\text{CO}}$	1635	1649
$\delta_{\text{CNH}}$	1556	1554

Le spectre infrarouge du ligand libre  $L^1$  en solution dans le chloroforme deutéré révèle un déplacement vers les basses énergies d'environ 60  $\text{cm}^{-1}$  de la bande  $\nu_{\text{NH}}$  par rapport à l'état solide. Par ailleurs, les doublets électroniques des amines secondaires du macrocycle n'interagissent pas avec les molécules de solvant contrairement au cyclame où une bande satellite ( $\nu_{\text{C-D}\cdots\text{N}} = 2163 \text{ cm}^{-1}$ ) apparaît dans le spectre. Ces observations suggèrent que les protons amidiques forment des liaisons hydrogène intramoléculaires N-H $\cdots$ N avec les doublets électroniques des amines secondaires.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand libre en solution dans  $\text{CDCl}_3$  est constitué de six signaux. Quatre d'entre eux apparaissent dans la région aliphatique suggérant ainsi une symétrie  $C_i$  de la molécule. Le doublet de triplets centré à 3,38 ppm est assigné aux protons méthyléniques adjacents aux atomes d'azote amidique, tandis que le triplet à 2,39 ppm est attribué aux protons méthyléniques situés en positions  $\alpha$  des groupes carbonyle. Une expérience de découplage a permis d'attribuer respectivement les deux triplets restants (2,80 et 2,92 ppm) aux protons appartenant aux fragments éthylènediamines et  $\beta$ -alaninamide. Enfin, le singulet situé à bas champ (9,10 ppm) est assigné aux protons amidiques. Par comparaison, le proton amidique du *N*-méthylacétamide en solution diluée ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) résonne à 5,4 ppm [223]. En accord avec les données infrarouge, le déblindage des deux protons amidiques de  $L^1$  résulte vraisemblablement de leur interaction avec les doublets électroniques des amines secondaires [225].

1.2 Synthèse et caractérisation spectroscopique du 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame et de ses formes protonées

Le 5,12-dioxocyclame ( $L^1$ ) possède deux fonctions amide en position *trans* du macrocycle qui "masquent" deux des quatre fonctions amine du cyclame. L'effet mésomère attracteur des groupements carbonyle diminue la densité électronique sur les atomes d'azote amidique et inhibe leur réactivité vis-à-vis des réactifs électrophiles. A partir du *trans*-dioxocyclame, il est donc possible d'accéder à des ligands difonctionnalisés en position 1 et 8. Le 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame ( $L^2$ ) a ainsi été obtenu en laissant réagir deux équivalents d'iodure de méthyle sur le *trans*-dioxocyclame dissous dans le DMF. Le produit pur a été obtenu après purification par chromatographie sur une colonne de gel de silice avec un rendement de 38 %.

Le spectre infrarouge du ligand libre à l'état solide est caractérisé par la présence de bandes  $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  et  $\delta_{\text{CNH}}$  situées respectivement à 3215, 1653 et 1551  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau II-2). Par comparaison, la bande  $\nu_{\text{NH}}$  du 5,12-dioxocyclame ( $\nu_{\text{NH}} = 3304 \text{ cm}^{-1}$ ) est décalée vers les plus hautes énergies. L'écart d'environ 90  $\text{cm}^{-1}$  suggère que les protons amidiques du ligand  $L^2$  à l'état solide forment des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les amines tertiaires. Ces liaisons hydrogène sont également présentes en solution dans le chloroforme deutéré puisque l'énergie de la bande  $\nu_{\text{NH}}$  (3233  $\text{cm}^{-1}$ ) est relativement proche de la valeur observée à l'état solide.

Tableau II-2. Données infrarouge (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du ligand  $L^2$  à l'état solide et en solution dans le chloroforme deutéré.

	Solide	Solution
$\nu_{\text{NH}}$	3215	3233
$\nu_{\text{CO}}$	1653	1653
$\delta_{\text{CNH}}$	1551	1542

La protonation du ligand  $L^2$  par l'acide perchlorique provoque le dédoublement des bandes  $\nu_{\text{NH}}$  (3171 et 3042  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\delta_{\text{CNH}}$  (1561 et 1504  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande d'absorption des amines protonées est située à 2728  $\text{cm}^{-1}$  et les vibrations des liaisons Cl-O apparaissent entre 1088 et 1142  $\text{cm}^{-1}$ . Contrairement au 5,12-dioxocyclame, la protonation par l'acide

perchlorique du dérivé *N*-substitué ne provoque pas le dédoublement de la bande  $\nu_{\text{CO}}$ . En revanche, celle-ci se déplace d'environ  $27 \text{ cm}^{-1}$  vers les plus basses énergies par rapport au ligand libre.

Les spectres RMN à deux dimensions COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  du macrocycle  $\text{L}^2$  ont été enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$ . Ces corrélations ont permis d'attribuer l'ensemble des signaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des spectres RMN à une dimension. Le singulet situé à 8,85 ppm sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  a été attribué sans ambiguïté aux protons amidiques. La valeur du déplacement chimique suggère la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les amines tertiaires et les atomes d'hydrogène des groupements amide [223]. Chacun des protons amidiques est couplé aux protons méthyléniques (3,39 ppm) adjacents. Le triplet centré à 2,42 ppm correspond aux atomes d'hydrogène situés en  $\alpha$  des groupes carbonyle. Les protons méthyléniques des fragments éthylènediamine et  $\beta$ -alaninamide résonnent respectivement à 2,50 ppm et 2,60 ppm. Enfin, le singulet centré à 2,19 ppm a été attribué aux atomes d'hydrogène des groupes méthyle.

Le signal situé à 39 ppm dans le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  est attribué à l'aide d'une séquence DEPT aux atomes de carbone des groupes méthyle. Le signal correspondant aux atomes de carbone méthyléniques situés en  $\alpha$  des groupes carbonyle apparaît à 32 ppm tandis que les atomes de carbone adjacents aux groupes NH résonnent à 35,8 ppm. Les signaux situés à 54,2 ppm et 56,2 ppm ont été assignés respectivement aux atomes de carbone des fragments éthylènediamine et  $\beta$ -alaninamide. Enfin, les atomes de carbone des groupes carbonyle sont les plus déblindés et résonnent à 172,4 ppm.

### 1.3 Synthèse et caractérisation spectroscopique du 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame)

La synthèse du macrotricycle cylindrique  $\text{L}^3$  est réalisée à partir du 5,12-dioxocyclame monoprotégé par un groupement *tert*-butyloxycarbonyl (BOC) (Schéma II-2). La condensation du 1-BOC-5,12-dioxocyclame (**A**) avec 0,5 équivalent de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylène dans l'acétonitrile à reflux et en présence de carbonate de sodium conduit au bimacrocycle monoponté **B**. L'élimination sélective des groupements protecteurs BOC a été réalisée par un traitement acide (HCl 6 M). Le résidu a ensuite été purifié à l'aide d'une résine

échangeuse d'ions anionique (Dowex 1X8-100) et isolé sous la forme d'un solide blanc après évaporation des fractions aqueuses. Le macrotricyclone  $L^3$  a été obtenu par réaction d'un équivalent du bimacrocycle **C** dissous dans l'acétonitrile en présence de carbonate de sodium avec 1,1 équivalent de  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-*m*-xylène. Cette étape requiert l'ajout goutte-à-goutte du réactif dibromé dissous dans l'acétonitrile à la solution diluée du bimacrocycle **C** (10 mmol.L<sup>-1</sup>). Le résidu obtenu a été purifié par chromatographie sur une colonne d'alumine éluée par un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (98/2 v/v).

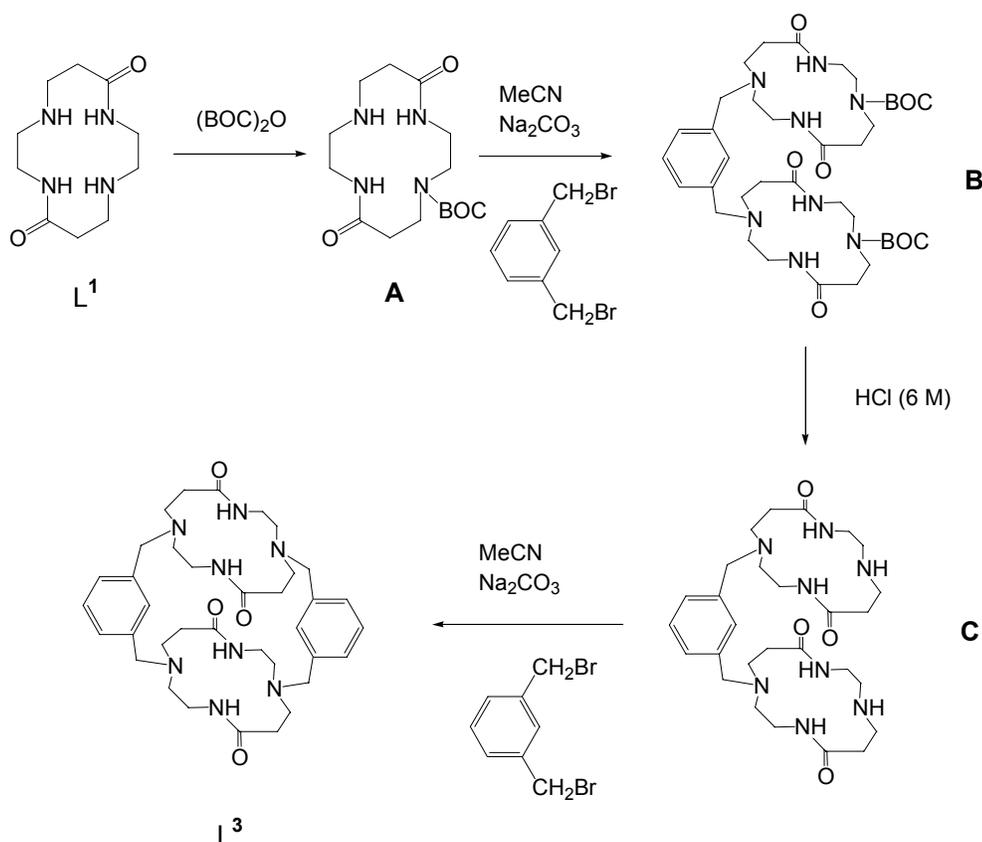


Schéma II-2

Les bandes infrarouge  $\nu_{NH}$ ,  $\nu_{CO}$  et  $\delta_{CNH}$  de la base libre  $L^3$  à l'état solide se situent respectivement à 3262, 1642 et 1549 cm<sup>-1</sup>. L'énergie de la bande  $\nu_{NH}$  du bismacrocycle proche de celle du 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame ( $\nu_{NH} = 3215$  cm<sup>-1</sup>), suggère que les protons amidiques du tricyclone interagissent avec les doublets électroniques des amines tertiaires. Les bandes  $\nu_{CH_2}$  apparaissent à 2923, 2850 et 2828 cm<sup>-1</sup> tandis que les liaisons C-H aromatiques

( $\nu_{Ar}$ ) vibrent à  $3073\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences de résonance des bandes  $\nu_{NH}$  et  $\nu_{CO}$  du ligand libre en solution dans le chloroforme deutéré sont relativement proches de celles observées à l'état solide ( $\nu_{NH} = 3243\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{CO} = 1653\text{ cm}^{-1}$ ) et confirme l'existence vraisemblable de liaisons hydrogène intramoléculaires N-H...N en solution organique.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du macrotricycle  $L^3$  enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  ont révélé l'anisochronie magnétique de chaque groupe méthylénique du ligand. Le massif situé entre 2,0 et 3,5 ppm correspond aux protons aliphatiques. Les protons méthyléniques appartenant aux espaceurs apparaissent vers 4 ppm et sont plus déblindés que ceux des sous unités macrocycliques. Le singulet situé à 8,82 ppm peut être attribué sans ambiguïté aux protons des groupements amide. Cette valeur est proche de celles observées pour les dérivés  $L^1$  et  $L^2$  (respectivement 9,10 ppm et 8,85 ppm) ce qui suggère que les protons amidiques forment des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les doublets électroniques des amines tertiaires. Enfin, les protons aromatiques résonnent entre 7,16 et 7,38 ppm. Le singulet situé à 7,34 ppm est assigné au proton situé entre les deux atomes de carbone C-substitués du cycle aromatique. Les autres protons aromatiques apparaissent sous la forme d'un doublet et d'un triplet centrés respectivement à 7,18 et 7,33 ppm. Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  conforte l'analyse du spectre protonique. Les atomes de carbone méthyléniques des macrocycles résonnent entre 32 et 53 ppm, tandis que ceux des espaceurs sont déblindés ( $\delta = 60,5\text{ ppm}$ ). Les carbones aromatiques apparaissent sous la forme de quatre signaux (129,4 ; 129,7 ; 132,2 et 137,8 ppm). Le massif centré à 172,7 ppm a été assigné aux atomes de carbone des groupements carbonyle.

## 2. Etudes structurales des ligands

### 2.1 Stéréochimie des tétraazamacrocycles – Nomenclature de Dale

D'une façon générale, la conformation des cycloalcanes peut être correctement décrite par la nomenclature de Dale [226]. Par définition, un "sommets" est défini comme étant l'atome central d'une séquence de liaisons *anti-gauche-gauche-anti* ( $ag^+g^+a$ ) avec des angles *gauche* successifs de même signe (*a* et *g* représentent des angles de torsion qui admettent pour

valeurs  $g^+ = 0$  à  $120^\circ$  ;  $g^- = 0$  à  $-120^\circ$  ;  $a = \pm 120$  à  $\pm 180^\circ$ ). Par opposition, un "pseudo-sommet" est l'atome situé entre deux liaisons *gauche* de signes opposés dans une même séquence *anti-gauche-gauche-anti* (● = pseudo-sommet ; Schéma II-3).

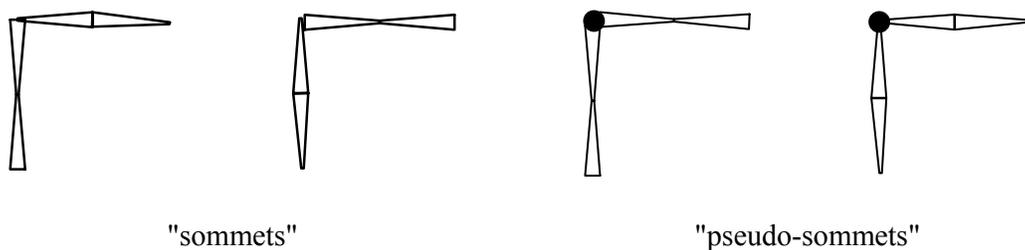


Schéma II-3

Selon la nomenclature de Dale, chaque conformation est désignée par une série de nombres entre cochet où chaque chiffre correspond au nombre de liaisons chimiques qui séparent les "sommets" [227-229] (Figure II-1). Si cette classification est bien adaptée pour décrire les conformations adoptées par les cycloalcanes, elle devient ambiguë lorsque les macrocycles contiennent des hétéroatomes [230]. Une analyse stéréochimique plus approfondie de telles structures nécessite la prise en compte de la position des hétéroatomes du cycle afin de distinguer les conformères qui possèdent les mêmes séquences d'angles de torsion. A titre d'exemple, les quatre arrangements possible du conformère [3,4,3,4] du cyclame sont schématisés à la Figure II-1 [231]. L'ajout d'une lettre capitale permet de localiser la position exacte des atomes d'azote par rapport aux sommets.

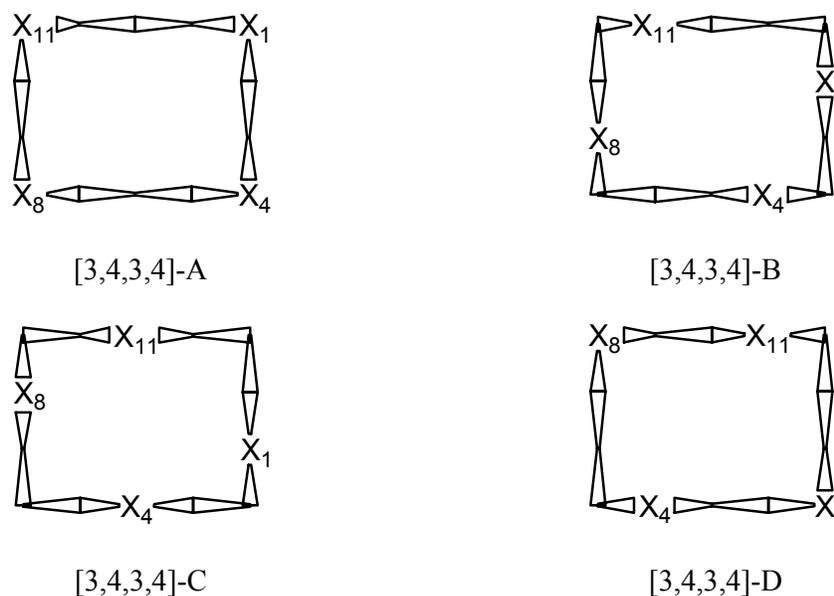


Figure II-1. Représentations en perspective des conformations quadrangulaires [3,4,3,4] du cyclame selon la Nomenclature de Dale modifiée [231].

## 2.2 Structures cristallographiques et analyse conformationnelle du 5,12-dioxocyclame et de ses formes protonées

Des cristaux incolores et rectangulaires du ligand libre ont été obtenus après évaporation lente d'une solution aqueuse saturée en 5,12-dioxocyclame. De manière similaire, les formes diprotonées  $[\text{H}_2(\text{L}^1)]\text{Br}_2$  et  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$  cristallisent dans l'eau après évaporation lente du solvant. La base libre (Figure II-2) et le dérivé dihydrobromé (Figure II-3) cristallisent dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P\bar{1}$  (Annexe 1). La présence de deux molécules d'eau dans l'unité moléculaire du composé  $\text{L}^1$  confirme les résultats de l'analyse élémentaire. L'espèce diprotonée  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$  (Figure II-4) cristallisent dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/a$  (Annexe 1). Deux molécules de conformation proche l'une de l'autre sont présentes dans l'unité asymétrique. Les longueurs de liaison et les angles relatifs aux structures du ligand libre et protoné sont reportés dans les Tableau II-3 ( $\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Tableau II-4 ( $[\text{H}_2(\text{L}^1)]\text{Br}_2$ ) et Tableau II-5 ( $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ ).

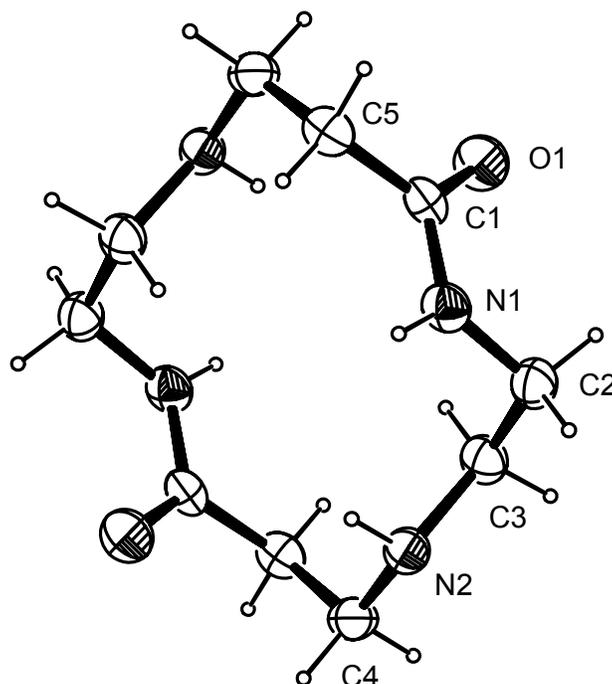


Figure II-2. Vue ORTEP du macrocycle reproduite d'après la structure cristallographique de  $L^1 \cdot 2H_2O$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau II-3. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $L^1 \cdot 2H_2O$ .

<b>Longueurs</b>			
O1-C1	1,264(2)	N2-C4	1,462(2)
N1-C1	1,342(2)	C1-C5	1,513(2)
N1-C2	1,453(2)	C2-C3	1,509(2)
N2-C3	1,500(2)	C4-C5'	1,527(2)
<b>Angles</b>			
C1-N1-C2	121,4(2)	N1-C2-C3	112,1(1)
C3-N2-C4	113,6(1)	N2-C3-C2	111,3(1)
O1-C1-N1	122,9(1)	N2-C4-C5'	116,4(1)
O1-C1-C5	122,0(1)	C1-C5-C4'	110,8(1)
N1-C1-C5	115,1(1)		

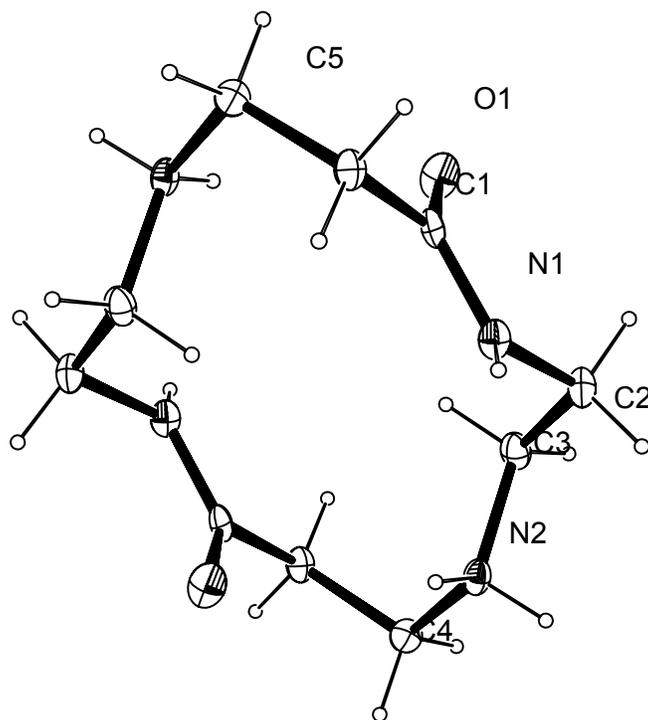


Figure II-3. Vue ORTEP du macrocycle reproduite d'après la structure cristallographique de  $[H_2(L^1)]Br_2$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau II-4. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $[H_2(L^1)]Br_2$ .

<b>Longueurs</b>			
O1-C1	1,233(3)	N2-C4	1,501(3)
N1-C1	1,342(3)	C1-C5	1,511(3)
N1-C2	1,458(3)	C2-C3	1,521(3)
N2-C3	1,490(3)	C4-C5'	1,522(3)
<b>Angles</b>			
C1-N1-C2	120,5(2)	N1-C2-C3	113,0(2)
C3-N2-C4	115,5(2)	N2-C3-C2	111,3(2)
O1-C1-N1	122,3(2)	N2-C4-C5'	113,0(2)
O1-C1-C5	120,7(2)	C1-C5-C4'	112,3(2)
N1-C1-C5	117,0(2)		

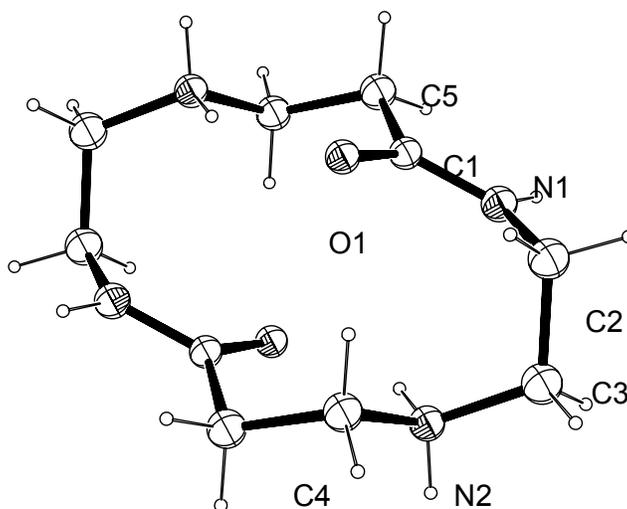


Figure II-4. Vue ORTEP du macrocycle reproduite d'après la structure cristallographique de  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau II-5. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$ <sup>a</sup>.

Longueurs		
O1-C1	1,242(2)	1,243(2)
N1-C1	1,341(2)	1,338(2)
N1-C2	1,454(2)	1,459(2)
N2-C3	1,494(2)	1,497(2)
N2-C4	1,498(2)	1,499(2)
C1-C5	1,514(2)	1,517(2)
C2-C3	1,516(2)	1,525(2)
C4-C5'	1,520(2)	1,528(2)
Angles		
C1-N1-C2	121,8(1)	122,7(1)
C3-N2-C4	116,2(1)	115,2(1)
O1-C1-N1	122,1(1)	122,5(1)
O1-C1-C5	120,5(1)	120,3(1)
N1-C1-C5	117,4(1)	117,3(1)
N1-C2-C3	113,3(1)	113,2(1)
N2-C3-C2	113,2(1)	112,3(1)
N2-C4-C5'	110,6(1)	111,6(1)
C1-C5-C4'	113,2(1)	112,5(1)

<sup>a</sup> Deux stéréoisomères de  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$  sont présents dans l'unité asymétrique

Pour faciliter l'analyse conformationnelle des macrocycles, les valeurs des angles de torsion ont été reportées sur le graphique de la Figure II-5. La comparaison des diagrammes polaires permettent de localiser les positions des "sommets", grâce à la séquence caractéristique des angles de torsion et de faciliter l'identification de la conformation de chaque macrocycle.

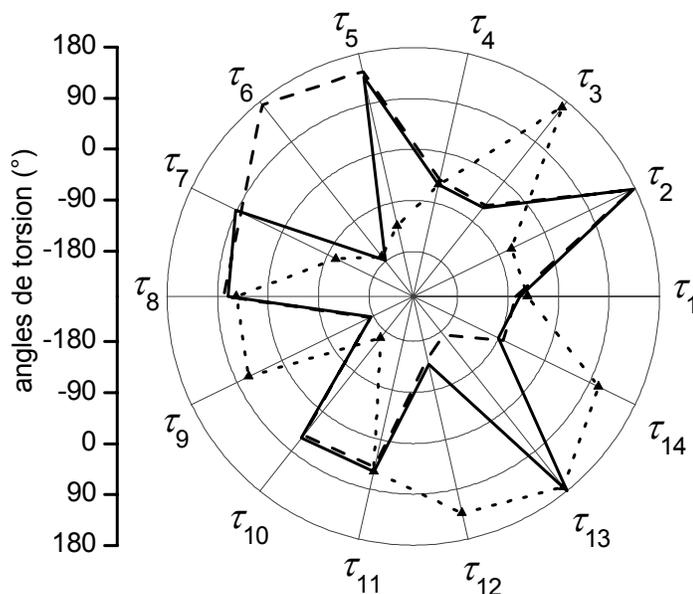


Figure II-5. Diagrammes polaires présentant les angles de torsion des molécules  $L^1 \cdot 2H_2O$  (—),  $[H_2(L^1)]Br_2$  (- - -) et  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$  (· · ·) ;  $\tau_1$  correspond à l'angle de torsion N1-C2-C3-N2, les angles suivants sont obtenus par permutation circulaire dans le sens des aiguilles d'une montre.

Selon la nomenclature de Dale décrite précédemment, les dioxotétraamines  $L^1 \cdot 2H_2O$  et  $[H_2(L^1)]Br_2$  présentent une conformation quadrangulaire [3,4,3,4]-B. Chacun des quatre atomes d'azote endocycliques se situe à une liaison d'un des quatre sommets occupés par l'un des atomes de carbone méthyléniques C2, C4, C2' ou C4'. Malgré leur forte similarité, la superposition du macrocycle protoné et non protoné révèle une différence de conformation entre les deux molécules (Figure II-6) qui se caractérise par un écart standard moyen ( $\sigma$ ) de 0,413 Å (les atomes d'hydrogène ont été exclus). Comme indiqué dans la Figure II-6, les déviations les plus importantes se situent au niveau des groupements carbonyle puisque les valeurs des angles de torsion C5-C1-N1-C2 de  $L^1 \cdot 2H_2O$  et  $[H_2(L^1)]Br_2$  sont de signes opposés

( $\tau_6$  et  $\tau_{13}$ , Figure II-5). L'angle saillant entre le plan moyen défini par les atomes C5, C1, O1 et N1 et le plan passant par les quatre sommets C2, C4, C2' et C4' est plus ouvert pour le ligand libre  $L^1 \cdot 2H_2O$  ( $105,4(1)^\circ$ ) que pour le dérivé diprotoné  $[H_2(L^1)]Br_2$  ( $89,1(1)^\circ$ ) dont les liaisons carbonyle pointent dans une direction perpendiculaire au squelette macrocyclique.

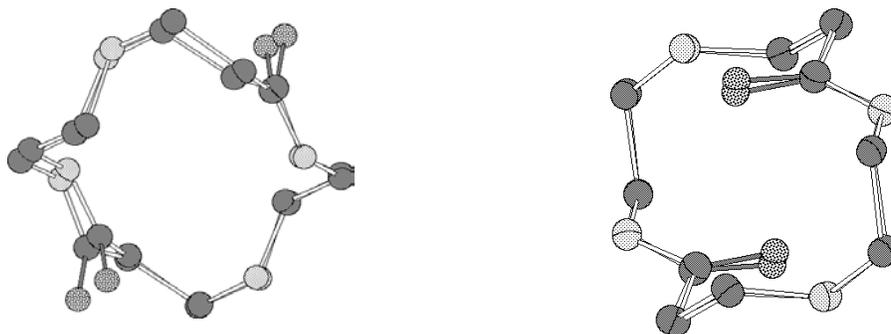


Figure II-6. Superposition des dioxotétraamines  $L^1 \cdot 2H_2O$  et  $[H_2(L^1)]Br_2$  (gauche) et des deux stéréoisomères présents dans la structure de  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$  (droite).

L'étude cristallographique de  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$  révèle que les formes protonées du 5,12-dioxocyclame sont capables d'adopter différentes conformations selon la nature du contre-anion. Cela a déjà été observé dans le cas du cyclame tétraprotoné dont trois des quatre conformères [3,4,3,4] ont été caractérisés par diffraction X [231]. Les deux stéréoisomères trouvés dans la structure de  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$  adoptent des conformations très proche l'une de l'autre, l'écart standard moyen entre les deux macrocycles étant de  $0,071 \text{ \AA}$  (Figure II-6). La principale différence apparaît au niveau de l'orientation des groupements carbonyle. Les cycles ont une conformation quadrangulaire [3,4,3,4]-C dans laquelle deux liaisons chimiques séparent l'atome d'azote amidique N1 des sommets C3 et C5 alors que l'atome d'azote N2 et les sommets C3 et C5' sont distants d'une et deux liaisons respectivement. Comme pour les composés  $L^1 \cdot 2H_2O$  et  $[H_2(L^1)]Br_2$ , les groupements amide adoptent la conformation Z, énergétiquement la plus favorable. Cependant, dans le cas du composé  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$ , les groupes carbonyle pointent vers l'intérieur de la cavité. L'angle formé entre le plan moyen d'un groupement amide ( $\sigma = 0,0023 \text{ \AA}$ ) et le plan C3-C5-C3'-C5' est de  $39,5(5)^\circ$  pour le stéréoisomère A et de  $44,7(5)^\circ$  pour le stéréoisomère B. Les différences observées entre les deux macrocycles sont probablement dues aux réseaux de liaisons hydrogène distincts qui interagissent avec les atomes d'oxygène O1A et O1B des groupes carbonyle.

L'orientation relative de chaque liaison N-R (R = H dans le cas présent) par rapport au plan de la molécule est unique à condition que l'atome d'azote ne soit pas situé à l'emplacement d'un sommet. En revanche, lorsque celui-ci occupe un sommet ou un pseudo-sommet, le substituant peut pointer dans deux directions différentes, soit au-dessus ou soit au-dessous du plan moyen défini par les quatre atomes d'azote. Par conséquent, la configuration des quatre atomes d'azote est imposé par la structure tridimensionnelle du macrocycle lorsque sa conformation est [3,4,3,4]-B ou [3,4,3,4]-C. Il existe une étroite relation entre la description des conformations macrocycliques selon la nomenclature de Dale et la classification stéréochimique des complexes cyclamiques introduite par Bosnich au milieu des années soixante [232]. Ce formalisme, étendu par la suite à la dénomination de tous les dérivés tétraazamacrocycliques, s'attache à décrire l'orientation des liaisons N-R par rapport au plan moyen défini par les quatre atomes d'azote du macrocycle sans considérer la topographie de la chaîne macrocyclique. D'après la Figure II-7, les tétraazamacrocycliques de conformation [3,4,3,4]-B ou [3,4,3,4]-C adoptent une configuration de type IV selon le formalisme de Bosnich, où les deux liaisons N-H de chaque fragment éthylènediamine pointent dans la même direction.

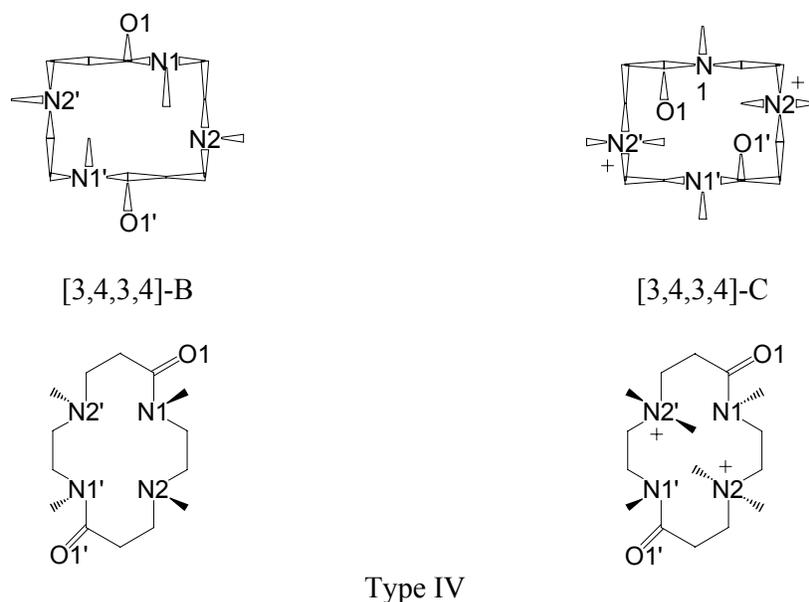


Figure II-7. Illustration de la relation entre les conformations quadrangulaires [3,4,3,4]-B et [3,4,3,4]-C définie selon la nomenclature de Dale et la représentation stéréochimique correspondante proposée par Bosnich.

Pour les trois structures cristallographiques, les distances moyennes C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) (1,518(7) Å), C(sp<sup>3</sup>)-N (1,456(3) Å) et C(sp<sup>2</sup>)-N (1,341(3) Å) sont typiques des amides secondaires acycliques [233]. La bonne qualité des cristaux diffractés nous a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène à partir des cartes de Fourier et de confirmer la protonation des atomes d'azote N2 des composés [H<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)]Br<sub>2</sub> et [H<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. D'autre part, la présence de sites ammonium quaternaires dans ces composés est corroboré par l'équidistance des liaisons N2-C3 et N2-C4 (1,497(4) Å). A l'opposé, les longueurs des deux liaisons carbone-azote du ligand L<sup>1</sup> diffèrent de façon significative (C3-N2 = 1,500(2) Å et C4-N2 = 1,462(2) Å). En outre, les angles impliquant les atomes d'azote des amines secondaires, à savoir N2-C3-C2 et N2-C4-C5', valent respectivement 111,3° et 116,4°.

Tableau II-6. Longueurs de liaisons hydrogène intermoléculaires (Å) et angles (°) relatifs à L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O et ses dérivés diprotonés [H<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)]Br<sub>2</sub> et [H<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>a</sup>.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
L <sup>1</sup> ·2H <sub>2</sub> O				
N1-H1...O1 <sup>(i)</sup>	0,85(3)	2,10(3)	2,933(2)	165(2)
N2-H2...O1 <sup>(i)</sup>	0,91(2)	2,59(2)	3,435(2)	156(1)
O3-H6...N2	0,65(2)	2,23(2)	2,865(2)	164(3)
[H <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )]Br <sub>2</sub>				
N1-HN1...Br1 <sup>(ii)</sup>	0,87(3)	2,67(3)	3,466(2)	153(3)
N2-HN2...O1 <sup>(ii)</sup>	0,85(3)	2,04(3)	2,825(3)	153(3)
N2-HN2...O1 <sup>(iii)</sup>	0,85(3)	2,46(3)	2,990(3)	121(3)
N2-HN3...Br1 <sup>(iv)</sup>	0,89(3)	2,39(3)	3,251(2)	162(3)
[H <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				
N1A-HN1A...O2 <sup>(v)</sup>	0,87(2)	2,18(2)	3,052(2)	174(2)
N1B-HN1B...O6 <sup>(vi)</sup>	0,80(2)	2,35(2)	3,083(2)	153(2)
N2B-HN2B...O9 <sup>(vi)</sup>	0,89(2)	2,36(2)	2,991(2)	128(1)
N2A-HN2A...O1A <sup>(vii)</sup>	0,90(2)	1,94(2)	2,715(2)	142(2)
N2A-NH3A...O9 <sup>(viii)</sup>	0,89(2)	1,98(2)	2,856(2)	169(2)
N2B-HN2B...O1B <sup>(ix)</sup>	0,89(2)	2,03(2)	2,752(1)	137(2)
N2B-HN3B...O4 <sup>(ix)</sup>	0,90(2)	2,14(2)	2,934(1)	147(2)
N2B-HN3B...O5 <sup>(ix)</sup>	0,90(2)	2,41(2)	3,216(2)	149(1)

<sup>a</sup> Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i)  $x, y + 1, z$  ; (ii)  $x - 1, y, z$  ; (iii)  $-x, -y + 1, -z$  ; (iv)  $-x, -y, -z$  ; (v)  $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1$  ; (vi)  $x + 1/2, -y + 1/2, z$  ; (vii)  $-x + 1, -y, -z + 2$  ; (viii)  $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 2$  ; (ix)  $-x + 1, -y, -z + 1$ .

Une explication plausible serait la formation de deux liaisons hydrogène intermoléculaires (Tableau II-6), la première entre l'atome N2 et une molécule d'eau cocrystallisée ( $O3 \cdots N2 = 2,865(2) \text{ \AA}$ ,  $O3-H6 \cdots N2 = 164(3)^\circ$ ) et la seconde entre N1-H1 et l'atome d'oxygène O1 du groupe carbonyle ( $N1 \cdots O1 = 2,933(2) \text{ \AA}$ ,  $N1-H1 \cdots O1 = 165(2)^\circ$ ) appartenant à une molécule adjacente générée par la transformation de symétrie  $(x, 1 + y, z)$ . Ces liaisons hydrogène pourraient déplacer l'atome d'azote N2 du groupe amine de sa position équidistante habituelle entre les atomes de carbone C3 et C4. Cet effet aurait pour conséquence d'augmenter la longueur de la liaison C3-N2 et d'ouvrir en même temps l'angle N2-C4-C5'.

Dans tous les cas, la cohésion cristalline est principalement maintenue par un réseau de liaisons hydrogène. L'empilement du bisamide non protoné  $L^1 \cdot 2H_2O$  selon les axes  $a$  et  $b$  de la maille cristalline ( $b = 4,997 \text{ \AA}$  et  $a = 5,2851 \text{ \AA}$ ) au moyen de liaisons hydrogène  $C=O \cdots H-N$ , est identique à celui du dérivé diprotoné  $[H_2(L^1)]Br_2$ . Les molécules d'eau et les anions bromures sont situés entre les chaînes de macrocycles (Figure II-8) ce qui crée un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène entre les plans d'empilement et les molécules d'eau ou les anions intercalés. De même, l'empilement des molécules de  $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$  dans le cristal présente des caractéristiques très voisines. La principale différence se situe au niveau de l'axe d'empilement des molécules : la présence de deux molécules indépendantes dans la structure cristalline induit un doublement de la taille de la maille selon l'axe  $c$  ( $c = 10,8995 \text{ \AA}$ ).

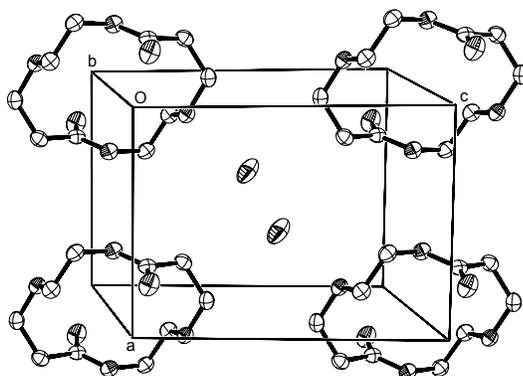


Figure II-8. Projection selon l'axe cristallographique  $b$  de la structure de  $[H_2(L^1)]Br_2$ .

Les longueurs des liaisons hydrogène les plus significatives sont reportées dans le Tableau II-6. Les interactions les plus fortes impliquent systématiquement l'atome d'oxygène

O1 d'un groupe carbonyle. Dans les composés  $[\text{H}_2(\text{L}^1)]\text{Br}_2$  et  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ , O1 est lié par liaison hydrogène à l'atome d'azote protoné N2 d'une molécule adjacente. Les distances C1-O1 sont significativement plus courtes dans les structures protonées (entre 1,233 et 1,243 Å) que dans le ligand libre (1,264 Å). La densité électronique associée à la liaison C1-O1 des composés protonés est donc plus élevée. L'interaction plus forte entre les atomes d'oxygène des groupes carbonyle et les atomes d'hydrogène environnants des structures protonées se traduit par des longueurs de liaisons  $\text{H}\cdots\text{O}$  plus courtes par rapport au composé non protoné.

Par rapport à la base libre, la courte distance  $\text{C}=\text{O}$  mesurée pour  $[\text{H}_2(\text{L}^1)]\text{Br}_2$  (1,233 Å) corrobore les données infrarouges enregistrées pour ce composé puisque la bande  $\nu_{\text{CO}}$  est déplacée vers les plus hautes énergies d'environ  $21 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ , les deux molécules indépendantes contenues dans la maille cristalline présentent des longueurs de liaison  $\text{C}=\text{O}$  légèrement plus longues mais statistiquement équivalentes (1,242(2) et 1,243(2) Å). En outre, le spectre infrarouge montre la présence de deux bandes carbonyle à  $1656$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration du groupe. L'apparition de ce doublet est vraisemblablement due à la formation de différents réseaux de liaisons hydrogène qui entourent les atomes d'oxygène O1 des deux molécules (Tableau II-6). Pour discuter ce point plus en détail, les positions des atomes d'hydrogène impliqués dans les ponts hydrogène doivent être connues avec précision. Bien que tous les protons aient été localisés à partir des cartes de Fourier, leur position exacte par rapport aux atomes lourds ne peut être déterminée par diffraction des rayons X. En première approximation, les distances  $\text{N}^+-\text{H}$  ont été recalculées en plaçant les atomes d'hydrogène à une distance évaluée à partir des expériences de diffraction des neutrons ( $\text{N}^+-\text{H} = 1,033 \text{ Å}$ ) [233]. Les longueurs des liaisons hydrogène  $\text{N2A}-\text{HN2A}\cdots\text{O1A}$  et  $\text{N2B}-\text{HN2B}\cdots\text{O1B}$  ainsi recalculées valent respectivement 1,84 et 1,93 Å. Espinosa *et al.* [234] ont établi une relation entre l'énergie de dissociation  $D_E$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et la distance d'interaction  $r_{\text{HO}}$  (en Å) de la liaison hydrogène  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{N}$  ou  $\text{O}$ ) donnée par l'équation :

$$D_E = 25\,000 \exp(-3,6 r_{\text{HO}}) \quad (20)$$

D'après cette relation, la différence d'énergie entre les liaisons  $\text{N2A}-\text{HN2A}\cdots\text{O1A}$  et  $\text{N2B}-\text{HN2B}\cdots\text{O1B}$  est de  $9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette différence significative est susceptible d'expliquer la présence, dans le spectre infrarouge du composé  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ , de deux bandes d'absorption  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  séparées de  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

2.3 Structure cristallographique et analyse conformationnelle du 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame)

Des cristaux incolores et rectangulaires ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange eau/éthanol (50/50 v/v) saturé en ligand. La structure de la molécule, dont une vue ORTEP est représentée sur la Figure II-9, a été déterminée par diffraction des rayons X. Les longueurs de liaison et les angles relatifs à la structure sont reportés dans le Tableau II-7. La molécule centrosymétrique cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbcn* (Annexe 1). La présence de quatre molécules d'eau dans l'unité moléculaire du composé L<sup>3</sup> confirme les résultats de l'analyse élémentaire puisque le taux d'occupation des positions des atomes Ow2 et Ow3 est de 0,50. Les deux fragments xyléniques du ligand L<sup>3</sup> maintiennent les deux macrocycles face-à-face et contraignent les doublets électroniques des amines tertiaires à s'orienter vers l'intérieur de la cavité macrocyclique (configuration *endo,endo*).

Tableau II-7. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à L<sup>3</sup>·4H<sub>2</sub>O.

<b>Longueurs</b>			
O1-C1	1,234(2)	O6-C6	1,241(2)
N1-C1	1,340(2)	N3-C6	1,330(2)
N1-C10	1,450(2)	N3-C5	1,455(2)
C1-C2	1,507(3)	C6-C7	1,511(2)
N2-C3	1,482(2)	N4-C8	1,479(2)
N2-C4	1,472(2)	N4-C9	1,477(2)
N2-C11	1,478(2)	N4-C18	1,486(2)
<b>Angles</b>			
O1-C1-N1	122,6(2)	O6-C6-N3	123,0(2)
O1-C1-C2	121,1(2)	O6-C6-C7	120,2(1)
N1-C1-C2	116,3(2)	N3-C6-C7	116,8(1)
C1-N1-C10	124,4(2)	C6-N3-C5	124,7(1)
C3-N2-C4	110,8(1)	C8-N4-C9	110,6(1)
C3-N2-C11	111,1(1)	C8-N4-C18	110,8(1)
C4-N2-C11	110,0(1)	C9-N4-C18	110,8(1)

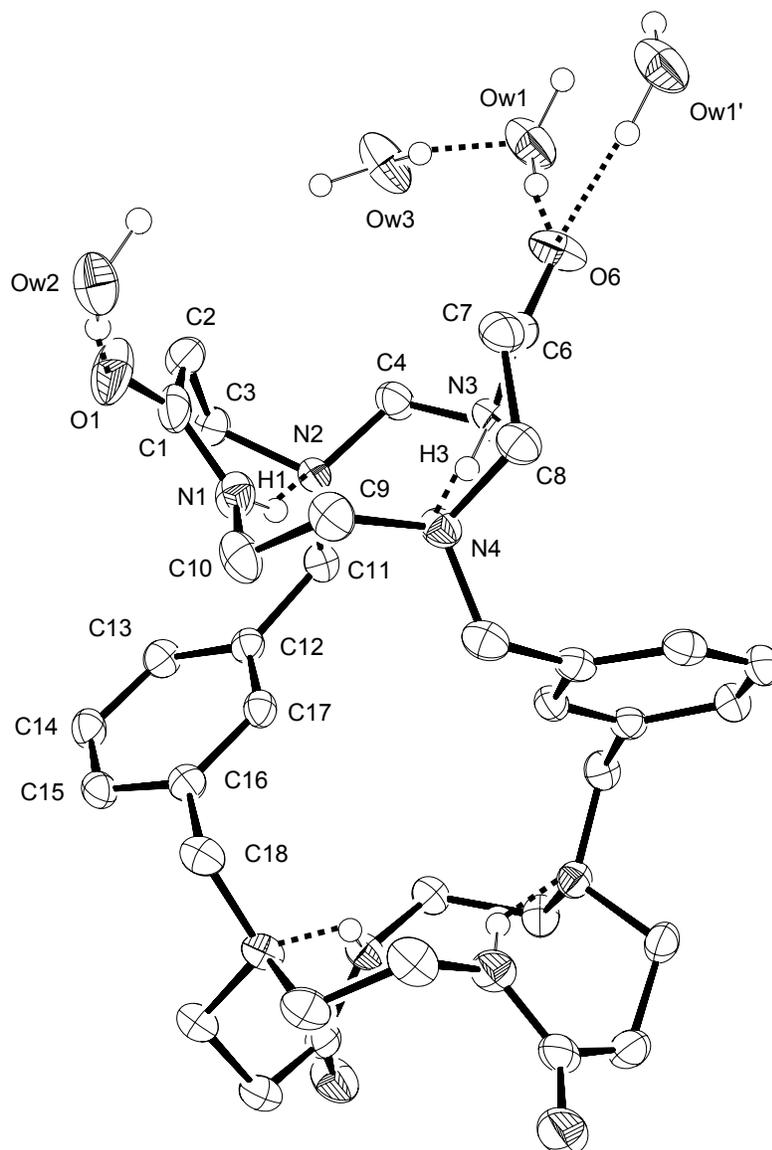


Figure II-9. Structure cristallographique de  $L^3 \cdot 4H_2O$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

La cavité de la molécule possède une géométrie cylindrique, la distance entre les centres des deux macrocycles étant de 5,473 Å. Par comparaison, la distance entre les deux amines tertiaires N2 et N4' est plus longue de 0,92 Å environ ( $N2 \cdots N4' = 6,394$  Å) tandis que celle entre les deux atomes de carbone aromatiques C17 et C17' vaut 4,036 Å. Par ailleurs, l'angle entre les deux noyaux aromatiques est de 61,19° tandis que l'angle formé par la droite (C17,C17') et celle passant par le centre des deux macrocycles vaut 89,59°. Enfin, l'angle de

85,32° entre les droites (N2,N4) et (N2',N4') caractérise la conformation hélicoïdale du macrotricycle.

D'après la nomenclature de Dale modifiée [231], les atomes C5 et C10 du ligand L<sup>3</sup> se situent au milieu de séquences  $ag^-g^-a$  et correspondent à des sommets véritables. En revanche, les atomes C3 et C8 se situent au milieu de séquences  $ag^-g^-g^+$  qui ne correspondent ni à des sommets véritables ni à des pseudo-sommets. La présence d'angles de torsion *gauche* ( $\tau_5$  et  $\tau_{12}$ , Figure II-10) au lieu d'angles *anti* résulte de la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les protons amidiques portés par les atomes N1 et N3 et les amines tertiaires N2 et N4 (N1-H1...N2 = 2,074(2) Å, N1-H1-N2 = 146,7(2)° et N3-H3...N4 = 2,032(2) Å, N3-H3-N4 = 147,0(1)°). Ces liaisons hydrogène engendrent la formation de deux cycles chélates constitués de 6 atomes (N2, C3, C2, C1, N1, H1 et N4, C8, C7, C6, N3, H3) qui empêche le macrocycle d'adopter une conformation quadrangulaire telle que celle rencontrée dans le cas du 5,12-dioxocyclame (Figure II-11).

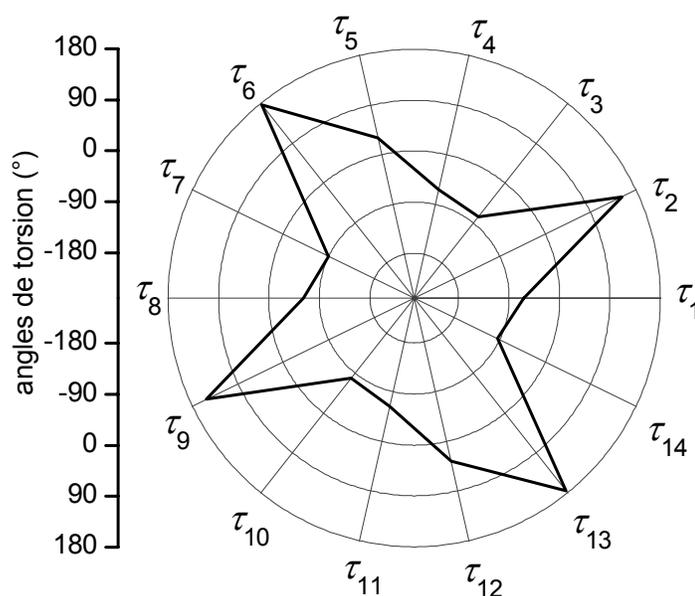


Figure II-10. Diagramme polaire présentant les angles de torsion des deux sous-unités macrocycliques du ligand L<sup>3</sup>.  $\tau_1$  correspond à l'angle de torsion N3-C5-C4-N2, les angles suivants sont obtenus par permutation circulaire dans le sens des aiguilles d'une montre.



Figure II-11. Comparaison des conformations des sous-unités macrocycliques de  $L^3$  (gauche) à celle de la base libre  $L^1$  (droite).

La distance intramoléculaire entre les amines tertiaires N2 et N4 de chaque sous-unité macrocyclique est de 4,496 Å. Par comparaison avec le 5,12-dioxocyclame, cette distance est plus courte de 0,82 Å. Ce rapprochement des groupements amine favorise à la fois l'interaction des doublets électroniques avec les protons amidiques et la formation des cycles à six atomes stables.

Les six liaisons C-N impliquant les atomes d'azote N2 et N4 des amines tertiaires ont une longueur moyenne de 1,479(2) Å (Tableau II-7). Par comparaison, les liaisons N1-C10 et N3-C5 sont plus courtes (1,452(2) Å). Par ailleurs, la liaison C6-O6 est plus longue que C1-O1 (respectivement 1,241(2) Å et 1,234(2) Å), tandis que la liaison N3-C6 est plus courte que N1-C1 (respectivement 1,330(2) Å et 1,340(2) Å). Ces différences de longueur s'expliquent par le fait que l'atome d'oxygène O6 forme deux liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau ( $Ow1-H \cdots O6 = 1,90(1)$  Å,  $Ow1-H-O6 = 159,8(2)^\circ$  et  $Ow1'-H \cdots O6 = 1,81(1)$  Å,  $Ow1'-H-O6 = 171,6(2)^\circ$ ) tandis que l'atome O1 n'en forme qu'une seule ( $Ow2-H \cdots O1 = 1,92(1)$  Å,  $Ow2-H \cdots O1 = 163,3(2)^\circ$ ). D'après la relation (20), la différence d'énergie entre les liaisons hydrogène formées avec l'atome O6 ( $Ow1-H \cdots O6$  et  $Ow1'-H \cdots O6$ ) et celle formée avec l'atome O1 ( $Ow2-H \cdots O1$ ) est de 38,8 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette différence significative est en accord avec la présence, dans le spectre infrarouge de  $L^3$ , de deux bandes  $\nu_{CO}$  séparées de 23 cm<sup>-1</sup>.

## B. ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES LIGANDS

### 1. Etude potentiométrique et calorimétrique

#### 1.1 Partie expérimentale

Les titrages potentiométriques des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup> en solution aqueuse ou dans le mélange eau-méthanol (50/50 v/v) ont été effectués à l'aide d'un titrimètre automatique Schott TPC2000 constitué d'une unité d'acquisition TR250 et d'une burette à piston T110 équipée d'une unité interchangeable TA10 d'une capacité de 10 mL. La chaîne de mesure utilisée pour les titrages acido-basiques en solution aqueuse comprend une électrode de verre XG100 (Radiometer-Tacussel) et une électrode de référence au calomel saturé en KCl XR110 (Radiometer-Tacussel), séparée de la solution par un pont salin contenant une solution de KNO<sub>3</sub> 0,1 M. Une semi-microélectrode de verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl (Mettler-Toledo) a été utilisée lors des titrages acido-basiques en solution méthanolique. Le liquide de remplissage du compartiment de référence a été substitué par une solution de KCl 0,1 M dissous dans le mélange eau-méthanol (50/50 v/v) contenant quelques cristaux de chlorure d'argent (Aldrich, 99,99 %). Les électrodes ont été étalonnées selon le mode opératoire décrit dans l'annexe expérimentale. Les réactifs ont été introduits dans une cellule de titrage à double paroi, thermorégulée à 25,0(1) °C par un bain d'eau Lauda RE 106 et maintenus sous un léger courant d'argon. Les titrages acido-basiques des ligands L<sup>1</sup> et L<sup>2</sup> ont été effectués avec 25 mL de solution de concentration  $3 \times 10^{-3}$  M en ligand diprotoné. La force ionique de la solution a été maintenue constante et égale à 0,1 M à l'aide de nitrate de potassium ou de chlorure de potassium (Merck). La neutralisation de la solution a été réalisée en ajoutant des volumes constants d'une solution standard de KOH 0,1 M et la mesure de la force électromotrice de la cellule a été effectuée à l'équilibre après chaque ajout. Pour des raisons de solubilité du ligand L<sup>3</sup>, les titrages acido-basiques ont été effectués dans 50 mL d'un mélange eau-méthanol (50/50 v/v) en présence de KCl 0,1 M. La préparation des solutions ainsi que le traitement des données potentiométriques sont détaillés dans l'annexe expérimentale de ce mémoire.

Les chaleurs de neutralisation ont été mesurés à l'aide d'un calorimètre de titrage Tronac isoperibol 450 (Orem, Utah) constitué d'une burette de 2 mL actionné par un moteur tournant à vitesse constante et assurant un débit de  $0,331 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ . La burette est reliée par des tubes en téflon à un Dewar constituant l'enceinte réactionnelle immergée dans un bain d'eau thermorégulé à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'ensemble est piloté par le logiciel FS101 installé sur un ordinateur de type PC compatible IBM. Le logiciel calcule la valeur de la capacité thermique spécifique  $C_s$  par effet joule, corrige les effets de chaleur d'origine non chimiques et convertit le thermogramme représentant la température en fonction du temps en une courbe de puissance ( $\text{cal}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps. Les enthalpies de protonation des ligands ont été déterminées en dosant directement les solutions de ligand  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  en présence de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ M}$  par une solution d'acide nitrique  $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Les données calorimétriques ont été traitées à l'aide du programme SIRKO [235]. La chaleur de dilution de l'acide nitrique s'est avérée négligeable.

## 1.2 Résultats

Les constantes de protonation, définies par l'équation (10), des ligands  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  ont été ajustées selon la méthode des moindres carrés non linéaires pondérés à l'aide du logiciel HYPERQUAD 2000 [236]. Les titrages potentiométriques ont été effectués à température constante  $25,0(1) \text{ }^\circ\text{C}$  soit en milieu aqueux ( $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ M}$ ) ( $L^1$  et  $L^2$ ) soit dans un mélange eau-méthanol ( $50/50 \text{ v/v}$ ) contenant  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{KCl}$  ( $L^2$  et  $L^3$ ). La valeur de la constante d'autoprotolyse de l'eau dans le mélange eau-méthanol préalablement déterminée par nos soins, a été fixée à  $10^{-13,89}$ .

Les valeurs moyennes des valeurs de  $\log K_{01n}$ , représentatives d'au moins trois titrages, sont récapitulés dans le Tableau II-8. Les diagrammes de distribution des espèces libres et protonées des ligands  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  ont été tracés à l'aide du logiciel HYSS [237] (Figure II-12 et Figure II-13).

Tableau II-8. Données thermodynamiques relatives à la protonation des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup> <sup>a</sup>.

	L <sup>1</sup> <sup>b</sup>	L <sup>2</sup> <sup>b</sup>	L <sup>2</sup> <sup>c</sup>	L <sup>3</sup> <sup>c</sup>
log K <sub>011</sub>	7,60(1)	7,09(2)	6,36(1)	4,62(7)
log K <sub>012</sub>	7,44(3)	7,23(2)	6,90(2)	6,73(8)
log K <sub>013</sub>				4,01(3)
log K <sub>014</sub>				5,27(4)
log K <sub>011</sub> - log K <sub>012</sub>	0,16	-0,14	-0,54	-2,11
log K <sub>013</sub> - log K <sub>014</sub>				-1,26
$\Delta G_1^\circ$	-43,35	-40,42		
$\Delta G_2^\circ$	-42,47	-41,21		
$\Delta H_1^\circ$	-35(1)	-35(2)		
$\Delta H_2^\circ$	-39(2)	-33(2)		
$T\Delta S_1^\circ$	8,0(2)	5,7(3)		
$T\Delta S_2^\circ$	3,4(1)	8,7(6)		

<sup>a</sup> Les variations d'enthalpie et d'entropie sont exprimées en kJ.mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Solvant : H<sub>2</sub>O ; I = 0,1 M (KNO<sub>3</sub>) ; T = 25 °C. <sup>c</sup> Solvant : H<sub>2</sub>O/MeOH (50/50 v/v) ; I = 0,1 M (KCl) ; T = 25 °C.

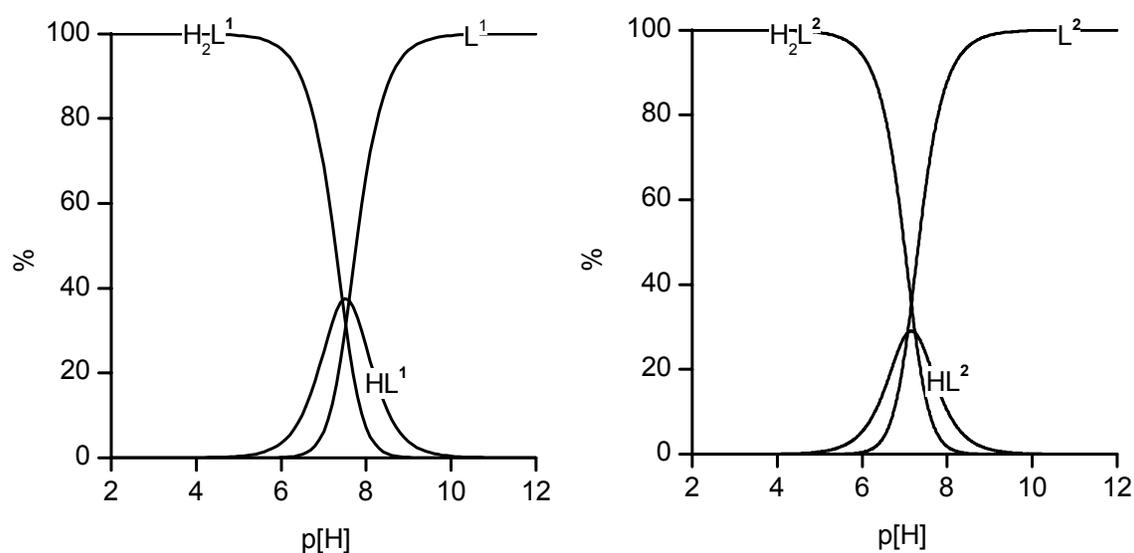


Figure II-12. Courbes de distribution des espèces libres et protonées des ligand L<sup>1</sup> et L<sup>2</sup> en solution aqueuse. [L]<sub>tot</sub> = 3 × 10<sup>-3</sup> M ; I = 0,1 M (KNO<sub>3</sub>) ; T = 25 °C.

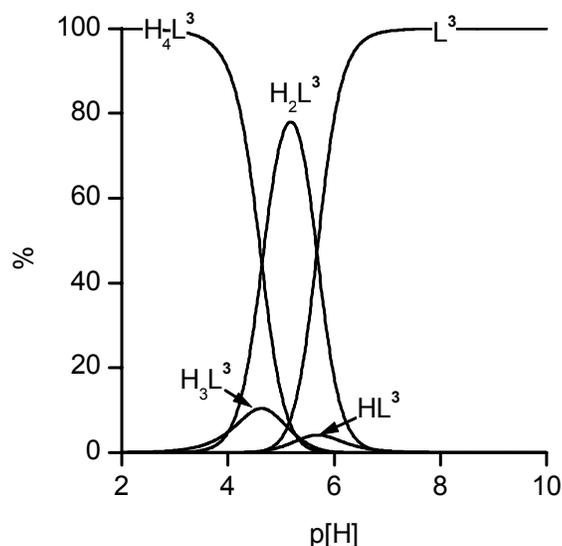


Figure II-13. Courbe de distribution des espèces libres et protonées du ligand  $L^3$  dans le mélange eau-méthanol (50/50 v/v).  $[L^3]_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $I = 0,1 \text{ M}$  (KCl) ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les courbes de distribution de la Figure II-12 révèlent que les concentrations des espèces monoprotonées  $[H(L^1)]^+$  et  $[H(L^2)]^+$  sont maximales lorsque le p[H] est proche de 7. La proportion de  $[H(L^1)]^+$  atteint environ 38 % à p[H] 7,5 pour une concentration en ligand de  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Par comparaison, la proportion maximale de  $[H(L^2)]^+$  est de 29 % à p[H] 7,2 pour une même concentration en ligand. Le diagramme de distribution relatif au ligand  $L^3$  (Figure II-13) indique que l'espèce  $[H_2(L^3)]^{2+}$  est majoritaire entre p[H] 4,6 et 5,6. En revanche, les proportions de  $[H(L^3)]^+$  et  $[H_3(L^3)]^{3+}$  restent inférieures à 10 % dans toute la gamme de p[H].

L'analyse de la matrice de variance-covariance calculée pour chaque titrage par le programme d'ajustement indique que les valeurs des constantes successives de protonation de  $L^1$  et  $L^2$  sont fortement corrélées entre elles ( $r \approx -0,8$ ) ce qui signifie que leur somme ( $\log \beta_{012}$ ) est connue avec une précision supérieure à celle des valeurs de  $\log K_{011}$  et  $\log K_{012}$  [238]. Dans le cas du tricycle  $L^3$ , le coefficient de corrélation entre les constantes  $\log K_{011}$  et  $\log K_{012}$  d'une part et  $\log K_{013}$  et  $\log K_{014}$  d'autre part est proche de -1 tandis que les autres coefficients de la matrice de corrélation sont de l'ordre de 0,6.

Pour nous assurer de la justesse des valeurs calculées par le logiciel HYPERQUAD 2000 et de sa capacité à discriminer les constantes d'équilibre très proches les unes des autres

( $\Delta \log K < 0,1$ ), nous avons simulé par la méthode de Monte Carlo, un grand nombre d'expériences à partir d'un modèle défini. Cette simulation consiste à calculer à l'aide du logiciel HYSS [237] des courbes de titrage  $p[H] = f(v)$  à partir des constantes de protonation  $\log K_{01n}$  considérées cette fois comme parfaitement précises puis à surimposer aux valeurs ainsi calculées du  $p[H]$  et du volume de titrant  $v$ , une fluctuation aléatoire suivant une loi statistique normale de moyenne nulle et d'écart-type égal à 0,005 (cette valeur correspond à l'incertitude sur le volume et le  $p[H]$ ). Nous avons choisi de simuler dix courbes de titrage en fixant les valeurs de  $\log \beta_{011}$  et  $\log \beta_{012}$  respectivement à 7,1 et 14,3. Les nombres aléatoires ont été générés à l'aide du logiciel Excel. Les valeurs des constantes d'équilibre et les incertitudes associées, ajustées par HYPERQUAD à partir des données synthétiques sont indiquées dans le Tableau II-9. Les valeurs moyennes des constantes de stabilité calculées pour dix simulations ne diffèrent pas de plus de un centième des constantes réelles ( $\log \beta_{011} = 7,1$  et  $\log \beta_{012} = 14,3$ ). Cette étude prouve que les constantes de protonation des ligands  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  sont correctement évaluées par le logiciel HYPERQUAD en dépit de la forte corrélation.

Tableau II-9. Valeurs de  $\log \beta$  ajustées par HYPERQUAD à partir des données ( $v$ ,  $p[H]$ ) simulées à l'aide du logiciel HYSS <sup>a</sup>.

$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	$\sigma^b$
7,102 (2)	14,300 (1)	1,031
7,098 (3)	14,302 (1)	1,047
7,103 (3)	14,299 (1)	0,984
7,107 (3)	14,300 (2)	1,016
7,098 (3)	14,298 (2)	1,059
7,098 (3)	14,298 (2)	0,992
7,102 (3)	14,300 (1)	0,981
7,103 (3)	14,300 (1)	0,967
7,100 (3)	14,300 (2)	1,065
7,103 (3)	14,301 (2)	0,991
<b>7,101 (3)</b>	<b>14,300 (1)</b>	<b>1,013</b>

<sup>a</sup> Les constantes de protonation utilisées pour la simulation sont  $\log \beta_{011} = 7,1$  et  $\log \beta_{012} = 14,3$ . Les incertitudes  $\Delta v$  et  $\Delta p[H]$  surimposées respectivement aux valeurs calculées de  $v$  et de  $p[H]$  suivent une loi statistique normale  $\mathcal{N}(0 ; 0,005)$ . <sup>b</sup> Ecart-type des résidus pondérés. En l'absence d'erreurs systématiques, la valeur cible est égale à 1 si le schéma de pondération reflète correctement les erreurs aléatoires de mesure.

L'étude thermodynamique en solution aqueuse et méthanolique du ligand 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame ( $L^2$ ) indique que la deuxième constante de protonation est plus élevée que la première. De même, la détermination des constantes de protonation de  $L^3$  dans le mélange eau-méthanol (50/50 v/v) révèle un phénomène de coopérativité [239,240] puisque  $\log K_{011} < \log K_{012}$  et  $\log K_{013} < \log K_{014}$ . En revanche, dans le cas du 5,12-dioxocyclame ( $L^1$ ), l'inversion des constantes de protonation n'est pas observée. Néanmoins, l'écart entre la première et la deuxième constante ( $\Delta \log K = 0,16$ ) est inférieure au facteur statistique ( $\log K_{011} - \log K_{012} = \log 4 \approx 0,6$ ) [239]. Pour nous assurer de l'existence d'un phénomène de coopérativité, nous avons tracé le graphe  $r/[H] = f(r)$  appelé "courbe de Scatchard" [239]. Le taux d'occupation  $r$  représente le nombre moyen de protons liés par molécule de ligand et s'exprime à l'aide de l'équation (21) :

$$r = \frac{[H]_{\text{tot}} - [H]}{[L]_{\text{tot}}} \quad (21)$$

Les concentrations  $[H]$ ,  $[H]_{\text{tot}}$  et  $[L]_{\text{tot}}$  sont des données expérimentales mesurées à l'électrode de pH et représentent respectivement la concentration libre en proton, la concentration totale en proton et la concentration totale en ligand. De manière générale, la courbe de Scatchard est une droite lorsque la protonation du ligand est statistique ( $\log K_{011} - \log K_{012} = 0,6$ ). Dans le cas du 5,12-dioxocyclame (Figure II-14), la concavité de la courbe expérimentale est un critère suffisant pour prouver l'existence d'une coopérativité positive [239]. D'après la Figure II-14, nous pouvons donc affirmer que le ligand  $L^1$  est bien un système coopératif et que la différence  $\Delta \log K$  est inférieure à 0,6. Par ailleurs, nous avons superposé sur le même graphe les valeurs expérimentales du paramètre  $r/[H]$  et la courbe calculée à partir des constantes de protonation du ligand  $L^1$  ( $\log K_{011} = 7,60$  et  $\log K_{012} = 7,44$ ) ajustées par le programme HYPERQUAD. Le taux d'occupation théorique  $r_{\text{calc}}$  est calculé à l'aide de l'équation (22) :

$$r_{\text{calc}} = \frac{K_{011} [H] + 2K_{011}K_{012} [H]^2}{1 + K_{011} [H] + K_{011}K_{012} [H]^2} \quad (22)$$

Les courbes représentées en pointillé sur la Figure II-14 ont été calculées en ajoutant ou en retranchant aux valeurs de  $\log K$  une quantité représentative de l'incertitude de la mesure, soit 0,02 unité logarithmique ( $\sigma = \pm 0,02$ ) : la courbe supérieure (respectivement "la courbe inférieure") correspond à  $\log K_{011} = 7,62$  et  $\log K_{012} = 7,46$  (respectivement " $\log K_{011} = 7,58$  et  $\log K_{012} = 7,42$ ").

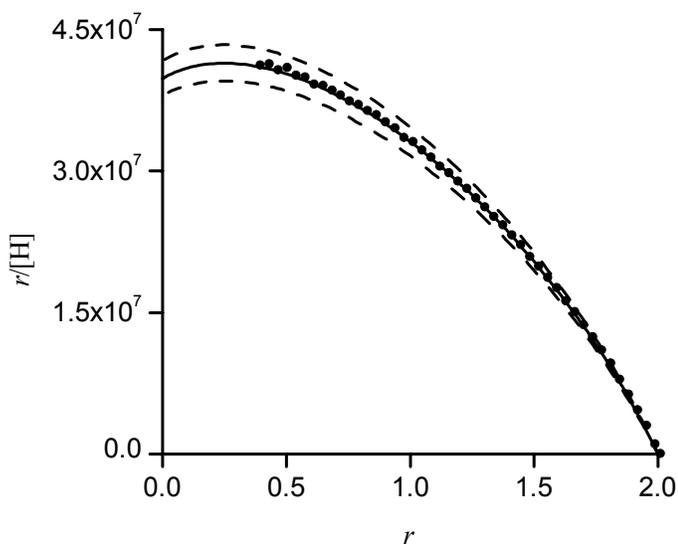


Figure II-14. Courbes de Scatchard correspondant à la protonation du ligand  $L^1$  : données expérimentales ( $\bullet$ ) et calculées pour  $\log K_{011} = 7,60$  et  $\log K_{012} = 7,44$  (—) ;  $\log K_{011} = 7,60 \pm 0,02$  et  $\log K_{012} = 7,44 \pm 0,02$  (---).

Nous constatons que la courbe tracée à partir des valeurs des constantes de protonation ajustées par le logiciel HYPERQUAD s'ajuste parfaitement aux données expérimentales du titrage. Il en va de même dans le cas du ligand  $L^3$  qui possède quatre sites de protonation (Figure II-15). En conclusion, cette étude démontre la justesse des valeurs de  $\log K$  calculées par le logiciel HYPERQUAD en dépit de la forte corrélation entre les constantes et la faible représentativité de certaines espèces en solution.

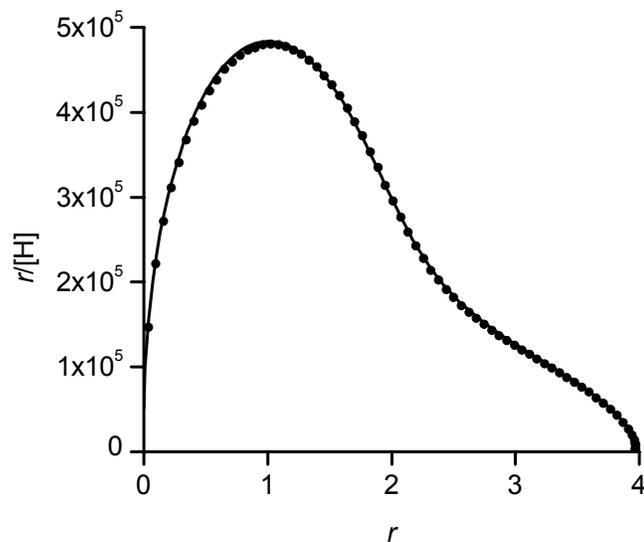


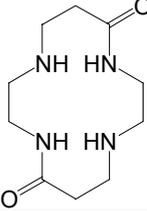
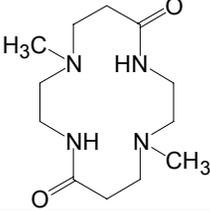
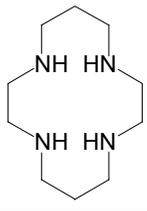
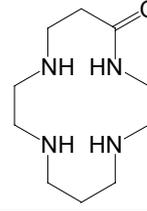
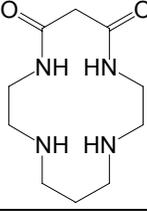
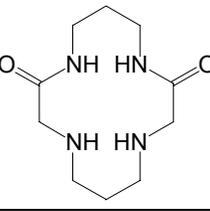
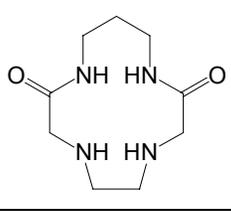
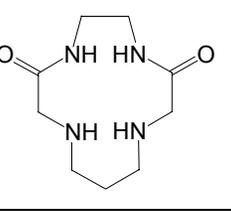
Figure II-15. Courbes de Scatchard correspondant à la protonation du ligand  $L^3$  : données expérimentales (●) et calculées pour  $\log K_{011} = 4,71$  ;  $\log K_{012} = 6,63$  ;  $\log K_{013} = 4,03$  et  $\log K_{014} = 5,24$  (—).

Enfin, pour compléter l'étude des propriétés acido-basiques des ligands  $L^1$  et  $L^2$ , nous avons, en collaboration avec le Dr F. Arnaud-Neu de l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (UMR 7512 du CNRS), déterminé par calorimétrie les enthalpies de protonation des ligands en milieu aqueux ( $KNO_3$  0,1 M) à 25 °C (Tableau II-8). Les entropies de protonation ont été déduites à partir des enthalpies ainsi mesurées et des valeurs des enthalpies libres obtenues à partir des titrages potentiométriques.

### 1.3 Discussion

La valeur moyenne des deux constantes de protonation ( $\log K_{\text{moyen}}$ ) des ligands  $L^1$  et  $L^2$  est respectivement de 7,52(3) et 7,16(2) (Tableau II-10). La comparaison de ces valeurs moyennes à la constante de protonation de l'amine primaire de la  $\beta$ -alaninamide ( $\log K_{011} = 9,20(1)$  ;  $I = 0,1$  ;  $T = 25$  °C) [41] indique que les amines secondaires ( $L^1$ ) et tertiaires ( $L^2$ ) sont plus acides d'environ deux ordres de grandeur.

Tableau II-10. Valeurs des constantes de protonation du cyclame ( $L^{14}$ ) et de divers amides cycliques.

				
Ligand	$L^1$	$L^2$	$L^{14}$	$L^{15}$
$\log K_{011}$	7,60(1) <sup>a</sup>	7,09(1) <sup>a</sup>	11,4(1) <sup>b</sup>	10,87(2) <sup>c</sup>
$\log K_{012}$	7,44(3) <sup>a</sup>	7,23(2) <sup>a</sup>	10,3(1) <sup>b</sup>	7,32(2) <sup>c</sup>
$\log K_{013}$			1,6(1) <sup>b</sup>	3,37(3) <sup>c</sup>
$\log K_{011} - \log K_{012}$	0,16	-0,14	1,1	3,95
				
Ligand	$L^{16}$	$L^{62}$	$L^{63}$	$L^{64}$
$\log K_{011}$	9,54(9) <sup>b</sup>	7,81(1) <sup>d</sup>	7,21(2) <sup>d</sup>	7,69(1) <sup>d</sup>
$\log K_{012}$	5,80(5) <sup>b</sup>	5,68(2) <sup>d</sup>	3,02(2) <sup>d</sup>	5,90(1) <sup>d</sup>
$\log K_{011} - \log K_{012}$	3,74	2,13	4,19	1,79

<sup>a</sup>  $I = 0,1$  M ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25$  °C ; ce travail. <sup>b</sup>  $I = 0,1$  M ;  $T = 25$  °C [41]. <sup>c</sup>  $I = 0,5$  M ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25$  °C [51]. <sup>d</sup>  $I = 0,1$  M (KCl) ;  $T = 25$  °C [241].

Par rapport au cyclame ( $L^{14}$ ), la présence dans le cycle du ligand  $L^1$  de deux groupements amide électro-attracteurs, abaisse la basicité des fonctions amine de plus de six unités logarithmiques ( $\log \beta_{012} = 15,04$  et  $21,7$  respectivement pour le ligand  $L^1$  et le cyclame). En accord avec le caractère plus acide des amines tertiaires par rapport aux amines secondaires, la basicité du ligand  $L^2$  est sensiblement inférieure ( $\log \beta_{012} = 14,32$ ) à celle du dioxocyclame ( $\log \beta_{012} = 15,04$ ) [34].

La première constante de protonation calculée pour le ligand  $L^1$  ( $\log K_{011} = 7,60(1)$ ) est en accord avec la valeur trouvée pour la seconde constante de protonation de la monoamide  $L^{15}$  ( $\log K_{012} = 7,32(2)$ ) [51]. La valeur de  $\log K_{011}$  est également proche de celle observée pour l'isomère  $L^{62}$  ( $\log K_{011} = 7,81(1)$ ) et de ses homologues constitués d'un cycle à treize atomes, respectivement  $L^{63}$  ( $\log K_{011} = 7,21(2)$ ) et  $L^{64}$  ( $\log K_{011} = 7,69(1)$ ) [241]. Parmi les trois isomères du dioxocyclame ( $L^1$ ,  $L^{16}$  et  $L^{62}$ ), le *cis*-dioxocyclame  $L^{16}$  est le plus basique ( $\log K_{011} = 9,54(9)$  [41]) en raison de l'éloignement plus important des sites de protonation par rapport aux groupes électro-attracteurs.

La valeur de la deuxième constante de protonation ( $K_{012}$ ) fournit une indication quant à la difficulté de protoner une amine située à proximité d'un centre ammonium quaternaire. Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la valeur de cette constante comme par exemple les répulsions électrostatiques entre charges positives, les ruptures de liaisons hydrogène intramoléculaires, les changements conformationnels dans la structure macrocyclique ou les effets de solvation.

Des effets électrostatiques ont été mis en évidence dans le cas de diamines linéaires [34,242]. Ainsi, la différence  $\Delta \log K$  entre la première et la seconde constante de protonation est élevée lorsque deux groupes amine sont séparés par une chaîne éthylénique ( $\Delta \log K = 2,8$ ). L'écart diminue significativement lorsque l'espaceur est une chaîne propylénique ( $\Delta \log K = 1,8$ ) ou butylénique ( $\Delta \log K = 1,3$ ). Dans le cas du macrocycle comportant 13 atomes ( $L^{63}$ ), l'écart élevé entre  $\log K_{011}$  et  $\log K_{012}$  ( $\Delta \log K = 4,19$ ) et le caractère acide de la seconde constante de protonation ( $\log K_{012} = 3,02$ ) suggère que le proton est probablement partagé entre les deux groupes amine séparés par la chaîne éthylénique. Pour les autres dioxotétraamines, les valeurs de  $\log K_{012}$  sont moins acides et augmentent dans l'ordre suivant :  $L^{62}$  ( $5,68(2)$ ),  $L^{16}$  ( $5,80(5)$ ),  $L^{64}$  ( $5,90(1)$ ),  $L^2$  ( $7,23(2)$ ) et  $L^1$  ( $7,44(3)$ ) [41,241]. La distance plus grande qui sépare les atomes d'azote du fragment propylènediamine des composés  $[H_2(L^{16})]^{2+}$ ,  $[H_2(L^{62})]^{2+}$  et  $[H_2(L^{64})]^{2+}$  réduit de manière significative les répulsions électrostatiques. En revanche, la proximité des constantes de protonation de  $L^1$  et  $L^2$  traduit

l'absence d'interactions coulombiennes significatives entre les sites ammonium, situés en positions *trans* l'un par rapport à l'autre. Par ailleurs, ce même résultat suggère également que ces deux macrocycles ne subissent vraisemblablement pas de réarrangements structuraux énergétiquement coûteux lors de la protonation.

Dans le cas d'une molécule qui possède deux sites de protonation identiques et indépendants, la différence  $\Delta \log K$  entre la première et la seconde constante de protonation successive est statistiquement égale à  $\log 4$  ( $\approx 0,60$ ) [239,243]. Or, dans le cas des macrocycles  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  les différences  $\Delta \log K$  observées sont inférieures à ce facteur statistique. Un nombre limité de systèmes "coopératifs", dans lesquels la protonation du premier site augmente la basicité du second, ont été décrits [39-41]. Citons pour mémoire le cryptant bicyclique  $L^{65}$  (Figure II-16) qui lie réversiblement deux protons avec une coopérativité prononcée ( $\Delta \log K = -0,15$ ) [244]. Ce phénomène de coopérativité a été attribué à la rotation des groupements carbonyle vers l'intérieur de la cavité pour former des liaisons hydrogène avec le premier proton. Cette réorganisation conformationnelle favorise la fixation d'un second proton puisque les charges partielles négatives associées aux atomes d'oxygène sont concentrées à l'intérieur de la cavité et participent à l'augmentation de la densité électronique centrée sur le second site de protonation.

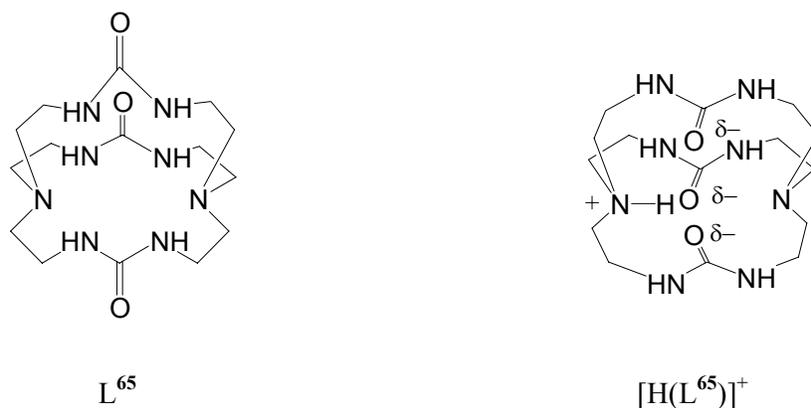


Figure II-16. Formules chimiques du cryptant bicyclique  $L^{66}$  et du dérivé monoprotoné  $[H(L^{65})]^+$ .

Un effet coopératif plus prononcé ( $\Delta \log K = -0,7$ ) a été observé dans le cas du cryptant sphérique  $L^{37}$  [170]. Les caractéristiques remarquables de protonation du macrotricyclone ont conduit à formuler l'espèce diprotonée comme un cryptate d'eau,  $[H_2O \subset L^{37}, 2H^+]$ , dans

lequel la molécule d'eau est maintenue au centre de la cavité par le biais de deux liaisons hydrogène  $N^+-H\cdots O$  avec les atomes d'azote protonés et de deux autres liaisons  $O-H\cdots N$  par l'intermédiaire des deux amines non protonées [171-173]. La première protonation du ligand accompagnée par l'inclusion d'une molécule d'eau préorganise le récepteur et favorise ainsi la fixation d'un second proton.

Dans le cas des ligands  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$ , l'hypothèse d'une coopérativité de protonation induite par l'inclusion d'une molécule d'eau est à exclure en raison de la taille des cavités macrocycliques. D'autre part, en supposant que le macrocycle  $L^1$  (ou  $L^2$ ) conserve approximativement la même conformation en solution qu'à l'état solide (*vide supra*), à l'instar des polyazacycloalcanes protonés de grande taille [245], les effets dus à la préorganisation et à la formation de liaisons hydrogène induits par les réarrangements structuraux consécutifs à la protonation ne peuvent pas à eux seuls expliquer l'écart observé entre les constantes de protonation. Les différences  $\log K_{011} - \log K_{012}$  observées sont probablement dues aux effets de solvation ou à la présence des anions nitrate capables de former des adduits stables avec les cations polyammonium [246].

Afin de mieux appréhender la protonation des dioxotétraamines en question, la mesure des enthalpies de protonation des ligands  $L^1$  et  $L^2$  a été réalisée en solution aqueuse ( $KNO_3$  0,1 M) à 25,0(1) °C (Tableau II-8). Avant d'aborder l'interprétation des résultats calorimétriques, il nous paraît nécessaire de rappeler les principales étapes de protonation d'une amine en solution et les différentes contributions enthalpiques et entropiques qui y sont associées (Tableau II-11) [247]. En milieu aqueux, le doublet électronique de l'amine interagit avec une molécule d'eau pour former une liaison hydrogène  $N\cdots H-OH$ . La protonation de l'amine est un processus globalement exothermique qui se caractérise par la rupture d'une liaison  $O-H^+$  d'un ion hydronium et par la formation simultanée d'une liaison  $N-H^+$ . Dans le même temps, la molécule d'eau liée à l'atome d'azote de l'amine est libérée.

Dans le cas des polyamines cycliques, il est nécessaire de considérer à la fois les effets induits par la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires et la possibilité d'inversion des atomes d'azote (passage du doublet électronique de l'intérieur de la cavité vers l'extérieur). En effet, le proton peut être stabilisé par formation d'une liaison intramoléculaire de type  $N-H^+\cdots N$  lorsque les doublets électroniques des atomes d'azote du macrocycle sont orientés vers l'intérieur de la cavité. Cependant, lorsque les répulsions coulombiennes entre les ions ammonium sont trop fortes, la liaison hydrogène intramoléculaire se rompt et les atomes

d'azote subissent une inversion par rotation des liaisons du cycle. L'énergie dépensée par le système est alors compensée par la solvation des ions ammonium.

Tableau II-11. Variations d'enthalpie et d'entropie accompagnant chacune des étapes de protonation d'une amine [247].

	Etapes de protonation	$\Delta H^{\circ a}$	$\Delta S^{\circ a}$
	désolvation de l'amine	+	+
	désolvation du proton	+	+
	protonation de l'amine	-	≈
	solvation de l'amine protonée	-	-
	stabilisation du proton par liaison hydrogène intramoléculaire	-	-
	inversion de l'atome d'azote et solvation	-	-

<sup>a</sup> Le signe "+" (respectivement "-") traduit une variation "positive" (respectivement "négative") de l'enthalpie ou de l'entropie. Une variation négligeable est symbolisée par "≈".

Une étude calorimétrique a mis en évidence les différentes contributions enthalpiques et entropiques pour chaque espèce protonée du cyclame [247]. La coordination du premier proton par la tétraamine cyclique est caractérisée par la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...N. Les variations d'enthalpie et d'entropie associées à cette protonation ont été mesurées à 25 °C et en présence d'une solution aqueuse de KNO<sub>3</sub> 0,5 M ( $-\Delta H_1^{\circ} = 51,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $T\Delta S_1^{\circ} = 14,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [34]. Par comparaison, la variation d'enthalpie associée à la formation de l'espèce  $[\text{H}(\text{L}^1)]^+$  est moins exothermique ( $-\Delta H_1^{\circ} = 35(1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Par conséquent, le proton n'est pas stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire mais serait plus vraisemblablement orienté vers l'extérieur de la cavité macrocyclique (orientation *exo*) et solvato par des molécules d'eau. Dans le cas du dérivé *N*-

méthylé  $L^2$ , la variation d'enthalpie associée à la première protonation ( $-\Delta H_1^\circ = 35(1)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est identique à celle mesurée pour  $L^1$  ( $-\Delta H_1^\circ = 35(2)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ce qui laisse penser que le proton est également orienté vers l'extérieur de la cavité macrocyclique. Dans les limites de précision des mesures, la seconde protonation du ligand  $L^1$  est enthalpiquement favorisée ( $-\Delta H_2^\circ > -\Delta H_1^\circ$ ) mais entropiquement défavorisée ( $T\Delta S_2^\circ < T\Delta S_1^\circ$ ). En revanche, le phénomène inverse est observé pour  $L^2$ . Dans ce dernier cas, l'augmentation de l'entropie ( $T\Delta S_2^\circ > T\Delta S_1^\circ$ ) est probablement à l'origine de l'inversion des constantes de protonation du ligand ( $\log K_{012} > \log K_{011}$ ). Une explication plausible de ce phénomène serait que la gêne stérique entre les deux groupes méthyle empêcherait l'inversion du second atome d'azote (Figure II-17). De ce fait, le proton serait probablement orienté vers l'intérieur de la cavité macrocyclique (orientation *endo*) et serait moins solvaté que le proton en position *exo*, d'où la variation plus faible de l'enthalpie et l'augmentation de l'entropie. Ce phénomène de désolvatation aurait également lieu dans le cas du macrocycle  $L^1$  mais serait moins important par rapport à  $L^2$ , en accord avec la coopérativité moins prononcée ( $\log K_{011} - \log K_{012} = 0,16$ ).



Figure II-17. Représentation schématique de la structure supposée des espèces protonées du ligand  $L^2$ .

Par ailleurs, la différence  $\log K_{011} - \log K_{012}$  déterminée dans le mélange eau-méthanol (-0,54) indique que la présence du méthanol dans la solution accentue le phénomène de coopérativité. La solvation des protons par les molécules d'eau est probablement rendue plus difficile par la présence du méthanol. En conclusion, le phénomène de coopérativité associé aux deux équilibres de protonation des macrocycles  $L^1$  et  $L^2$  a très vraisemblablement pour origine des effets de solvation.

L'étude des propriétés acido-basiques du ligand  $L^3$  indique une diprotonation séquentielle coopérative des quatre amines tertiaires. L'examen des données du Tableau II-8 indique que les différences  $\log K_{011} - \log K_{012}$  ( $\Delta \log K = -2,11$ ) et  $\log K_{013} - \log K_{014}$

( $\Delta \log K = -1,26$ ) sont largement supérieures à celle calculée pour le macrocyle  $L^2$  ( $\Delta \log K = -0,54$ ). Les effets de solvation ne peuvent expliquer à eux seuls l'exaltation du phénomène de coopérativité dans ce cas et il est probable que la rupture de liaisons hydrogène intramoléculaires intervienne dans le processus de protonation du ligand. En effet, la structure cristallographique du tricycle (Figure II-9) indique qu'à l'état solide les doublets électroniques des amines tertiaires interagissent avec les atomes d'hydrogène des groupements amide. Le spectre infrarouge du ligand en solution dans le chloroforme deutéré suggère également l'existence de ces liaisons intramoléculaires. En supposant leur existence en solution aqueuse, ces liaisons auraient pour effet de diminuer la densité électronique des atomes d'azote des amines et de rendre plus difficile la protonation du ligand en solution comme l'atteste le caractère plus acide de la première constante de protonation de  $L^3$  ( $\log K_{011} = 4,62(7)$ ) par rapport à  $L^2$  ( $\log K_{011} = 6,36(1)$ ).

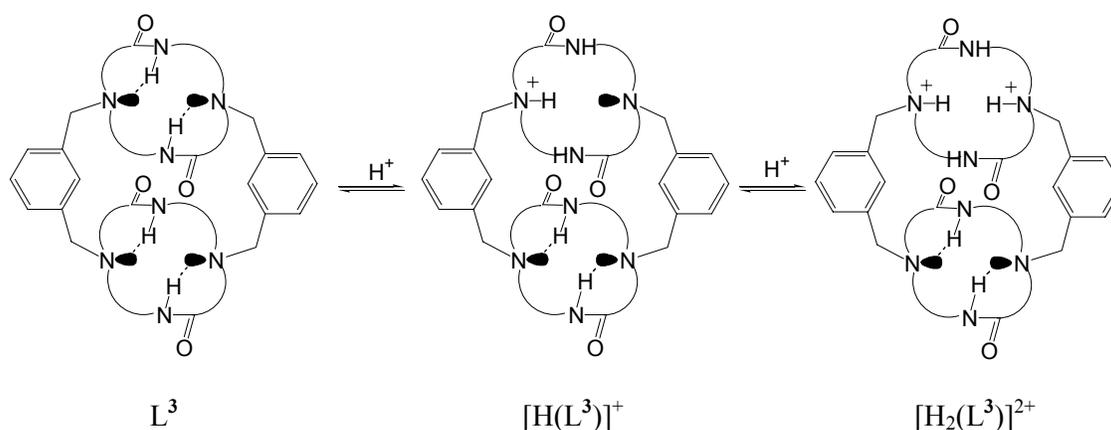


Schéma II-4

Ainsi, l'addition du premier proton sur l'une des sous-unités macrocycliques serait suivie consécutivement par la rupture des deux liaisons hydrogène intraannulaires et par un réarrangement conformationnel du macrocyle (Schéma II-4), favorisant ainsi la protonation de l'amine tertiaire située en position *trans* par rapport à l'ion ammonium en accord avec la valeur plus élevée de  $K_{012}$  ( $\log K_{012} = 6,73(8)$ ) par rapport à  $K_{011}$  ( $\log K_{011} = 4,62(7)$ ). Ainsi, la diprotonation du ligand concerne vraisemblablement la même sous-unité macrocyclique et ne suit pas un schéma alterné classiquement observé pour des tricycles constitués de fragments oxaaza- et tétraazamacrocycliques [34].

L'écart entre la première et la troisième constante de protonation ( $\log K_{011} - \log K_{013} = 0,61$ ) est proche du facteur statistique calculé pour un récepteur possédant quatre sites de protonation identiques et indépendants ( $\Delta \log K = 0,778$ ) [239]. Ce résultat suggère que l'addition du troisième proton s'effectue vraisemblablement sur une amine tertiaire appartenant au second dioxocyclame du ligand  $L^3$  (Schéma II-5). Selon le schéma décrit précédemment, la protonation provoque la rupture des liaisons hydrogène et favorise la protonation du site voisin ( $\log K_{014} > \log K_{013}$ ). Le caractère plus acide de la quatrième constante de protonation par rapport à  $\log K_{012}$  a pour origine les interactions électrostatiques avec les trois sites ammonium du ligand.

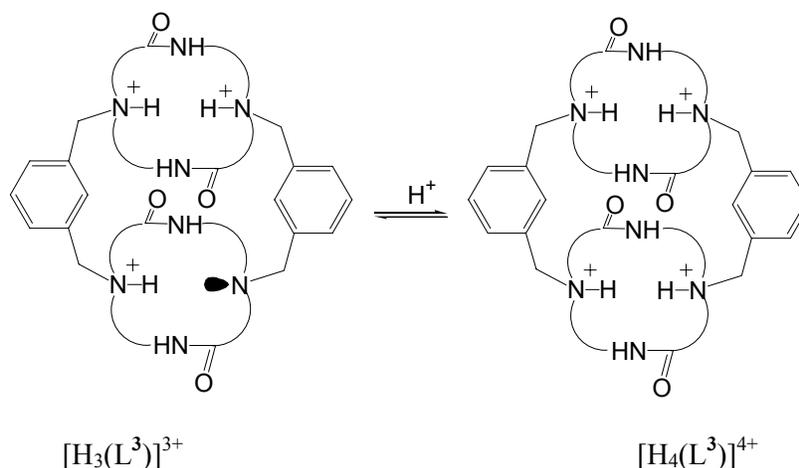


Schéma II-5

### C. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMPLEXES DE NICKEL(II) ET DE CUIVRE(II)

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, les dioxotétraamines macrocycliques sont capables de former des complexes stables avec certains métaux de transition. En présence des ions cuivre(II) ou nickel(II), les deux fonctions amide secondaires se déprotonent en solution aqueuse pour former un complexe de stœchiométrie  $MLH_2$  et de géométrie plan-carré. La forte dépendance, par rapport au  $p[H]$ , des équilibres de

complexation de ces macrocycles a récemment été mise à profit lors de la conception de détecteurs fluorescents capables d'interagir avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  [248]. En outre, les propriétés remarquables de ces ligands permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreux domaines et en particulier la radiothérapie [241,249,250], la catalyse [251-253], l'extraction liquide/liquide [254], le transport d'ions métalliques à travers des membranes liquides [255-257], l'activation du dioxygène [112,123,258] ou le transport du monoxyde d'azote [48].

Parmi les dioxotétraamines, le *cis*-dioxocyclame (ou 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-5,7-dione) [259] et ses dérivés disubstitués en position 1 et 11 [119,121,260-262], ont été les plus étudiés. En revanche, peu de travaux ont été consacrés à l'étude physico-chimique de l'isomère *trans* ( $\text{L}^1$ , 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-5,12-dione) ou de composés apparentés [165,166,218,263,264] bien que la synthèse de  $\text{L}^1$  soit connue depuis plus d'une quinzaine d'année [222]. Aux vues des applications potentielles des dioxotétraamines, nous nous sommes donc intéressé aux propriétés complexantes des ligands 5,12-dioxocyclame ( $\text{L}^1$ ), 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame ( $\text{L}^2$ ) et 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame) ( $\text{L}^3$ ).

## 1. Synthèse, structures et propriétés physico-chimiques des complexes de nickel(II) du 5,12-dioxocyclame et du 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame

### 1.1 Synthèse et caractérisation des complexes

Les macrocycles  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  ont été métallés dans l'acétonitrile par ajout d'un équivalent d'acétylacétonate de nickel(II). Après une heure d'agitation à reflux, le complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  précipite sous la forme d'un solide de couleur rose. Dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la solution est portée à reflux pendant 12 heures puis filtrée. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine.

Par rapport aux ligands libres respectifs, les complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se caractérisent, au niveau du spectre infrarouge, par la disparition des bandes  $\nu_{\text{NH}}$  et  $\delta_{\text{CNH}}$  des groupements amide et par le déplacement des bandes amide I ( $\nu_{\text{CO}}$ ) vers les plus basses énergies (respectivement 1546 et 1552  $\text{cm}^{-1}$  pour  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ces données spectroscopiques suggèrent que l'atome de nickel est coordiné par deux amines et par deux anions imides [265]. La structure cristallographique du

complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  décrite par Hubin *et al.* [263] au cours de notre travail a permis de confirmer ce schéma de coordination.

La susceptibilité magnétique des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été mesurée par pesée à l'aide d'une balance magnétique (Sherwood Scientific). Le moment magnétique effectif exprimé en magnétons de Bohr a été calculé à l'aide de la relation (23) où  $\chi_M^c$  désigne la susceptibilité magnétique molaire corrigée à l'aide des constantes de Pascal [266] et  $T$  la température absolue.

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \times \sqrt{T \chi_M^c} \quad (23)$$

Les valeurs des moments magnétiques reportées dans le Tableau II-12 indiquent sans ambiguïté que les complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont diamagnétiques à l'état solide ainsi qu'en solution aqueuse.

Tableau II-12. Valeurs du moment magnétique effectif des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide et en solution aqueuse <sup>a</sup>.

	Solide	H <sub>2</sub> O
$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,75	0
$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	0

<sup>a</sup> Valeurs en  $\mu_B$

Par ailleurs, les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  enregistrés à 300 K dans D<sub>2</sub>O montrent deux jeux de signaux dans un rapport d'intensité 1 : 2 correspondant respectivement à un mélange statistique des deux stéréoisomères *rac* et *méso*. Cette isomérisation résulte de l'orientation identique (paire d'énantiomères *rac*) ou opposée (composé *méso*) par rapport au plan moyen du cycle des deux groupes méthyliques portés par les amines tertiaires. En revanche, un seul des deux stéréoisomère du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0$  a été isolé, conformément l'allure du spectre RMN <sup>13</sup>C constitué d'un jeu unique de cinq résonances.

## 1.2 Spectroscopie UV-visible

### a. UV-visible à l'état solide

Les spectres de reflexion du rayonnement UV-visible des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dispersés dans le sulfate de baryum présentent quatre bandes d'absorption entre 200 et 1500 nm (Tableau II-13). La bande située vers les hautes énergies ( $\lambda_{\text{max}} = 216$  nm) correspond aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  tandis que la bande intense centrée à 262 nm résulte vraisemblablement d'un transfert de charge  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Ni}}$ . Les deux bandes localisées entre 430 nm et 530 nm sont attribuées sans ambiguïté aux transitions d-d. La comparaison des deux spectres révèle que la substitution des amines secondaires entraîne un déplacement bathochrome des bandes d-d de plus de 16 nm.

Tableau II-13. Valeurs des maxima d'absorption (en nm) relatifs aux complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.

	$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	216	216
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Ni}}$	262	264
d $\rightarrow$ d	431	456
	510	526

Les spectres électroniques des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont été déconvolués entre 360 et 620 nm par ajustement de quatre gaussiennes (Figure II-18). Pour ce faire, les valeurs de reflectance ( $R$ ) ont été transformées à l'aide de la relation (24) dite de Kubelka-Munk [267].

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (24)$$

La grandeur  $f(R)$  est proportionnelle à la quantité de complexe dans le solide. Les résultats de la décomposition spectrale sont reportés dans le Tableau II-14. Les paramètres  $\Delta \nu_{1/2}$  et  $A$  représentent respectivement la largeur à mi-hauteur et l'aire relative de chaque bande.

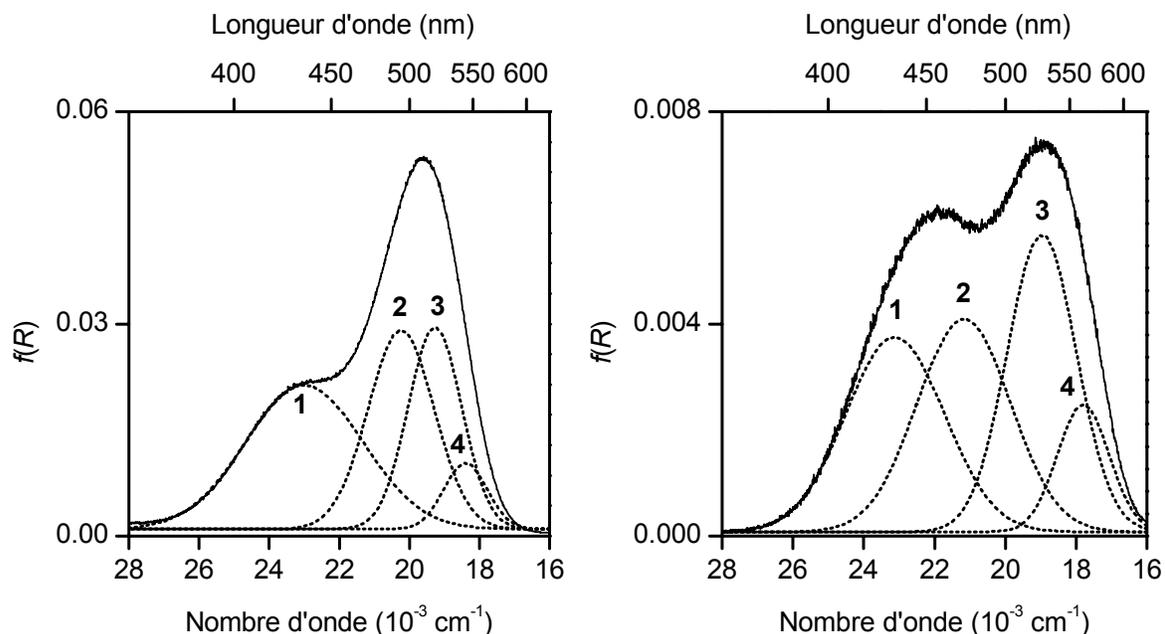


Figure II-18. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (gauche) et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (droite) à l'état solide.

Tableau II-14. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 5,3 \times 10^{-8}$ ) et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 3,0 \times 10^{-9}$ ) à l'état solide.

Pic	$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$				$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
$\nu (\text{cm}^{-1})$	22996	20241	19275	18400	23115	21173	18975	17803
$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	435	494	519	543	433	472	527	562
$\Delta \nu_{1/2} (\text{cm}^{-1})$	3331	1882	1524	1232	2775	2620	1952	1463
$A (\%)$	38	30	25	6	29	30	31	10

### b. UV-visible en solution aqueuse

En solution aqueuse, les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apparaissent sous la forme d'une bande intense respectivement à 204 nm et 217 nm (Tableau II-15) tandis que les bandes de transfert de charge  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow \text{d}_{\text{Ni}}$  sont situées

respectivement à 256 nm et 250 nm. Enfin, les bandes des transitions d-d de  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont localisées vers les plus courtes longueurs d'onde par rapport à celles de  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau II-15. Valeurs des maxima d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm) et des coefficients d'extinction molaires ( $\epsilon_{\text{max}}$  en  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) relatifs aux complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse.

	$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	204 (21700)	217 (22300)
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow \text{d}_{\text{Ni}}$	256 (9851)	250 (16220)
d $\rightarrow$ d	438 (56)	450 (81)
	500 (90)	520 (64)

Les spectres d'absorption ont été déconvolués par ajustement de gaussiennes entre 350 et 600 nm (Figure II-19). La décomposition de l'enveloppe spectrale correspondant aux transitions d-d du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nécessite quatre composantes gaussiennes tandis que deux suffisent pour interpréter le spectre du composé  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'ensemble des paramètres affinés est regroupé dans le Tableau II-16. L'aire de chaque bande proportionnelle à la probabilité de transition est reliée à la constante de force de l'oscillateur ( $f$ ) par la relation (25).

$$f = 4,315 \times 10^{-9} \int \epsilon \, d\nu \quad (25)$$

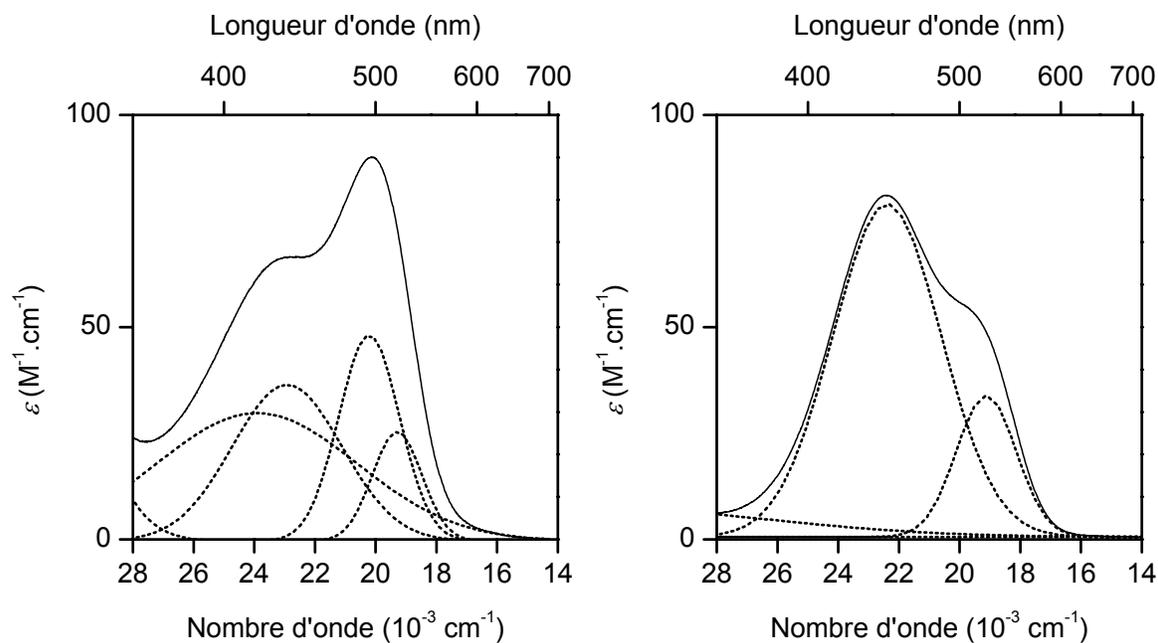


Figure II-19. Spectres électroniques des complexes  $[Ni(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  (gauche) et  $[Ni(L^2H_2)]^0 \cdot 2H_2O$  (droite) en solution aqueuse.

Tableau II-16. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[Ni(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  ( $\sigma = 0,0056$ ) et  $[Ni(L^2H_2)]^0 \cdot 2H_2O$  ( $\sigma = 0,0508$ ) en solution aqueuse.

Pic	$[Ni(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$				$[Ni(L^2H_2)]^0 \cdot 2H_2O$	
	1	2	3	4	1	2
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	23923	22936	20202	19305	22371	19120
$\lambda_{max}$ (nm)	418	436	495	518	447	523
$\Delta \nu_{1/2}$ ( $cm^{-1}$ )	6600	3613	1999	1630	3567	1964
$f$	0,00108	0,00072	0,00052	0,00023	0,00151	0,00035

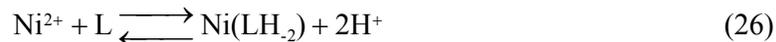
1.3 Etude potentiométrique et spectrophotométrique des complexes de nickel(II) des ligands 5,12-dioxocyclame et 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame

a. Partie expérimentale

Les constantes de stabilité des complexes de nickel ont été déterminées à force ionique contrôlée dans l'eau à 25 °C (KNO<sub>3</sub> ; 0,1 M). Une solution mère de ligand diprotoné et de nitrate de nickel(II) a été préparée. La force ionique de la solution a été fixée à 0,1 M à l'aide de nitrate de potassium. Dans une série de fioles de 5 mL ont été mélangés un volume constant égal à 2 mL de la solution mère et des quantités variables d'hydroxyde de potassium 0,1 M. Les volumes de base ont été ajoutés à l'aide d'une microburette de 2 mL (Gilmont, précision de 2 µL). Le volume final de chaque fiole a été ajusté par l'addition d'une solution de sel de fond (KNO<sub>3</sub>) de concentration égale à 0,1 M. Les solutions ont été laissées au repos durant deux semaines dans un bain thermostaté à 25,0(1) °C (thermostat Lauda) avant la mesure potentiométrique de leurs concentrations en protons libres à l'aide d'un millivoltmètre (Radiometer, PHM 240) et d'une semi-microélectrode de verre combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl (Mettler Toledo) préalablement étalonnée. L'enregistrement des spectres d'absorption entre 350 et 600 nm a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 50. Le trajet optique de la cuve en quartz utilisée (Hellma) était de 1 cm. L'étalonnage de l'électrode ainsi que le traitement des données des titrages potentiométriques et spectrophotométriques sont détaillés dans l'annexe expérimentale de ce mémoire.

b. Résultats

Les courbes de titrage potentiométriques et les spectres d'absorption enregistrés entre 350 et 600 nm lors des dosages des ligands L<sup>1</sup> et L<sup>2</sup> en présence d'un équivalent de nickel(II) et de deux équivalents d'acide nitrique sont respectivement représentés à la Figure II-20 et à la Figure II-21. La formation d'un complexe de stœchiométrie [Ni(LH<sub>2</sub>)] (L = L<sup>1</sup> ou L<sup>2</sup>) requiert quatre équivalents de base par mole de ligand, deux sont nécessaires pour neutraliser les amines protonées des espèces [H<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup> et [H<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)]<sup>2+</sup> et deux autres pour déprotoner les groupements amide. De ce fait, les données potentiométriques couplées aux mesures spectrophotométriques ont été traitées à l'aide du modèle suivant (équations 25 et 27) :



$$\beta_{11-2} = \frac{[\text{Ni}(\text{LH}_{1-2})][\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{L}]} \quad (27)$$

Les valeurs moyennes des  $\beta_{11-2}$ , ajustées séparément par les logiciels HYPERQUAD 2000 [236] et SPECFIT [268-270] sont reportées dans le Tableau II-17.

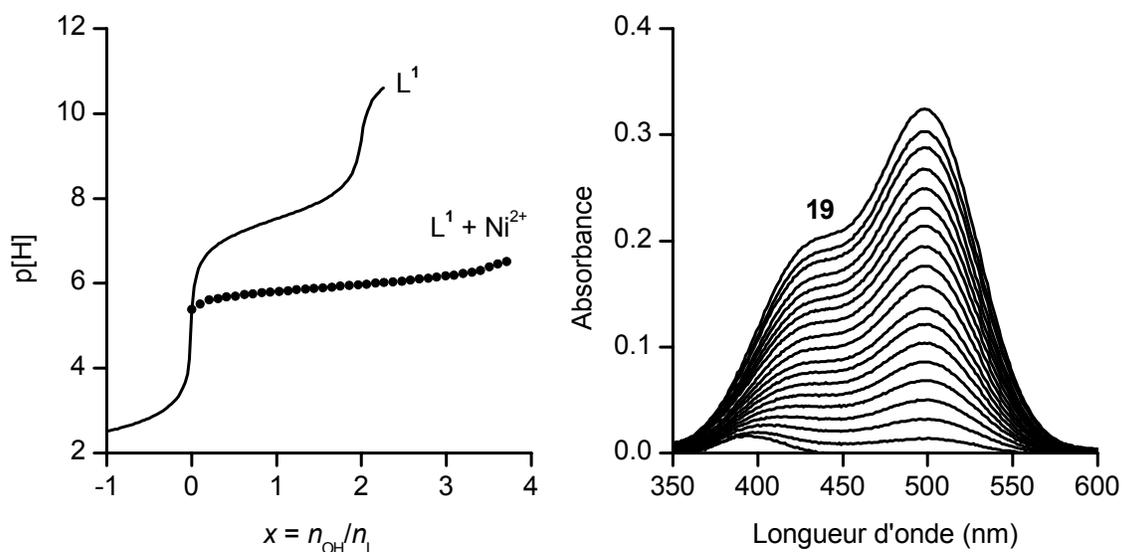


Figure II-20. Titrage potentiométrique et spectrophotométrique du ligand  $\text{L}^1$  en présence de nickel(II).  $[\text{L}^1]_{\text{tot}} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $I = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ );  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Spectres 1-19 : p[H] = 5,46 ; 5,61 ; 5,68 ; 5,74 ; 5,78 ; 5,81 ; 5,85 ; 5,88 ; 5,90 ; 5,94 ; 5,98 ; 6,02 ; 6,05 ; 6,10 ; 6,15 ; 6,19 ; 6,26 ; 6,38 ; 6,51 ;  $\ell = 1 \text{ cm}$ .

L'analyse factorielle des spectres d'absorption indique la présence de deux espèces absorbantes en équilibre sur toute la gamme de p[H] étudiée, en accord avec les enregistrements potentiométriques.

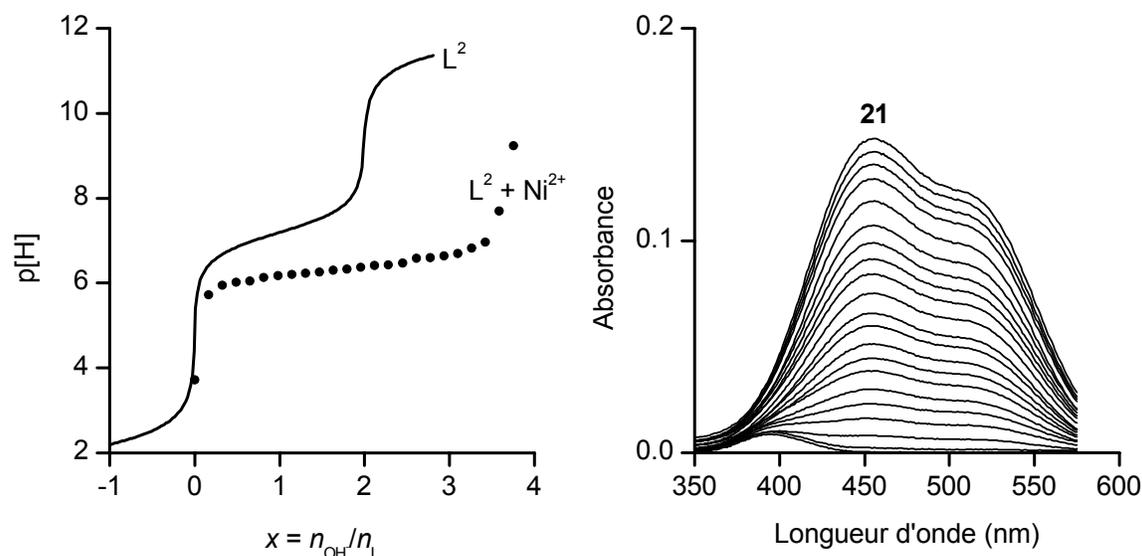


Figure II-21. Titrage potentiométrique et spectrophotométrique du ligand  $L^2$  en présence de nickel(II).  $[L^2]_{tot} = 3,9 \times 10^{-3} M$  ;  $[Ni^{2+}]_{tot} = 3,7 \times 10^{-3} M$  ;  $I = 0,1 M$  ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25 \text{ }^\circ C$ . Spectres 1-21 : p[H] = 3,72 ; 5,72 ; 5,95 ; 6,02 ; 6,04 ; 6,14 ; 6,17 ; 6,20 ; 6,23 ; 6,27 ; 6,29 ; 6,33 ; 6,37 ; 6,41 ; 6,43 ; 6,47 ; 6,58 ; 6,65 ; 6,69 ; 6,82 ; 6,96 ;  $l = 1 \text{ cm}$ .

Tableau II-17. Constantes de stabilité et données spectrophotométriques des complexes de nickel(II) formés à partir des ligands  $L^1$  et  $L^2$ .  $I = 0,1 M$  ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25 \text{ }^\circ C$ .

Complexe	$\log \beta_{1-2}$	$\lambda_{max} \text{ (nm)}$ ( $\epsilon_{max} \text{ (M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ )
$[Ni(L^1H_2)]^0$	-6,3(1)	438 (56)      500 (90)
$[Ni(L^2H_2)]^0$	-8,05(4)	450 (81)      520 (64)

Les spectres électroniques calculés entre 350 et 600 nm pour l'ion nickel(II) et les espèces  $[Ni(L^1H_2)]^0$  et  $[Ni(L^2H_2)]^0$  sont représentés Figure II-22. Les valeurs calculées des coefficients d'extinction molaires pour les espèces  $[Ni(L^1H_2)]^0$  et  $[Ni(L^2H_2)]^0$  aux longueurs d'onde des maxima d'absorbance sont incluses dans le Tableau II-17.

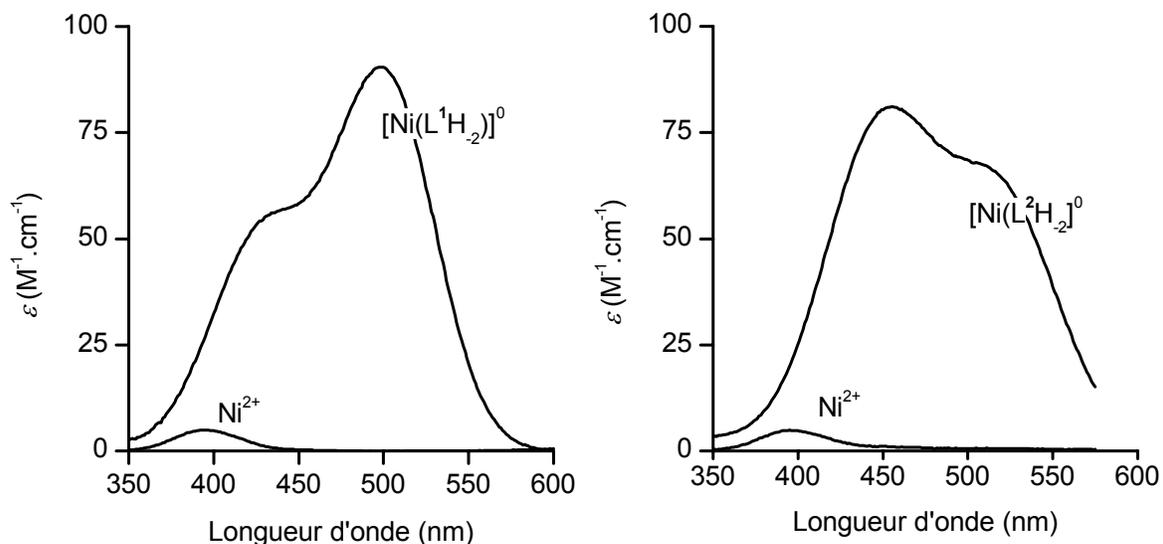


Figure II-22. Spectres électroniques calculés des complexes de nickel(II) formés avec les ligands  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$ .  $I = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ ) ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 1.4 Discussion

Avant d'entamer la discussion de nos résultats thermodynamiques et spectroscopiques, les propriétés structurales du complexe  $\text{rac}-[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Figure II-23) publiées par Busch et ses collaborateurs en 2001 [263] sont brièvement rappelées en préambule de ce paragraphe. La molécule cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  et la cohésion cristalline est maintenue au moyen d'un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires de type  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{NH}$ .

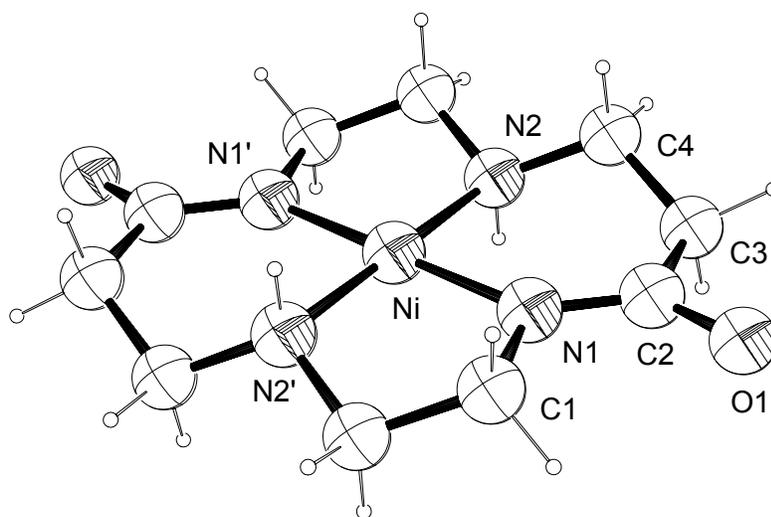
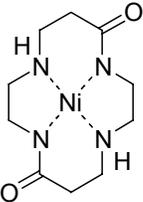
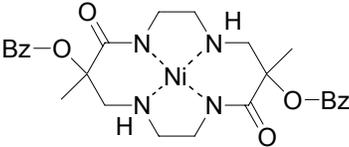
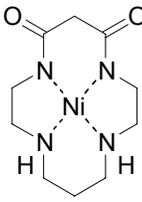


Figure II-23. Structure cristallographique de  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 % [263].

L'atome de nickel bas-spin est situé dans le plan constitué par les quatre atomes d'azote du macrocycle ( $\text{N1-Ni-N2} = 93,9(2)^\circ$ ). L'examen des données structurales du complexe plan-carré révèle que les liaisons Ni-N(imide) sont légèrement plus courtes que les liaisons Ni-N(amine), respectivement 1,892(5) Å et 1,902(5) Å (Tableau II-18). La même différence de longueur est observée dans le cas du complexe bas-spin centrosymétrique  $[\text{Ni}(\text{L}^{67}\text{H}_2)]^0$  [165]. En revanche, la structure cristallographique du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$  indique que l'atome de nickel s'écarte du plan moyen des quatre atomes d'azote d'environ 0,05 Å et que la différence de longueur entre les liaisons Ni-N(amine) et Ni-N(imide) est de 0,05 Å [271,272]. La comparaison des données structurales des complexes *trans* et *cis* révèlent également que les distances Ni-N(imide) de  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,892 Å) sont relativement proches de celles du composé  $[\text{Ni}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$  (1,889 Å). En revanche, les distances Ni-N(amine) de  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont plus courtes (1,902 Å contre 1,941 Å pour  $[\text{Ni}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$ ) ce qui signifie qu'à l'état solide les interactions entre les amines secondaires de  $\text{L}^1$  et le centre métallique sont plus fortes. Du fait des contraintes stériques engendrées par la proximité des deux groupements amide, les longueurs de liaison Ni-N(amine) de  $[\text{Ni}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$  s'écartent de 0,04 Å de la valeur idéale requise pour un ion nickel(II) bas-spin ( $\text{Ni-N(amine)} = 1,90$  Å [273,274]). Par ailleurs, la présence de groupements amide en position *cis* dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$  déforme les angles N-Ni-N des cycles constitués de cinq atomes et de six

atomes qui valent respectivement 84,9° et 95° [271]. Ces valeurs s'écartent d'environ 1° de celles mesurées pour l'isomère *trans*, respectivement 86,1(2)° et 93,9(2)°. Aux vues de ces résultats, il apparaît que le ligand L<sup>16</sup> est moins adapté à la complexation de l'ion Ni<sup>2+</sup> bas-spin que le ligand L<sup>1</sup> puisque la proximité des groupements amide confère au macrocycle un caractère plus rigide qui ne lui permet pas de s'adapter parfaitement à la taille de l'ion métallique.

Tableau II-18. Longueurs de liaison nickel-azote (valeurs moyennes) et distance entre le centre métallique et le plan moyen des quatre atomes d'azote (en Å).

			
	[Ni(L <sup>1</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·H <sub>2</sub> O	[Ni(L <sup>67</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> <sup>a</sup>	[Ni(L <sup>16</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> <sup>b</sup>
Ni-N(imide)	1,892(5)	1,911(3)	1,889(3)
Ni-N(amine)	1,902(5)	1,915(3)	1,941(3)
<i>d</i> (Ni-N <sub>4</sub> )	0	0	0,05

<sup>a</sup> Référence [165]. <sup>b</sup> Référence [271].

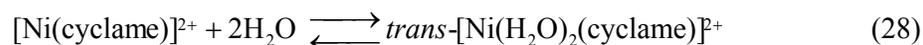
La stabilité du complexe [Ni(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O (log β<sub>11-2</sub> = -6,27) en solution aqueuse est diminuée d'environ une unité logarithmique par rapport à celle de l'isomère *cis* [Ni(L<sup>16</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> (log β<sub>11-2</sub> = -5,15) [32] en raison de la plus faible basicité de L<sup>1</sup> (log β<sub>012</sub> = 15,04 pour L<sup>1</sup> et 15,34 pour L<sup>16</sup>). Par ailleurs, le dérivé *N*-méthylé L<sup>2</sup> forme un complexe moins stable (log β<sub>11-2</sub> = -8,05) que L<sup>1</sup> (log β<sub>11-2</sub> = -6,27) en accord avec la diminution du caractère σ-donneur des amines tertiaires par rapport aux amines secondaires [275]. Cette baisse de stabilité traduit vraisemblablement un allongement des longueurs de liaisons Ni-N(amine) et une diminution de la force du champ de ligand. En effet, les maxima d'absorption dans le visible du complexe [Ni(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·2H<sub>2</sub>O sont décalés d'environ 20 nm vers le rouge par rapport à [Ni(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O (Tableau II-19).

Tableau II-19. Valeurs des constantes de stabilité et données spectrophotométriques des complexes de nickel de dioxotétraamines.

Complexe	$\log \beta_{1-2}$	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon_{\max}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ))
$[Ni(L^1H_2)]^0$	-6,27(14) <sup>a</sup>	438 (56) et 500 (90)
$[Ni(L^2H_2)]^0$	-8,05(4) <sup>a</sup>	450 (81) et 520 (64)
$[Ni(L^{16}H_2)]^0$	-5,15 <sup>b</sup>	460 (100)

<sup>a</sup>  $I = 0,1$  M ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25$  °C ; ce travail. <sup>b</sup>  $I = 0,2$  M ( $NaClO_4$ ) ;  $T = 35$  °C ; références [51,117].

Généralement, les complexes de nickel formés à partir des dioxotétraamines cycliques présentent une bande située entre 410 et 465 nm avec un coefficient d'extinction molaire compris entre 80 à 100  $M^{-1}.cm^{-1}$  [276]. La présence de groupements amide en position *cis* induit une forte coplanarité du cycle et favorise la formation d'espèces plan-carrées bas-spin [49,276] à l'exception toutefois du complexe  $[Ni(L^{11}H_2)]^0$  (Schéma II-6) dont les investigations ont révélées l'existence d'un équilibre semblable à celui observé dans le cas du cyclame [276]. En effet, le spectre d'absorption du complexe  $[Ni(L^{11}H_2)]^0$  en solution aqueuse présente deux bandes situées à 380 et 465 nm associées respectivement à une espèce haut-spin octaédrique et à une espèce bas-spin plan-carrée [276]. Le même phénomène a été observé dans le cas du complexe plan carré bas-spin  $[Ni(\text{cyclame})]^{2+}$  ( $\lambda_{\max} = 445$  nm) qui est en équilibre (équation (28)) avec une espèce octaédrique *trans*-diaquo haut-spin ( $\lambda_{\max} = 678$  nm) [277-279].



La position de l'équilibre dépend de la température, de la taille de la cavité du macrocycle [274,280] et de la force ionique du milieu [278]. Ainsi, l'ajout d'un sel inerte à la solution provoque un déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe bas-spin. De manière similaire, l'ajout de  $KNO_3$  7 M à une solution aqueuse du complexe  $[Ni(L^{68}H_2)]^0$  (Schéma II-6) provoque une augmentation en intensité de la bande d'absorption centrée à 490 nm et une diminution de celles situées à 360 ( $27780$   $cm^{-1}$ ) nm et 625 nm ( $16000$   $cm^{-1}$ ) [281].



Schéma II-6

D'après le diagramme d'énergie relatif à un ion  $d^8$  dans un environnement octaédrique (Figure II-24), les trois transitions autorisées de spin sont  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  [282]. Généralement, les énergies associées à chacune de ces transitions varient respectivement de 7000 à 13000  $\text{cm}^{-1}$ , 11000 à 20000  $\text{cm}^{-1}$  et 19000 à 28000  $\text{cm}^{-1}$ . En conséquence, les deux bandes d'absorption associées à l'espèce haut-spin  $[\text{Ni}(\text{L}^{68}\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$  et  $625 \text{ nm}$ ) ont été attribuées respectivement aux transitions  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  et  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  [283].

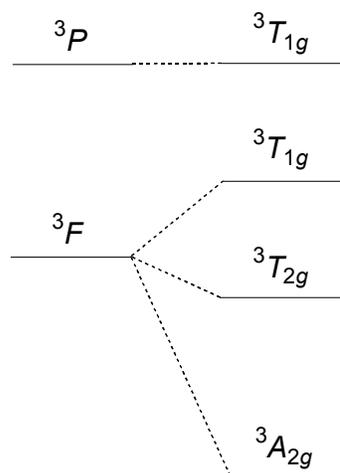


Figure II-24. Représentation simplifiée de l'éclatement du terme fondamental  ${}^3F$  et du premier état excité  ${}^3P$  d'un ion  $d^8$  dans un champ de ligand octaédrique (états triplets) [282].

De manière similaire, Busch et ses collaborateurs ont associé les deux bandes d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$  et  $500 \text{ nm}$ ) respectivement à des

espèces haut-spin et bas-spin [263]. Cette interprétation éronnée est en contradiction avec les propriétés diamagnétiques des complexes plan-carrés formés avec  $L^1$  et  $L^2$ , mises en évidence par spectroscopie RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ainsi que par la mesure des moments magnétiques. D'autre part, l'ajout de  $NaClO_4$  7 M à une solution aqueuse de  $[Ni(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  ou de  $[Ni(L^2H_2)]^0 \cdot 2H_2O$  ne modifie pas l'intensité relative des bandes d'absorption d-d ce qui écarte l'hypothèse d'un équilibre entre les deux états de spin en solution.

La déconvolution des spectres enregistrés à l'état solide dans la gamme d'énergie correspondant aux transitions d-d a révélé la superposition de quatre composantes gaussiennes.

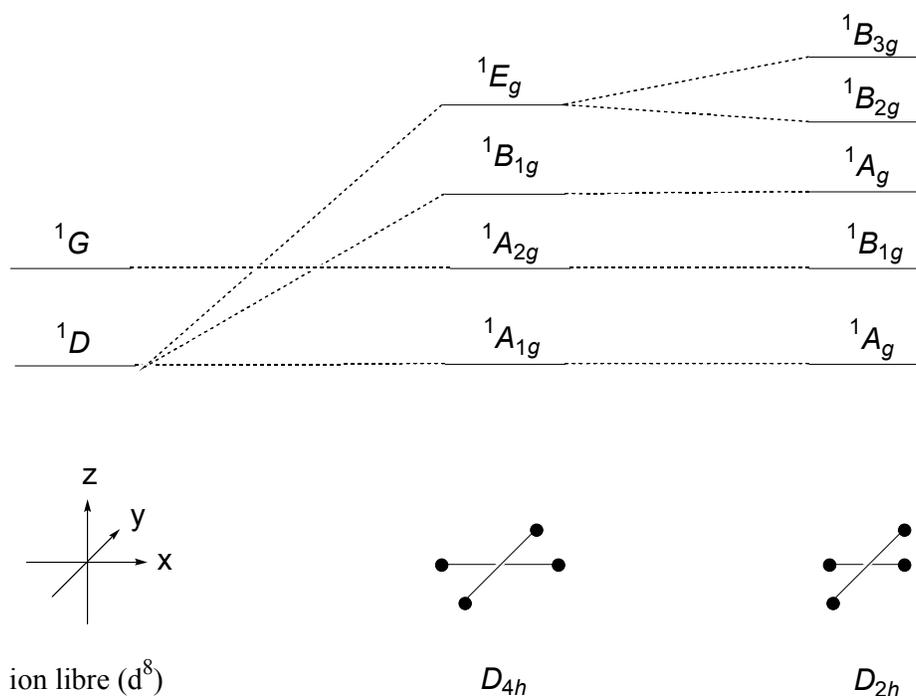


Figure II-25. Représentation simplifiée de l'éclatement du terme fondamental  $^1D$  et du premier état excité  $^1G$  d'un ion  $d^8$  dans un champ de ligand de symétrie  $D_{4h}$  et  $D_{2h}$  (états singulets) [284].

D'après le diagramme de corrélation relatif à un ion de configuration électronique  $d^8$  bas-spin dans un champ de ligand de symétrie tétragonale (Figure II-25), l'abaissement de symétrie du groupe ponctuel  $D_{4h}$  vers  $D_{2h}$  se traduit par la levée de dégénérescence du niveau d'énergie  $^1E_g$ . Ainsi, quatre transitions sont autorisées vibroniquement lorsque le complexe

admet une symétrie  $D_{2h}$ . En conclusion, la morphologie spectrale des bandes d'absorption enregistrée pour les deux complexes  $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide ou en solution aqueuse résulte vraisemblablement de la géométrie plan-carrée déformée du chromophore  $\text{NiN}_4$ .

## 2. Synthèse, structure et propriétés physico-chimiques des complexes de cuivre(II) du 5,12-dioxocyclame et du 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame

### 2.1 Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge des complexes

Les complexes de cuivre ont été préparés à partir des ligands  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  selon un mode opératoire identique : le ligand libre ( $\text{L}^1$  ou  $\text{L}^2$ ) a été dissous dans un minimum de méthanol puis deux équivalents de carbonate de sodium ont été ajoutés à la solution. Le sel métallique,  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (1 équivalent), a ensuite été ajouté lentement à la solution portée à reflux et agitée pendant 12 heures. Après filtration et évaporation de la solution, le résidu a été purifié par chromatographie sur colonne d'alumine. Les complexes de cuivre ont été obtenus sous la forme de poudres de couleur rouge.

Par comparaison aux ligands libres  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$ , les spectres infrarouge des complexes se caractérisent par la présence d'une bande amide I ( $\nu_{\text{CO}}$ ) située vers les plus basses énergies, respectivement  $1561 \text{ cm}^{-1}$  et  $1555 \text{ cm}^{-1}$ . Cette signature spectrale est typique des atomes d'azote amidiques déprotonés et coordonnés au centre métallique [265].

Le spectre infrarouge du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  révèle également la présence d'une bande large et intense située à  $3457 \text{ cm}^{-1}$  (Figure II-26) correspondant à la présence de molécules d'eau. Cette bande apparaît également dans le spectre du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu_{\text{OH}} = 3377 \text{ cm}^{-1}$ ). La déshydratation du composé  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par chauffage à pression atmosphérique (Schéma II-7) provoque un changement de couleur du complexe qui passe du rouge au vert. Le spectre infrarouge présenté à la Figure II-26, montre une diminution en intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  ainsi qu'une variation en énergie des bandes  $\nu_{\text{CO}}$  ( $+18 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_{\text{CN}}$  ( $-31 \text{ cm}^{-1}$ ).

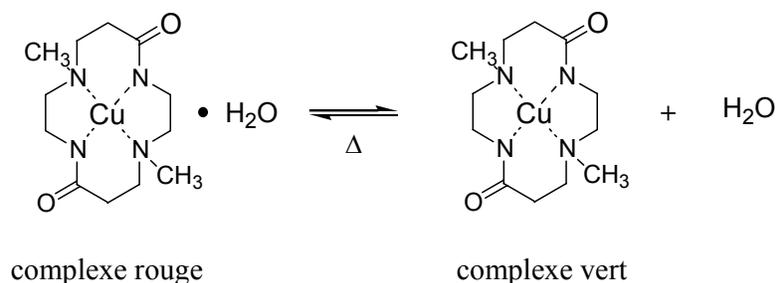


Schéma II-7

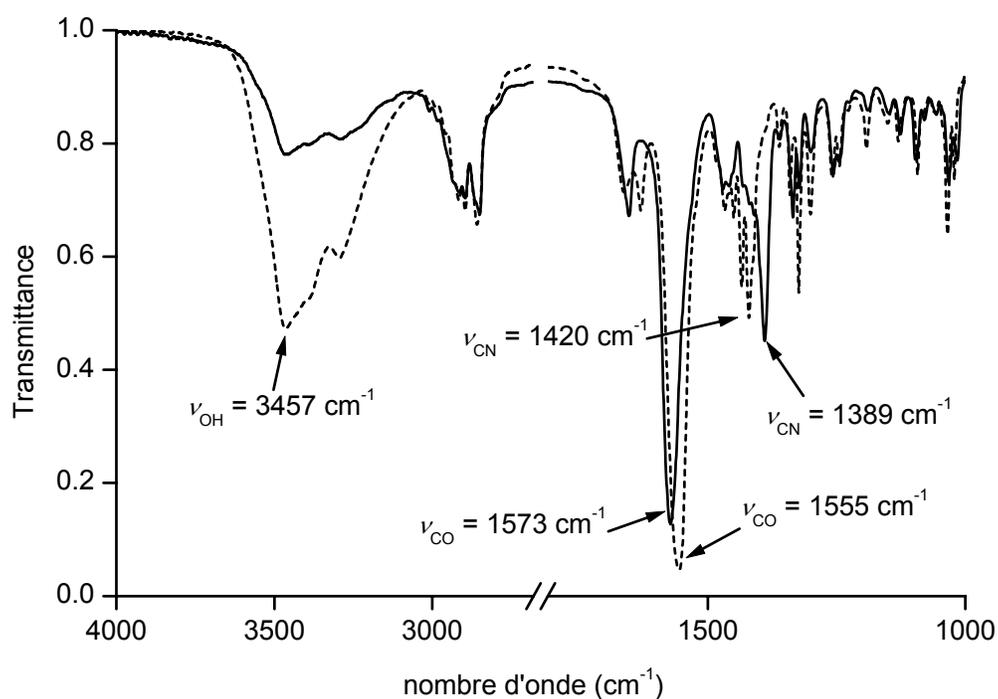


Figure II-26. Spectres infrarouge du complexe rouge  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)_2]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (---) et du complexe vert  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)_2]^0$  (—).

Le déplacement hypsochrome de la bande  $\nu_{\text{CO}}$  correspond à une diminution en longueur des liaisons C=O de la molécule. Inversement, le déplacement de la bande  $\nu_{\text{CN}}$  vers les plus basses énergies correspond à un allongement des liaisons C-N. Ces résultats laissent penser que les molécules d'eau de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)_2]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  interagissent avec les atomes d'oxygène des groupes carbonyle.

2.2 Description de la structure RX du complexe  $[Cu(L^1H_1)]Br \cdot C_2H_5NO_2$

Le complexe monoproté de composition  $[Cu(L^1H_1)]Br \cdot C_2H_5NO_2$  (Figure II-27) a été cristallisé à partir du milieu réactionnel constitué de nitroéthane contenant des traces d'acide acétique, du bromure de cuivre(II) et du ligand. Le spectre infrarouge de ce complexe présente deux bandes intenses situées à 1682 et 1562  $cm^{-1}$ . La bande de plus basse énergie est caractéristique d'une liaison C=O appartenant à un groupement amide dont l'atome d'azote est déprotoné et coordonné au centre métallique. La bande de plus haute énergie (1682  $cm^{-1}$ ) correspond à la protonation de l'atome d'oxygène d'un des groupements amide du complexe (fonction iminol) [87].

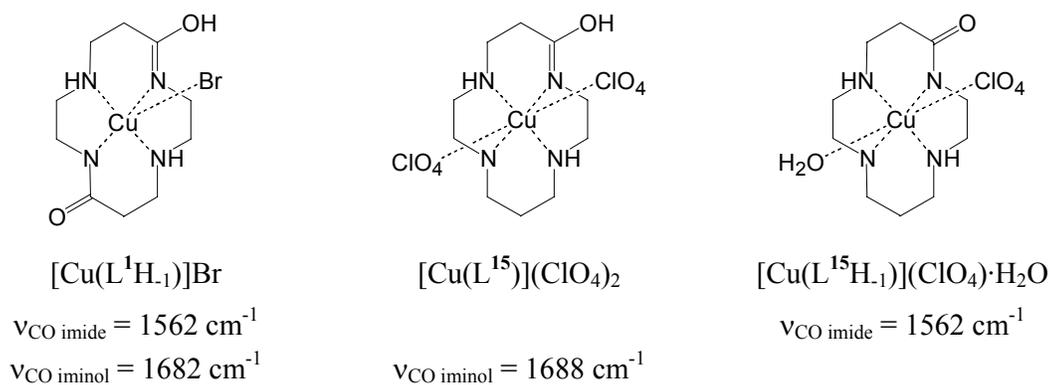


Figure II-27. Données infrarouge relatives aux complexes de cuivre des ligands  $L^1$  et  $L^{15}$  [91].

Le composé  $[Cu(L^1H_1)]Br \cdot C_2H_5NO_2$  cristallise dans le groupe d'espace  $Cc$  (Annexe 1). Une vue ORTEP de la structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X est présentée Figure II-28. Les longueurs de liaison et les angles relatifs à la structure sont regroupés dans le Tableau II-20.

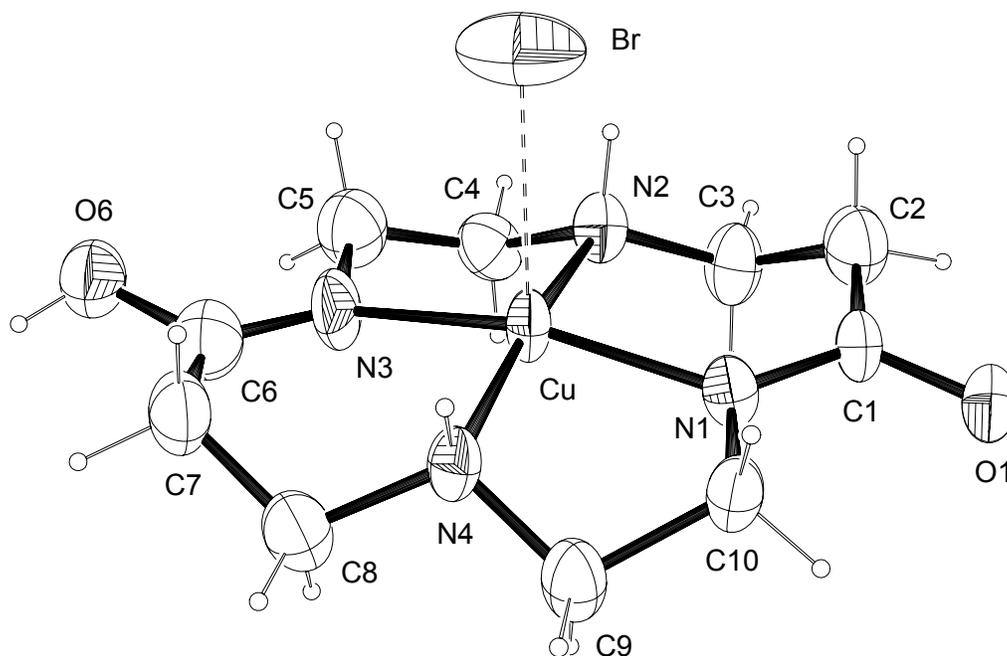


Figure II-28. Vue ORTEP de la structure cristallographique de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau II-20. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br}$ .

<b>Longueurs</b>			
Cu-N1	1,97(1)	N1-C1	1,30(1)
Cu-N2	2,00(1)	C1-O1	1,30(1)
Cu-N3	1,97(1)	N3-C6	1,28(2)
Cu-N4	2,04(1)	C6-O6	1,35(2)
Cu-Br	2,823(1)		
<b>Angles</b>			
N1-Cu-N2	94,3(5)	O1-C1-N1	120,7(1)
N2-Cu-N3	85,3(5)	O1-C1-C2	119,0(1)
N3-Cu-N4	94,9(5)	N1-C1-C2	119,3(1)
N4-Cu-N1	83,6(5)	N3-C6-O6	121,0(1)
N1-Cu-N3	165,2(2)	N3-C6-C7	121,2(2)
N2-Cu-N4	172,6(2)	O6-C6-C7	115,5(1)

Conformément aux données spectroscopique dans le domaine infrarouge, l'ion cuivrique est coordonné par une amide déprotonée, un groupement iminol N=C-OH et par les deux amines secondaires du macrocycle. La géométrie du complexe est une pyramide à base carrée déformée dont le sommet est occupé par un atome de brome. Les quatre atomes d'azote du cycle sont pratiquement coplanaires et dévient de  $\pm 0,0615$  Å du plan moyen. L'atome de brome en position apicale interagit faiblement avec le centre métallique (Cu-Br = 2,822(1) Å) et l'axe de la liaison forme un angle de  $1^\circ$  avec la perpendiculaire au plan moyen N<sub>4</sub>. L'atome de cuivre est situé à 0,191(3) Å au-dessus de ce plan. Par comparaison, l'ion Cu<sup>2+</sup> du complexe monoprotoné [Cu(L<sup>15</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Figure II-27) dévie de 0,067 Å du plan moyen [91].

Les valeurs des angles N1-Cu-N3 (165,2(2)°) et N2-Cu-N4 (172,6(2)°) sont inférieures à 180° et proches des valeurs mesurées pour les complexes pentacoordiné de cuivre(II) ayant une géométrie pyramidale à base carrée (160-170°) dans lesquels l'ion métallique se situe au-dessus du plan moyen. Le paramètre  $\tau$ , défini par l'équation (29) [285], représente le pourcentage de distorsion du polyèdre de coordination entre une géométrie pyramidale à base carrée parfaite ( $\tau = 0$  %) de symétrie C<sub>4v</sub>, et une géométrie bipyramidale trigonale D<sub>3h</sub> ( $\tau = 100$  %). La valeur de  $\tau$  calculée pour le complexe pentacoordiné [Cu(L<sup>1H.1</sup>)]Br·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> est de 12,3 % (avec  $\beta = \text{N2-Cu-N4}$  et  $\alpha = \text{N1-Cu-N3}$ ) ce qui signifie que la géométrie du polyèdre de coordination est proche d'une pyramide à base carrée.

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} \times 100 \quad (29)$$

où  $\beta$  et  $\alpha$  sont les angles de la base pyramidale ( $\beta > \alpha$ ).

Les distances Cu-N1 et Cu-N3 sont en moyenne plus courtes (1,97(1) Å) que les distances Cu(II)-N(amine secondaire) (2,02(1) Å). Cet écart traduit la plus forte interaction des amides déprotonés (anions imides) avec le centre métallique. La longueur de la liaison C1-O1 (1,30(1) Å) est plus grande que celle déterminée pour le ligand libre L<sup>1</sup> (1,264(2) Å) (Tableau II-3). La liaison C=O s'allonge en raison de la délocalisation plus importante des électrons de l'atome d'azote vers l'atome d'oxygène de l'imide. Parallèlement, le caractère de double liaison de la liaison C-N est accentué (C1-N1 = 1,342(2) et 1,299(14) Å pour L<sup>1</sup> et [Cu(L<sup>1H.1</sup>)]Br·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, respectivement). La protonation de l'atome d'oxygène amidique augmente la longueur de la liaison C=O de 0,05 Å (C6-O6 = 1,35(2)) et se traduit par l'apparition d'une bande à 1682 cm<sup>-1</sup> dans le spectre infrarouge (Figure II-27). En revanche,

les distances C-N et Cu-N(imide) ne sont pas modifiées de façon significative (C6-N3 = 1,28(2) Å ; C1-N1 = 1,299(14) Å et Cu-N1 = 1,970(11) Å ; Cu-N3 = 1,966(13) Å). Ces résultats contrastent avec ceux obtenus pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^{15}\text{H}_1)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^{15})]^{2+}$  [91] (Figure II-27) où la protonation de l'atome d'oxygène se traduit à la fois par un allongement des liaisons C=O et Cu-N(imide) et par un raccourcissement de la liaison C-N(imide). Les variations observées sont respectivement de 0,04, 0,014 et 0,026 Å. Le même phénomène est observé dans le cas du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^{69}\text{H}_1)]^+$  (Figure II-29) pour lequel la protonation d'un des deux groupements amide se traduit par l'augmentation des longueurs C=O et Cu-N(imide) de 0,05 et 0,02 Å respectivement et par la diminution de la distance C-N(imide) de 0,012 Å [52].

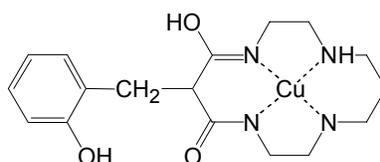


Figure II-29. Formule chimique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^{70}\text{H}_1)]^+$  [52].

Les deux cycles chélates propylènediamine du complexe adoptent une conformation "chaise" [286]. Les atomes de carbone de chaque cycle éthylènediamine sont situés du même côté du plan moyen  $\text{N}_4$ , bien que les atomes C4 et C9 liés aux atomes d'azote des amines s'écartent d'avantage du plan que les atomes C5 et C10 adjacents aux atomes d'azote amidiques (Tableau II-21). Ces écarts confèrent une conformation "enveloppe" déformée aux cycles chélates N1-C10-C9-N4-Cu et N2-C4-C5-N3-Cu.

Tableau II-21. Déviation (en Å) de la position des atomes de carbone des cycles éthylènediamines par rapport au plan moyen N1-N2-N3-N4.

	C4	C5	C9	C10
Déviation (Å)	-0,61(2)	-0,04(2)	-0,71(2)	-0,18(2)

Compte tenu de la présence de deux amines chirales au sein du cycle, deux diastéréoisomères peuvent se former. Si les deux centres chiraux possèdent des configurations différentes, le diastéréoisomère est dit *N*-mésó. Dans le cas contraire, le mélange racémique

de stéréoisomère *R,R* et *S,S* est dénomé *N-rac* [287]. D'après la structure cristallographique, les deux amines sont homochirales d'où une stéréochimie *N-rac* du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_{1})]\text{Br}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Les unités macrocycliques s'organisent sous la forme de chaînes linéaires disposées tête-bêche et orientées selon l'axe *a* ( $a = 10,189(1)$  Å) de la maille cristalline (Figure II-30). Les molécules de nitrométhane et les anions bromures sont situés entre les chaînes parallèles. La cohésion cristalline est maintenue au moyen d'un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires (Tableau II-22). Les unités macrocycliques d'une même chaîne sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène de type  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{C}=\text{N}$ . La bonne qualité des données cristallographiques nous a permis de déterminer la distance de la liaison  $\text{O6}-\text{HO6}\cdots\text{O1}$  ( $1,653(7)$  Å). La courte distance qui sépare les deux atomes d'oxygène O6 et O1 ( $2,480(8)$  Å) est proche de celle mesurée dans le cas du dimère  $[\text{H}(\text{N}-(1\text{-adamantyl})\text{lipoamide})_2]^+$  ( $2,439(4)$  Å) où les deux atomes d'oxygène amidiques sont reliés par un pont hydrogène  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}$  [288]. Par ailleurs, les autres liaisons hydrogène de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_{1})]\text{Br}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  font intervenir les amines secondaires et les atomes de brome. L'atome d'azote N2 d'une unité macrocyclique interagit avec deux atomes de brome par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène intramoléculaire ( $\text{N2}\cdots\text{Br} = 3,56(1)$  Å,  $\text{N2}-\text{HN2}\cdots\text{Br} = 111(7)^\circ$ ) et d'une liaison hydrogène intermoléculaire ( $\text{N2}\cdots\text{Br} = 3,53(1)$  Å,  $\text{N2}-\text{HN2}\cdots\text{Br} = 133(8)^\circ$ ). Dans ce dernier cas, l'atome de brome appartient à une molécule adjacente générée par la transformation de symétrie  $x, -y + 1, z - 1/2$ .

Tableau II-22. Valeurs des longueurs de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires (Å) et des angles ( $^\circ$ ) relatifs à  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_{1})]\text{Br}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  <sup>a</sup>.

D-H $\cdots$ A	<i>D</i> (D-H)	<i>d</i> (H $\cdots$ A)	<i>d</i> (D $\cdots$ A)	$\angle$ (DHA)
O6-HO6 $\cdots$ O1 <sup>(i)</sup>	0,851(9)	1,653(7)	2,480(8)	163,3(9)
N2-HN2 $\cdots$ Br <sup>(ii)</sup>	1,10(10)	2,68(11)	3,526(12)	133(8)
N2-HN2 $\cdots$ Br	1,10(10)	3,02(11)	3,558(11)	111(7)
N4-HN4 $\cdots$ Br <sup>(iii)</sup>	0,69(11)	2,93(11)	3,470(11)	137(12)

<sup>a</sup> Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i)  $x - 1, y, z$  ; (ii)  $x, -y + 1, z - 1/2$  ; (iii)  $x, -y + 1, z + 1/2$ .

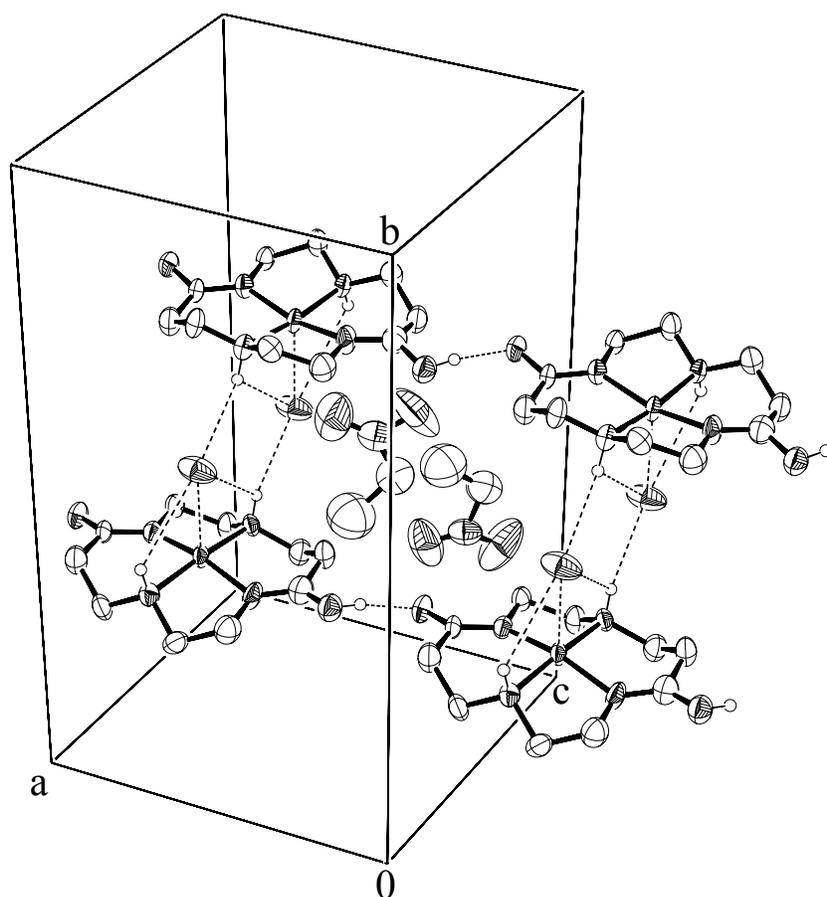


Figure II-30. Projection selon l'axe cristallographique  $c$  de la structure de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ .

## 2.2 Spectroscopie UV-visible

### a. UV-visible à l'état solide

Les spectres des complexes de cuivre dérivés des ligands  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^{14}$  (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) et  $\text{L}^{71}$  (1,8-diméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) ont été enregistrés à l'état solide entre 200 et 1500 nm. Les valeurs des maxima des bandes d'absorption sont répertoriées dans le Tableau II-23.

Tableau II-23. Valeurs des maxima d'absorption (en nm) des complexes cuivriques des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>14</sup> et L<sup>71</sup>.

	[Cu(L <sup>1</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>2</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>2</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>	[Cu(L <sup>14</sup> )] <sup>2+</sup>	[Cu(L <sup>71</sup> )] <sup>2+</sup>
$\pi \rightarrow \pi^*$	216	216	226	-	-
$\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$	270	275	278	272	287
$\pi_N \rightarrow d_{Cu}$			313		
d $\rightarrow$ d	494	510	456 588	490	530

Pour les complexes [Cu(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O, [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>, la bande centrée à 216 ou 226 nm sur les spectres est attribuée sans ambiguïté aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des électrons des liaisons carbonyle tandis que celle localisée vers 270-278 nm résulte vraisemblablement d'un transfert de charge des atomes d'azote (N(imide) et N(amine)) vers une orbitale d du cuivre [289,290]. Dans le cas de [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>, le spectre d'absorption présente une seconde bande de transfert de charge située à 313 nm. D'après la littérature [291,292], cette bande correspondrait à une transition  $\pi_{N(\text{imide})} \rightarrow d_{Cu}$  tandis que celle située vers les plus hautes énergies ( $\lambda_{\text{max}} = 278$  nm) résulterait principalement d'un transfert de charge  $\sigma_{N(\text{amide})} \rightarrow d_{Cu}$ .

Les transitions d-d des complexes [Cu(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O apparaissent sous la forme de bandes larges respectivement à 494 nm et 510 nm. Ces maxima sont similaires à ceux observés pour les complexes du cyclame ([Cu(L<sup>14</sup>)]<sup>2+</sup>) et du 1,8-diméthylcyclame ([Cu(L<sup>71</sup>)]<sup>2+</sup>) ce qui laisse penser que la géométrie des complexes [Cu(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O est de type plan-carré [121]. En revanche, le spectre du complexe [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> présente deux bandes d-d situées à 456 nm et 588 nm ce qui signifie que la rupture des liaisons hydrogène C=O...H<sub>2</sub>O perturbe les niveaux d'énergie des orbitales d du cuivre(II).

Les spectres électroniques de réflexion diffuse des complexes [Cu(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O, [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> à l'état solide ont été déconvolués entre 400 nm et 800 nm par ajustement de gaussiennes (Figure II-31). Les résultats des ajustements sont reportés dans les Tableau II-24 et Tableau II-25.

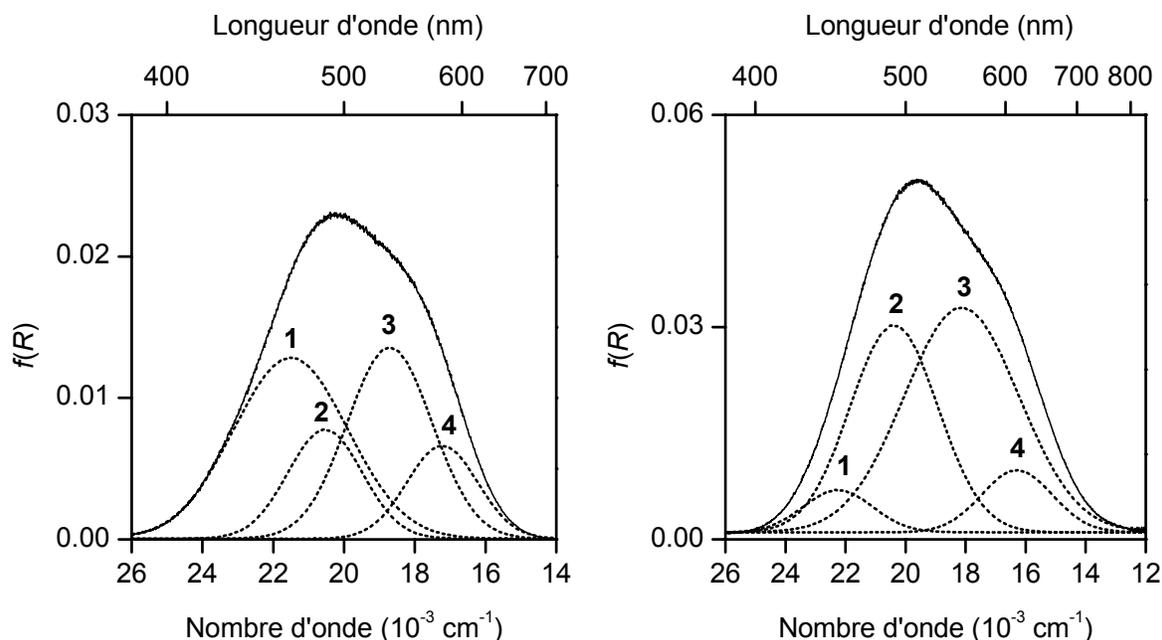


Figure II-31. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (gauche) et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (droite) à l'état solide.

Tableau II-24. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 7,9 \times 10^{-9}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 2,3 \times 10^{-8}$ ) à l'état solide.

Pic	$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$				$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
$\nu (\text{cm}^{-1})$	21500	20530	18700	17230	22250	20380	18130	16290
$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	465	487	535	580	449	491	551	614
$\Delta \nu_{1/2} (\text{cm}^{-1})$	3210	2100	2400	2000	2298	2920	2342	3820
A (%)	40	16	31	13	6	35	50	9

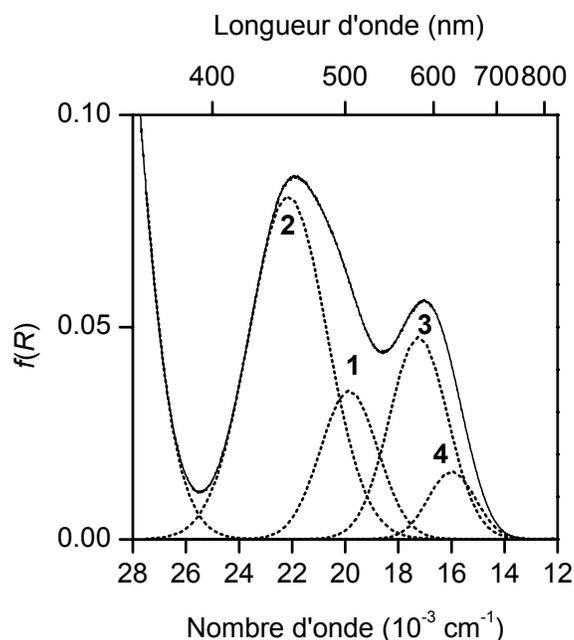


Figure II-32. Spectre électronique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  à l'état solide.

Tableau II-25. Analyse gaussienne du spectre électronique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  à l'état solide ( $\sigma = 8,2 \times 10^{-9}$ ).

Pic	2	1	3	4
$\nu(\text{cm}^{-1})$	22150	19850	17230	15990
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	451	504	580	625
$\Delta\nu_{1/2}(\text{cm}^{-1})$	2905	2156	2189	1748
$A$	53	17	23	6

Pour chaque complexe, la présence de quatre transitions suggère la levée complète de dégénérescence des niveaux d'énergie des cinq orbitales d de l'ion cuivre(II). De ce fait, le groupe ponctuel de symétrie du chromophore  $\text{CuN}_4$  des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  à l'état solide est vraisemblablement  $D_{2h}$  [293].

#### b. UV-visible en solution

En solution aqueuse, les spectres d'absorption des complexes de cuivre dérivés des ligands  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  présentent trois bandes d'absorption entre 200 et 900 nm. Les longueurs

d'onde des maxima relatifs aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$  et  $d \rightarrow d$  des composés  $[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$ ,  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$ ,  $[Cu(L^{14})]^{2+}$  et  $[Cu(L^{71})]^{2+}$  sont proches de celles mesurées à l'état solide (Tableau II-26). En revanche, le coefficient d'extinction molaire des complexes  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$  ( $\epsilon_{max} = 140 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) et  $[Cu(L^{71})]^{2+}$  ( $\epsilon_{max} = 192 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) sont environ deux fois plus élevés que ceux de  $[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  ( $\epsilon_{max} = 64 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) et  $[Cu(L^{14})]^{2+}$  ( $\epsilon_{max} = 87 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), respectivement.

Tableau II-26. Valeurs des maxima ( $\lambda_{max}$  en nm) et des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{max}$  en  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) relatifs aux complexes de cuivre en solution aqueuse.

	$[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$	$[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$	$[Cu(L^{14})]^{2+}$	$[Cu(L^{71})]^{2+}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	209 (16000)	209 (18300)	-	-
$\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$	251 (5600)	264 (5300)	253 (7200)	274 (6000)
$d \rightarrow d$	496 (64)	487 (140)	506 (87)	536 (192)

La déconvolution de l'enveloppe spectrale de  $[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  et  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$  entre 400 et 700 nm (Figure II-33) révèle la présence d'une bande intense située à 485 nm et d'une bande de plus faible intensité localisée vers les plus grandes longueurs d'onde ( $\lambda_{max} = 545-564$  nm). Le profil étroit des bandes suggère que le groupe de symétrie ponctuel des complexes en solution aqueuse est plus élevé qu'à l'état solide. Par ailleurs, les coefficients d'extinction molaire des deux complexes sont relativement faibles. Par conséquent, la géométrie des chromophores  $CuN_4$  de  $[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  et  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$  en solution aqueuse est probablement centrosymétrique et de type  $D_{4h}$  [294].

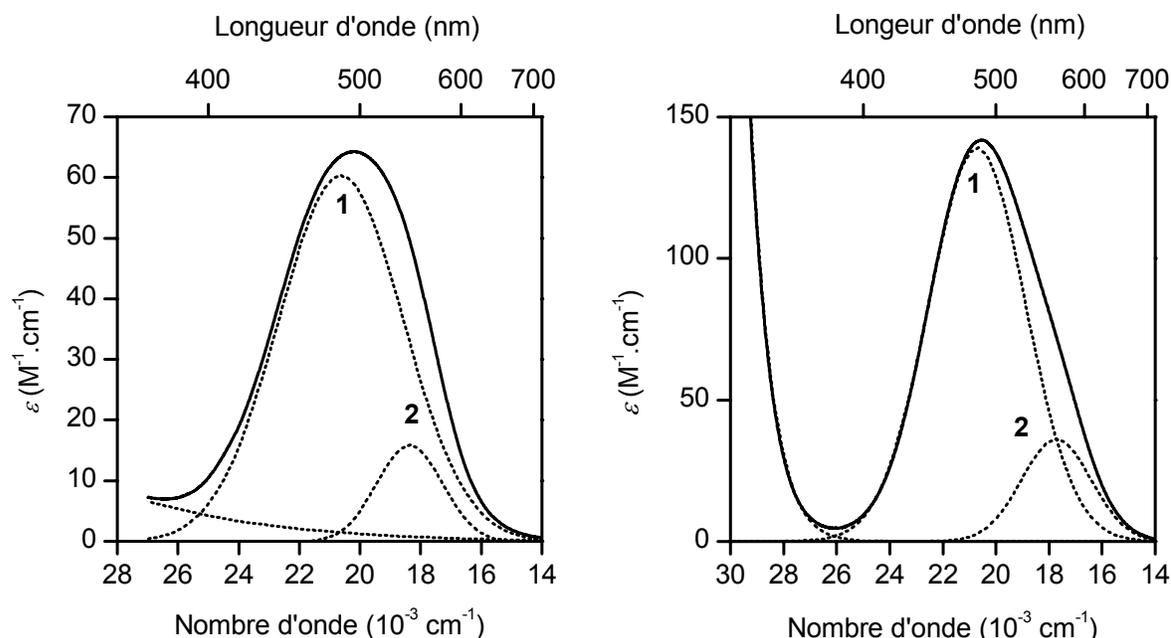


Figure II-33. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  (gauche) et  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$  (droite) en solution aqueuse.

Tableau II-27. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$  et  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$  en solution aqueuse.

Pic	$[Cu(L^1H_2)]^0 \cdot H_2O$		$[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$	
	1	2	1	2
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	20620	18360	20700	17720
$\lambda_{max}$ (nm)	485	545	483	564
$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	60	16	139	36
$\Delta\nu_{1/2}$ ( $cm^{-1}$ )	4105	2165	3626	2614
$f$	0,00134	0,00019	0,00273	0,00051

En revanche, le spectre électronique du complexe vert  $[Cu(L^2H_2)]^0$  en solution dans le dichlorométhane anhydre (Figure II-34) est constitué de trois bandes entre 370 et 700 nm (Tableau II-28). La similitude de ce spectre avec celui obtenu à l'état solide ainsi que les faibles valeurs des coefficients d'extinction molaire suggèrent que le chromophore  $CuN_4$  adopte une géométrie centrosymétrique de type  $D_{2h}$  [294].

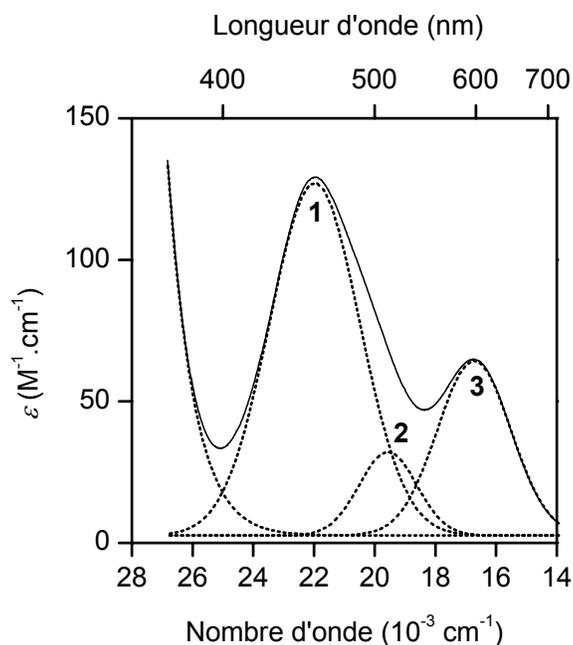


Figure II-34. Déconvolution du spectre électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  en solution dans le dichlorométhane.

Tableau II-28. Analyse gaussienne du spectre électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  en solution dans le dichlorométhane ( $\sigma = 0,017$ ).

Pic	1	2	3
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	21980	19560	16720
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	455	511	598
$\epsilon_{\text{max}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	149	37	75
$\Delta\nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	2959	1886	2411
$f$	0,00199	0,00030	0,00080

### c. Discussion

Le spectre UV-visible du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0$  en solution présente une bande d'absorption d-d dont les caractéristiques ( $\lambda_{\text{max}} = 497$  nm et  $\epsilon_{\text{max}} = 64$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) sont assez proches de celles de l'isomère  $[\text{Cu}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0$  [280] ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm et  $\epsilon_{\text{max}} = 86$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). D'après la littérature, les valeurs des maxima des bandes et des coefficients d'extinction

molaires de ces complexes sont en accord avec une géométrie plan-carrée (symétrie  $D_{4h}$ ) [121]. Toutefois, en raison de l'effet  $\sigma$ -donneur plus important des anions imides par rapport aux amines, les maxima des bandes d'absorption des complexes de dioxotétraamines se situent à des longueurs d'onde plus courtes que ceux des tétraamines cycliques [295]. En revanche, la  $N$ -alkylation des groupements amine s'accompagne généralement d'un déplacement bathochrome des bandes de transfert de charge et de transition d-d [296]. Cela est en accord avec une diminution de la force du champ de ligand provoquée par l'allongement des liaisons Cu-N. Il est par conséquent surprenant de constater que le maximum de la bande d'absorption du complexe méthylé  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  soit inférieur à celui mesuré pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0$  (respectivement  $\lambda_{\text{max}} = 487$  et  $497$  nm). Néanmoins, le coefficient d'extinction molaire de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 140 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est pratiquement deux fois plus élevé que celui de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 64 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ce qui est conforme à ce qui est observé dans le cas du cyclame et de son dérivé diméthylé 1,8-diméthyl-1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane (respectivement  $\epsilon_{\text{max}} = 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{\text{max}} = 209 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Tableau II-26) [297,298].

L'éclatement des niveaux énergétiques des orbitales d de l'ion cuivre(II) dans un champ de symétrie axiale est présenté à la Figure II-35 [284,299]. D'après le diagramme, quatre transitions électroniques sont *a priori* possibles lorsque la symétrie du chromophore  $\text{CuN}_4$  est  $D_{2h}$  ( $d_{yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ ,  $d_{xz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ ,  $d_z^2 \rightarrow d_x^2 - y^2$  et  $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$ ). Néanmoins, ces transitions sont gouvernées par des règles de sélection qui traduisent les restrictions concernant les changements d'états possibles pour un atome. Toute transition qui viole une règle de sélection est dite "interdite". Dans le cas contraire, elle est dite "autorisée". Selon la règle de spin, toute transition qui implique un changement de spin ( $\Delta S \neq 0$ ) est interdite. Pour un ion  $\text{Cu}^{2+}$  (configuration  $d^9$ ) dans un environnement tétragonal ( $D_{2h}$  par exemple), l'état fondamental a une multiplicité égale à 2 ( $S = 1/2$ ) et les états excités sont de même multiplicité. Par conséquent, les transitions électroniques sont toutes autorisées de spin. Selon la règle dite de Laporte (règle de symétrie), les seules transitions autorisées sont celles qui impliquent un changement de parité : de pair à impair ( $g \rightarrow u$ ) ou d'impair à pair ( $u \rightarrow g$ ). Dans le groupe centrosymétrique  $D_{2h}$ , les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_z^2$  et  $d_x^2 - y^2$  possèdent toutes la même parité ( $g$ ). De ce fait, les quatre transitions d-d sont interdites selon la règle de Laporte. Néanmoins, un processus vibronique (ou vibrationnelle-électronique) tel que des vibrations asymétriques des liaisons cuivre-azote de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  peut temporairement annihiler l'existence du centre d'inversion et permettre ainsi de lever

l'interdiction imposée par la règle de Laporte. Dans le groupe ponctuel de symétrie  $D_{2h}$ , les quatre transitions électroniques  $d_{yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ ,  $d_{xz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ ,  $d_z^2 \rightarrow d_x^2 - y^2$  et  $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$  sont toutes autorisées vibroniquement [293].

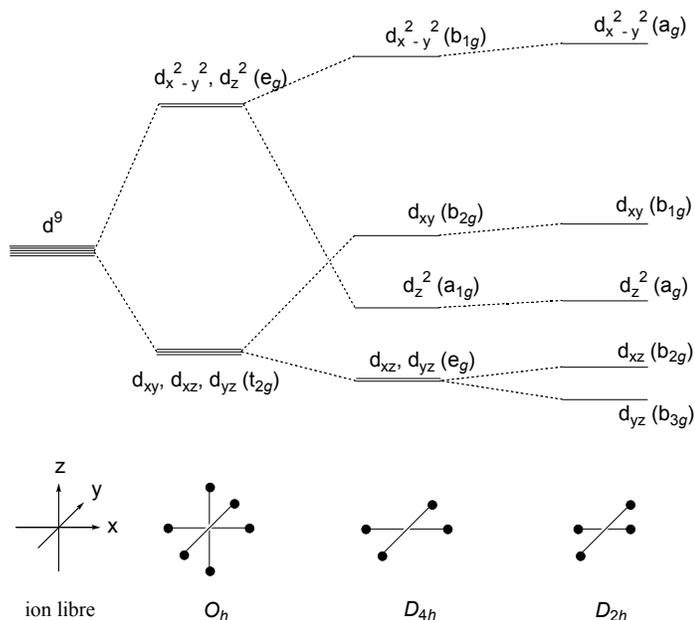


Figure II-35. Niveaux d'énergie des orbitales d du centre métallique selon la géométrie des complexes [284,299].

L'existence d'une bande de transfert de charge  $\pi_{N(\text{imide})} \rightarrow d_{Cu}$  dans le spectre de réflexion diffuse du complexe  $[Cu(L^2H_2)]^0$  de couleur verte, suggère une interaction entre les orbitales  $p_z$  des deux atomes d'azote imidiques et l'orbitale  $d_{xz}$ , les axes  $x$  et  $y$  étant conventionnellement orientés selon les directions respectives des liaisons Cu-N(imide) et Cu-N(amine). Par conséquent, le niveau d'énergie de l'orbitale  $d_{yz}$  se situe en-dessous de celui de l'orbitale  $d_{xz}$ , les autres niveaux s'échelonnant dans l'ordre  $d_x^2 - y^2 > d_{xy} > d_z^2 > d_{xz} > d_{yz}$ . Il s'en suit que la transition  $d_{yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$  (bande 2) est la plus énergétique (Figure II-32). Lorsque le complexe est hydraté, la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupes carbonyle diminue la densité électronique des atomes d'azote imidiques et stabilise le niveau d'énergie de l'orbitale  $d_{xz}$ . De ce fait, l'énergie de la transition  $d_{xz} \rightarrow d_x^2 - y^2$  s'accroît et la bande 1 subit un déplacement hypsochrome (Figure II-31 et

Tableau II-29). En revanche, la bande **2** correspondant à la transition  $d_{yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$  se déplace vers les plus basses énergies ce qui traduit une déstabilisation de l'orbitale  $d_{yz}$ .

Dans le cas du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , le champ de ligand est renforcé par la présence des amines secondaires qui déstabilisent le niveau d'énergie de l'orbitale  $d_x^2 - y^2$ . D'autre part, les interactions  $\pi$  entre l'orbitale  $d_{yz}$  du cuivre et les groupements amine sont négligeables puisque celles-ci possèdent un caractère essentiellement  $\sigma$ -donneur. De ce fait, la structure électronique du complexe est vraisemblablement similaire à celle de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Tableau II-29).

Tableau II-29. Attribution des transitions électroniques  $d \rightarrow d$  à partir des spectres déconvolués des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$ .

	$D_{2h}$	$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$
<b>1</b>	$d_{xz} \rightarrow d_x^2 - y^2$	21500	22250	19850
<b>2</b>	$d_{yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$	20530	20380	22150
<b>3</b>	$d_z^2 \rightarrow d_x^2 - y^2$	18700	18130	17230
<b>4</b>	$d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$	17230	16290	15990

### 2.3 Résonance paramagnétique électronique

#### a. RPE à l'état solide

Les paramètres de décomposition spectrale RPE en bande X à basse température ( $T = 100$  K) des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  à l'état pulvérulent et dispersés dans une matrice de sulfate de magnésium sont résumés dans le Tableau II-30.

Les paramètres  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  calculés à partir des spectres de poudre sont typiques de complexes cuivrique de symétrie axiale  $D_{2h}$ . D'autre part, l'orbitale semi-occupée dans l'état fondamental est  $d_x^2 - y^2$  puisque  $g_3 > g_1 \approx g_2$ . La présence d'un ligand axial au sein du complexe pentacoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  se traduit par une augmentation de la valeur de  $g_3$  et une diminution de celle de  $g_2$ . En revanche, l'interaction des molécules d'eau avec le

complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  se traduit uniquement par la diminution du paramètre  $g_2$  ce qui conforte l'idée selon laquelle les molécules d'eau interagissent par liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des groupes carbonyle du complexe et n'interagissent pas avec le centre métallique.

Tableau II-30. Paramètres RPE de complexes cuivriques à l'état solide et à basse température ( $T = 100 \text{ K}$  ; matrice  $\text{MgSO}_4$ ).

Complexe	$g_1$	$g_2$	$g_3$
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,04	2,07	2,13
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	2,04	2,05	2,18
$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$	2,04	2,08	2,16
$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,04	2,07	2,16

b. RPE en solution

Les spectres RPE du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  enregistrés à température ambiante et en solution gelée à 100 K dans un mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v) sont présentés à la Figure II-36. Les données spectroscopiques relatives aux complexes,  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont regroupées dans le Tableau II-31.

Tableau II-31. Données de RPE de  $[\text{Cu}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en solution gelée (100 K) dans un mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v).

Complexe	$g_{\text{iso}}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\text{iso}}^{\text{a}}$	$A_{\parallel}^{\text{a}}$	$A_{\perp}^{\text{a}}$	$A^{\text{N a}}$
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,09	2,18	2,04	92,7	210,7	33,2	6,7
$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,09	2,18	2,04	89,7	207,7	30,7	6,1
$[\text{Cu}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,09	2,18	2,04	92,4	210,7	33,2	6,1

<sup>a</sup> $A_i \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$

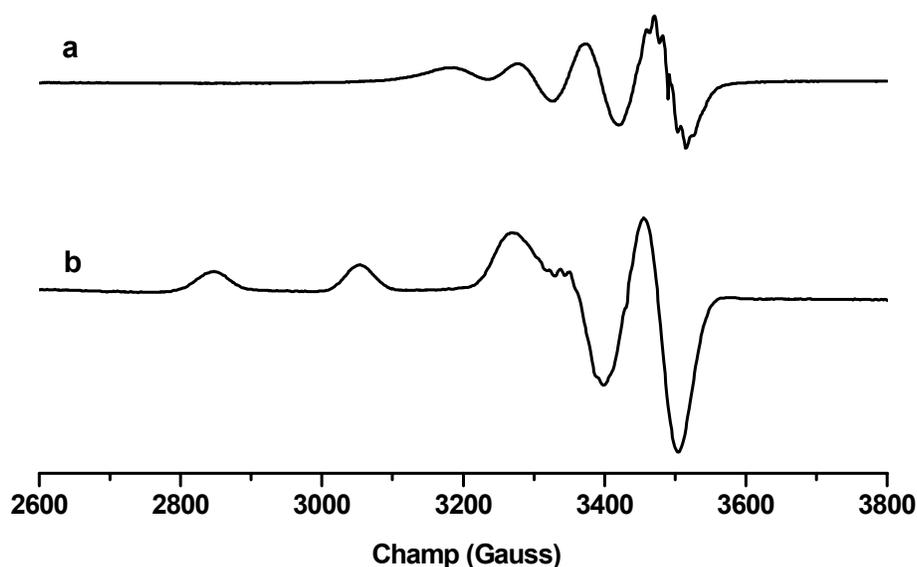


Figure II-36. Spectres RPE en bande X de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 298 K (a) et 100 K (b) dans un mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v).

Les paramètres  $g_{\text{iso}}$ ,  $A_{\text{iso}}$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $A_{\parallel}$  et  $A^{\text{N}}$  ont été lus directement sur les spectres tandis que les paramètres  $g_{\perp}$  et  $A_{\perp}$  sont déduits à l'aide des relations suivantes :

$$g_{\perp} = 0,5 \times (3 g_{\text{iso}} - g_{\parallel}) \quad (30)$$

$$A_{\perp} = 0,5 \times (3 A_{\text{iso}} - A_{\parallel}) \quad (31)$$

Le spectre isotrope enregistré à température ambiante de la Figure II-36(a) présente un couplage hyperfin dû à l'interaction entre l'électron non apparié de l'ion cuivre(II) et le spin nucléaire ( $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ) des noyaux  $^{63}\text{Cu}$  (69,2 %) et  $^{65}\text{Cu}$  (30,8 %). Le spin nucléaire des quatre atomes d'azote ( $I_{\text{N}} = 1$ ) du ligand  $\text{L}^1$  induit par ailleurs un couplage superhyperfin et donne lieu à neuf raies à hauts champs ( $A_{\text{iso}}^{\text{N}} = 5,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). A 100 K, le spectre anisotrope (Figure II-36(b)), présente une valeur de  $g_{\parallel}$  supérieure à celle de  $g_{\perp}$  ce qui est typique d'un complexe de cuivre(II) dans un état fondamental  $^2\text{D}$  en symétrie tétragonale ( $D_{4h}$ ) (Tableau II-31). Le spectre présente également un couplage superhyperfin au niveau du signal perpendiculaire. Certains composés présentent un couplage similaire au niveau du spectre parallèle mais la faible valeur de la constante de couplage ainsi que la mauvaise résolution du signal parallèle ne permettent pas toujours de déterminer sa valeur. Les paramètres  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$ ,

et  $A_{\perp}$  de  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont similaires à ceux de l'isomère *cis*- $[\text{Cu}(\text{L}^{16}\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et du dérivé diméthylé  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ce qui suggère que la position des groupements amide au sein du cycle ou la présence de groupements méthyles ne modifient pas significativement la géométrie des complexes de cuivre en solution.

#### 2.4 Etude potentiométrique et spectrophotométrique des complexes de cuivre(II) des ligands 5,12-dioxocyclame et 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame

##### a. Partie expérimentale

Les constantes de stabilité des complexes de cuivre(II) formés avec les deux ligands  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  en milieu aqueux ont été déterminées à partir de titrages spectrophotométriques à température (25,0(1) °C) et force ionique contrôlées ( $I = 0,1 \text{ M}$  ;  $\text{KNO}_3$ ). Toutes les solutions employées ont été préparées selon les indications fournies dans l'annexe expérimentale. Après dissolution du ligand  $\text{L}^1$  ( $3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) dans 50 mL d'une solution de sel de fond ( $\text{KNO}_3$  0,1 M), une quantité stœchiométrique ( $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) d'une solution mère de nitrate de cuivre(II) préalablement dosée a été ajoutée ainsi qu'un volume suffisant d'acide nitrique 0,1 M pour abaisser le  $\text{p}[\text{H}]$  à une valeur de l'ordre de 2,5. A ce  $\text{p}[\text{H}]$ , le complexe est totalement dissocié. L'addition consécutive de quantités variables d'une solution étalonnée d'hydroxyde de potassium 0,1 M a été réalisée à l'aide d'une microburette de 2 mL (Gilmont, précision 2  $\mu\text{L}$ ). Les mesures potentiométriques du  $\text{p}[\text{H}]$  ont été effectuées à l'aide d'un millivoltmètre (Radiometer, PHM240), d'une électrode de verre XG100 (Radiometer-Tacussel) préalablement étalonnée (voir annexe expérimentale) et d'une électrode de référence au calomel XR110 (Radiometer-Tacussel) saturée en KCl. Pour éviter toute contamination de la solution par les ions chlorure, l'électrode de référence a été séparée de la solution par un pont salin contenant une solution de  $\text{KNO}_3$  0,1 M. Pour chacune des quarante mesures du potentiel, le spectre d'absorption de la solution a été enregistré entre 375 et 900 nm à l'aide d'une sonde à immersion en quartz de trajet optique 1 cm, reliée à un spectrophotomètre Cary 50 au moyen d'une fibre optique. L'atteinte de l'équilibre de la solution a été préalablement vérifiée avant chaque enregistrement du spectre.

Dans le cas du ligand  $L^2$ , la lenteur de la réaction de complexation avec l'ion cuivre(II) nécessite une attente minimale de 12 heures pour que l'équilibre de la solution soit atteint. De ce fait, nous avons réalisé le titrage de ce ligand dans des fioles jaugées de 5 mL. Nous avons préparés 24 fioles contenant chacune une solution de nitrate de cuivre(II) et de ligand  $L^2$  diprotoné. Le titrage a été réalisé en ajoutant à chaque solution une quantité croissante d'hydroxyde de potassium 0,1 M à l'aide d'une microburette de 2 mL (Gilmont, précision 2  $\mu$ L). La force ionique a été maintenue constante et égale à 0,1 M en complétant le volume de chaque fiole jusqu'au trait de jauge par une solution de  $KNO_3$  à 0,1 M. Les solutions ont été thermostatées à 25,0(1) °C (cryothermostat Lauda) pendant 48 heures et nous avons vérifié que l'équilibre était atteint avant d'enregistrer les spectres d'absorption entre 375 et 900 nm dans une cellule en quartz (Hellma) de trajet optique 1 cm, à l'aide du spectrophotomètre Cary 50. Les valeurs des concentrations en protons libres ont été mesurées à l'aide d'un millivoltmètre (Radiometer, PHM 240) et d'une semi-microélectrode de verre combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl (Mettler Toledo). L'électrode a été préalablement étalonnée selon le mode opératoire décrit dans l'annexe expérimentale.

#### b. Résultats

Les courbes de titrage et les spectres d'absorption enregistrés entre 375 et 900 nm lors des dosages des ligands  $L^1$  et  $L^2$  en présence d'un équivalent de cuivre(II) et de deux équivalents d'acide nitrique sont représentés respectivement sur les Figure II-37 et Figure II-38. Elles indiquent qu'en l'absence de cuivre, deux équivalents de base sont nécessaires pour neutraliser les deux sites ammonium des espèces  $[H_2(L^1)]^{2+}$  et  $[H_2(L^2)]^{2+}$  alors qu'en présence d'un équivalent de cuivre(II), quatre équivalents de base sont consommés. Comme dans le cas du nickel(II), ces résultats révèlent que les groupements amide des ligands  $L^1$  et  $L^2$  se déprotonent en présence de cuivre(II) et qu'un complexe de stœchiométrie  $[Cu(LH_2)]$  ( $L = L^1$  ou  $L^2$ ) est formé en solution. De ce fait, les titrages potentiométriques couplés aux mesures spectrophotométriques ont été traités à l'aide d'un modèle incluant les deux équilibres de protonation et celui de formation du complexe (équations 32 et 33). La présence d'un point isobestique à 646 nm ( $L^1$ ) ou 675 nm ( $L^2$ ) indique la présence de deux espèces absorbantes en équilibre, à savoir  $Cu^{2+}$  et le complexe.



$$\beta_{11-2} = \frac{[\text{Cu}(\text{LH}_2)][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]} \quad (33)$$

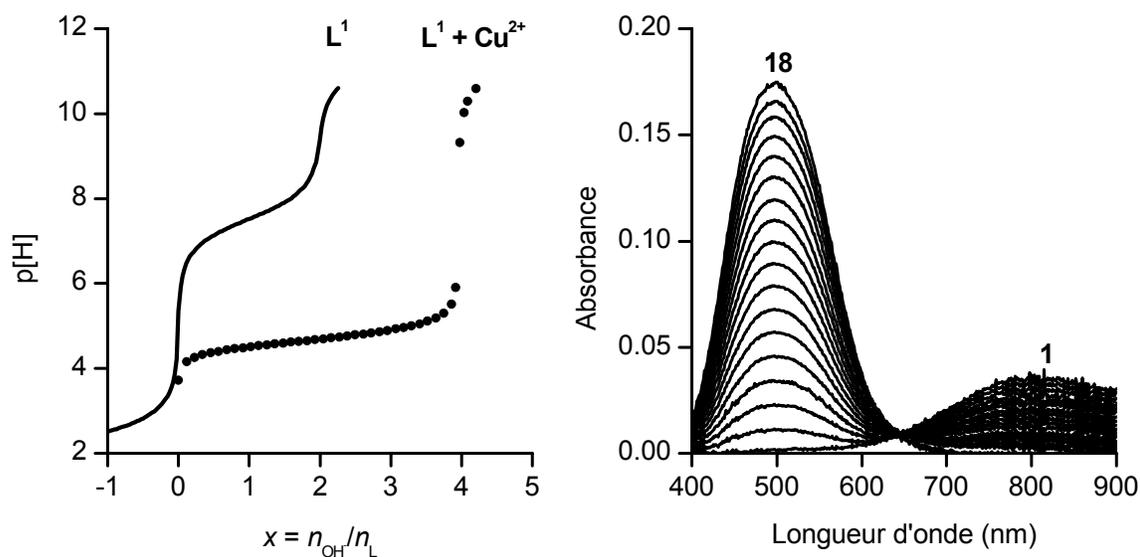


Figure II-37. Titration potentiométrique et spectrophotométrique du ligand  $\text{L}^1$  en présence de  $\text{Cu}(\text{II})$ .  $[\text{L}^1]_{\text{tot}} = 3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $I = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ );  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Spectres 1 – 18 :  $\text{p}[\text{H}] = 3,72$ ; 4,26 ; 4,37 ; 4,43 ; 4,49 ; 4,53 ; 4,58 ; 4,62 ; 4,66 ; 4,70 ; 4,74 ; 4,79 ; 4,84 ; 4,89 ; 4,96 ; 5,05 ; 5,19 ; 5,51 ;  $\ell = 1 \text{ cm}$ .

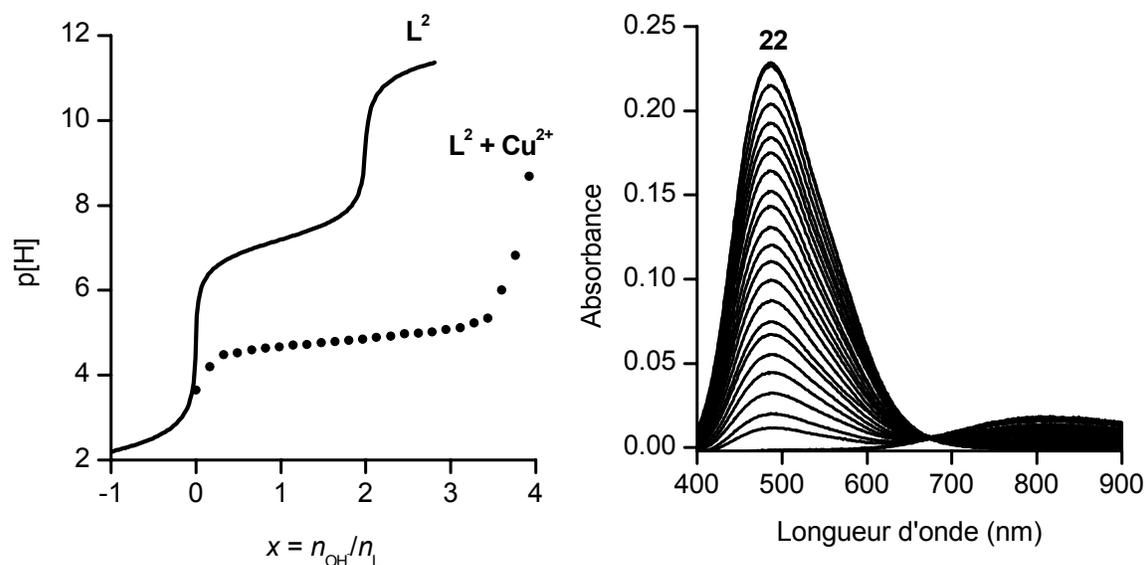


Figure II-38. Titration potentiométrique et spectrophotométrique du ligand  $L^2$  en présence de Cu(II).  $[L^2]_{tot} = 1,6 \times 10^{-3}$  M ;  $[Cu^{2+}]_{tot} = 1,5 \times 10^{-3}$  M ;  $I = 0,1$  M (KNO<sub>3</sub>) ;  $T = 25$  °C. Spectres 1 – 22 : p[H] = 4,20 ; 4,48 ; 4,53 ; 4,60 ; 4,64 ; 4,66 ; 4,71 ; 4,73 ; 4,76 ; 4,79 ; 4,82 ; 4,85 ; 4,89 ; 4,93 ; 4,97 ; 4,99 ; 5,02 ; 5,08 ; 5,12 ; 5,23 ; 5,35 ; 6,16 ;  $\ell = 1$  cm.

Les valeurs moyennes de  $\beta_{1-2}$  représentatives d'au moins trois titrages, ajustées séparément par les logiciels HYPERQUAD 2000 [236] et SPECFIT [268-270] sont reportées dans le Tableau II-32.

Tableau II-32. Constantes de stabilité et données spectrophotométriques des complexes de cuivre(II) formés à partir des ligands  $L^1$  et  $L^2$ .  $I = 0,1$  M (KNO<sub>3</sub>) ;  $T = 25$  °C.

Complexes	$\log \beta_{1-2}$	$\lambda_{max}$ (nm) ( $\epsilon_{max}$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ))
$[Cu(L^1H_2)]^0$	-0,84(2)	497 (64)
$[Cu(L^2H_2)]^0$	-2,05(4)	487 (140)

Les spectres électroniques calculés entre 375 et 900 nm pour l'ion cuivre(II) et les espèces  $[Cu(L^1H_2)]^0$  et  $[Cu(L^2H_2)]^0$  sont présentés à la Figure II-39. Les valeurs calculées des coefficients d'extinction molaires pour les espèces  $[Cu(L^1H_2)]^0$  et  $[Cu(L^2H_2)]^0$  aux longueurs d'onde des maxima d'absorbance sont incluses dans le Tableau II-32.

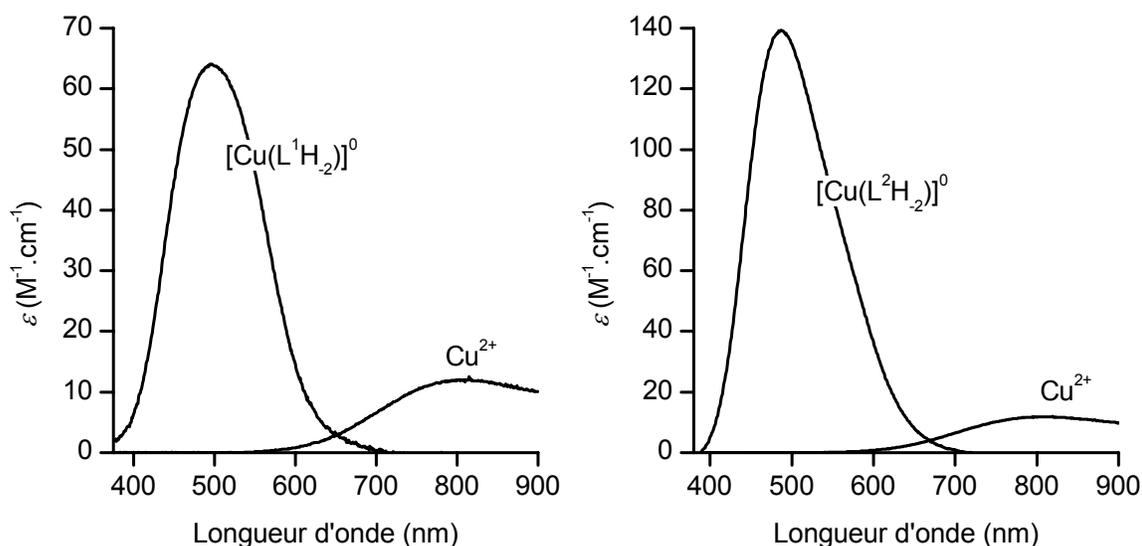


Figure II-39. Spectres électroniques calculés des complexes de cuivre(II) des ligands  $L^1$  et  $L^2$ .  $I = 0,1 M$  ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25 ^\circ C$ .

### c. Discussion

D'après les données du Tableau II-33, nous constatons que l'isomère *trans* du dioxocyclame ( $L^1$ ) forme un complexe de cuivre moins stable que son homologue, le *cis*-dioxocyclame  $L^{16}$  (respectivement  $\log \beta_{11-2} = -0,84(2)$  et  $\log \beta_{11-2} = 0,56(10)$  [241]) en accord avec une basicité de  $L^1$  ( $\log \beta_{012} = 15,04$ ) légèrement inférieure à celle de  $L^{16}$  ( $\log \beta_{012} = 15,34$ ). Néanmoins,  $L^1$  forme avec l'ion  $Cu^{2+}$  un complexe plus stable que le macrocycle à 13 atomes  $L^{13}$  (dioxo[13]ane $N_4$ ) ce qui corrobore le fait que les cycles à 14 atomes sont mieux appropriés à la complexation du cuivre(II) que les cycles à 13 atomes [300]. En effet, la cavité du macrocycle  $L^{13}$  n'est pas assez grande pour insérer complètement l'ion cuivre(II) qui se situe probablement au-dessus du plan moyen formé par les quatre atomes d'azote [301]. Il en résulte un recouvrement plus faible entre les orbitales des atomes d'azote et celles de l'ion métallique comme l'atteste la valeur du maximum d'absorption de  $[Cu(L^{13}H_2)]^0$  ( $\lambda_{max} = 517$  nm) (Tableau II-33) par rapport à celles des complexes  $[Cu(L^1H_2)]^0$  ( $\lambda_{max} = 497$  nm) et  $[Cu(L^{16}H_2)]^0$  ( $\lambda_{max} = 506$  nm).

Tableau II-33. Valeurs des constantes de stabilité et données spectrophotométriques des complexes de cuivre de dioxotétraamines.

Ligands	$\log \beta_{1-2}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon_{\max}$ ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
L <sup>1</sup>	-0,84(2) <sup>a</sup>	497	64
L <sup>2</sup>	-2,05(4) <sup>a</sup>	487	140
L <sup>13</sup>	-2,43(2) <sup>b</sup>	517 <sup>c</sup>	90 <sup>c</sup>
L <sup>16</sup>	0,56(10) <sup>b</sup>	506 <sup>d</sup>	86 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $I = 0,1$  M ( $KNO_3$ ) ;  $T = 25$  °C. <sup>b</sup>  $I = 0,1$  M ( $KCl$ ) ;  $T = 25$  °C [241]. <sup>c</sup> Référence [302].  
<sup>d</sup> Référence [280].

La constante de stabilité du complexe  $[Cu(L^2H_2)]^0$  ( $\log \beta_{1-2} = -2,05(4)$ ) est inférieure à celle du dérivé non substitué  $[Cu(L^1H_2)]^0$  ( $\log \beta_{1-2} = -0,84(2)$ ). Cette perte de stabilité est due à la substitution des amines par des groupements méthyle qui diminue la force des interactions entre l'ion métallique et les atomes d'azote du ligand [303]. Bien que les groupements alkyles soient donneurs d'électrons, la *N*-alkylation des amines a pour effet de diminuer le caractère  $\sigma$ -donneur des atomes d'azote et d'allonger les liaisons métal-azote [275]. Afin d'interpréter l'origine de ce phénomène, Golub et *al.* ont évoqué plusieurs facteurs susceptibles d'influencer le caractère électro-donneur des amines en solution aqueuse [296,304]. D'après les auteurs, la *N*-méthylation des ligands affaiblirait les liaisons M-N suite à la suppression des liaisons hydrogène M-N-H $\cdots$ OH<sub>2</sub>. D'autre part, la présence de groupements alkyles augmenterait le caractère hydrophobe de la molécule et diminuerait l'énergie de solvation de celle-ci d'environ 100 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport au complexe non substitué [304]. Ces mêmes arguments permettent d'expliquer le caractère plus acide de la triméthylamine par rapport à la diméthylamine en solution aqueuse [305]. Outre les effets de solvation, une distorsion tétraédrique du chromophore MN<sub>4</sub> induite par les contraintes stériques des groupements *N*-alkyles pourrait également provoquer un allongement des liaisons M-N [306].

### 3. Synthèse, structure et propriétés physico-chimiques des complexes de cuivre du 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame)

#### 3.1 Complexation du cuivre(II) par le 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame) et description des spectres infrarouge

Les complexes mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et dinucléaire  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  ont été préparés dans le méthanol par ajout de deux équivalents de carbonate de sodium et d'un ou deux équivalents de triflate de cuivre(II) à une solution de ligand  $\text{L}^3$ . Après 12 heures d'agitation à reflux, les complexes obtenus ont été purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine. Le complexe de cuivre(II) monoprotoné  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  a été isolé sous la forme de cristaux de couleur orange après évaporation lente d'une solution aqueuse saturée en complexe et contenant un équivalent d'acide perchlorique.

Le spectre infrarouge du complexe mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  présente deux bandes  $\nu_{\text{CO}}$  intenses situées à 1550 et 1639  $\text{cm}^{-1}$ . La bande localisée vers les plus basses énergies est caractéristique de groupes imide dont les atomes d'oxygène interagissent avec les molécules d'eau cocrystallisées ( $\nu_{\text{OH}} = 3418 \text{ cm}^{-1}$ ), tandis que la bande à 1639  $\text{cm}^{-1}$  traduit la présence de fonctions amide libres. En outre, la vibration  $\nu_{\text{NH}}$  apparaît à 3274  $\text{cm}^{-1}$  et corrobore la présence d'atomes d'hydrogène amidiques impliqués dans des liaisons hydrogènes. Ces données spectroscopiques suggèrent que l'atome de cuivre(II) est coordiné par deux amines et par deux groupes imide d'une même sous-unité macrocyclique. Par comparaison, le spectre infrarouge du complexe dinucléaire présente une seule bande dans la zone d'absorption des liaisons C=O ( $\nu_{\text{CO}} = 1557 \text{ cm}^{-1}$ ) ce qui signifie que les quatre groupements amide sont déprotonés et que chaque sous-unité macrocyclique est liée à un atome de cuivre(II) par les quatre atomes d'azote. D'autre part, la déprotonation des quatre groupes amide est confirmée par l'absence de bande  $\nu_{\text{NH}}$ . L'examen du spectre révèle également la présence de molécules d'eau cocrystallisées ( $\nu_{\text{OH}} = 3429 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre infrarouge du complexe monoprotoné  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  présente une bande large et intense vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration  $\nu_{\text{OH}}$  des molécules d'eau cocrystallisées. La vibration  $\nu_{\text{CO}}$  correspondant aux anions imide donne lieu à une bande unique à 1549  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, la bande d'absorption des amides libres apparaît sous la forme d'un triplet ( $\nu_{\text{CO amide}} = 1636, 1659 \text{ et } 1673 \text{ cm}^{-1}$ ) ce qui suggère la formation de liaisons hydrogène

intermoléculaires entre les atomes d'oxygène des groupes carbonyles et les molécules d'eau. Les vibrations de la liaison Cl-O apparaissent également sous la forme d'un triplet entre 1088 et 1127  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2 Structure cristallographique et analyse conformationnelle du complexe monoproté [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)H]ClO<sub>4</sub>·8,5H<sub>2</sub>O

Le complexe monoproté [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)H]ClO<sub>4</sub>·8,5H<sub>2</sub>O (Figure II-40) cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P\bar{1}$  (Annexe 1). Les longueurs de liaison et les angles relatifs à la structure de la molécule sont reportés dans le Tableau II-34.

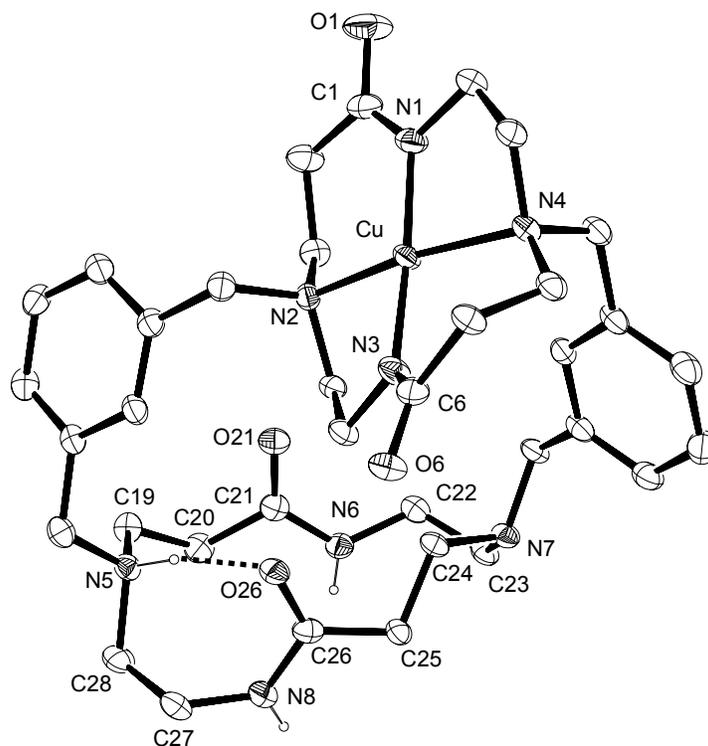


Figure II-40. Vue ORTEP d'un des deux stéréoisomères trouvé dans la structure cristallographique de [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)H]ClO<sub>4</sub>·8,5H<sub>2</sub>O. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau II-34. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) relatifs aux stéréoisomères A et B de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Longueurs</b>					
	A	B		A	B
Cu-N1	1,918(4)	1,918(5)	C6-N3	1,314(7)	1,297(7)
Cu-N2	2,040(4)	2,038(4)	C21-N6	1,346(7)	1,342(7)
Cu-N3	1,907(5)	1,924(5)	C26-N8	1,353(7)	1,340(7)
Cu-N4	2,035(4)	2,036(4)	N5-C18	1,486(7)	1,512(7)
C1-O1	1,278(6)	1,279(7)	N5-C19	1,473(7)	1,508(7)
C6-O6	1,268(6)	1,287(7)	N5-C28	1,476(7)	1,523(7)
C21-O21	1,236(7)	1,229(7)	N7-C23	1,520(7)	1,485(7)
C26-O26	1,228(7)	1,255(7)	N7-C24	1,512(7)	1,476(7)
C1-N1	1,308(7)	1,305(8)	N7-C29	1,519(7)	1,490(7)
<b>Angles</b>					
N1-Cu-N2	95,2(2)	96,8(2)	O21-C21-N6	121,1(5)	123,9(5)
N2-Cu-N3	85,5(2)	84,4(2)	O21-C21-C20	122,9(5)	121,1(5)
N3-Cu-N4	95,9(2)	94,8(2)	C20-C21-N6	115,9(5)	114,9(5)
N4-Cu-N1	85,1(2)	85,4(2)	O26-C26-N8	124,3(5)	120,4(5)
N1-Cu-N3	172,4(2)	173,3(2)	O26-C26-C25	121,0(5)	121,8(5)
N2-Cu-N4	166,2(2)	167,6(2)	C25-C26-N8	114,7(5)	117,8(5)

Deux stéréoisomères (A et B) de conformations pratiquement identiques sont présents dans l'unité asymétrique et leur superposition indique un écart standard moyen de 0,097 Å. La principale différence se situe au niveau de l'orientation des cycles aromatiques des fragments reliant les deux sous-unités macrocycliques. Les angles entre les noyaux benzéniques valent respectivement 34,5° et 31° pour les stéréoisomères A et B. L'angle dièdre  $\alpha$  entre les plans moyens passant par chaque macrocycle est de 41° et la distance séparant leur centre est de 6,735 Å. Par rapport au ligand libre  $\text{L}^3$  ( $\alpha = 10,7^\circ$ ), l'ouverture de l'angle dièdre est vraisemblablement due aux contraintes stériques imposées par les fragments xyléniques disposés en *trans* par rapport au macrocycle incorporant l'ion cuivre(II).

Conformément aux données infrarouge, l'ion cuivre(II) est coordonné par deux amines tertiaires et deux imides appartenant à l'une des deux sous-unités macrocycliques du ligand. Le centre métallique réside dans le plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote du cycle. Dans le cas du stéréoisomère B (Figure II-40), les atomes N1 et N2 d'une part et N3 et N4 d'autre part sont situés respectivement à  $\pm 0,164$  Å et  $\pm 0,166$  Å du plan moyen. Par

conséquent, le chromophore  $\text{CuN}_4$  adopte une géométrie plan-carrée déformée : l'angle dièdre  $\omega$  entre les deux plans définis par les atomes N1-Cu-N2 et N3-Cu-N4 est de  $14,6^\circ$ . D'autre part, les valeurs des angles N1-Cu-N2 ( $96,8(2)^\circ$ ) et N3-Cu-N4 ( $94,8(2)^\circ$ ) se situent entre celles d'un plan-carré ( $90^\circ$ ) et d'un tétraèdre ( $109,4^\circ$ ) (Tableau II-34). Par comparaison, la distorsion entre les deux plans N-Cu-N du stéréoisomère A ainsi que les valeurs des angles N1-Cu-N2 et N3-Cu-N4 diffèrent peu de celles trouvées pour B ( $\omega = 16,4^\circ$ , N1-Cu-N2 =  $95,9(2)^\circ$  et N3-Cu-N4 =  $95,2(2)^\circ$ ).

Les distances Cu(II)-(imide) sont plus courtes ( $1,921(5) \text{ \AA}$ ) que les distances Cu(II)-(amine tertiaire) ( $2,037(4) \text{ \AA}$ ) (Tableau II-34) en accord avec le caractère  $\sigma$ -donneur plus fort des anions imides par rapport aux amines. D'autre part, la longueur moyenne des liaisons carbonyles C1-O1 et C6-O6 est de  $1,283(7) \text{ \AA}$  tandis que les liaisons C=O de la sous-unité macrocyclique libre sont globalement plus courtes d'environ  $0,04 \text{ \AA}$  ( $1,242(7) \text{ \AA}$ ). La même différence est observée entre les liaisons C-N des groupes imides ( $1,301(7) \text{ \AA}$ ) et celles des groupes amide ( $1,341(7) \text{ \AA}$ ). D'autre part, la liaison C26-O26 ( $1,255(7) \text{ \AA}$ ) est plus longue que C21-O21 ( $1,229(7) \text{ \AA}$ ) en raison de l'interaction de l'atome d'oxygène O26 avec le proton porté par l'atome d'azote N5 ( $\text{N5-H}\cdots\text{O26} = 1,96(6) \text{ \AA}$ ) (Tableau II-35). La présence du site ammonium quaternaire est corroboré par une distance moyenne de N5-C18, N5-C19 et N5-C28 égale à  $1,514(7) \text{ \AA}$ . A l'opposé, les longueurs des trois liaisons carbone-azote impliquant l'atome N7 diffèrent de façon significative : ( $\text{N7-C23} = 1,485(7) \text{ \AA}$ ,  $\text{N7-C24} = 1,476(7) \text{ \AA}$  et  $\text{N7-C29} = 1,490(7) \text{ \AA}$ ). Par ailleurs, l'angle O26-C26-N8 ( $124,3(5)^\circ$ ) est légèrement plus grand que O21-C21-N6 ( $121,1(5)^\circ$ ) ce qui traduit l'existence d'une interaction entre l'atome d'oxygène O26 avec le proton porté par l'atome d'azote N5.

L'atome d'oxygène O6 du stéréoisomère B interagit avec deux molécules d'eau tandis que l'atome O1 reste libre. D'autre part, l'atome d'azote N7 est orienté vers l'extérieur de la cavité cylindrique et interagit avec une molécule d'eau. Enfin, des liaisons hydrogène intermoléculaires de type  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  et  $\text{CONH}\cdots\text{OH}_2$  contribuent à maintenir la cohésion cristalline.

Le diagramme polaire présentant les angles de torsion de la sous-unité macrocyclique libre du stéréoisomère B de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  révèle la présence d'un sommet véritable (C19) et d'un pseudo-sommet (C27) séparés par trois liaisons (Figure II-41).

Tableau II-35. Longueurs de liaisons hydrogène (Å) et angles (°) relatifs à  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$ .

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
Stéréoisomère B				
N5-HN5...O26	0,88(6)	1,96(6)	2,819(6)	165(6)
N6-HN6...Ow9 <sup>(i)</sup>	0,81(6)	2,15(6)	2,952(7)	176(6)
N8-HN8...O1(A)	0,80(6)	2,09(7)	2,879(7)	170(6)
Ow3-H31...N7 <sup>(i)</sup>	0,96(1)	1,91(2)	2,855(6)	167(6)
Ow6-H61...O6 <sup>(ii)</sup>	0,96(1)	1,79(2)	2,749(6)	176(8)
Ow8-H82...O6 <sup>(iii)</sup>	0,96(1)	1,96(2)	2,895(6)	163(7)
Stéréoisomère A				
N7-HN7...O21	0,83(6)	2,03(6)	2,830(6)	161(6)
N6-HN6...O6(B)	0,86(6)	1,99(6)	2,834(7)	168(6)
N8-HN8...Ow5 <sup>(ii)</sup>	0,88(6)	2,25(6)	2,975(7)	139(5)
Ow1-H11...O6 <sup>(iii)</sup>	0,96(1)	1,75(3)	2,680(6)	163(7)
Ow1-H12...O6	0,96(1)	1,81(3)	2,733(6)	160(7)
Ow5-H51...O1 <sup>(i)</sup>	0,96(1)	1,88(2)	2,841(6)	174(8)
Ow9-H92...O1 <sup>(i)</sup>	0,96(1)	1,82(3)	2,758(6)	165(8)

<sup>a</sup> Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (ii)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; (iii)  $-x + 1, -y + 2, -z + 1$ .

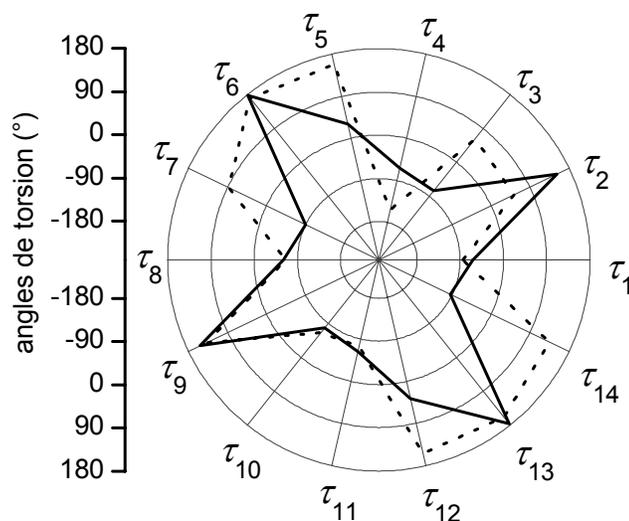


Figure II-41. Diagrammes polaires présentant les angles de torsion des composés  $\text{L}^3$  (—) et  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  (· · ·).  $\tau_1$  correspond à la fois à l'angle de torsion N6-C22-C23-N7 du complexe et à l'angle de torsion N3-C5-C4-N2 du ligand libre, les angles suivants sont obtenus par permutation circulaire dans le sens des aiguilles d'une montre.

La comparaison de ce diagramme avec celui correspondant au ligand libre  $L^3$  indique que les angles de torsion  $\tau_6$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$ ,  $\tau_{11}$  et  $\tau_{13}$  des deux molécules possèdent des valeurs similaires. La différence constatée au niveau des angles  $\tau_7$  et  $\tau_{12}$  est due à une orientation différente des groupements carbonyle. En effet, les deux liaisons C=O de la sous-unité macrocyclique libre du complexe mononucléaire pointent vers l'intérieur de la cavité tandis que celles du ligand libre pointent vers l'extérieur. D'autre part, les valeurs des angles de torsion entre  $\tau_5$  et  $\tau_{14}$  indiquent que les deux motifs dioxocyclame du ligand libre  $L^3$  n'adoptent pas la même conformation que celle du cycle non métallé du complexe mononucléaire. Cela est dû au fait que, contrairement aux atomes d'azote du ligand  $L^3$ , le doublet électronique de l'atome d'azote N7 du complexe est orienté vers l'extérieur de la cavité centrale (configuration *exo*). Cette conformation inhabituelle conduit à un repliement de l'entité dioxocyclamique selon l'axe passant par les amines tertiaires N5 et N7, qui adopte une configuration de type V selon la nomenclature de Bosnich [232].

### 3.3 Spectroscopie UV-visible

#### a. UV-visible à l'état solide

Les spectres de réflexion diffuse des composés  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  à l'état solide sont similaires et présentent trois bandes d'absorption situées à 210 nm, 280 nm et 507-523 nm (Tableau II-36). Les bandes intenses localisées à 210 et 280 nm impliquent respectivement des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$  tandis que les bandes larges situées à 507 et 523 nm correspondent aux transitions d-d de l'ion cuivre(II). Le maximum de la bande d-d du complexe mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est similaire à celui de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm) ce qui suggère que la symétrie du chromophore  $\text{CuN}_4$  est  $D_{2h}$ . Dans le cas du complexe dinucléaire  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$ , la bande d'absorption des transitions d-d est située vers les plus basses énergies ( $\lambda_{\text{max}} = 523$  nm) par rapport au complexe mononucléaire ce qui laisse penser que les chromophores  $\text{CuN}_4$  adoptent une géométrie plan-carrée déformée de type  $C_{2v}$ .

Tableau II-36. Maxima des bandes d'absorption (en nm) des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  à l'état solide.

	$[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$
$\pi \rightarrow \pi^*$	210	210
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$	280	280
$d \rightarrow d$	507	523

Le spectre du complexe mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été déconvolué entre 400 et 800 nm (Figure II-42 et Tableau II-37). Etant donné que quatre transitions ( $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) sont vibroniquement permises dans le cas d'une symétrie  $D_{2h}$  [293], la présence de trois gaussiennes résulte vraisemblablement d'une distorsion du chromophore  $\text{CuN}_4$  qui déstabilise les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et rapproche leurs niveaux d'énergie de celui de l'orbitale  $d_z^2$ . Ainsi, la bande la plus intense située à  $19400 \text{ cm}^{-1}$  correspond probablement aux transitions  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$  tandis que les transitions  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  apparaissent respectivement à  $21390$  et  $15740 \text{ cm}^{-1}$ .

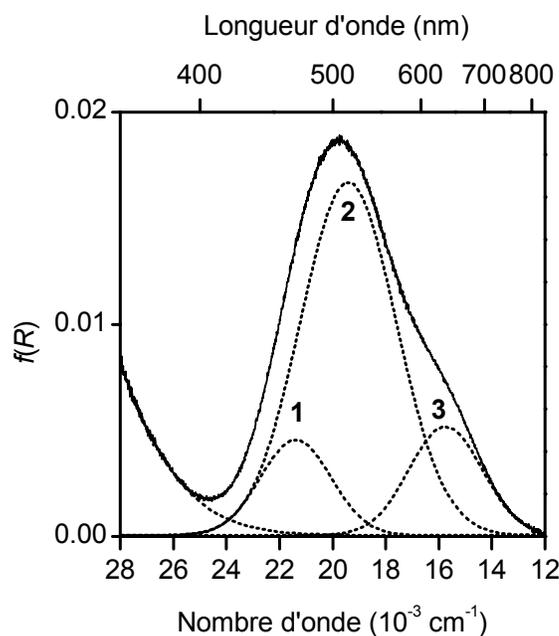


Figure II-42. Déconvolution du spectre électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.

Tableau II-37. Analyse gaussienne du spectre électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.

Pic	1	2	3
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	21390	19400	15740
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	467	515	635
$\Delta\nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	2657	3598	2734
$A$ (%)	14	70	16

b. UV-visible en solution

Les spectres des complexes mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et dinucléaire  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  en solution présentent trois maxima d'absorption entre 200 et 900 nm (Tableau II-38). Ceux relatifs aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$  mesurés à l'état solide et en solution sont proches.

Tableau II-38. Valeurs des maxima ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm) et des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{\text{max}}$  en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) relatifs aux complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  en solution.

	$[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>a</sup>	$[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$ <sup>b</sup>
$\pi \rightarrow \pi^*$	216 nm (16000 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	206 nm (32650 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$	267 nm (5600 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	272 nm (7262 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
$d \rightarrow d$	490 nm (144 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	505 nm (271 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )

<sup>a</sup> Solution aqueuse. <sup>b</sup> Solution méthanolique.

En revanche, les maxima d'absorption dans le domaine visible de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  en solution sont décalés d'environ 17 nm vers les hautes énergies par rapport à l'état solide. Cet effet hypsochrome correspond à un renforcement du champ de ligand. Le profil étroit de la bande d'absorption d-d du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ainsi que la présence de deux composantes gaussiennes (Figure II-43 et Tableau II-39) suggèrent que le groupe ponctuel de symétrie du chromophore  $\text{CuN}_4$  est proche de  $D_{4h}$ .

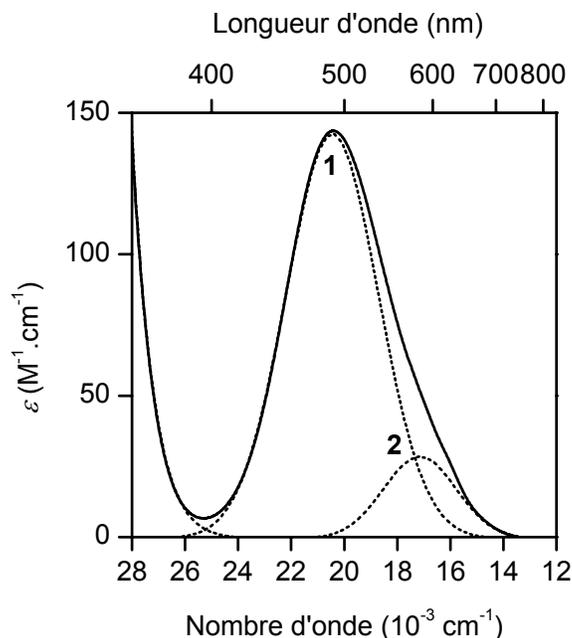


Figure II-43. Déconvolution du spectre électronique du complexe mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse.

Tableau II-39. Analyse gaussienne des spectres électroniques de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse

Pic	1	2
$\nu(\text{cm}^{-1})$	20450	17150
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	489	583
$\varepsilon_{\text{max}}(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	142	28
$\Delta\nu_{1/2}(\text{cm}^{-1})$	3470	2740
$f$	0,00268	0,00043

### 3.4 Résonance paramagnétique électronique

Les spectres en bande X des composés  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  en solution gelée ( $T = 100 \text{ K}$ ) sont présentés sur la Figure II-44. Les différentes données spectrales sont regroupées dans le Tableau II-40.

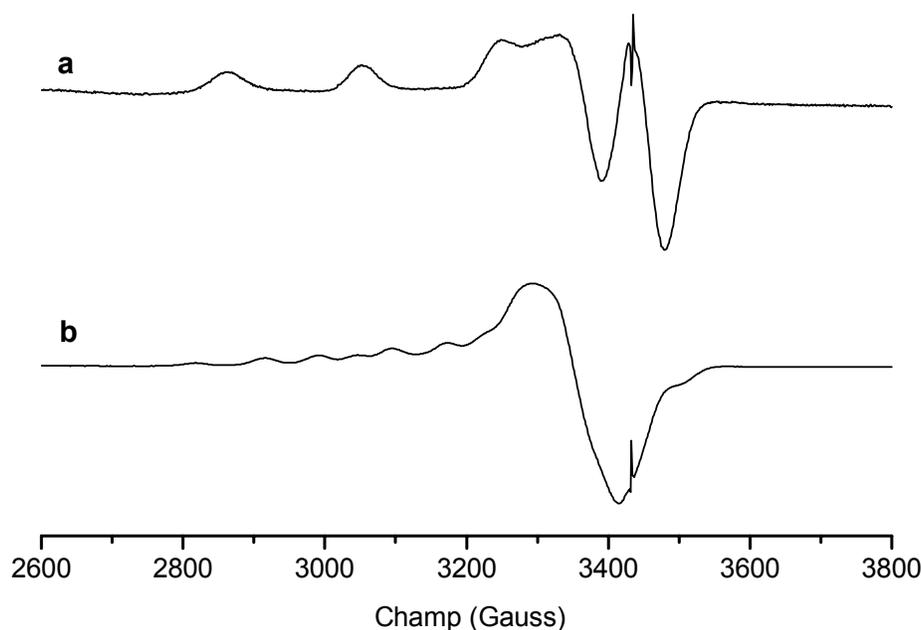


Figure II-44. Spectres RPE des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a ;  $T = 100 \text{ K}$  ; eau-éthylène glycol (7/3 v/v)) et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  (b ;  $T = 100 \text{ K}$  ; eau-toluène (7/3 v/v)).

Tableau II-40. Facteurs de décomposition spectrale RPE des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  en solution gelée ( $T = 100 \text{ K}$ ).

Complexe	$g_{\text{iso}}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\text{iso}}^{\text{c}}$	$A_{\parallel}^{\text{c}}$	$A_{\perp}^{\text{c}}$
$[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	2,10	2,19	2,06	88,8	188,7	38,8
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0^{\text{b}}$	2,12	2,21	2,07	-	101,4	-

<sup>a</sup> Solution eau-éthylène glycol 7/3 (v/v). <sup>b</sup> Solution méthanol-toluène 7/3 (v/v). <sup>c</sup>  $A_i \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ .

Le spectre anisotrope du complexe mononucléaire est typique d'un complexe de cuivre(II) de symétrie axiale (Figure II-44(a)) avec l'électron célibataire localisé dans l'orbitale  $d_x^2 - y^2$ . Néanmoins, les valeurs des paramètres  $g_{\parallel}$  et  $A_{\parallel}$  de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  diffèrent de ceux obtenus pour les complexes cuivriques dérivés de  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  ( $g_{\parallel} = 2,18$  ;  $A_{\parallel} \approx 210 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $g_{\parallel}/A_{\parallel} \approx 100 \text{ cm}$ ). En particulier, la valeur plus élevée du rapport  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  ( $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 116 \text{ cm}$ ) suggère

que le chromophore  $\text{CuN}_4$  de  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est légèrement plus déformé que ceux des composés  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0$  ou  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  [307-309].

La morphologie spectrale à basse température du complexe dinucléaire  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  est caractéristique d'une interaction dipolaire entre les deux atomes de cuivre (Figure II-44(b)). La constante de couplage  $A_{\parallel}$  du complexe binucléaire est environ deux fois plus faible que celle du complexe mononucléaire ce qui atteste la présence d'une interaction métal-métal au sein du composé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$ . Le couplage entre les deux entités métalliques se caractérise par un état triplet ( $S = 1$ ) auquel sont associés trois états de spin :  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  et  $|-1\rangle$ . Les niveaux énergétiques de ces états peuvent être calculés à partir de l'Hamiltonien donné par la relation (34).

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S} + \hat{S} D \hat{S} \quad (34)$$

avec  $g$  : facteur de décomposition spectrale,

$\beta$  : magnéton de Bohr,

$H$  : champ Zeeman

$\hat{S} D \hat{S}$  : terme d'interaction entre les deux spins.

En considérant l'orientation du champ selon l'axe  $z$  :

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z + D(\hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3}) \quad (35)$$

avec  $S = 1$  et  $\hat{S}^2 |1\rangle = 2$ ,

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z + D(\hat{S}_z^2 - \frac{2}{3}) \quad (36)$$

Les énergies des trois états de spin sont :

$$\hat{H} |1\rangle = g\beta H_z + D/3 \quad (37)$$

$$\hat{H} |0\rangle = -2D/3 \quad (38)$$

$$\hat{H} |-1\rangle = -g\beta H_z + D/3 \quad (39)$$

Les équations 37, 34 et 39 permettent de déterminer la levée de dégénérescence de l'état fondamental dans un champ magnétique orienté selon l'axe  $z$  [310].

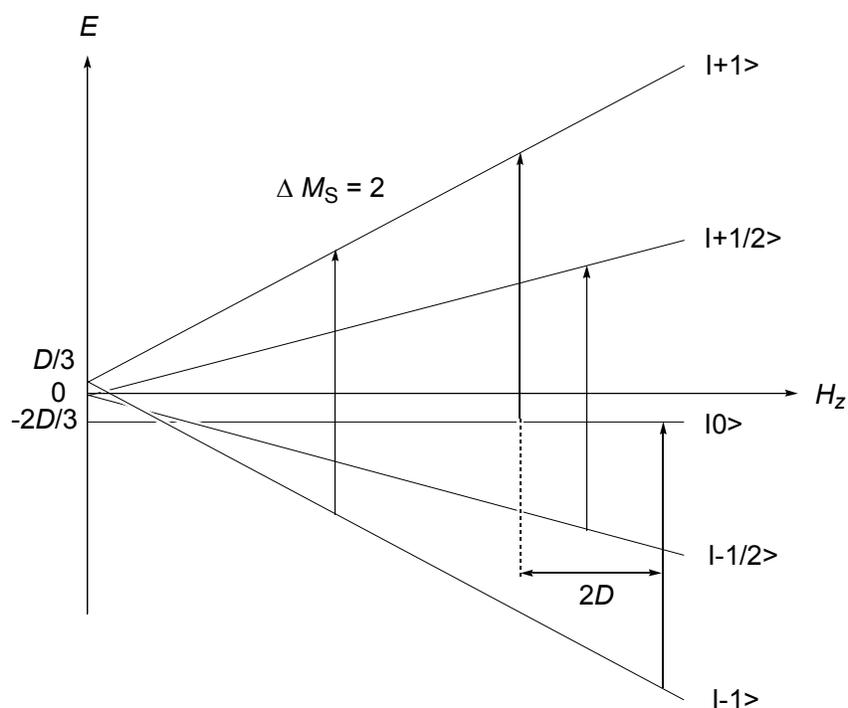


Figure II-45. Levée de dégénérescence dans un champ magnétique des états doublet et triplet de spin.

Ainsi, les transitions permises de l'état triplet ( $\Delta M_S = \pm 1$ ) donnent lieu à un spectre centré à environ 3300 G par suite de la superposition de deux heptuplets décalés de la valeur  $2D$  (Figure II-45). Toutefois, l'état de spin du composé bimétallique n'est pas un pur état triplet et la présence des états  $|+1/2\rangle$  et  $|-1/2\rangle$  est à prendre en compte. La transition interdite  $\Delta M_S = \pm 2$  à mi-champ est également observée entre 1200 et 2000 G (Figure II-46). Le signal présente 7 raies en accord avec le couplage du spin électronique avec les spins nucléaires des deux atomes de cuivre. Néanmoins, l'intensité des raies suggère une interaction relativement faible entre les deux centres métalliques.

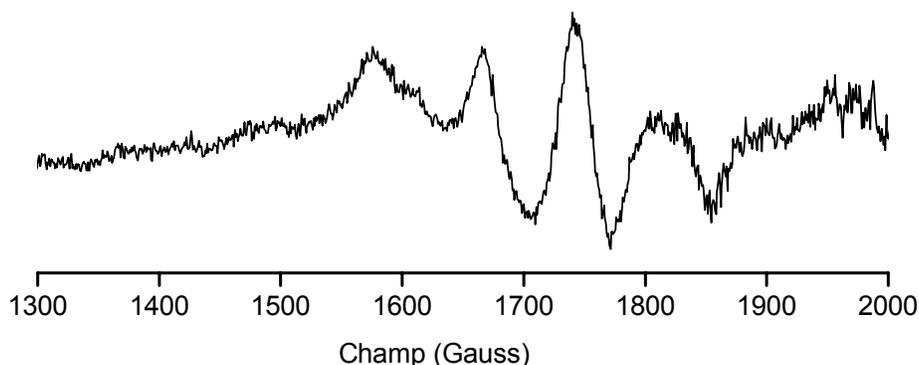


Figure II-46. Spectre RPE à 100 K de la transition à mi-champ du composé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)]^0$  en solution dans un mélange méthanol-toluène 7/3 (v/v).

#### D. CONCLUSION

Cette première partie de notre travail a été consacrée à l'étude structurale et physico-chimique du 5,12-dioxocyclame ( $\text{L}^1$ ) et de ses dérivés, le 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame ( $\text{L}^2$ ) et le 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame) ( $\text{L}^3$ ).

Une première étude cristallographique du 5,12-dioxocyclame et de ses formes diprotonées a mis en évidence la rigidité du cycle induite par la présence de deux groupes carbonyle. Contrairement au cyclame, la protonation des deux fonctions amine ne provoque pas de réarrangement structural notable, les variations conformationnelles observées étant essentiellement dues aux effets d'empilement dans le réseau cristallin.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés aux propriétés acido-basiques des ligands  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  et  $\text{L}^3$ . La combinaison de mesures potentiométriques et calorimétriques a permis d'établir que la protonation coopérative des deux bisamides monocycliques était d'origine entropique. D'autre part, l'étude thermodynamique du macrotricyclone  $\text{L}^3$  dans le solvant mixte eau-méthanol a révélé une diprotonation coopérative séquentielle des quatre amines tertiaires. La présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les doublets électroniques des amines et les protons amidiques est vraisemblablement à l'origine de cette séquence de protonation inédite.

Les propriétés de coordination de ces trois ligands vis-à-vis du nickel(II) et du cuivre(II) ont ensuite été examinées. A partir de mesures potentiométriques couplées à des enregistrements spectrophotométriques, nous avons déterminé les constantes de stabilité des complexes de nickel et de cuivre. La coordination en solution aqueuse d'un cation métallique tel que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  requiert la déprotonation par une base des deux atomes d'azote des fonctions amide. Les complexes de nickel(II) et de cuivre(II) formés à partir des ligands  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  adoptent une géométrie plan-carrée déformée de symétrie ponctuelle  $D_{2h}$ . Le caractère diamagnétique des complexes de nickel(II) à l'état solide et en solution aqueuse a été mis en évidence par des mesures magnétiques et par l'enregistrement des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Par ailleurs, la structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br}$  révèle que l'une des deux fonctions carbonyle s'est protonée sans rompre la liaison métal-azote. D'autre part, les études radiocristallographiques et spectroscopiques ont mis en évidence la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les atomes d'oxygène amidiques des complexes de nickel et de cuivre et les molécules d'eau cocrystallisées qui affectent les niveaux d'énergie des orbitales d du cuivre(II). Leur existence se traduit par un déplacement bathochrome du maximum d'absorption qui laisse entrevoir des applications intéressantes du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0$  dans le domaine de la détection de traces de vapeur d'eau.

Enfin, le macrotricyclic  $\text{L}^3$  offre la possibilité d'obtenir des complexes de cuivre(II) mono- ou binucléaires. La structure cristallographique du complexe mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)\text{H}]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  révèle que l'ion cuivre(II) est coordonné par les quatre atomes d'azote appartenant à l'une des deux sous-unités macrocycliques. Par ailleurs, l'enregistrement du spectre RPE de la forme binucléaire à l'état solide a permis de déceler une faible interaction dipolaire cuivre-cuivre. La synthèse de nouveaux récepteurs ditopiques est actuellement en cours au laboratoire.

## **DEUXIEME PARTIE**

# **Synthèse et étude physico-chimique de ligands macrobicycliques**



## **Chapitre III :**

### **Synthèse et étude physico-chimique de ligands macrobicycliques dérivés du 5,12-dioxocyclame**

L'objet de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales, acido-basiques et complexantes de macrobicycles dérivés du 5,12-dioxocyclame. Dans un premier temps, nous présenterons la structure cristallographique de l'espèce monoprotonée du ligand L<sup>4</sup>. Nous présenterons également les caractéristiques spectroscopiques et thermodynamiques des bases libres L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup> pour lesquelles les constantes macroscopiques de protonation ont été déterminées par potentiométrie et spectrophotométrie. De plus, afin d'accéder au schéma de protonation microscopique du ligand L<sup>6</sup>, nous avons également effectué des titrages potentiométriques couplés à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13. Dans un second temps, nous décrirons les propriétés structurales et spectroscopiques des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup>. Nous discuterons enfin le mécanisme d'interconversion entre la forme tétracoordinée [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]<sup>+</sup> et pentacoordinée [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>, induit soit par voie chimique, soit par voie électrochimique.

## A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES LIGANDS

### 1. Synthèse de ligands "ansés" à partir du 5,12-dioxocyclame

La condensation du 5,12-dioxocyclame ( $L^1$ ) avec un réactif porteur de deux terminaisons électrophiles a permis d'accéder de manière simple et directe à des macrocycles dits "ansés" qui peuvent être considérés comme des homologues perazotés de certains cryptants à cavité hémisphérique. Leur préparation, préalablement mise au point au laboratoire [156,217,311], a été réalisée par addition lente d'un dérivé dihalogéné à une solution diluée de macrocycle dissous dans l'acétonitrile à reflux en présence d'un large excès de carbonate de sodium (Schéma III-1). Après addition du motif pontant, le mélange a été agité pendant 48 heures avant de purifier le résidu obtenu par chromatographie sur colonne d'alumine éluée avec un mélange  $CH_2Cl_2$ -MeOH. L'attaque des bis-électrophiles 1,2-bis(bromométhyl)benzène, 1,3-bis(bromométhyl)benzène ou 2,6-bis(bromométhyl)pyridine sur les faces énantiotopes du 5,12-dioxocyclame conduit à la formation de deux énantiomères (*S,S* et *R,R*). L'ansa-*o*-xylyl-5,12-dioxocyclame ( $L^4 \cdot H_2O$ ) a été recristallisé dans l'isopropanol. L'analyse élémentaire pour des cristaux révèle la présence d'une molécule d'eau cocrystallisée. Des cristaux de l'ansa-*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame ( $L^5 \cdot CHCl_3$ ) ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de chloroforme saturée en ligand tandis que le dérivé  $L^6$  (ansa-pyridinediméthylène-5,12-dioxocyclame) cristallise après évaporation lente d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 0,1 M.

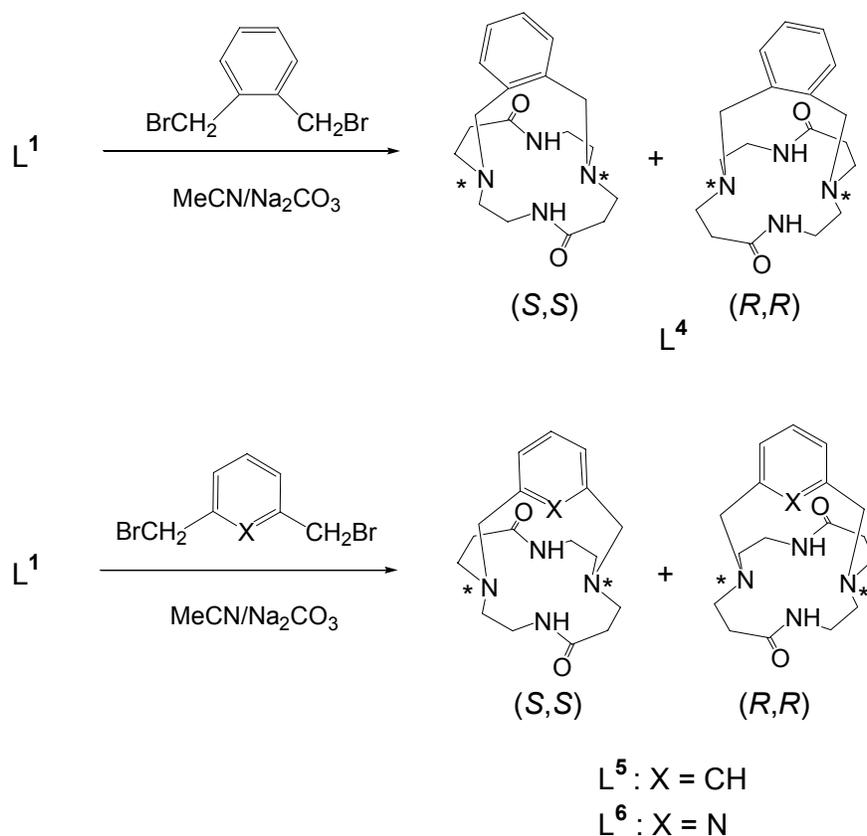


Schéma III-1

## 2. Caractérisation spectroscopique des ligands macrobicycliques

### 2.1 Spectroscopie infrarouge

Les principales bandes caractéristiques relevées dans les spectres infrarouges relatifs aux ligands libres  $L^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $L^5 \cdot \text{CHCl}_3$  et  $L^6$  à l'état solide sont regroupées dans le Tableau III-1. Les valeurs des fréquences de vibration  $\nu_{\text{CO}}$  et  $\nu_{\text{NH}}$  des ligands  $L^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $L^5 \cdot \text{CHCl}_3$  sont proches de celles du 5,12-dioxocyclame ( $\nu_{\text{CO}} = 1635$  et  $\nu_{\text{NH}} = 3301 \text{ cm}^{-1}$ ) et suggèrent l'absence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les protons amidiques et les amines tertiaires de ces macrobicycles. En revanche, les bandes  $\nu_{\text{NH}}$  du dérivé  $L^6$  ( $\nu_{\text{NH}} = 3228$  et  $3173 \text{ cm}^{-1}$ ) sont situées vers les plus basses énergies, leur position rappelant celles du macrocycle  $L^2$  et du macrotricyclic  $L^3$  à l'état solide (respectivement  $3215$  et  $3233 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tableau III-1. Données infrarouge (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des ligands  $\text{L}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L}^5 \cdot \text{CHCl}_3$  et  $\text{L}^6$  à l'état solide et en solution dans le chloroforme deutéré.

	Solide			$\text{CDCl}_3$		
	$\text{L}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{L}^5 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{L}^6$	$\text{L}^4$	$\text{L}^5$	$\text{L}^6$
$\nu_{\text{NH}}$ libre	3306	3289	-	-	3326	-
$\nu_{\text{NH}}$ lié	-	-	3228 3173	3189	-	3213
$\nu_{\text{CO}}$	1644	1642	1654	1656	1650	1653

Ces observations laissent penser que les protons amidiques du composé  $\text{L}^6$  forment des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les doublets électroniques des amines tertiaires. La bande située vers les plus basses énergies ( $\nu_{\text{NH}} = 3173 \text{ cm}^{-1}$ ) est probablement due à l'interaction supplémentaire du doublet électronique de l'atome d'azote pyridinique avec l'un des deux protons amidiques.

En solution dans le chloroforme deutéré, les valeurs du maximum d'absorption des bandes  $\nu_{\text{CO}}$  des ligands libres  $\text{L}^4$ ,  $\text{L}^5$  et  $\text{L}^6$  (Tableau III-1) sont similaires à celles des composés  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  et  $\text{L}^3$  (respectivement 1649, 1652 et  $1653 \text{ cm}^{-1}$ ). En revanche, la bande  $\nu_{\text{NH}}$  du composé  $\text{L}^5$  ( $\nu_{\text{NH}} = 3326 \text{ cm}^{-1}$ ) est située vers les plus hautes énergies par rapport à celles des composés  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^3$ ,  $\text{L}^4$  et  $\text{L}^6$  (respectivement 3247, 3233, 3243, 3189 et  $3213 \text{ cm}^{-1}$ ). L'écart d'énergie observé signifie vraisemblablement que les protons amidiques de  $\text{L}^5$  n'interagissent pas avec les doublets électroniques des amines tertiaires. Néanmoins, ces derniers sont orientés vers l'intérieur de la cavité moléculaire puisque la bande caractéristique de la formation de liaisons hydrogène  $\text{N} \cdots \text{D} - \text{CCl}_3$  ( $\nu_{\text{C-D} \cdots \text{N}} = 2190 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas observée sur le spectre de  $\text{L}^5$  [312]. De manière similaire, les spectres infrarouge des ligands de  $\text{L}^4$  et  $\text{L}^6$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$  indiquent que les amines tertiaires adoptent une configuration *endo,endo*. Les doublets électroniques sont probablement engagés à l'intérieur des cavités moléculaires de  $\text{L}^4$  et  $\text{L}^6$  dans des liaisons hydrogène intramoléculaires de type  $\text{N} \cdots \text{H} - \text{N}$  comme la position des bandes  $\nu_{\text{NH}}$  en atteste.

## 2.2 Spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

Les cartes de corrélation COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  des ligands  $\text{L}^4$ ,  $\text{L}^5$  et  $\text{L}^6$  enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz ;  $T = 300\text{ K}$ ) nous ont permis d'attribuer les signaux des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . La plupart des atomes de carbone méthyléniques des composés  $\text{L}^4$ ,  $\text{L}^5$  et  $\text{L}^6$  (Figure III-1) portent deux atomes d'hydrogène diastéréotopes (Tableau III-2). La diastéréotopie est due à l'anisotropie magnétique induite par le noyau aromatique du motif pontant [189]. Dans tous les cas, les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  présentent quatre signaux correspondants aux atomes de carbone méthyléniques  $\text{C}_A$ ,  $\text{C}_B$ ,  $\text{C}_C$  et  $\text{C}_D$  ce qui suggère que les deux chaînes  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2$  des sous-unités macrocycliques sont équivalentes à l'échelle du temps de la RMN et que les ligands  $\text{L}^4$ ,  $\text{L}^5$  et  $\text{L}^6$  adoptent une symétrie  $\text{C}_2$ .

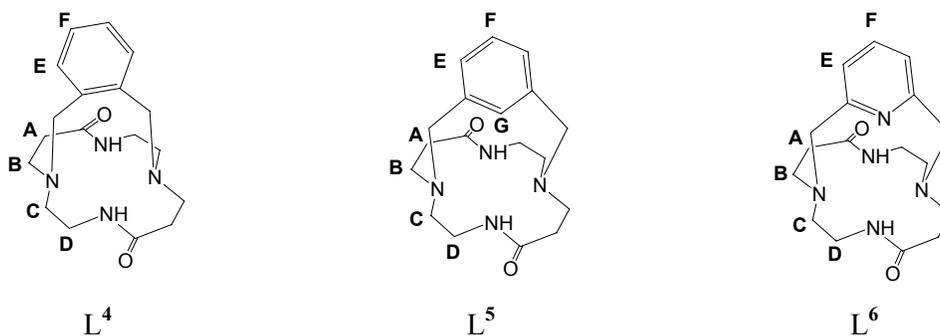


Figure III-1. Formule chimique des trois dérivés ansés  $\text{L}^4$  -  $\text{L}^6$  étudiés indiquant la nomenclature des atomes adoptées pour interpréter les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{L}^4$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$  présente huit multiplets entre 2,40 ppm et 3,55 ppm. Ces derniers sont assignés aux atomes d'hydrogène diastéréotopes liés aux atomes de carbone  $\text{C}_A$ ,  $\text{C}_B$ ,  $\text{C}_C$  et  $\text{C}_D$  de la sous-unité macrocyclique (Tableau III-2). Les protons portés par les atomes de carbone méthyléniques du motif pontant ( $\text{ArCH}_2\text{N}$ ) sont magnétiquement équivalents et apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,66 ppm. La lecture de la carte de corrélation COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figure III-2) révèle que les protons amidiques ( $\delta_{\text{NH}} = 8,80\text{ ppm}$ ) sont couplés aux protons méthyléniques  $\text{H}_D$  adjacents ( $\delta_D = 3,14$  et 3,55 ppm) (Tableau III-2). Ces derniers sont également couplés aux protons  $\text{H}_C$  du fragment éthylènediamine ( $\delta_C = 2,64$  et 2,70 ppm). Par analogie avec le spectre du 5,12-

dioxocyclame, les multiplets localisés à haut champ ( $\delta_A = 2,40$  et  $2,50$  ppm) sont attribués aux protons  $H_A$  situés en  $\alpha$  des groupes carbonyle. Ces derniers sont couplés aux protons  $H_B$  groupe méthylénique adjacent dont les signaux apparaissent à  $2,76$  ppm et  $2,94$  ppm. Enfin, la carte de corrélation HETCOR  $^1H$ - $^{13}C$  nous a permis d'attribuer les doublets dédoublés situés à  $7,20$  et  $7,32$  ppm, respectivement aux protons aromatiques  $H_E$  et  $H_F$ .

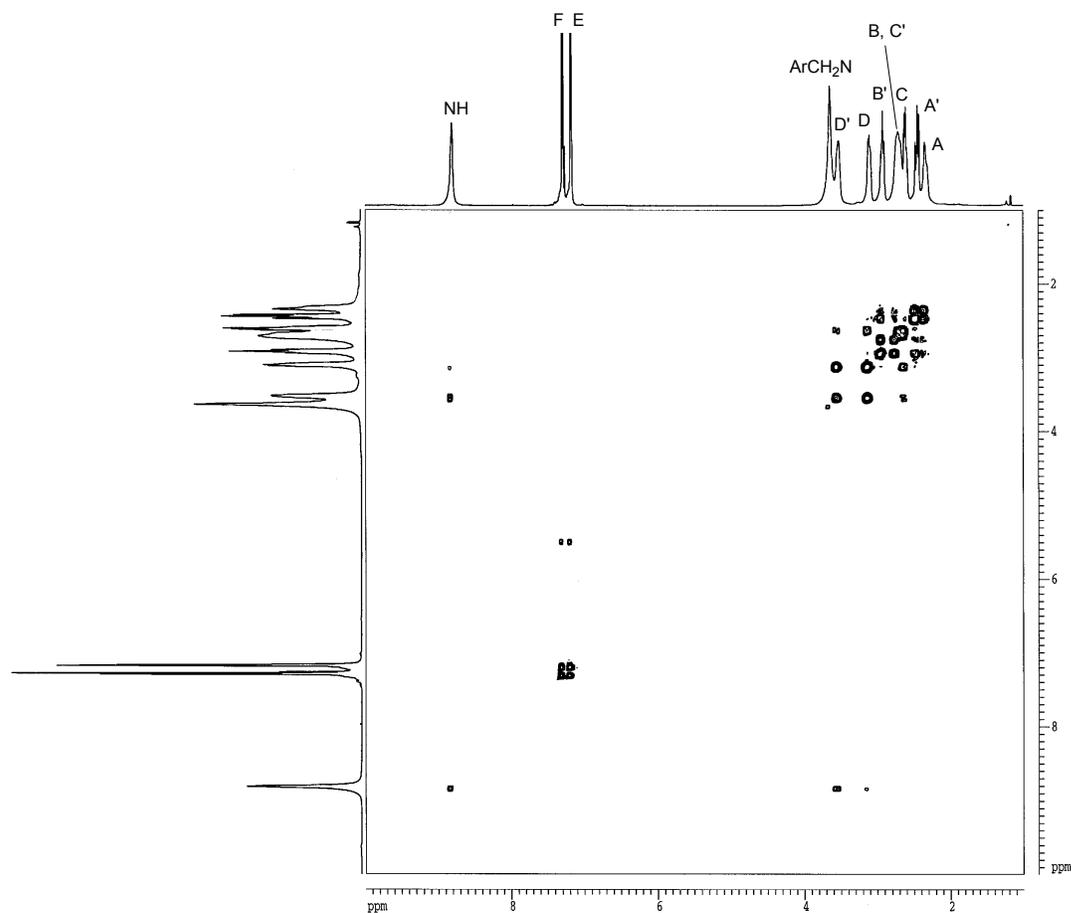


Figure III-2. Spectre COSY  $^1H$ - $^1H$  du ligand  $L^4$  enregistré dans  $CDCl_3$ .  $T = 300$  K ; 500 MHz.

Le spectre  $^{13}C$  enregistré à 300 K est constitué de neuf signaux en accord avec la symétrie  $C_2$  de la molécule. Les atomes de carbone méthyléniques  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $C_D$  et  $ArCH_2N$  résonnent respectivement à 33,5, 50,5, 51,1, 36,8 et 57 ppm. Les atomes de carbone aromatiques  $C_F$  et  $C_E$  résonnent respectivement à 128,7 et 135,7 ppm tandis que les atomes de

carbone quaternaires CO résonnent à 136,8 ppm. Ces derniers subissent un déblindage plus important que les noyaux C<sub>E</sub> situés en positions *ortho* tandis que les signaux des atomes C<sub>F</sub> en positions *méto* sont le plus blindés [313]. Enfin, la résonance située à bas champ (172,3 ppm) est attribué aux atomes de carbone des groupes carbonyle.

Tableau III-2. Déplacements chimiques (en ppm), multiplicité <sup>a</sup> et intégration des signaux RMN <sup>1</sup>H de L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup> en solution dans CDCl<sub>3</sub>. T = 300 K ; 500 MHz.

Atome	L <sup>4</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>6</sup>
H <sub>A</sub>	2,38 (m, 2H)	2,11 (m, 2H)	2,35 (ddd, 4H)
H <sub>A</sub> '	2,48 (m, 2H)	2,37 (m, 2H)	
H <sub>B</sub>	2,76 (m, 2H)	3,00 (m, 4H)	2,84 (ddd, 2H)
H <sub>B</sub> '	2,94 (m, 2H)		3,03 (ddd, 2H)
H <sub>C</sub>	2,64 (m, 2H)	2,62 (m, 2H)	2,52 (ddd, 2H)
H <sub>C</sub> '	2,70 (m, 2H)	2,82 (m, 2H)	2,89 (ddd, 2H)
H <sub>D</sub>	3,14 (m, 2H)	3,07 (m, 2H)	3,21 (m, 2H)
H <sub>D</sub> '	3,55 (m, 2H)	3,40 (m, 2H)	3,40 (m, 2H)
ArCH <sub>2</sub> N	3,66 (s, 4H)	3,62 (d, 2H)	3,78 (d, 2H)
		3,64 (d, 2H)	3,97 (d, 2H)
H <sub>E</sub>	7,20 (dd, 2H)	6,89 (d, 2H)	7,03 (d, 2H)
H <sub>F</sub>	7,32 (dd, 2H)	7,07 (t, 1H)	7,61 (t, 1H)
H <sub>G</sub>	-	8,21 (s, 1H)	-
NH	8,80 (s, 2H)	6,40 (s, 2H)	9,71 (s, 2H)

<sup>a</sup> s :singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet.

L'étude de l'évolution du spectre RMN <sup>1</sup>H du composé L<sup>4</sup> en fonction de la température a mis en évidence un processus d'échange dynamique. A température ambiante, les signaux qui correspondent aux protons amidiques (NH) et aux protons méthyléniques de l'anse (ArCH<sub>2</sub>N) apparaissent sous la forme de singulets. Lorsque la température diminue, le signal attribué aux protons amidiques s'élargit et se dédouble à partir de 278 K, tandis que les protons méthyléniques du motif pontant deviennent inéquivalents et apparaissent sous la forme de deux systèmes AB à basse température (<sup>2</sup>J<sub>géméné</sub> = 12 Hz ; T = 217 K). Par ailleurs, seize signaux distincts correspondant à l'ensemble des protons méthyléniques de la sous-unité macrocyclique sont observés. L'abaissement de symétrie de la molécule à basse

température signifie que l'équilibre entre les différents conformères en solution devient lent à l'échelle de temps de la RMN. En particulier, un ralentissement du basculement de l'anse est vraisemblablement à l'origine de la modification du groupe ponctuel de symétrie de la molécule. L'enthalpie libre  $\Delta G^\ddagger$  du phénomène a été calculée à l'aide de la relation (40) où  $T_c$  est la température de coalescence des signaux (en degré K) et  $\Delta\delta$  est la différence de leur déplacement chimique à basse température. A la température de coalescence ( $T_c = 278$  K), l'enthalpie libre du processus d'échange dynamique vaut 51,3(2) kJ.mol<sup>-1</sup>.

$$\Delta G^\ddagger = 19,1310^{-3} T_c (9,62 + \log T_c - \log \Delta\delta) \quad (40)$$

Le spectre RMN <sup>1</sup>H à 300 K de l'isomère L<sup>5</sup> indique que les protons amidiques de ce composé résonnent à 6,40 ppm. Cette valeur est typique d'un proton amidique non associé par liaisons hydrogène [314,315]. Ceci suggère que les protons NH de L<sup>5</sup> n'interagissent pas avec les doublets électroniques des amines, contrairement à ceux des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> et L<sup>6</sup> dont les signaux apparaissent sous la forme d'un singulet respectivement centré à 9,10, 8,85, 8,82, 8,80 et 9,71 ppm. En revanche, les doublets électroniques portés par les atomes d'azote des amines interagissent vraisemblablement avec le proton aromatique H<sub>G</sub> (Figure III-1) puisque ce dernier résonne à plus bas champ (8,21 ppm) que ceux du macrotricycle L<sup>3</sup> (7,34 ppm). Ces liaisons hydrogène intramoléculaires C<sub>Ar</sub>-H<sub>G</sub>...N formeraient deux cycles à six atomes qui limiteraient les mouvements du cycle aromatique et le maintiendraient dans une position quasi-perpendiculaire à celle du plan moyen du macrocycle. Le spectre COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H montre une tache de corrélation de faible intensité entre le proton aromatique H<sub>G</sub> et les quatre protons méthyléniques de l'anse (Figure III-3). Ces derniers sont diastéréotopes et résonnent sous la forme d'un système AB vers 3,6 ppm ( $T = 300$  K ;  $\Delta\delta = 0,02$  ppm ;  $^2J_{\text{gém}} = 15$  Hz ;  $\Delta\nu^2J = 0,7$ ).

A 223 K, les protons amidiques résonnent à 7,48 ppm tandis que le signal attribué au proton aromatique H<sub>G</sub> apparaît à 8,05 ppm. Le déplacement vers les plus bas champs du signal relatif aux protons amidiques suggère la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires N-H...N avec l'abaissement de la température [223]. Par ailleurs, la différence de déplacement chimique entre les protons géminés du motif pontant est relativement faible ( $\Delta\delta = 0,09$  ppm ;  $^2J_{\text{gém}} = 15$  Hz ;  $\Delta\nu^2J = 3$ ) par rapport à celle de l'isomère L<sup>4</sup> ( $T = 217$  K ;  $\Delta\delta = 1$  ppm ;  $^2J_{\text{gém}} = 12$  Hz ;  $\Delta\nu^2J = 42$ ). Ces observations suggèrent que la molécule L<sup>5</sup> conserve la symétrie axiale C<sub>2</sub> à basse température. Cette

hypothèse est confortée par la présence de neuf signaux sur le spectre  $^{13}\text{C}$  enregistré à 223 K. Ainsi, le motif pontant est vraisemblablement orienté perpendiculairement au plan moyen du macrocycle et maintenu dans cette position par les liaisons hydrogène intramoléculaires  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{G}} \cdots \text{N}$ .

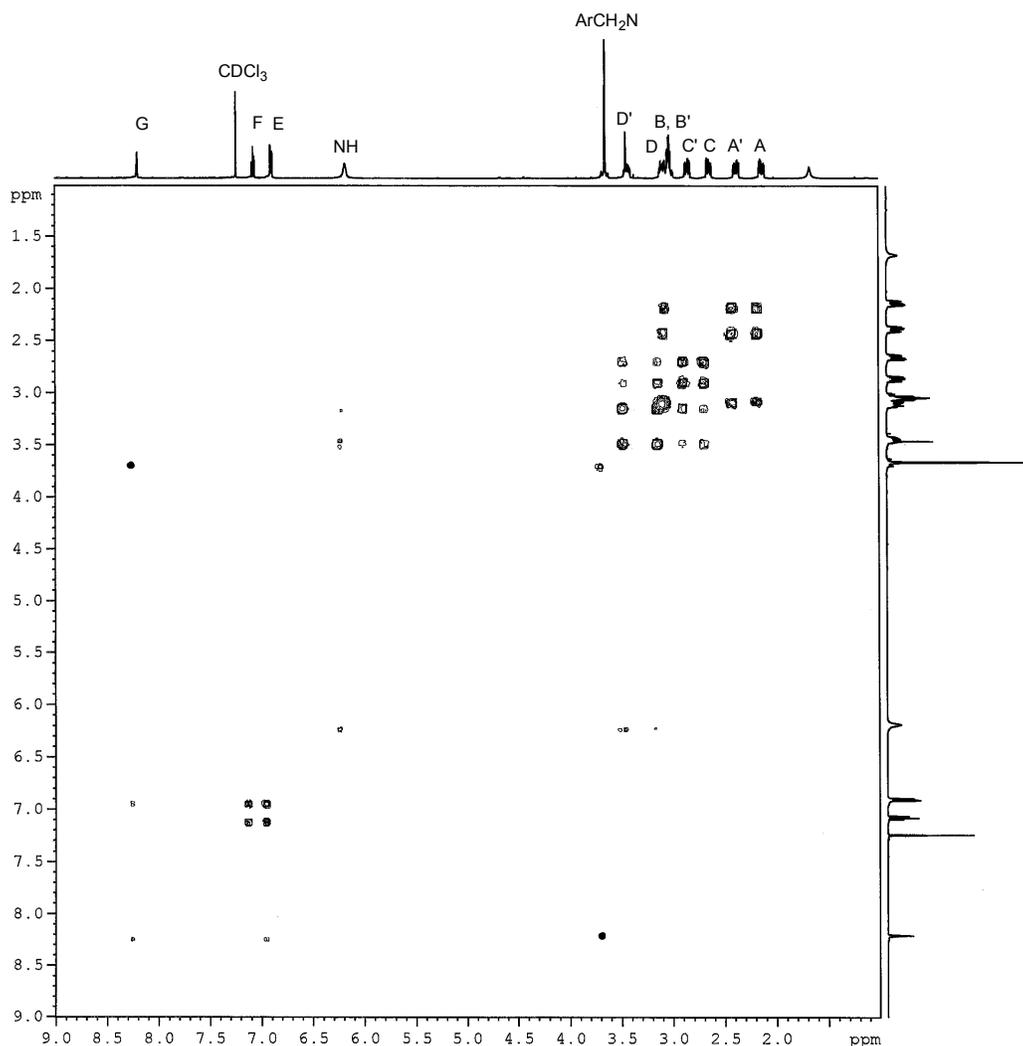


Figure III-3. Spectre COSY  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}^5$  enregistré dans  $\text{CDCl}_3$ .  $T = 300 \text{ K}$  ; 500 MHz.

Les déplacements chimiques correspondant aux signaux des protons méthyléniques du ligand  $\text{L}^6$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$  sont similaires à ceux du composé  $\text{L}^5$ . Néanmoins, les protons diastéréotopes  $\text{H}_{\text{A}}$  et  $\text{H}_{\text{A}'}$  apparaissent sous la forme d'un triplet à 2,35 ppm qui

correspond à un doublet doublement dédoublé en raison de leur couplage ( ${}^3J = 4,8$  Hz et  ${}^3J' = 6,6$  Hz) avec les protons  $H_B$  et  $H_{B'}$  du groupe méthylénique adjacent (Figure III-4).

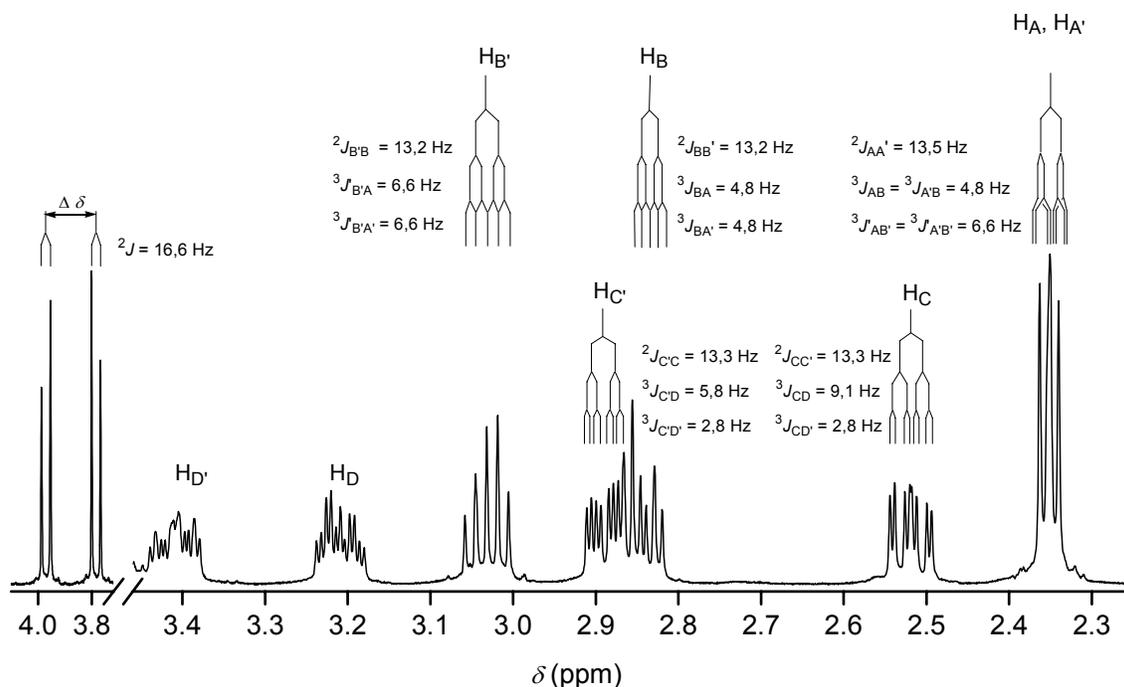


Figure III-4. Spectre  ${}^1\text{H}$  du ligand  $L^6$  enregistré dans  $\text{CDCl}_3$ .  $T = 300$  K ; 500 MHz.

En conséquence, les signaux des protons vicinaux  $H_B$  et  $H_{B'}$  apparaissent respectivement à 2,84 et 3,03 ppm sous la forme de cinq raies correspondant à un doublet doublement dédoublé. La constante de couplage entre les protons géminés ( ${}^2J_{\text{geminé}} = 13,2$  Hz) est similaire à celle observée pour  $L^5$ . Les protons diastéréotopes  $H_C$  et  $H_{C'}$  ( ${}^2J_{\text{geminé}} = 13,3$  Hz) sont couplés aux protons  $H_D$  et  $H_{D'}$  et apparaissent également sous la forme de doublets doublement dédoublés à 2,52 ppm et 2,89 ppm. En revanche, les multiplets sont constitués de huit raies puisque les valeurs des constantes de couplage  ${}^3J$  entre les protons vicinaux sont différentes ( ${}^3J = 9,1$  et 2,8 Hz pour  $H_C$  et  ${}^3J = 5,8$  et 2,8 Hz pour  $H_{C'}$ ). Les protons méthyléniques de l'anse sont diastéréotopes et apparaissent sous la forme d'un système  $AB$ . La différence de déplacement chimique entre les signaux des protons géminés est plus élevée ( $\Delta\delta = 0,2$  ppm ;  ${}^2J_{\text{geminé}} = 16,6$  Hz) que celle du système  $AB$  de  $L^5$  ( $\Delta\delta = 0,09$  ppm). L'anisochronie plus importante des protons méthyléniques de l'anse par rapport à  $L^5$  laisse penser que le motif pyridinique n'est pas orienté perpendiculairement au plan moyen du macrocycle. Des répulsions électrostatiques entre le doublet électronique porté par l'atome

d'azote de la pyridine et ceux portés par les amines tertiaires contraignent vraisemblablement l'anse à s'écarter d'un côté ou de l'autre de la position perpendiculaire. Par ailleurs, la morphologie des spectres RMN  $^1\text{H}$  enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  n'évolue pas entre 223 et 373 K ce qui suggère que le basculement de l'anse est rapide à  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  à l'échelle de temps de la RMN  $^1\text{H}$  (500,13 MHz) et  $^{13}\text{C}$  (125,05 MHz).

## B. ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE LIGANDS MACROBICYCLIQUES DERIVES DU 5,12-DIOXOCYCLAME

### 1. Structure cristallographique du ligand monoprotoné $[\text{H}(\text{L}^4)]\text{BPh}_4$

Des cristaux incolores ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans un mélange acétonitrile-diméthylformamide (98/2 v/v) saturé en ligand monoprotoné  $[\text{H}(\text{L}^4)]\text{BPh}_4$ . Le spectre infrarouge du composé présente une bande d'absorption caractéristique de l'oscillateur  $\text{R}_3\text{N-H}^+$  ( $\nu_{\text{N}^+-\text{H}} = 2622\text{ cm}^{-1}$ ). Cette bande est située vers les plus basses énergies par rapport à celles des composés diprotonés  $[\text{H}_2(\text{L}^1)]\text{Br}_2$  et  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ , respectivement 2757 et 2778  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, les vibrations N-H des groupements amide de  $[\text{H}(\text{L}^4)]\text{BPh}_4$  apparaissent sous la forme de deux bandes intenses à 3365  $\text{cm}^{-1}$  et 3387  $\text{cm}^{-1}$  tandis que la bande  $\nu_{\text{CO}}$  apparaît à 1667  $\text{cm}^{-1}$ .

La structure cristallographique de la molécule, dont une vue ORTEP est présentée à la Figure III-5, a été déterminée par diffraction des rayons X. Les valeurs des longueurs de liaison et des angles relatifs à la structure sont reportés dans le Tableau III-3. La molécule cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbca* (Annexe 1). Deux stéréoisomères de conformations pratiquement identiques sont présents dans l'unité asymétrique.

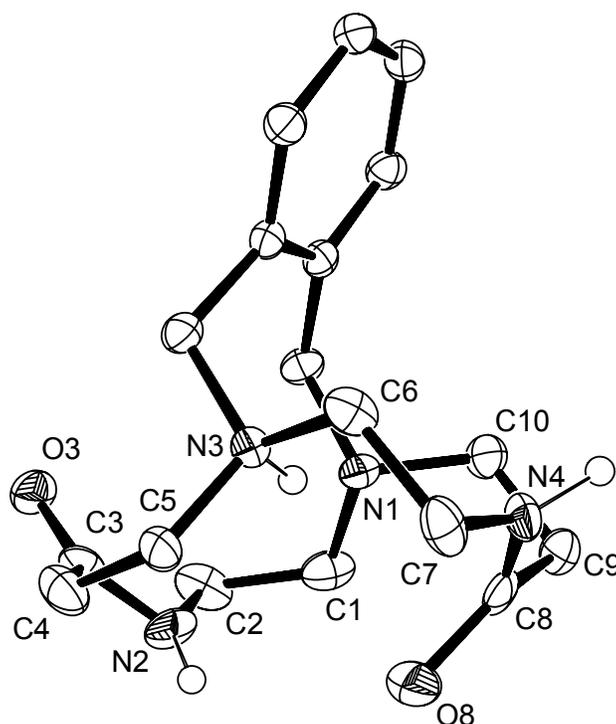


Figure III-5. Vue ORTEP du conformère A de  $[H(L^4)]BPh_4$  présent dans l'unité asymétrique. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau III-3. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs au conformère A de  $[H(L^4)]BPh_4$ .

<b>Longueurs</b>			
C3-O3	1,245(5)	C8-O8	1,241(4)
C3-N2	1,32(1)	C8-N4	1,34(1)
N3-C5	1,516(2)	N1-C1	1,490(2)
N3-C6	1,509(2)	N1-C10	1,478(2)
N3-C31	1,520(2)	N1-C11	1,487(2)
<b>Angles</b>			
C5-N3-C6	109,1(1)	C1-N1-C10	108,0(1)
C6-N3-C31	111,3(1)	C10-N1-C11	109,3(1)
C31-N3-C5	113,1(1)	C1-N1-C11	111,2(1)

La structure cristallographique révèle que les doublets électroniques des amines tertiaires sont orientés vers l'intérieur de la cavité moléculaire (configuration *endo,endo*). Le proton est lié de manière covalente à l'atome d'azote N3 (N3-H = 0,99(2) Å) et interagit avec le doublet électronique porté par l'atome d'azote N1 (N3-H...N1 = 2,09(2) Å) (Tableau III-4). La présence du site ammonium quaternaire est corroboré par le fait que les liaisons C-N impliquant l'atome d'azote N3 sont en moyenne plus longues que les liaisons N1-C1, N1-C10 et N1-C11 (respectivement C-N3 = 1,515(2) Å et C-N1 = 1,485(2) Å). Par ailleurs, le proton interagit avec l'atome d'oxygène O8 (N3-H...O8 = 2,57(2) Å) (Tableau III-4) tandis que l'atome d'oxygène O3 pointe vers l'extérieur de la cavité moléculaire vraisemblablement en raison de l'interaction du groupe N2-H avec l'atome d'oxygène O8 (H...O8 = 2,729 Å). Les liaisons hydrogène formées avec l'atome d'oxygène O8 (N3-H...O8 et N2-H...O8) ne modifient pas significativement les longueurs des liaisons C8-O8 et C8-N4 par rapport à celles de C3-O3 et C3-N2 (Tableau III-3).

Tableau III-4. Longueurs de liaisons hydrogène intermoléculaires (Å) et angles (°) relatifs à [H(L<sup>4</sup>)]BPh<sub>4</sub>.

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N3-H...N1	0,99(2)	2,09(2)	3,018(2)	155,8(2)
N3-H...O8	0,99(2)	2,57(2)	3,101(2)	113,5(2)

## 2. Titrages potentiométriques et spectrophotométriques des ligands

### a. Partie expérimentale

Les titrages acido-basiques des ligands L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup> en milieu aqueux ont été suivis par potentiométrie couplée à une détection spectrophotométrique dans le domaine UV. Afin de faciliter la dissolution des macrobicycles dans l'eau (10<sup>-3</sup> M), ces derniers ont été protonés par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 M. La force ionique du milieu a été fixée à 0,1 M à l'aide de 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de potassium (Merck). Les titrages ont été réalisés en faisant varier la concentration en protons libres dans la gamme de p[H] allant de 2 à 11 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration 0,1 M. L'addition des quantités variables de base a été réalisée à l'aide d'une

microburette de 2 mL (Gilmont, précision 2  $\mu$ L). Les forces électromotrices ont été mesurées à température constante (25,0(1) °C) à l'aide d'un millivoltmètre PHM240 (Radiometer), d'une électrode de verre XG100 (Radiometer-Tacussel) préalablement étalonnée (voir annexe expérimentale) et d'une électrode de référence au calomel XR110 (Radiometer-Tacussel) saturée en KCl et séparée de la solution par un pont salin contenant une solution de KCl 0,1 M. Après chaque mesure du potentiel, le spectre d'absorption de la solution a été enregistré entre 230 nm et 300 nm à l'aide d'une sonde à immersion en quartz reliée à un spectrophotomètre Cary 50 au moyen d'une fibre optique. L'état d'équilibre de la solution a été préalablement vérifié avant chaque enregistrement du spectre.

### b. Résultats

La Figure III-6 reproduit les courbes de titrage potentiométrique des ligands L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup> en présence de quatre équivalents d'acide chlorhydrique. Les spectres d'absorption enregistrés lors des dosages des ligands sont présentés sur les Figure III-7 et Figure III-8. Les constantes de protonation ( $K_{01n}$ ), définies par l'équation (10), des ligands L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup> ont été ajustées séparément, selon la méthode des moindres carrés non linéaires pondérés, à l'aide des logiciels HYPERQUAD 2000 [236] et SPECFIT [268-270]. Les valeurs moyennes des log  $K_{01n}$ , représentatives d'au moins trois titrages, sont récapitulées dans le Tableau III-5.

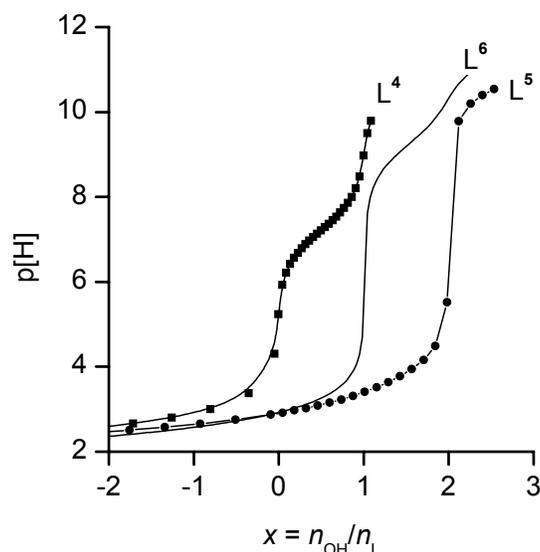


Figure III-6. Titrages potentiométriques des ligands L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup>.  $[L]_{\text{tot}} = 10^{-3}$  M ;  $I = 0,1$  M (KCl) ;  $T = 25$  °C.

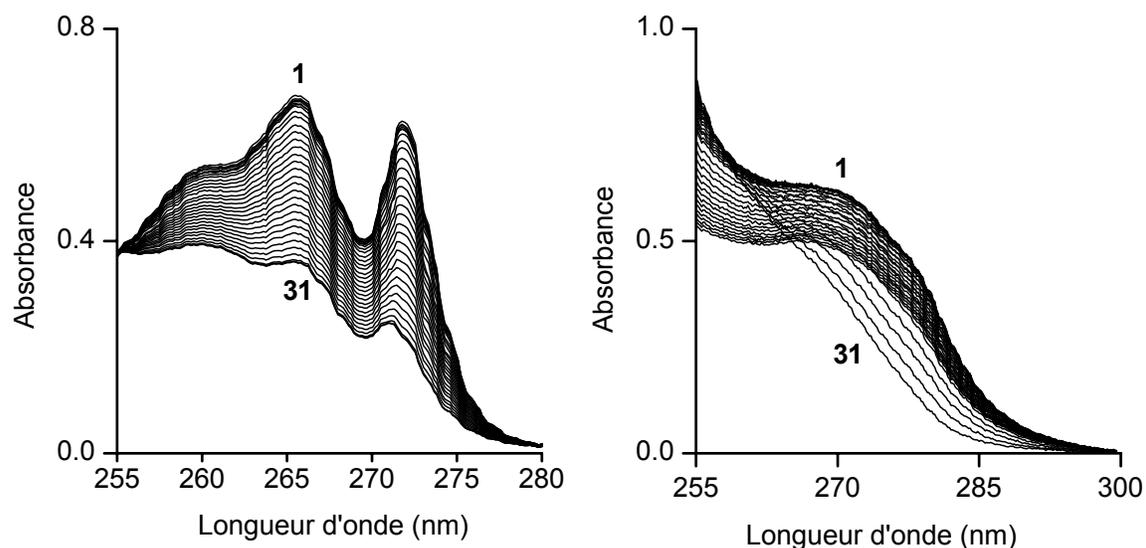


Figure III-7. Titrages spectrophotométriques des ligands  $L^4$  (gauche) et  $L^5$  (droite).  
[ $L$ ]<sub>tot</sub> =  $10^{-3}$  M ;  $I$  = 0,1 M (KCl) ;  $T$  = 25 °C. Spectres 1 – 31 (gauche) :  
2,56 ; 2,66 ; 2,80 ; 3,00 ; 3,37 ; 4,30 ; 5,23 ; 5,93 ; 6,22 ; 6,42 ; 6,57 ;  
6,68 ; 6,79 ; 6,89 ; 6,97 ; 7,05 ; 7,14 ; 7,21 ; 7,29 ; 7,37 ; 7,45 ; 7,54 ;  
7,64 ; 7,74 ; 7,86 ; 8,00 ; 8,20 ; 8,48 ; 8,98 ; 9,50 ; 9,79 ;  $\ell$  = 1 cm. Spectres  
1 – 31 (droite) : 2,06 ; 2,09 ; 2,12 ; 2,15 ; 2,18 ; 2,22 ; 2,25 ; 2,29 ; 2,34 ;  
2,39 ; 2,44 ; 2,50 ; 2,57 ; 2,65 ; 2,75 ; 2,87 ; 2,92 ; 2,96 ; 3,02 ; 3,08 ;  
3,15 ; 3,22 ; 3,31 ; 3,40 ; 3,51 ; 3,63 ; 3,77 ; 3,93 ; 4,14 ; 4,56 ; 5,28 ;  $\ell$  =  
1 cm.

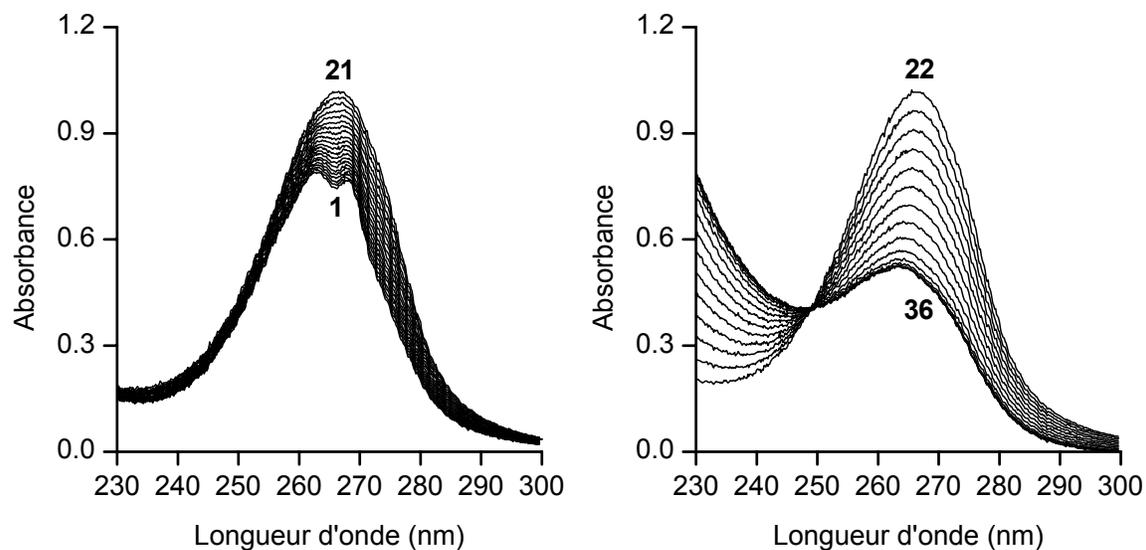


Figure III-8. Titrages spectrophotométriques du ligand  $L^6$ .  $[L^6]_{\text{tot}} = 10^{-3}$  M ;  $I = 0,1$  M (KCl) ;  $T = 25$  °C. Spectres 1 – 36 : 2,52 ; 2,54 ; 2,56 ; 2,59 ; 2,62 ; 2,65 ; 2,68 ; 2,71 ; 2,75 ; 2,78 ; 2,83 ; 2,87 ; 2,93 ; 2,99 ; 3,05 ; 3,13 ; 3,23 ; 3,35 ; 3,51 ; 3,76 ; 4,38 ; 7,40 ; 8,15 ; 8,46 ; 8,68 ; 8,87 ; 9,04 ; 9,21 ; 9,40 ; 9,61 ; 9,85 ; 10,11 ; 10,33 ; 10,49 ; 10,62 ; 10,73 ;  $\ell = 0,1$  cm.

Tableau III-5. Valeurs des constantes de protonation des ligands  $L^4$ ,  $L^5$  et  $L^6$  <sup>a</sup>.

	$L^4$	$L^5$	$L^6$	
$\log K_{011}$	7,21(3) <sup>b</sup>	3,64(3) <sup>b</sup>	8,98(2) <sup>b</sup>	8,94(1) <sup>c</sup>
$\log K_{012}$	-	2,12(1) <sup>b</sup>	2,40(8) <sup>b</sup>	2,32(9) <sup>c</sup>
$\log K_{011} - \log K_{012}$	-	1,52	6,58	6,62

<sup>a</sup> Solvant :  $H_2O$  ;  $I = 0,1$  M (KCl) ;  $T = 25$  °C. <sup>b</sup> Mesures potentiométriques et spectrophotométriques. <sup>c</sup> Mesures potentiométriques.

Les spectres électroniques calculés pour les espèces libres et protonées des ligands  $L^4$ ,  $L^5$  et  $L^6$  sont représentés sur les Figure III-9 et Figure III-10.

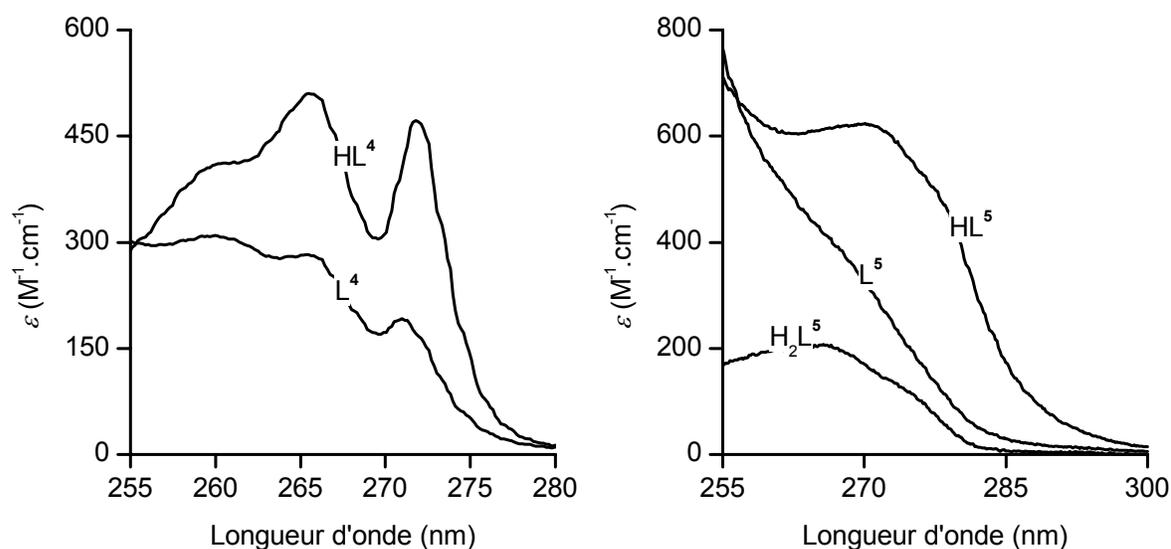


Figure III-9. Spectres électroniques calculés des espèces libres et protonées des ligands L<sup>4</sup> (gauche) et L<sup>5</sup> (droite).  $I = 0,1 \text{ M (KCl)}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

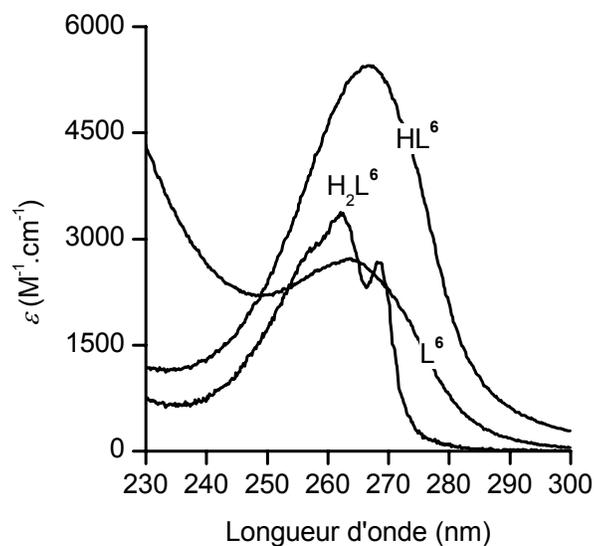


Figure III-10. Spectre électronique calculé des espèces libre et protonées du ligand L<sup>6</sup>.  $I = 0,1 \text{ M (KCl)}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La protonation des composés L<sup>4</sup> et L<sup>5</sup> influence significativement la bande B correspondant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du pont xyle (Figure III-9). Dans le cas de L<sup>4</sup>, la bande

centrée à 265 nm se structure et subit un effet hyperchrome lorsque le pH diminue. Le coefficient d'extinction varie de 282 à 510  $M^{-1}.cm^{-1}$  entre p[H] 10 et 3. De même, le coefficient d'extinction molaire de l'espèce monoprotinée  $[H(L^5)]^+$  ( $\lambda_{max} = 270$  nm,  $\epsilon_{max} = 623$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ) est plus élevé que celui de la base libre ( $\lambda_{max} = 270$  nm,  $\epsilon_{max} = 330$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ). En revanche, l'addition d'un second proton réduit considérablement l'absorption du chromophore ( $\epsilon_{max} = 207$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ). D'autre part, le maximum de la bande se déplace d'environ 5 nm vers les plus hautes énergies. Dans le cas du composé  $L^6$ , un effet hyperchrome accompagne également la première protonation du ligand ( $\lambda_{max} = 267$  nm,  $\epsilon_{max} = 5458$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ). En revanche, le coefficient d'extinction molaire de l'espèce diprotinée est environ deux fois plus faible ( $\lambda_{max} = 264$  nm ;  $\epsilon_{max} = 2700$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ) tandis que la bande large observée pour  $[H(L^6)]^+$  se scinde en deux pics plus fins ( $\lambda_{max} = 262$  nm,  $\epsilon_{max} = 3351$   $M^{-1}.cm^{-1}$  et  $\lambda_{max} = 268$  nm,  $\epsilon_{max} = 2657$   $M^{-1}.cm^{-1}$ ).

### 3. Etude de la protonation du ligand $L^6$ par spectroscopie de RMN $^1H$ et $^{13}C$

Nous avons réalisé l'étude du ligand  $L^6$  par spectroscopie RMN du proton et du carbone 13 afin d'établir la séquence de protonation. En effet, l'étude du déplacement chimique des noyaux proches des sites de protonation permet de mieux appréhender les équilibres acido-basiques à l'échelle microscopique. L'évolution complète des spectres RMN  $^1H$  (300 MHz) enregistrés dans  $D_2O$  en fonction du degré de deutération est représentée sur la Figure III-11. Des expériences complémentaires bidimensionnelles COSY  $^1H$ - $^1H$  et HETCOR  $^1H$ - $^{13}C$  nous ont permis d'attribuer l'ensemble des signaux  $^1H$  et  $^{13}C$  des spectres RMN des espèces  $L^6$  (p[D] = 11,8),  $[H(L^6)]^+$  (p[D] = 5,4) et  $[H_2(L^6)]^{2+}$  (p[D] = 1,71) (Tableau III-6).

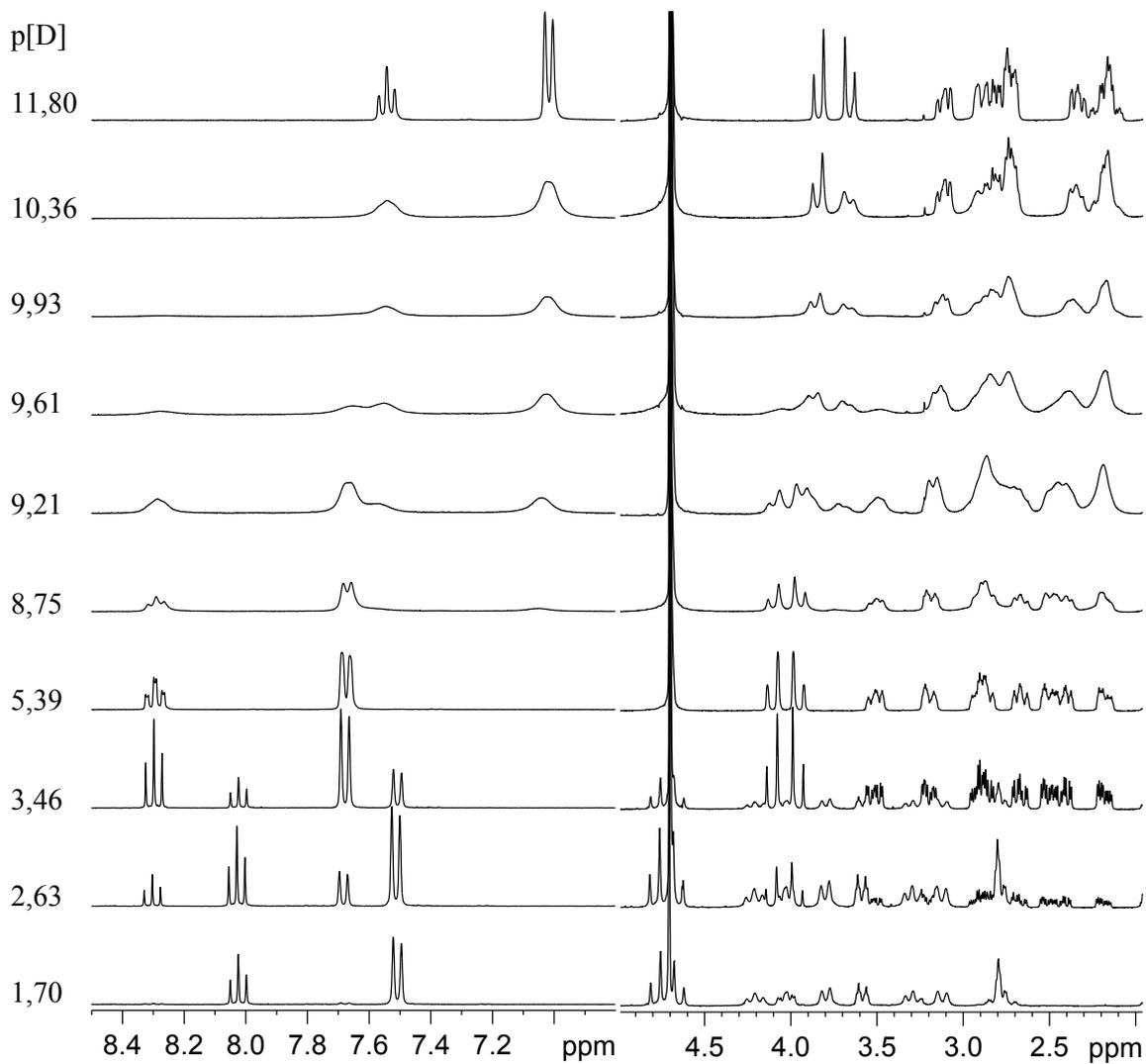


Figure III-11. Evolution du déplacement chimique des protons de L<sup>6</sup> en fonction du p[D]. D<sub>2</sub>O, 300 MHz,  $T = 300$  K.

Tableau III-6. Déplacements chimiques (en ppm) des signaux RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) et  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) des espèces  $\text{L}^6$  ( $\text{p}[\text{D}] = 11,8$ ),  $[\text{D}(\text{L}^6)]^+$  ( $\text{p}[\text{D}] = 5,4$ ) et  $[\text{D}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  ( $\text{p}[\text{D}] = 1,71$ ) en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$ .  $T = 300 \text{ K}$ .

	$^1\text{H}$			$^{13}\text{C}$		
	$\text{L}^6$	$[\text{D}(\text{L}^6)]^+$	$[\text{D}_2(\text{L}^6)]^{2+}$	$\text{L}^6$	$[\text{D}(\text{L}^6)]^+$	$[\text{D}_2(\text{L}^6)]^{2+}$
A	2,24 2,33	2,29 2,55	2,91	33,8	35,3	31,2
B	2,84 2,92	2,78 3,04	3,69 4,13	50,7	51,9	51,5
C	2,45 2,84	2,64 2,96	3,40 3,91	54,1	53,2	59,9
D	3,01 3,22	3,30 3,62	3,23 4,32	38,7	36,7	36,0
C=O	-	-	-	176,0	175,3	174,9
ArCH <sub>2</sub> N	3,87	4,14	4,83	58,3	53,7	57,6
C <sub>quaternaire</sub>	-	-	-	159,6	153,1	148,6
E	7,13	7,79	7,62	120,7	124,8	124,2
F	7,66	8,41	8,13	138,7	147	142,1

L'étude de la protonation du macrobicyclique révèle une cinétique de deutération lente à l'échelle de temps de la RMN. En effet, les signaux correspondant à la fois aux formes libre et deutérées du ligand sont observables simultanément. Au fur et à mesure de la diminution du  $\text{p}[\text{D}]$ , se forment successivement les espèces  $[\text{D}(\text{L}^6)]^+$  et  $[\text{D}_2(\text{L}^6)]^{2+}$ , dont les résonances apparaissent à champ de plus en plus faible. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand libre enregistré à  $\text{p}[\text{D}] = 11,8$  est constitué de onze signaux parfaitement bien résolus. La deutération n'a pas d'influence sur la symétrie de la molécule puisque les morphologies des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des espèces mono- et dideutérées sont similaires à celle du ligand libre. En revanche, l'apparition de  $[\text{D}(\text{L}^6)]^+$  à  $\text{p}[\text{D}] = 10,4$  provoque un élargissement des signaux (Figure III-11) ce qui laisse penser que l'échange de deutérons entre le ligand libre et l'espèce monodeutérée est plus rapide que celui qui a lieu entre les espèces  $[\text{D}(\text{L}^6)]^+$  et  $[\text{D}_2(\text{L}^6)]^{2+}$ . Néanmoins, l'échange est suffisamment lent à l'échelle de temps de la RMN pour que les spectres des espèces  $\text{L}^6$  et  $[\text{D}(\text{L}^6)]^+$  soient visibles simultanément.

L'intégration des signaux RMN correspondant aux protons aromatiques H<sub>E</sub> et H<sub>F</sub> nous a permis de calculer les quantités relatives des espèces libre et deutérées à différentes valeurs de p[D] (Figure III-12).

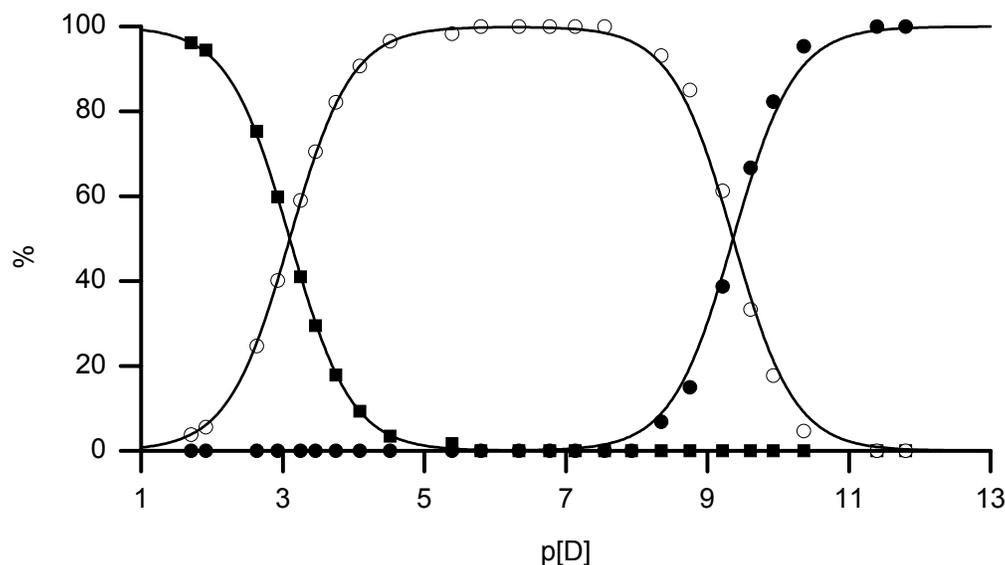


Figure III-12. Courbes de distribution des espèces L<sup>6</sup> (●), [D(L<sup>6</sup>)]<sup>+</sup> (○) et [D<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)]<sup>2+</sup> (■).  
D<sub>2</sub>O, 300 MHz, T = 300 K.

L'ajustement selon la méthode des moindres carrés non linéaires, effectué à l'aide du logiciel EXCEL, des données expérimentales représentées à la Figure III-12 par les fonctions de répartition des trois espèces données par les équations (41) à (44) a permis de calculer les deux constantes de deutération  $K_{011}^D$  ( $\log K_{011}^D = 9,36$ ) et  $K_{012}^D$  ( $\log K_{012}^D = 3,10$ ) dans D<sub>2</sub>O en l'absence d'électrolyte support.

$$[L]_{\text{tot}} = [L](1 + K_{011}^D [D^+] + K_{011}^D K_{012}^D [D^+]^2) \quad (41)$$

$$\frac{[L]}{[L]_{\text{tot}}} = \frac{1}{1 + K_{011}^D [D^+] + K_{011}^D K_{012}^D [D^+]^2} \quad (42)$$

$$\frac{[DL]}{[L]_{\text{tot}}} = \frac{K_{011}^D [D^+]}{1 + K_{011}^D [D^+] + K_{011}^D K_{012}^D [D^+]^2} \quad (43)$$

$$\frac{[D_2L]}{[L]_{\text{tot}}} = \frac{K_{011}^D K_{012}^D [D^+]^2}{1 + K_{011}^D [D^+] + K_{011}^D K_{012}^D [D^+]^2} \quad (44)$$

Grâce à la relation empirique (45) proposée par Delgado *et al.* [316], les valeurs des constantes de protonation en solution aqueuse corrigées de l'effet isotopique peuvent être estimées à partir des paramètres thermodynamiques mesurés dans l'eau lourde.

$$\log K^H = \frac{\log K^D - 0,32}{1,044} \quad (45)$$

L'application de l'équation (45) à nos valeurs expérimentales conduit à des estimations des constantes de protonation ( $\log K_{011}^H = 8,66$  et  $\log K_{012}^H = 2,66$ ) qui sont en bon accord avec celles déterminées par potentiométrie ( $\log K_{011} = 8,94(1)$  et  $\log K_{011} = 2,32(9)$  ;  $I = 0,1$  M (KCl)) compte tenu de l'erreur introduite par la variation des facteurs d'activité due à l'absence de sel de fond.

#### 4. Discussion

Avant de discuter nos propres résultats, nous rappelons ci-après les propriétés structurales de la base libre  $L^4 \cdot H_2O$  décrites par Busch et ses collaborateurs [218] au cours de ce travail. La structure cristallographique de  $L^4 \cdot H_2O$  [218] (Figure III-13) indique que les doublets des amines tertiaires adoptent une configuration *endo,endo* et forment une liaison hydrogène à trois centres avec l'un des deux protons amidiques. Les distances  $N1 \cdots N3$ ,  $N4 \cdots N1$  et  $N4 \cdots N3$  sont respectivement égales à 3,510, 2,822 et de 2,733 Å tandis que la somme des angles  $N1-H-N3$ ,  $N3-H-N4$  et  $N4-H-N1$  est proche de  $360^\circ$ . D'autre part, la distance  $N1 \cdots N3$  est plus longue que celle mesurée pour le composé  $[H(L^4)]^+$  (3,018(2) Å). L'éloignement relativement important des amines du ligand libre suggère l'absence d'éventuelles interactions répulsives entre les doublets électroniques contrairement à ce qui est observé dans le cas des macrobicycles de petite taille [317]. La protonation réduit la distance N(amine)-N(amine) de 0,49 Å environ et provoque une réorganisation conformationnelle de la molécule comme l'atteste la superposition des structures libre et protonée (Figure III-13). Enfin, les angles moyens C-N3-C et C-N1-C du composé  $[H(L^4)]^+$  sont respectivement de  $111,2(1)^\circ$  et de  $108,5(1)^\circ$ . Par comparaison, les angles C-N-C du ligand libre  $L^4$  (respectivement  $113,13$  et  $110,73^\circ$ ) sont plus ouverts d'environ  $2^\circ$  ce qui signifie que l'inclusion d'un proton dans la cavité moléculaire affecte peu la géométrie tétraédrique des atomes d'azote N1 et N3.

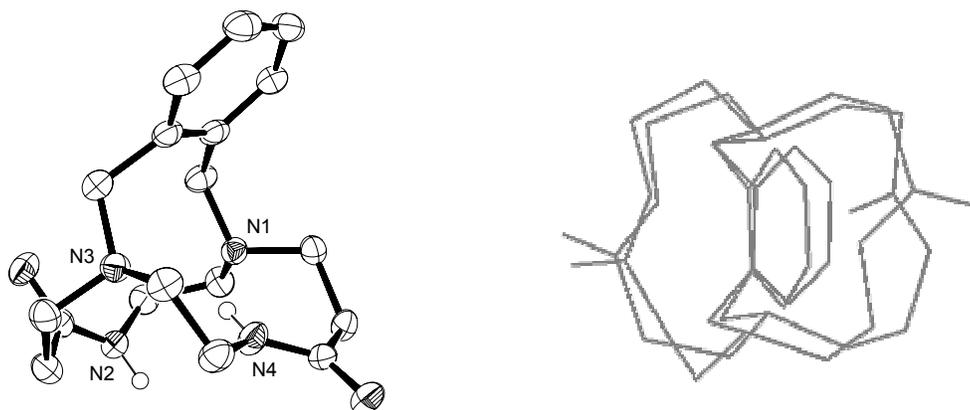


Figure III-13. Reproduction de la structure cristallographique du ligand  $L^4 \cdot H_2O$  déterminée par Hubin *et al.* [218] (gauche) et superposition des composés  $L^4$  et  $[H(L^4)]^+$  (droite). Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Bien que la seconde liaison N-H de  $L^4 \cdot H_2O$  soit orientée vers l'extérieur de la cavité, les études effectuées par spectroscopie infrarouge et RMN  $^1H$  en solution chloroformique indiquent sans ambiguïté que les deux protons amidiques du ligand interagissent avec les doublets portés par les atomes d'azote N1 et N3. La valeur anormalement basse du  $\log K_{011}$  (7,21(3)) traduit vraisemblablement l'existence de ces liaisons hydrogène en solution aqueuse. En effet, la première constante de protonation du composé  $L^4$  diffère peu de celle trouvée pour le macrocycle  $L^2$  ( $\log K_{011} = 7,09(1)$ ) bien que le proton de l'espèce  $[H(L^4)]^+$  soit stabilisé à l'intérieur de la cavité macrobicyclique par une liaison hydrogène intramoléculaire comme l'atteste la structure cristallographique. Généralement, la stabilisation d'une diamine monoprotinée par une liaison hydrogène  $N^+-H \cdots N$  se traduit par une augmentation de  $K_{011}$  [195]. Ainsi, la constante de protonation de la diamine  $L^{72}$  en solution aqueuse ( $\log K_{011} = 10,58$ ) est supérieure d'environ deux unités logarithmiques à celle de la monoamine  $L^{73}$  ( $\log K_{011} = 8,70$ ) [318] (Tableau III-7). Par ailleurs, l'écart élevé entre les constantes  $\log K_{011}$  et  $\log K_{012}$  ( $\Delta \log K = 5,61$ ) de  $L^{72}$  reflète l'énergie nécessaire pour rompre la liaison hydrogène intramoléculaire.

Tableau III-7. Valeurs des constantes de protonation de benzylamines <sup>a</sup>.

	 L <sup>72</sup>	 L <sup>73</sup>
log K <sub>011</sub>	10,58	8,70
log K <sub>012</sub>	4,97	-

<sup>a</sup>  $I = 0$  ;  $T = 35$  °C ; référence [318].

Par conséquent, le faible écart observé entre les constantes  $K_{011}$  de L<sup>4</sup> et de L<sup>2</sup> ( $\Delta \log K_{011} = 0,12$ ) signifie que la stabilisation du proton à l'intérieur de la cavité macrobicyclique est compensée par un processus endothermique qui diminue l'enthalpie libre de la protonation. La présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les protons amidiques et les doublets des amines du ligand libre est vraisemblablement à l'origine de ce phénomène.

Les courbes de neutralisation et les spectres d'absorption enregistrés entre p[H] 2 et 11 indiquent que le ligand L<sup>4</sup> ne peut fixer qu'un seul proton contrairement aux composés L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup>. Ce comportement traduit la difficulté de protoner la seconde amine tertiaire de  $[H(L^4)]^+$ . La rigidité du macrobicycle qui maintient les deux amines tertiaires à proximité l'une de l'autre, n'offre pas suffisamment de degrés de liberté pour que la cavité puisse accommoder un second proton en son sein ou qu'un des deux atomes d'azote inverse l'orientation de sa paire libre. De plus, l'hypothétique inclusion d'un second proton dans la cavité nécessiterait au préalable la rupture d'une liaison hydrogène intramoléculaire ce qui contribuerait à déstabiliser l'espèce diprotonée tout comme l'accumulation des charges.

Le caractère plus acide de L<sup>5</sup> ( $\log K_{011} = 3,64(3)$ ) par rapport à L<sup>4</sup> ( $\log K_{011} = 7,21(3)$ ) est vraisemblablement dû à la présence d'un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires. Cet argument est corroboré à la fois par le spectre RMN <sup>1</sup>H enregistré dans CDCl<sub>3</sub> et par la structure cristallographique du ligand libre. Malgré la bonne qualité des cristaux, la résolution complète de la structure n'a pu aboutir en raison de la présence de quatre molécules de conformations différentes dans l'unité asymétrique. Tous les atomes, à l'exception de ceux appartenant au fragment N1-CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-N2 sont désordonnés. Néanmoins, la qualité de la résolution au stade de l'affinement isotrope est suffisante pour nous permettre d'analyser les différents types de conformères (A et B) présents dans l'unité moléculaire. Une vue ORTEP

du conformère A est présentée sur la Figure III-14 tandis que les distances et les angles impliquant les amines et le proton aromatique H<sub>G</sub> introduit dans le modèle en position calculée sont récapitulées dans le Tableau III-8.

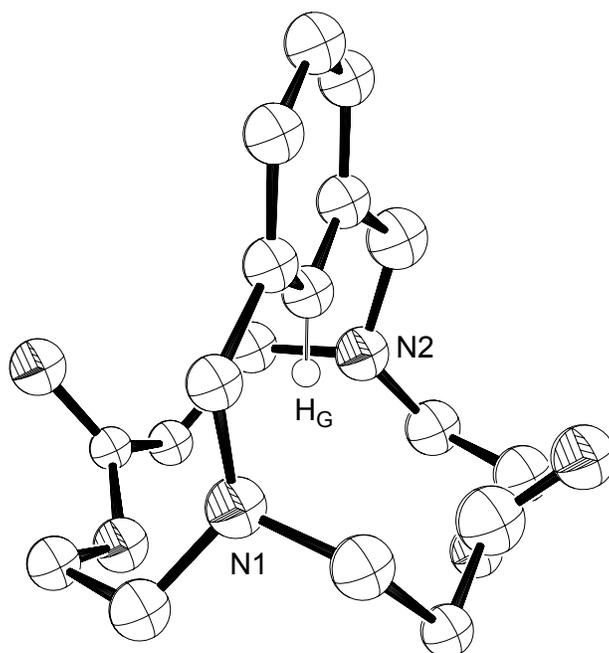


Figure III-14. Affinement isotrope de la structure cristallographique du ligand L<sup>5</sup> (conformère A). Le proton du groupe xyle a été introduit en position calculée.

La structure du conformère A révèle que le proton situé entre les deux atomes de carbone quaternaires du noyau aromatique est orienté vers l'intérieur de la cavité moléculaire. Les distances entre le proton et les amines sont respectivement de 2,402 (N1...H<sub>G</sub>) et 2,367 Å (N2...H<sub>G</sub>) tandis que la somme des angles N-H<sub>G</sub>-N est de 360°, ce qui signifie que le proton aromatique forme une liaison hydrogène à trois centres avec les doublets des amines. Cette liaison hydrogène intramoléculaire maintient le cycle aromatique dans une position perpendiculaire au plan moyen du macrocycle tandis que les protons amidiques sont orientés vers l'extérieur de la cavité moléculaire conformément aux observations faites par spectroscopie infrarouge et RMN <sup>1</sup>H en solution chloroformique. Par comparaison avec A,

l'anse du conformère B s'écarte de la position perpendiculaire. Néanmoins, le proton xylénique H<sub>G</sub> reste dans la cavité moléculaire et peut interagir avec les doublets des amines.

Tableau III-8. Sélection de distances interatomiques (Å) et d'angles (°) au sein du motif pontant des conformères A et B du ligand L<sup>5</sup>.

	Conformère A	Conformère B
N1...N2	4,601 Å	4,534 Å
N1...H <sub>G</sub>	2,402 Å	2,487 Å
N2...H <sub>G</sub>	2,367 Å	2,658 Å
N1...H <sub>G</sub> ...N2	149,5°	123,54°
C-H <sub>G</sub> ...N1	104,35°	98,96°
C-H <sub>G</sub> ...N2	106,11°	93,86°

Les distances N(amine)...N(amine) de B (N1...N2 = 4,534 Å) et de A (N1...N2 = 4,601 Å) sont plus grandes que celle de l'isomère L<sup>4</sup> (N1...N3 = 3,51 Å) ce qui signifie que la taille de la cavité du macrobicycle L<sup>5</sup> est vraisemblablement trop large pour permettre la formation d'une liaison hydrogène transannulaire N<sup>+</sup>-H...N. En revanche, l'éloignement des sites de protonation est suffisant pour permettre l'inclusion de deux protons dans la cavité. Dans ce cas, l'écart entre log K<sub>011</sub> et log K<sub>012</sub> (Δ log K = 1,52) et le caractère acide de la seconde constante de protonation (log K<sub>012</sub> = 2,12(1)) traduisent les effets des répulsions électrostatiques entre les deux sites ammoniums de [H<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)]<sup>2+</sup>.

La première constante de protonation du ligand L<sup>6</sup> obtenue à partir des mesures spectrophotométriques (log K<sub>011</sub> = 8,98(2)) est en excellent accord avec celle déterminée par potentiométrie seule (log K<sub>011</sub> = 8,94(1)). Par comparaison avec la 2,6-diméthylpyridine (log K<sub>011</sub> = 6,73(2) ; I = 0 ; T = 25°C ; [41]), l'écart de basicité est de deux unités logarithmiques environ. D'autre part, le spectre électronique de l'espèce [H(L<sup>6</sup>)]<sup>+</sup> (Figure III-10) est similaire à celui de la 2,6-bis(bromométhyl)pyridine en milieu acide. Ces observations suggèrent que la protonation du macrobicycle correspond à la formation d'un ion pyridinium stabilisé par un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires (Schéma III-2). Cette hypothèse est confortée par le fait que les signaux correspondant aux protons aromatiques H<sub>E</sub> et H<sub>F</sub> de l'espèce monoprotonée (p[D] = 5,4 ; δ<sub>E</sub> = 7,79 ppm et δ<sub>F</sub> = 8,41 ppm) sont fortement déblindés par rapport à ceux du ligand libre (p[D] = 11,8 ; δ<sub>E</sub> = 7,13 ppm et δ<sub>F</sub> = 7,66 ppm). D'autre part, les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de [H(L<sup>6</sup>)]<sup>+</sup> sont en accord avec une symétrie C<sub>2</sub> de la molécule.



Schéma III-2

La similitude entre les valeurs de la seconde constante de protonation de  $\text{L}^6$  ( $\log K_{012} = 2,36(8)$ ) et de  $\text{L}^5$  ( $\log K_{012} = 2,12(1)$ ) plaide en faveur d'une localisation des deux protons commune aux deux espèces  $[\text{H}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  et  $[\text{H}_2(\text{L}^5)]^{2+}$  qui impliquerait de fait une redistribution des charges au sein du macrobicyclic  $\text{L}^6$  (Schéma III-2). Plusieurs arguments spectroscopiques supportent le schéma selon lequel l'atome d'azote du groupe pyridinium se déprotonerait en milieu acide pour donner naissance à un sel de diammonium symétrique. En effet, la morphologie des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des espèces mono- et diprotonée indiquent que la symétrie axiale  $C_2$  est conservée. En revanche, les signaux des protons aromatiques  $\text{H}_E$  et  $\text{H}_F$  de  $[\text{H}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  résonnent à plus haut champ ( $\delta_E = 7,62$  ppm et  $\delta_F = 8,13$  ppm) tandis que les protons méthyléniques du motif pontant ( $\text{ArCH}_2\text{N}$ ) subissent un fort déblindage ( $\delta = 4,83$  ppm) par rapport à ceux de  $[\text{H}(\text{L}^6)]^+$  ( $\delta = 4,14$  ppm). D'autre part, le diagramme de corrélation COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de  $[\text{H}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  révèle un couplage entre les protons méthyléniques  $\text{H}_B$  et  $\text{H}_C$  situés en positions  $\alpha$  des deux amines tertiaires. L'observation d'un tel couplage à travers l'hétéroatome suppose que les amines de  $[\text{H}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  sont protonées. Cet argument est corroboré par le fait que les atomes de carbone situés en position  $\beta$  ( $\text{C}_A$  et  $\text{C}_D$ ) résonnent à plus haut champ (31,2 et 36,0 ppm pour  $[\text{H}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  contre 33,8 et 38,7 ppm pour la base libre). Cette anomalie a déjà été rapportée dans le cas d'amines aliphatiques [319,320].

D'autre part, la morphologie du spectre électronique de  $[\text{H}_2(\text{L}^6)]^{2+}$  est semblable à celle de la  $N,N'$ -diméthyl(pyridin-2-yl)méthylamine monoprotée  $[\text{H}(\text{L}^{74})]^+$  (Figure III-15), le déplacement bathochrome de 5 nm environ de la bande d'absorption étant imputable à la disubstitution de la pyridine.

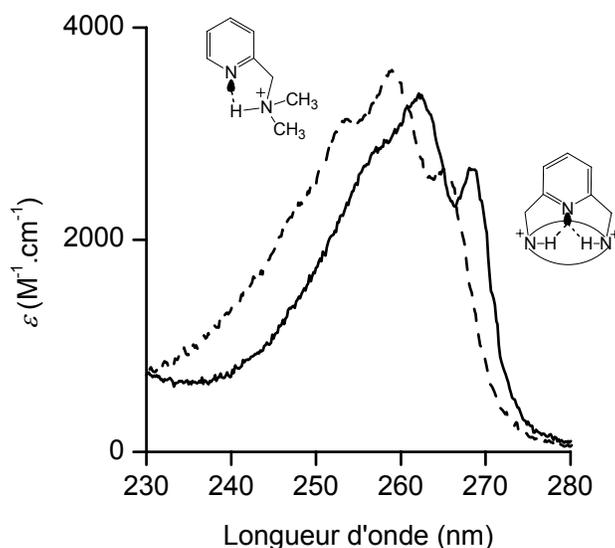


Figure III-15. Comparaison des spectres électroniques des espèces  $[H(L^{75})]^+$  (- - -) et  $[H_2(L^6)]^{2+}$ (—). Solvant :  $H_2O$  ;  $I = 0,1 M$  (KCl) ;  $T = 25 ^\circ C$ .

Bien que l'échange du proton entre les différentes espèces soit lent à l'échelle de temps de la RMN (75 MHz), la cinétique de protonation interne de  $L^6$  et de  $[H(L^6)]^+$  est suffisamment rapide pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique en moins de 30 s lors des titrages potentiométriques et spectrophotométriques. Ce comportement contraste avec celui du cryptant [1.1.1] (Schéma III-3), puisque la protonation de la base libre de configuration *endo,endo* (ou *ii*) conduit à une espèce monoprotonnée *endo,exo* ( $io^+$ ) qui évolue très lentement ( $k = 2,3 \times 10^{-4} s^{-1}$ ) vers la formation d'une espèce  $ii^+$  plus stable [191].

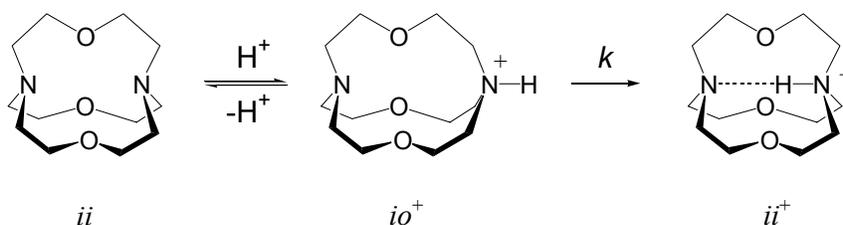


Schéma III-3

Une étude antérieure a également mis en évidence la conversion lente  $o^+o^+ \rightarrow i^+i^+$  des atomes d'azote de diazabicyclo[ $k.l.m$ ]alcanes ( $k,l,m > 6$ ) [321]. Ces exemples montrent que la

protonation interne de diamines macrobicycliques s'effectue selon un mécanisme concerté de déprotonation-protonation et d'inversions d'atomes d'azote (inversion de Walden) à partir d'espèces intermédiaires "exo"-protonées. Dans le cas de L<sup>6</sup>, les spectres RMN ne montrent pas la présence de telles espèces ce qui suggère que la protonation interne des amines du macrobicycle est assistée par l'atome d'azote de l'anse pyridinique. La rupture des liaisons hydrogène intramoléculaires N-H...N et la formation d'un réseau de liaisons hydrogène dans la cavité moléculaire des espèces mono- et diprotonées ralentissent vraisemblablement le mécanisme de protonation.

## C. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPLEXES DE CUIVRE(II)

### 1. Synthèse, structure et caractérisation spectroscopique des complexes de cuivre dérivés des ligands L<sup>4</sup> et L<sup>5</sup>

#### 1.1 Synthèse des complexes $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$ et $[Cu(L^5H_2)]^0 \cdot 3H_2O$ et description des spectres infrarouge

Le complexe cuivrique du ligand L<sup>4</sup> a été préparé en solution méthanolique par ajout d'un équivalent de triflate de cuivre(II) et de deux équivalents de carbonate de sodium. Après agitation à reflux pendant 12 heures, le solvant a été évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur colonne d'alumine éluée avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH. L'analyse centésimale du complexe de couleur bleue est en accord avec la formule chimique  $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$ . Son spectre infrarouge se caractérise par la présence d'une bande  $\nu_{CO}$  imide située à 1555 cm<sup>-1</sup> et d'une bande  $\nu_{OH}$  située à 3400 cm<sup>-1</sup>. La position de la bande  $\nu_{CO}$  est similaire à celle observée pour le complexe  $[Cu(L^2H_2)]^0 \cdot H_2O$  ( $\nu_{CO} = 1555$  cm<sup>-1</sup>) ce qui suggère que les atomes d'oxygène des groupes carbonyle interagissent avec les molécules d'eau cocrystallisées. Cet argument est corroboré par le fait que le complexe bleu

$[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  change de couleur et devient violet lorsqu'il est chauffé à pression atmosphérique. La comparaison des spectres infrarouge du complexe hydraté avant et après chauffage révèle la diminution en intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  ainsi que le déplacement de la bande  $\nu_{\text{CO}}$  vers les plus hautes énergies ( $\nu_{\text{CO}} = 1567 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le complexe de cuivre dérivé de l'isomère  $\text{L}^5$  a été obtenu selon un mode opératoire différent. En effet, les groupements amide de la base libre ne se déprotonent pas en présence de l'ion cuivre(II) et de carbonate de potassium, vraisemblablement en raison du caractère acide des amines tertiaires qui ne stabilisent pas suffisamment l'ion métallique lors de son incorporation dans la cavité. La complexation du cuivre(II) a nécessité l'emploi d'une base forte telle que l'hydrure de sodium pour déprotoner les groupements amide. La réaction est réalisée dans un solvant aprotique (THF) sous atmosphère inerte et à température ambiante. Après agitation du mélange pendant deux jours, le solvant a été évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur colonne d'alumine éluée avec un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH. Le complexe de stœchiométrie  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été isolé sous la forme d'une poudre de couleur bleue. Le spectre infrarouge présente une bande  $\nu_{\text{CO}}$  dédoublée ( $1550$  et  $1569 \text{ cm}^{-1}$ ) et une absorption  $\nu_{\text{OH}}$  située à  $3381 \text{ cm}^{-1}$ . La raie située à  $1550 \text{ cm}^{-1}$  correspond vraisemblablement à la vibration d'une liaison carbonyle engagée dans une liaison hydrogène  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$  tandis que la bande à  $1569 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'un groupe carbonyle imidique libre. Après chauffage du complexe, les vibreurs  $\text{C}=\text{O}$  donnent lieu à une bande unique centrée à  $1571 \text{ cm}^{-1}$  tandis que l'intensité la bande  $\nu_{\text{OH}}$  a diminué. La disparition de la bande  $\nu_{\text{CO}}$  située à  $1550 \text{ cm}^{-1}$  traduit la désolvation du groupe carbonyle.

### 1.2 Structure cristallographique du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Des cristaux bleus ont été isolés par évaporation lente d'une solution de complexe de cuivre(II)  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans l'acétonitrile. La structure de la molécule, dont une vue ORTEP est présentée sur la Figure III-16, a été déterminée par diffraction des rayons X. Les longueurs de liaison et les angles relatifs à la structure sont reportés dans le Tableau III-9.

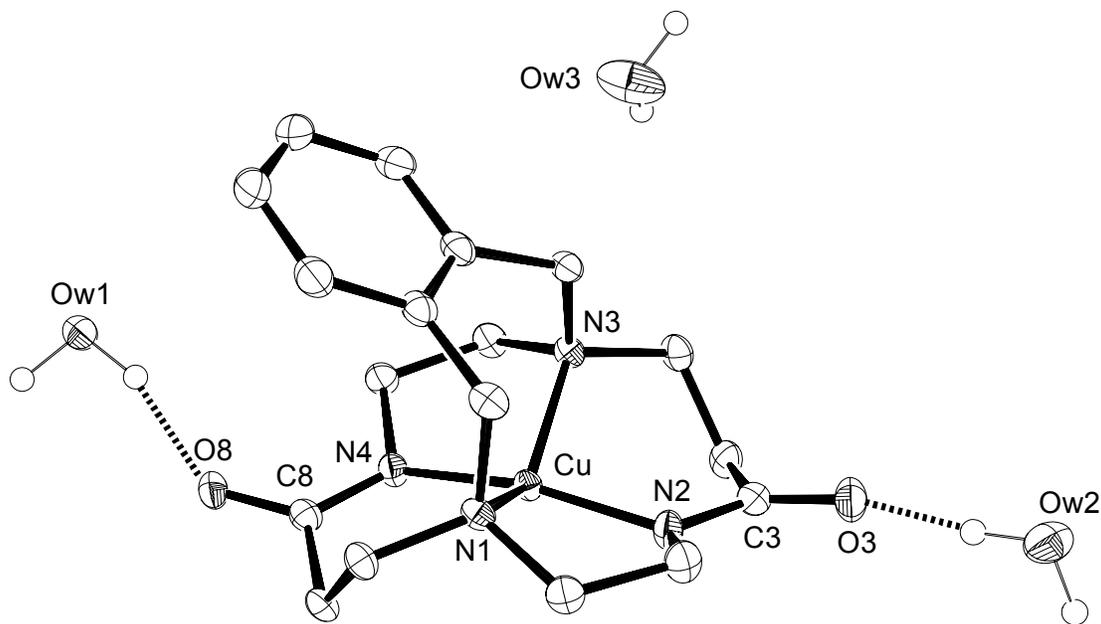


Figure III-16. Structure cristallographique de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau III-9. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Longueurs</b>			
Cu-N1	2,030(2)	N4-C8	1,323(3)
Cu-N2	1,883(2)	C8-O8	1,260(3)
Cu-N3	2,021(2)	N2-C3	1,338(3)
Cu-N4	1,883(2)	C3-O3	1,251(3)
<b>Angles</b>			
N1-Cu-N3	130,98(7)	N2-Cu-N3	98,09(7)
N2-Cu-N4	166,89(8)	N3-Cu-N4	87,40(7)
N1-Cu-N4	98,35(7)	N1-Cu-N2	87,07(7)

La molécule cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  (Annexe 1). L'ion cuivre(II) est coordonné par deux amines tertiaires et deux groupements imide. La géométrie du chromophore  $\text{CuN}_4$  est un tétraèdre déformé de symétrie locale  $C_{2v}$ . Les liaisons Cu-N(imide)

(1,883(2) Å) sont en moyenne plus courtes que les liaisons Cu-N(amine) (2,025(2) Å) et l'angle dièdre  $\omega$  entre les deux plans définis par les atomes N1-Cu-N2 et N3-Cu-N4 est de 49,5°. Par comparaison, les valeurs des angles  $\omega$  pour des géométries plan-carrée et tétraédrique parfaites sont respectivement de 0° et 90° [309]. Par ailleurs, la distance transannulaire N1...N3 est de 3,686 Å. Par comparaison avec le ligand libre L<sup>4</sup> [218], la distance entre les deux atomes d'azote est plus courte de 0,18 Å environ (N1...N3 = 3,510 Å). Enfin, les longueurs moyennes des liaisons C-O et C-N sont respectivement de 1,255(3) Å et 1,330(3) Å et sont similaires à celles des groupements amide du ligand libre L<sup>4</sup>, respectivement 1,240(3) Å et 1,328(4) Å [218].

La structure cristallographique du complexe révèle la présence de trois molécules d'eau cocrystallisées en accord avec les résultats de l'analyse centésimale. Chacun des atomes d'oxygène O3 et O8 des groupements imide interagit avec une molécule d'eau (Tableau III-10).

Tableau III-10. Longueurs de liaisons hydrogène (Å) et angles (°) relatifs à [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O<sup>a</sup>.

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
Ow1-H...O8	0,960(1)	1,858(8)	2,793(2)	164(2)
Ow1-H'...O8 <sup>(i)</sup>	0,960(1)	1,801(4)	2,754(2)	172(2)
Ow2-H...O3	0,960(1)	1,783(6)	2,733(2)	170(3)
Ow2-H'...Ow1 <sup>(ii)</sup>	0,960(1)	1,803(3)	2,761(2)	176(3)
Ow3-H...Ow2 <sup>(iii)</sup>	0,960(1)	1,893(5)	2,849(3)	174(3)
Ow3-H'...Ow2 <sup>(iv)</sup>	0,960(1)	1,855(4)	2,814(3)	176(3)

<sup>a</sup> Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i)  $-x + 2, -y + 2, -z$  ; (ii)  $x - 1, y - 1, z$  ; (iii)  $-x + 1, -y, -z + 1$  ; (iv)  $x + 1, y, z$ .

### 1.3 Structure cristallographique du complexe [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Des cristaux de couleur bleue se forment progressivement après dissolution de [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O dans l'acide perchlorique concentré. Le spectre infrarouge du solide cristallin est constitué d'une bande intense située à 1683 cm<sup>-1</sup> caractéristique du groupement

iminol N=C-OH [87]. Les modes de vibration de la liaison C-I-O apparaissent sous la forme d'un triplet entre 1122 et 1088  $\text{cm}^{-1}$  ce qui traduit l'existence de liaisons hydrogène entre les anions perchlorates. Enfin, une bande  $\nu_{\text{OH}}$  située à 3446  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de molécules d'eau.

L'étude par diffraction des rayons X des cristaux bleus isolés en milieu acide a permis de confirmer la protonation des atomes d'oxygène des groupes imide, préalablement décelée par spectroscopie infrarouge. Le complexe de composition  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  (Annexe 1). Une vue ORTEP du cation  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  est présentée à la Figure III-17 tandis qu'une sélection de longueurs de liaison et d'angles sont reportés dans le Tableau III-11.

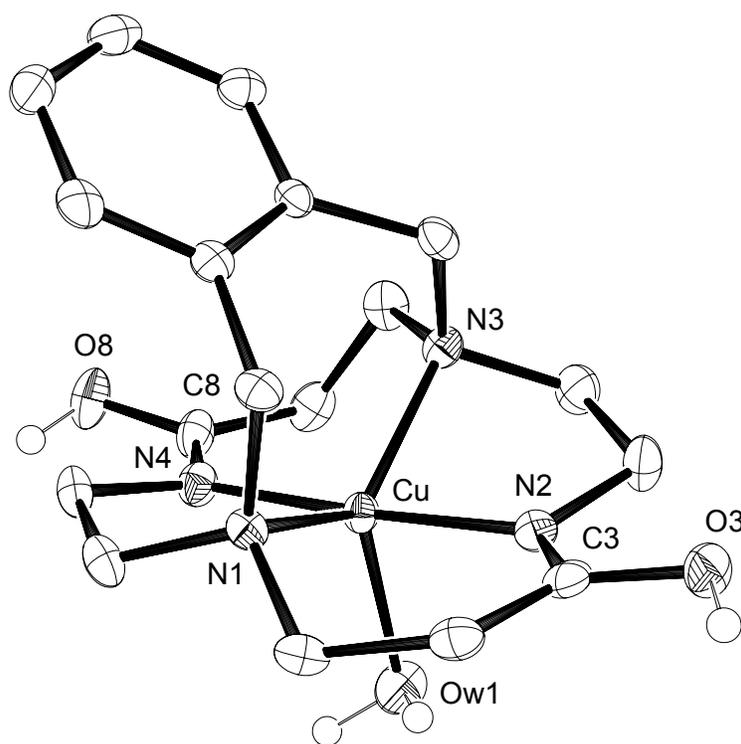


Figure III-17. Vue ORTEP du cation  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau III-11. Valeurs des longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  
[Cu(L<sup>4</sup>)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

<b>Longueurs</b>			
Cu-N1	2,025(3)	N4-C8	1,276(5)
Cu-N2	1,951(3)	C8-O8	1,333(5)
Cu-N3	2,050(3)	N2-C3	1,274(5)
Cu-N4	1,932(3)	C3-O3	1,347(5)
Cu-Ow1	2,149(3)		
<b>Angles</b>			
N2-Cu-N4	176,0(1)	N4-Cu-N1	85,6(1)
N1-Cu-N3	126,4(1)	N4-Cu-N3	93,9(1)
N1-Cu-Ow1	117,3(1)	N4-Cu- Ow1	89,7(1)
N3-Cu-Ow1	116,1(1)	N2-Cu-N1	93,3(1)
		N2-Cu-N3	83,5(1)
		N2-Cu- Ow1	94,2(1)

L'ion cuivre(II) est pentacoordiné par les quatre atomes d'azote du macrobicycle et par l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. La géométrie du chromophore CuN<sub>4</sub>O caractérisé par une valeur de 82,7% du paramètre  $\tau$  défini par l'équation (29) ( $\beta = \text{N2-Cu-N4}$  et  $\alpha = \text{N1-Cu-N3}$ ) s'apparente à une bipyramide trigonale déformée. Ainsi, les atomes N2 et N4 occupent les positions axiales tandis que les atomes N1, N3 et Ow1 forment le plan trigonal du polyèdre de coordination. La valeur de l'angle N2-Cu-N4 est proche de 180° tandis que la somme des angles N1-Cu-N3, N1-Cu-Ow1 et N3-Cu-Ow1 est de 359,8(3)°. Les angles trigonaux sont proches de leur valeur idéale de 120° tandis que ceux formés par les liaisons équatoriales et axiales ont une valeur moyenne de  $90 \pm 4^\circ$ . Les distances des deux liaisons axiales Cu-N2 (1,951(3) Å) et Cu-N4 (1,932(3) Å) diffèrent légèrement mais sont plus courtes que les distances Cu-N1 (2,025(3) Å), Cu-N3 (2,050(3) Å) et Cu-Ow1 (2,149(3) Å) du plan équatorial ce qui est caractéristique de ce type de géométrie [322-324]. Localement, la symétrie du chromophore CuN<sub>4</sub>O est proche de C<sub>2v</sub>, l'axe C<sub>2</sub> correspondant à la direction Cu-Ow1.

Par ailleurs, les liaisons Cu-N(imide) (1,941(3) Å) sont plus courtes que les liaisons Cu-N(amine) (2,037(3) Å). Par comparaison avec [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O, la protonation des atomes d'oxygène des groupes amide se traduit par un allongement des liaisons C=O et Cu-

N(imide) et par une diminution des distances C-N(imide). Ainsi, les distances moyennes Cu-N(imide) (1,941(3) Å) et C-O (1,340(5) Å) de [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O sont plus longues que celles trouvées pour le dérivé non protoné, respectivement 1,883(2) Å et 1,255(5) Å. En revanche, les distances C-N(imide) sont plus courtes (1,275(5) Å). Dans une moindre mesure, les longueurs des liaisons Cu-N(amine) (2,037(3) Å) s'allongent d'environ 0,01 Å par rapport au complexe non protoné (2,025(2) Å).

#### 1.4 Spectroscopie UV-visible

##### a. UV-visible à l'état solide

Les spectres de réflexion diffuse des complexes [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O, [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>, [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> ont été enregistrés à l'état solide entre 200 et 2000 nm. Les valeurs des maxima des bandes d'absorption associées aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$ ,  $\pi_N \rightarrow d_{Cu}$  et  $d \rightarrow d$  sont reportées dans le Tableau III-12.

Tableau III-12. Valeurs des maxima d'absorption (en nm) des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands L<sup>4</sup> et L<sup>5</sup>.

	[Cu(L <sup>4</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·3H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>4</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>	[Cu(L <sup>5</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·3H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>5</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>
$\pi \rightarrow \pi^*$	213	213	213	213
$\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$	264	264	260	260
	288	291	300	306
$\pi_N \rightarrow d_{Cu}$		383		365
$d \rightarrow d$	695	730	570	570
		523	650	800

Les composés [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O se caractérisent par la présence d'une bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda_{max} = 213$  nm), de deux bandes de transfert de charge  $\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$  proches en énergie (respectivement  $\lambda_{max} = 264-288$  nm et  $\lambda_{max} = 264-291$  nm) et d'une bande large et dissymétrique attribuée sans ambiguïté aux transitions d-d dont le maximum est situé à 695 nm pour [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O tandis que celui du dérivé [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O est localisé vers les plus courtes longueurs d'onde ( $\lambda_{max} = 570$  nm).

Les spectres des composés  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0$  sont constitués d'une troisième bande de transfert de charge (respectivement  $\lambda_{\text{max}} = 383 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) correspondant vraisemblablement à des transitions de type  $\pi_{\text{N(imide)}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$  [291,292]. Les bandes des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ne sont pas affectées par la rupture des liaisons hydrogène  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ . En revanche, les bandes associées aux transitions d-d s'élargissent. Afin de mieux appréhender l'effet des interactions  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$  sur la géométrie des chromophores  $\text{CuN}_4$ , les bandes d-d des spectres électroniques ont été déconvoluées par ajustement de gaussiennes (Figure III-18 et Figure III-19). Les résultats des ajustements sont reportés dans les Tableau III-13 et Tableau III-14.

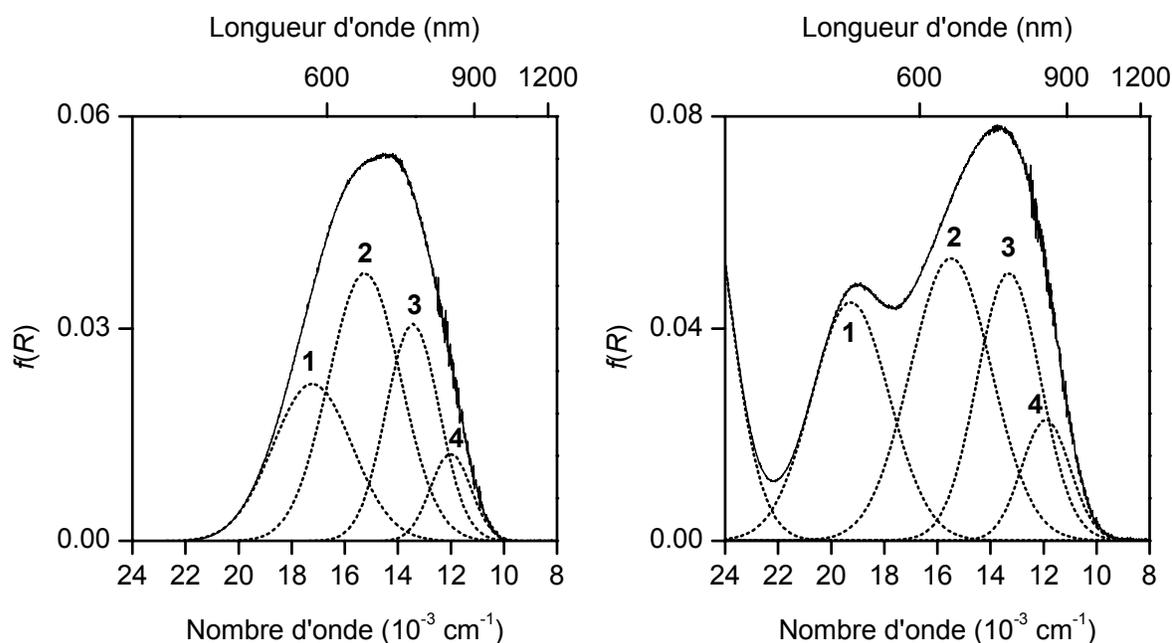


Figure III-18. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (gauche) et  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0$  (droite) à l'état solide.

Tableau III-13. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 1,3 \times 10^{-7}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0$  ( $\sigma = 3,2 \times 10^{-7}$ ) à l'état solide.

Pic	$[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				$[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	17210	15250	13440	12010	19270	15490	13310	11920
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	581	656	744	833	519	646	751	839
$\Delta\nu_{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2977	2713	2000	1518	2920	3040	2374	1814
$A$ (%)	27	41	24	8	29	36	26	9

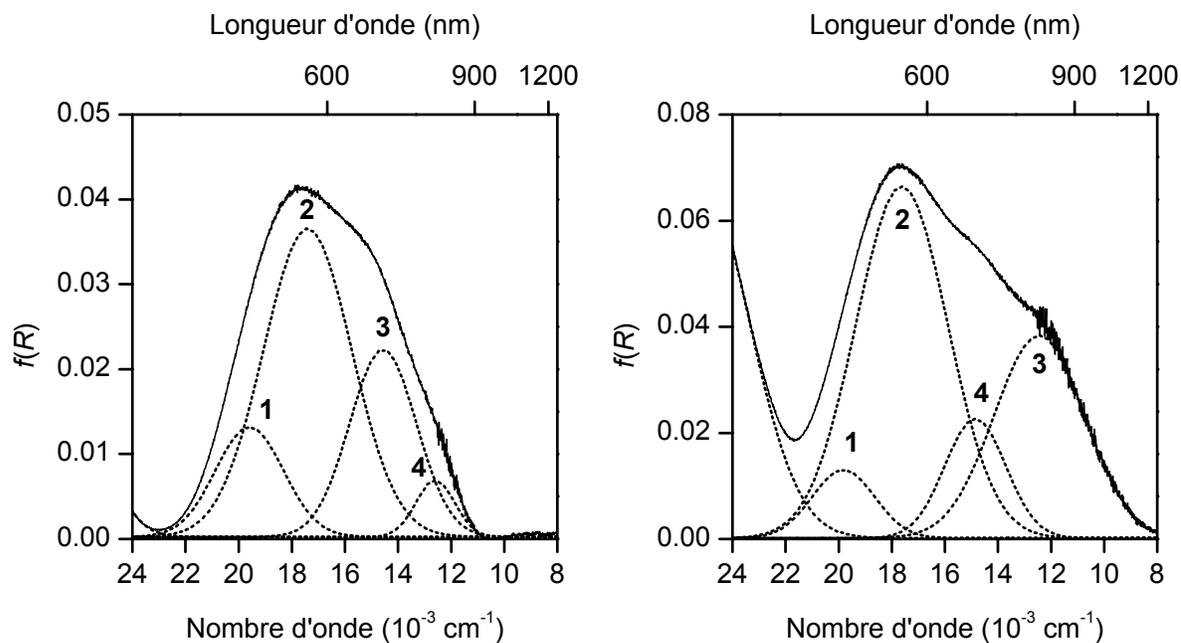


Tableau III-14. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 7,2 \times 10^{-8}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0$  ( $\sigma = 2,9 \times 10^{-7}$ ) à l'état solide.

Pic	$[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				$[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0$			
	1	2	3	4	1	2	4	3
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	19600	17400	14560	12600	19820	17620	14850	12440
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	510	575	687	794	504	567	673	804
$\Delta\nu_{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2550	3330	2510	1440	2350	3475	2300	3400
$A$ (%)	15	55	25	5	7	52	12	29

Enfin, le spectre du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été déconvolué entre 400 nm et 1250 nm. Les résultats des ajustements sont reportés dans le Tableau III-15.

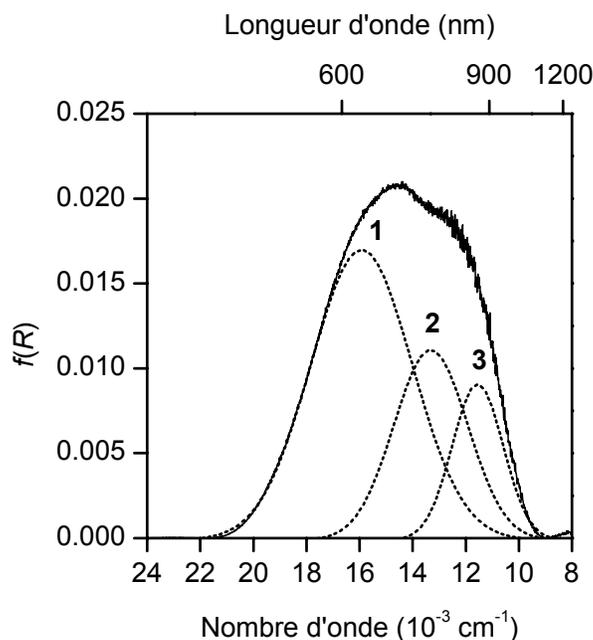


Figure III-20. Déconvolution du spectre électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.

Tableau III-15. Analyse gaussienne du spectre électronique du complexe  
[Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\sigma = 3,6 \times 10^{-8}$ ) à l'état solide.

Pic	1	2	3
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	15925	13315	11550
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	628	751	866
$\Delta\nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	3810	2774	1913
A (%)	57	27	16

b. UV-visible en solution

Les spectres d'absorption des complexes [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O ont été enregistrés en solution aqueuse entre 200 et 1250 nm. Les longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaire des maxima relatifs aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$  et  $d \rightarrow d$  sont reportés dans le Tableau III-16. Les bandes d-d des complexes ont été déconvoluées par ajustement de gaussiennes (Figure III-21). Les résultats des ajustements sont reportés dans le Tableau III-17.

Tableau III-16. Valeurs des maxima ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm) et des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{\text{max}}$  en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) relatifs aux complexes [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O en solution aqueuse.

	[Cu(L <sup>4</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·3H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>5</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·3H <sub>2</sub> O
$\pi \rightarrow \pi^*$	206 (24300)	207 (27900)
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$	255 (7000)	260 (2750)
	294 (2800)	300 (2800)
$d \rightarrow d$	683 (192)	560 (222)
	565 (145)	665 (131)

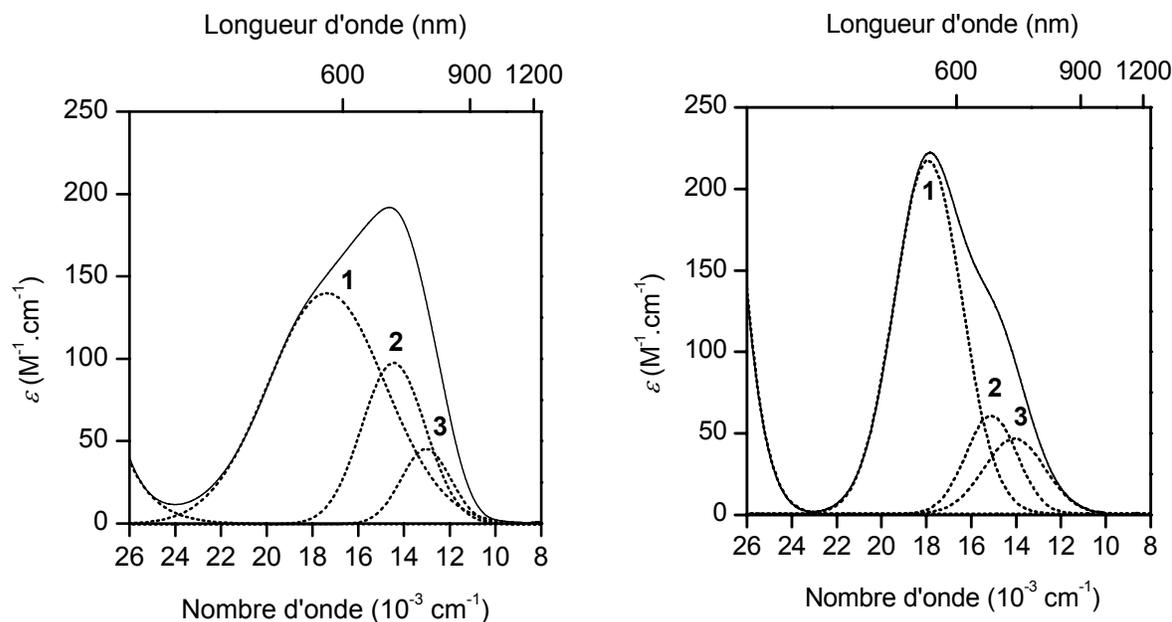


Figure III-21. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  (gauche) et  $[Cu(L^5H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  (droite) en solution aqueuse.

Tableau III-17. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  ( $\sigma = 0,706$ ) et  $[Cu(L^5H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  ( $\sigma = 0,192$ ) en solution aqueuse.

Pic	$[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$			$[Cu(L^5H_2)]^0 \cdot 3H_2O$		
	1	2	3	1	2	3
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	17340	14470	13050	17920	15105	14080
$\lambda_{max}$ (nm)	577	691	766	558	662	710
$\Delta\nu_{1/2}$ ( $cm^{-1}$ )	5185	2751	2116	3000	2270	2711
$f$	0,00360	0,00130	0,00048	0,00353	0,00074	0,00068

### 1.5 Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE des complexes  $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  et  $[Cu(L^5H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  en solution gelée ( $T = 100 \text{ K}$ ) dans un mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v) sont présentés à la Figure

III-22 tandis que la Figure III-23 montre le spectre du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide. Les paramètres de décomposition spectrale sont regroupées dans le Tableau II-31.

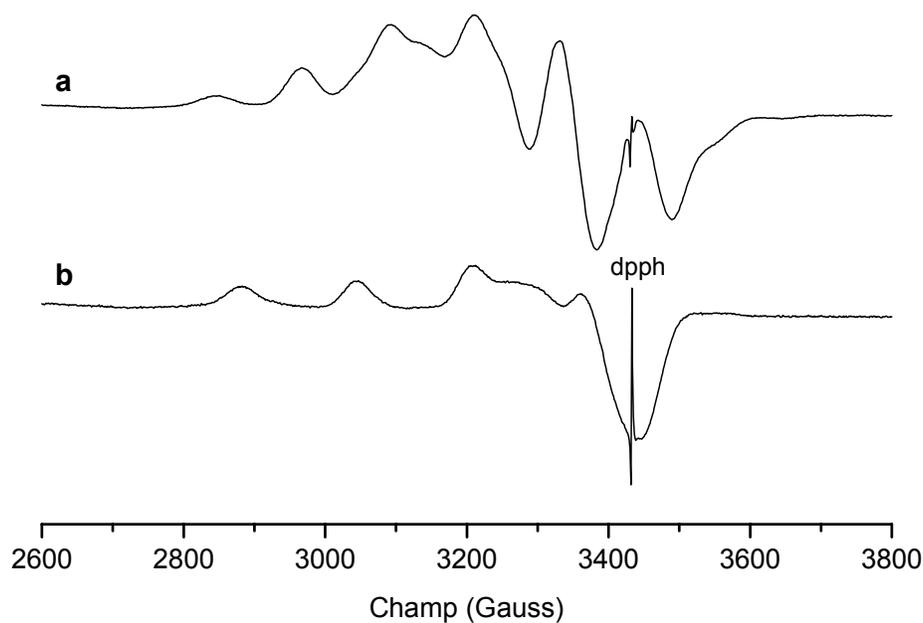


Figure III-22. Spectres RPE en bande X de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a) et  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (b). Solvant : eau-éthylène glycol (7/3 v/v) ;  $T = 100 \text{ K}$ .

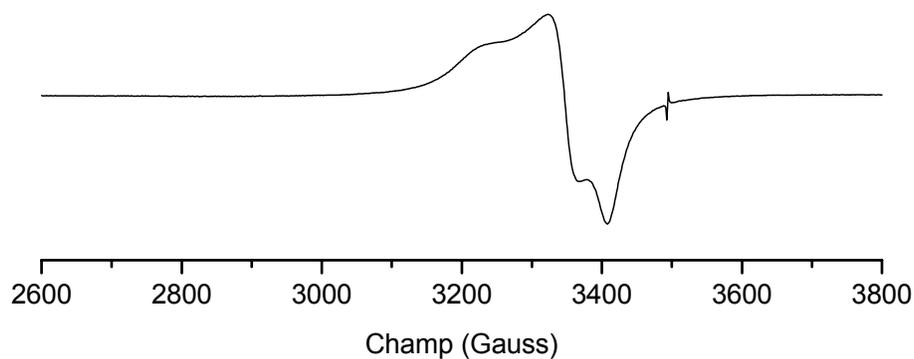


Figure III-23. Spectre RPE en bande X du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide dispersé dans  $\text{MgSO}_4$ .  $T = 100 \text{ K}$ .

Tableau III-18. Paramètres de décomposition spectrale relatifs aux complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

complexes	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$A_1^a$	$A_2^a$	$A_3^a$
$[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$	2,27	2,05	-	123,4	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$	2,20	2,04	-	166,2	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^c$	2,17	2,09	2,05	-	-	-

<sup>a</sup>  $A_i \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). <sup>b</sup> Spectres en solution gelée (eau-éthylène glycol (7/3 v/v) ;  $T = 100$  K). <sup>c</sup> Spectre à l'état solide ( $\text{MgSO}_4$  ;  $T = 100$  K).

Le spectre RPE de  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est typique d'un complexe de symétrie axiale. D'autre part, la relation  $g_1 > g_2$  (avec  $g_1 = g_{\parallel}$  et  $g_2 = g_{\perp}$ ) indique que l'orbitale semi-occupée dans l'état fondamental est  $d_{x^2-y^2}$ . En revanche, le spectre anisotrope de l'isomère  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  révèle une distorsion rhombique du polyèdre  $\text{CuN}_4$ . Enfin, le spectre du complexe pentacoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  présente une symétrie axiale ( $g_1 \gg g_2 > g_3 > 2$ ) caractéristique d'un couplage d'échange entre les atomes de cuivre de la maille cristalline [94,325].

### 1.6 Discussion

La distorsion pseudo-tétraédrique du polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4$  de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\omega = 49,5^\circ$ ) se caractérise par une bande d-d constituée d'un maximum centré à 695 nm et d'un épaulement situé vers les plus hautes énergies ( $\lambda_{\text{max}} = 565$  nm). Par comparaison, le complexe tétraordiné  $[\text{Cu}(\text{cyclohexylamine})_4](\text{NO}_3)_2$  ( $\omega = 39,5^\circ$ ) présente un spectre d'absorption similaire ( $\lambda_{\text{max}} = 690$  et 571 nm) [307]. En revanche, la bande d-d de l'isomère  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  présente un maximum situé vers les plus courtes longueurs d'onde ( $\lambda_{\text{max}} = 570$  nm) ce qui suggère une distorsion plus modérée du chromophore  $\text{CuN}_4$ . En solution aqueuse, les caractéristiques spectrales des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sont proches de celles observées à l'état solide (respectivement  $\lambda_{\text{max}} = 683$  nm et  $\lambda_{\text{max}} = 560$  nm). D'autre part, les bandes associées aux transitions d-d sont situées vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à celle du dérivé macrocyclique *N*-substitué  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 487$  nm). En outre, les coefficients d'extinction molaire de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 192 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $222 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sont

significativement plus élevés que celui du dérivé plan-carré  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 140 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Ces observations suggèrent que les complexes macrobicycliques conservent une géométrie plan-carrée déformée en solution [326]. Par ailleurs, l'examen des spectres RPE (Figure II-22 et Tableau III-18) révèle que les valeurs des constantes de couplage  $A_{\parallel}$  ( $= A_{\parallel}$ ) des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $A_{\parallel} = 123,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $A_{\parallel} = 166,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) sont significativement plus faibles que celles des composés  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $A_{\parallel} = 210,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Inversement, les valeurs de  $g_{\parallel}$  ( $= g_{\parallel}$ ) (respectivement 2,27 et 2,20) sont plus élevées que celles des dérivés plan-carrés ( $g_{\parallel} = 2,18$ ). L'augmentation de la valeur de  $g_{\parallel}$  et la diminution de celle de  $A_{\parallel}$  est caractéristique d'une distorsion tétraédrique des chromophores  $\text{CuN}_4$  [308,326-328]. Ainsi, la valeur du rapport  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 184 \text{ cm}$ ) indique une déformation importante de  $\text{CuN}_4$  tandis que celle de  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 132 \text{ cm}$ ) correspond à une distorsion plus modérée [309]. Par comparaison, les complexes plan-carrés  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se caractérisent par un rapport  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  de 104 cm environ. Par ailleurs, la variation de  $A_{\parallel}$  en fonction de  $g_{\parallel}$  dépend de la nature des atomes donneurs liés au centre métallique [326,329,330]. Dans le cas des complexes de cuivre(II) dérivés des dioxotétraamines cycliques  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^3$ ,  $\text{L}^4$  et  $\text{L}^5$ , les valeurs des paramètres  $g_{\parallel}$  et  $A_{\parallel}$  sont en accord celles déterminées pour différents complexes cuivriques dérivés de tétraamines telles que le cyclame ( $\text{L}^{14}$ ) ou le 1,8-diméthylcyclame ( $\text{L}^{71}$ ) [330,331] (Figure II-24).

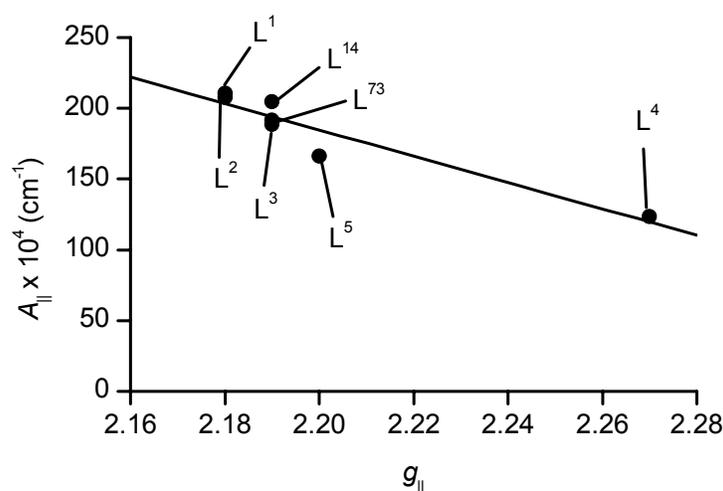


Figure III-24. Variation de la constante de couplage  $A_{\parallel}$  en fonction de  $g_{\parallel}$  pour des complexes de cuivre(II) dérivés de tétraamines cycliques.

Enfin, les valeurs du rapport  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  sont fortement influencées par la distorsion pseudo-tétraédrique du chromophore  $\text{CuN}_4$ , caractérisée par l'angle  $\omega$ . Ainsi,  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  croît de manière exponentielle lorsque la valeur de  $\omega$  augmente [307,309].

D'après la structure cristallographique de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , le polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4$  possède une symétrie ponctuelle  $C_{2v}$ , qui lève la dégénérescence de toutes les orbitales d (Figure III-25). Ainsi, les transitions  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  sont autorisées par la règle de Laporte tandis que la transition  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  est interdite [293]. Néanmoins, un mécanisme vibronique permet de lever l'interdiction de cette transition qui apparaît alors sous la forme d'une bande de faible intensité [325,332]. De ce fait, la bande gaussienne située à  $12010 \text{ cm}^{-1}$  à l'état solide correspond vraisemblablement à la transition interdite  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . De manière similaire, cette transition peut être associée à la bande située à  $13050 \text{ cm}^{-1}$  lorsque le spectre est enregistré en solution. Par ailleurs, ce dernier est constitué de trois gaussiennes localisées à  $13050$ ,  $14470$  et  $17340 \text{ cm}^{-1}$  ce qui suggère que la symétrie du chromophore est plus élevée qu'à l'état solide [307,333]. En conséquence, la bande large et intense centrée à  $17340 \text{ cm}^{-1}$  correspond vraisemblablement à la transition  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . En revanche, la dégénérescence des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  est levée à l'état solide et les deux transitions  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  sont observées. De ce fait, si les axes moléculaires  $x$  et  $y$  du complexe sont dirigés respectivement selon les liaisons  $\text{Cu-N}(\text{amide})$  et  $\text{Cu-N}(\text{amine})$ , alors le niveau d'énergie de l'orbitale  $d_{yz}$  se situe en-dessous de celui de l'orbitale  $d_{xz}$  puisque celle-ci interagit avec les orbitales  $p_z$  des deux groupements imide. Ainsi, les bandes localisées à  $17210$  et  $15250 \text{ cm}^{-1}$  à l'état solide sont associées respectivement aux transitions  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Enfin, les bandes situées à  $13440$  et  $13310 \text{ cm}^{-1}$  respectivement sur les spectres enregistrés à l'état solide et en solution sont attribuées à la transition  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . D'après ce qui précède, la structure électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide est  $d_{x^2-y^2} \gg d_{xy} > d_{z^2} > d_{xz} > d_{yz}$  ce qui suggère que la géométrie du chromophore  $\text{CuN}_4$  est proche d'une géométrie plan-carrée [332] en accord avec le fait qu'un angle  $\omega$  supérieur à  $65^\circ$  caractérise une géométrie pseudo-tétraédrique [307].

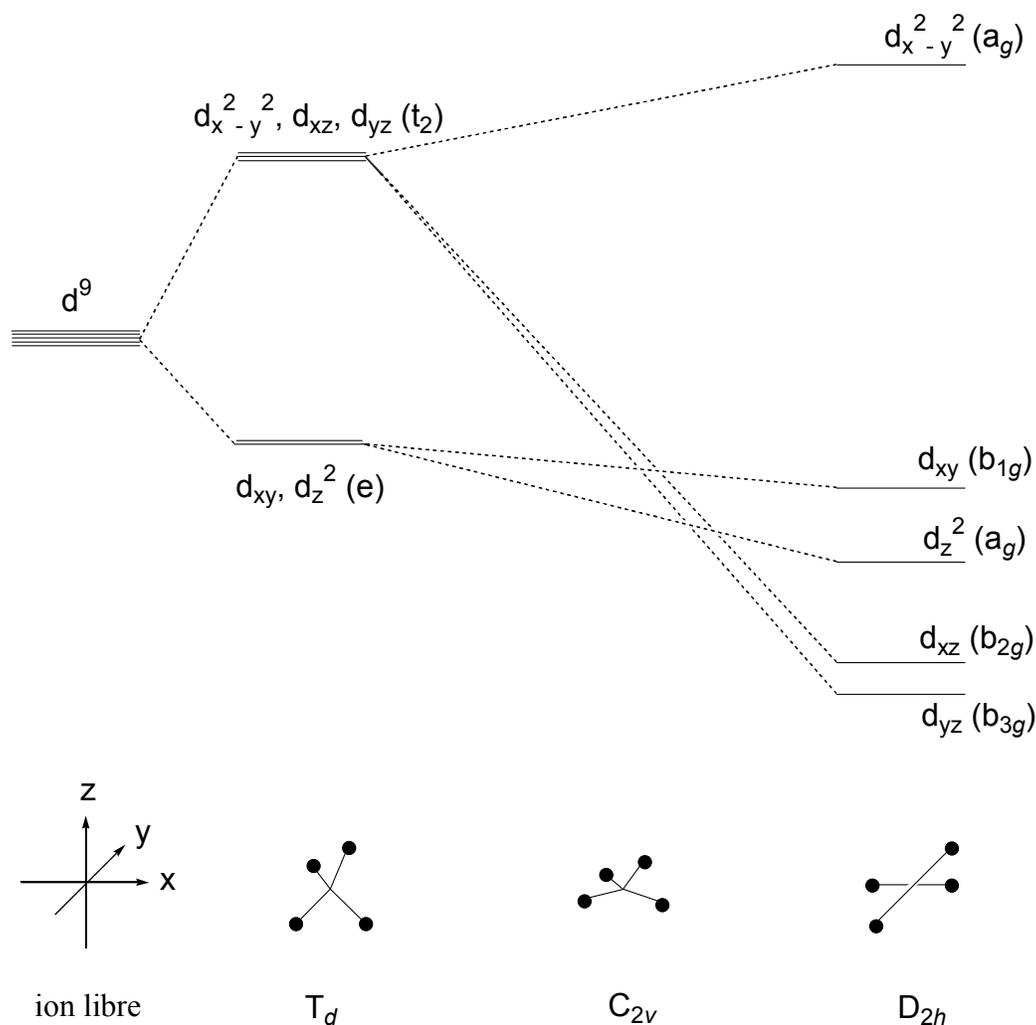


Figure III-25. Niveaux d'énergie des orbitales d de l'ion cuivre(II) selon la symétrie du chromophore CuN<sub>4</sub> (d'après la théorie du champ des ligands) [332].

Dans le cas de l'isomère [Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O, le spectre à l'état solide est également constitué de quatre gaussiennes centrées à 19600, 17400, 14560 et 12600 cm<sup>-1</sup> ce qui corrobore le fait que le polyèdre de coordination CuN<sub>4</sub> adopte une géométrie plan-carrée déformée de symétrie C<sub>2v</sub>. En revanche, le spectre enregistré en solution révèle une symétrie plus élevée (D<sub>2d</sub>). Ce dernier est constitué d'une bande intense située à 17920 cm<sup>-1</sup> et de deux autres bandes localisées vers les plus basses énergies (15105 et 14080 cm<sup>-1</sup>). Par analogie avec le spectre de [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O en solution, la bande intense située à 17920 cm<sup>-1</sup> correspond vraisemblablement à la transition d<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub> → d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> tandis que la bande de faible intensité située vers les plus basses énergies (14080 cm<sup>-1</sup>) peut être assignée à la transition</sub>

interdite  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Enfin, la transition  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$  apparaît à  $15105 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, la séquence des orbitales d de  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est similaire à celle de l'isomère  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Le spectre du dérivé désolvaté  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0$  est constitué de quatre bandes situées à 19820, 17620, 14850 et  $12440 \text{ cm}^{-1}$ . Par analogie avec le spectre de  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , les bandes situées à 19820 et  $17620 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux transition  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  tandis que la bande de plus faible intensité située à  $14850 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la transition interdite  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Enfin, la bande localisée vers les plus basses énergies ( $12440 \text{ cm}^{-1}$ ) est assignée à la transition  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Ainsi, la structure électronique de  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0$  ( $d_{x^2-y^2} \gg d_z^2 > d_{xy} > d_{xz} > d_{yz}$ ) révèle une inversion des niveaux d'énergie des orbitales  $d_z^2$  et  $d_{xy}$  par rapport au complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  tandis que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont peu affectées par la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupes carbonyle. En revanche, le spectre du solide désolvaté  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0$  révèle que la transition  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (bande **1**) est située vers les plus hautes énergies par rapport au complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ce qui signifie que la rupture des liaisons hydrogène stabilise le niveau d'énergie de l'orbitale  $d_{yz}$ .

La cristallisation en milieu acide du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se solde par la protonation des atomes d'oxygène imidiques et par la coordination d'une molécule d'eau au centre métallique. Dans le domaine visible, le spectre de réflexion diffuse du complexe pentacoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se caractérise par une enveloppe large et dissymétrique dont le maximum se situe à 690 nm (Figure III-20). La déconvolution du spectre révèle la présence de trois gaussiennes situées à 15925, 13315 et  $11550 \text{ cm}^{-1}$  ce qui suggère l'éclatement du niveau d'énergie  $^2\text{E}'$  associée à l'ion cuivre(II) en symétrie  $D_{3h}$  (Figure III-26). Ainsi, la bande intense située à  $15925 \text{ cm}^{-1}$  correspond vraisemblablement aux deux transitions proches en énergie,  $^2\text{A}_1 \rightarrow ^2\text{A}_2$  (interdite par symétrie) et  $^2\text{A}_1 \rightarrow ^2\text{B}_2$ , tandis que les bandes situées à  $13315 \text{ cm}^{-1}$  et  $11550 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux transitions  $^2\text{A}_1 \rightarrow ^2\text{B}_1$  et  $^2\text{A}_1 \rightarrow ^2\text{A}_1$ . La levée de dégénérescence des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  traduit le fait que les ligands présents dans le plan équatorial du chromophore  $\text{CuN}_4\text{O}$  sont de nature différente [334].

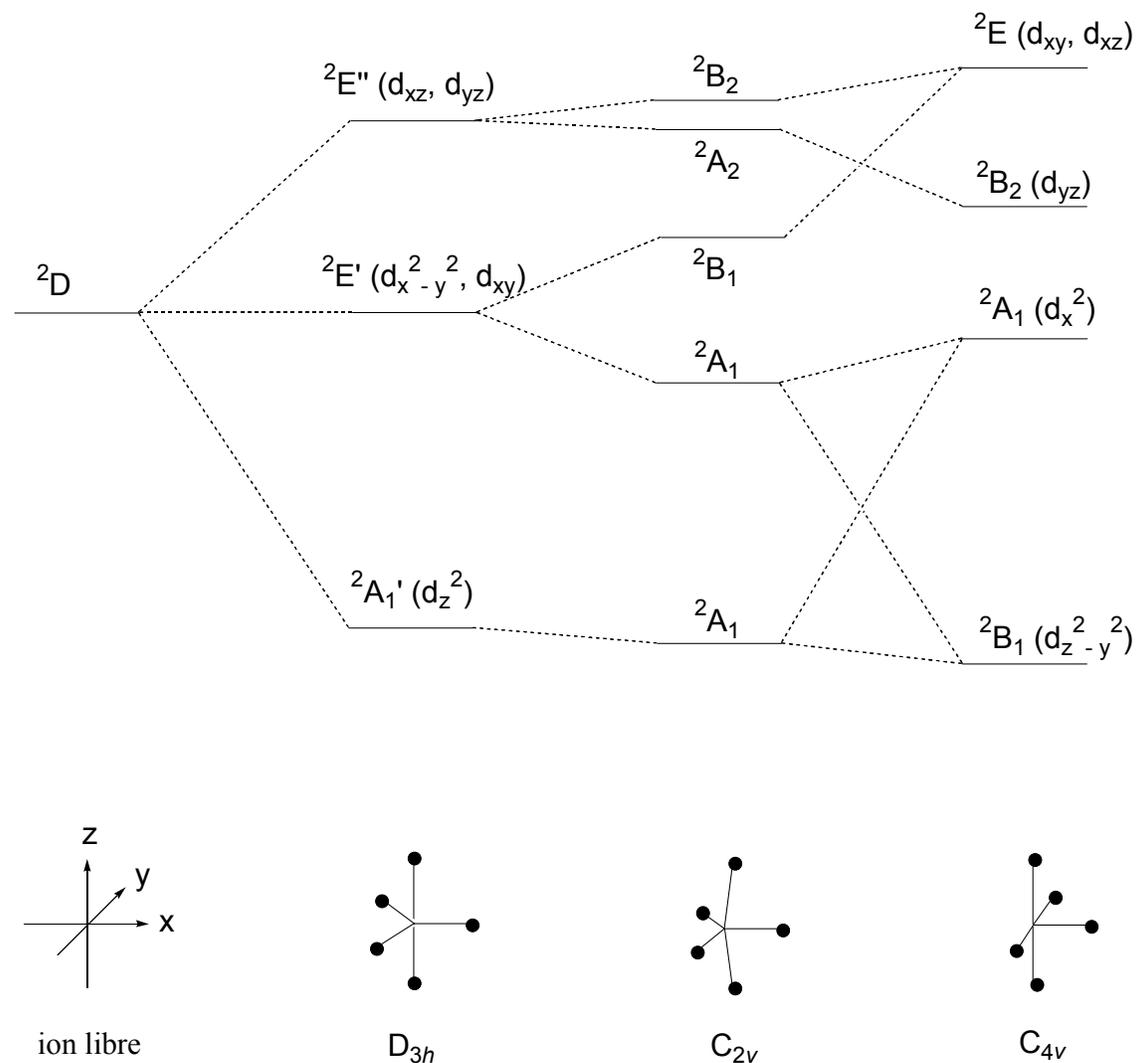


Figure III-26. Diagramme d'énergie de l'ion cuivre(II) dans un champ de ligand de symétrie  $D_{3h}$ ,  $C_{2v}$  et  $C_{4v}$  [335,336].

L'étude cristallographique du complexe  $[Cu(L^4)H_2O](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  révèle que les axes trigonaux des quatre polyèdres  $CuN_4O$  présents dans la maille cristalline ne sont pas alignés. En effet, les axes s'orientent dans deux directions différentes et forment un angle ( $2\gamma$ ) de  $74,86^\circ$ . D'autre part, la distance  $Cu \cdots Cu$  entre chaque chromophore non aligné est de  $8,813 \text{ \AA}$  ce qui signifie que des interactions d'échange se produisent entre les atomes de cuivre comme l'atteste le spectre RPE à l'état solide [334,337]. De ce fait, les valeurs expérimentales du tenseur  $g$  ( $g_1 = 2,17$ ,  $g_2 = 2,09$  et  $g_3 = 2,05$ ) ne reflètent pas directement la géométrie des polyèdres  $CuN_4O$  [338]. En supposant que la géométrie des chromophores est

approximativement celle d'une bipyramide trigonale, les valeurs  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  du tenseur moléculaire  $g'$  sont obtenues à partir des relations (46) et (47) [336].

$$g_1 = g_{\perp} \quad (46)$$

$$g_2 + g_3 = g_{\parallel} + g_{\perp} \quad (47)$$

$$g_2 = (\sin^2 \gamma) \times g_{\parallel} + (\cos^2 \gamma) \times g_{\perp} \quad (48)$$

$$g_3 = (\cos^2 \gamma) \times g_{\parallel} + (\sin^2 \gamma) \times g_{\perp} \quad (49)$$

Les valeurs de  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  ainsi calculées sont respectivement égales à 1,97 et 2,17. En réalité, la géométrie du complexe est une bipyramide trigonale déformée ce qui signifie que le tenseur moléculaire  $g'$  est orthorombique. Néanmoins, les valeurs de  $g_2$  et  $g_3$  calculées à partir des relations (48) et (49) en utilisant la valeur de l'angle  $\gamma$  déterminées à partir de la structure radiocristallographique (avec  $2\gamma = 74,86^\circ$ ,  $g_{\parallel} = 1,97$  et  $g_{\perp} = 2,17$ ) sont respectivement égales à 2,10 et 2,04. Ces valeurs sont proches de celles déterminées expérimentalement, respectivement 2,09 et 2,05 ce qui permet de valider en première approximation notre interprétation et corrobore l'existence d'un couplage d'échange lié au non alignement des axes trigonaux des polyèdres  $\text{CuN}_4\text{O}$  et à la relative proximité des atomes de cuivre dans la maille cristalline.

## 2. Synthèse, structure et propriétés physico-chimiques des complexes de cuivre dérivés du ligand $L^6$

### 2.1 Synthèse des complexes $[\text{Cu}(L^6H_{.1})] \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(L^6H_{.2})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et description des spectres infrarouge

L'addition du sel métallique  $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à une solution méthanolique du ligand  $L^6$  portée à reflux a permis d'obtenir un solide de couleur rouge violacé après évaporation du solvant. Le produit cristallise dans l'eau sous forme de cristaux rectangulaires dont l'analyse centésimale est en accord avec la formule chimique  $[\text{Cu}(L^6H_{.1})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le spectre infrarouge du complexe présente une bande à  $1581 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupe imide

tandis que les bandes situées 1535, 1666 et 3511  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations  $\delta_{\text{CNH}}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  et  $\nu_{\text{NH}}$  d'un groupe amide libre. Par ailleurs, la vibration Cl-O de l'ion perchlorate apparaît sous la forme d'une bande large à 1093  $\text{cm}^{-1}$  tandis que la bande  $\nu_{\text{OH}}$  de la molécule d'eau cocrystallisée se situe à 3580  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ajout de carbonate de sodium à la solution méthanolique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  provoque un changement de couleur de la solution qui vire au bleu. Après évaporation du solvant, des cristaux de composition  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été isolés après cristallisation du complexe dans l'acétonitrile. Les liaisons C=O donnent lieu à une bande d'absorption du rayonnement infrarouge unique à 1559  $\text{cm}^{-1}$  ce qui suggère que les deux atomes d'azote amidiques du ligand sont déprotonés et coordonnés à l'ion métallique. Par ailleurs, les molécules d'eau cocrystallisées interagissent vraisemblablement avec les atomes d'oxygène des groupes amide puisque la bande  $\nu_{\text{CO}}$  est déplacée vers les plus hautes énergies (1572  $\text{cm}^{-1}$ ) après dessiccation du complexe par chauffage.

## 2.2 Structure cristallographique du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La structure cristallographique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans le groupe d'espace  $P 2_1 2_1 2_1$  (Annexe 1) a été déterminée par diffraction des rayons X (Figure III-27). Les longueurs de liaison et les angles relatifs à la structure sont reportés dans le Tableau III-19.

L'ion cuivre(II) est tétracoordiné par un groupe imide, un atome d'azote pyridinique et par les deux amines tertiaires et réside dans le plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote N1, N3, N4 et N5. Le second groupe amide du ligand n'interagit pas avec le centre métallique, conformément aux données infrarouge. Le chromophore  $\text{CuN}_4$  possède une géométrie carrée plane déformée de symétrie approximativement  $C_{2v}$ , où les atomes d'azote liés au centre métallique sont situés à  $\pm 0,237(1)$  Å du plan moyen. L'angle dièdre  $\omega$  entre les deux plans définis par les atomes N1-Cu-N5 et N3-Cu-N4 est de 22,7(1)°. Par ailleurs, les angles N1-Cu-N3 et N4-Cu-N5 sont inférieures à 180° tandis que ceux des cycles à cinq atomes (N4-Cu-N3, N5-Cu-N1 et N5-Cu-N3) sont inférieurs à 90°.

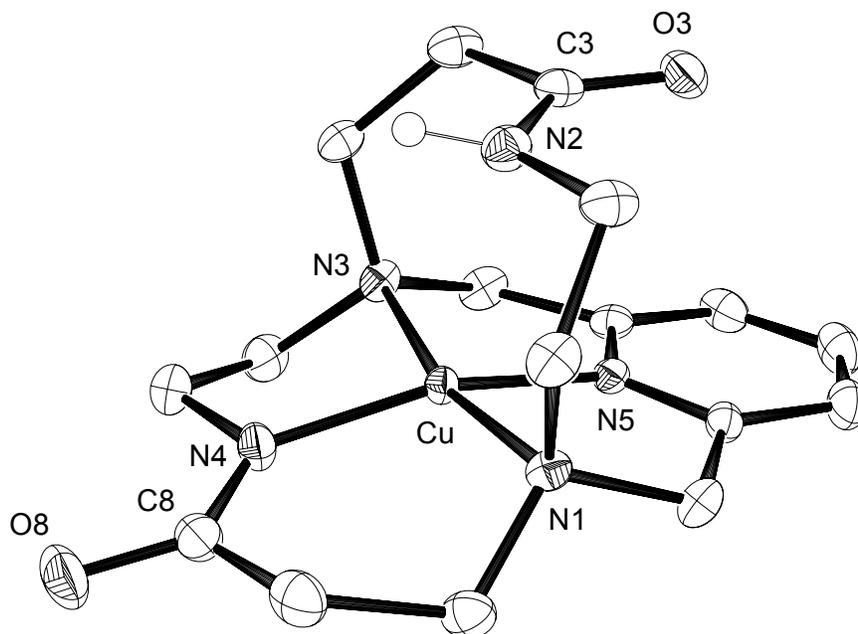


Figure III-27. Vue ORTEP du cation  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau III-19. Longueurs de liaison (Å) et angles ( $^\circ$ ) relatifs au cation  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$ .

<b>Longueurs</b>			
Cu-N1	2,009(2)	N4-C8	1,312(4)
Cu-N3	2,028(2)	C8-O8	1,267(3)
Cu-N4	1,877(2)	N2-C3	1,354(3)
Cu-N5	1,885(2)	C3-O3	1,235(3)
<b>Angles</b>			
N1-Cu-N3	167,2(1)	N4-Cu-N3	89,4(1)
N4-Cu-N5	157,4(1)	N5-Cu-N1	86,2(1)
N4-Cu-N1	102,4(1)	N5-Cu-N3	86,7(1)

Les liaisons Cu-N(imide) (1,877(2) Å) et Cu-N(pyridine) (1,885(2) Å) sont plus courtes que les liaisons Cu-N(amine) (2,018(2) Å). D'autre part, les distances C-O (1,235(3) Å) et C-N du groupe amide libre (1,354(3) Å) diffèrent de plus de 0,03 Å de celles du groupe

imide, respectivement 1,267(3) Å et 1,312(4) Å en accord avec le fait que la déprotonation de l'azote amidique provoque un allongement de la liaison C=O et une diminution de la distance C-N. Le plan contenant le groupe amide libre forme un angle de 3,2(1)° avec le plan moyen CuN<sub>4</sub>. L'atome d'oxygène O3, situé à 3,162 Å du centre du noyau aromatique, interagit avec la molécule d'eau cocrystallisée (Ow...O3 = 2,918(3) Å) tandis que le proton amidique forme une liaison hydrogène N-H...O=C avec l'atome d'oxygène O8 appartenant au groupe imide d'une molécule adjacente (N2-H...O8 = 2,761(3) Å) (Tableau III-20). La molécule d'eau forme également une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène de l'anion perchlorate (Ow...O = 2,903(3) Å).

Tableau III-20. Longueurs de liaisons hydrogène (Å) et angles (°) relatifs à [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O <sup>a</sup>.

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N2-H...O8 <sup>(i)</sup>	0,94(3)	1,84(3)	2,761(3)	169(3)
Ow-H...O3 <sup>(ii)</sup>	0,93(4)	1,91(4)	2,818(3)	164(4)
Ow-H'...O	0,74(4)	2,17(5)	2,902(3)	171(4)

<sup>a</sup> Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i)  $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 2$  ; (ii)  $x + 1, y, z$ .

### 2.3 Structure cristallographique du complexe [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O

La structure cristallographique du complexe [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O, dont une vue ORTEP est présentée sur la Figure III-28, a également été déterminée par diffraction des rayons X. Les longueurs de liaison et les angles relatifs à la structure sont récapitulés dans le Tableau III-21. La molécule cristallise dans le groupe d'espace C2/c (Annexe 1).

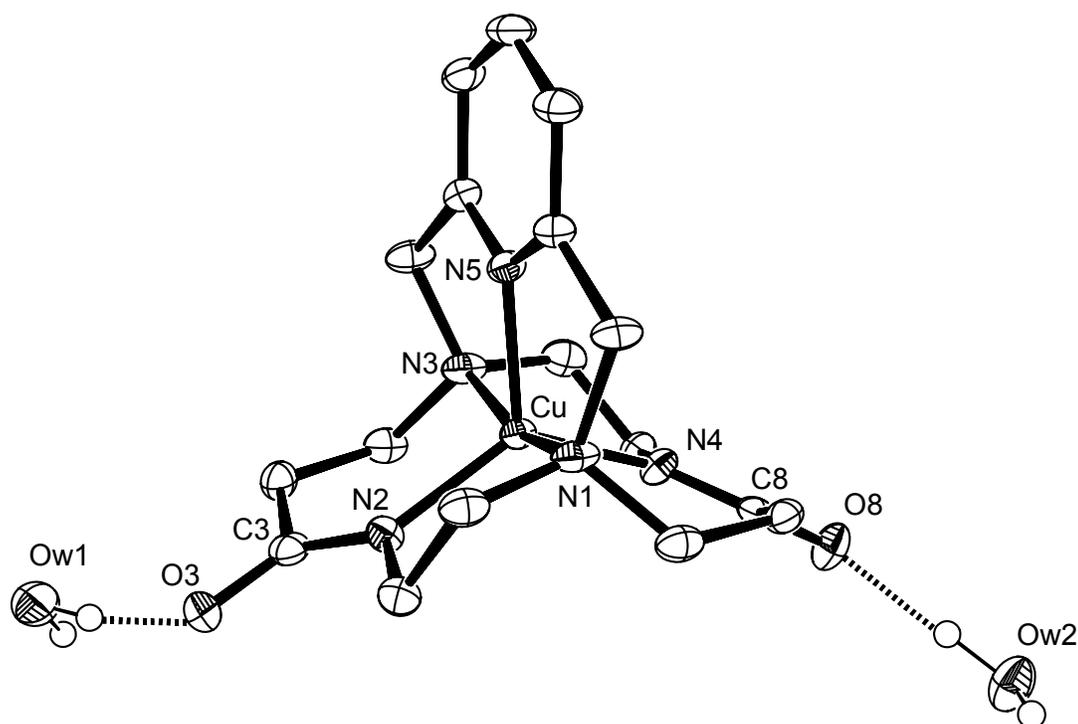


Figure III-28. Vue ORTEP du  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau III-21. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Longueurs			
Cu-N1	2,030(2)	N4-C8	1,302(5)
Cu-N2	1,950(4)	C8-O8	1,266(8)
Cu-N3	2,022(2)	N2-C3	1,309(6)
Cu-N4	1,962(3)	C3-O3	1,267(6)
Cu-N5	1,997(2)		
Angles			
N1-Cu-N3	163,8(1)	N3-Cu-N4	86,0(1)
N2-Cu-N4	130,4(1)	N3-Cu-N5	82,3(1)
N2-Cu-N5	116,4(1)	N1-Cu-N2	87,8(1)
N4-Cu-N5	113,1(1)	N1-Cu-N4	100,1(1)
N3-Cu-N2	99,8(1)	N1-Cu-N5	81,6(1)

Deux stéréoisomères de conformations pratiquement identiques sont présents dans l'unité moléculaire et leur superposition indique un écart standard moyen des atomes (protons exceptés) de 0,306 Å. L'ion cuivre(II) est coordiné par les cinq atomes d'azote du ligand. La géométrie du polyèdre de coordination est une bipyramide trigonale déformée. Ainsi, les atomes N2, N5 et N4 qui constituent le plan équatorial forment respectivement des angles de 116,4(1), 113,1(1) et 130,4(1)°. D'autre part, la valeur de l'angle N1-Cu-N3 (163,8(1)°) est inférieure à la valeur idéale de 180° tandis que les angles formés par les liaisons axiales et équatoriales varient entre 82° et 100°. Les longueurs des liaisons axiales Cu-N1 (2,030(2) Å) et Cu-N3 (2,022(2) Å) sont en moyenne plus longues que les distances Cu-N2 (1,950(4) Å), Cu-N4 (1,962(3) Å) et Cu-N5 (1,997(2) Å) du plan équatorial. Le degré de déformation  $\tau$  (équation (29)) du polyèdre de coordination par rapport à une géométrie pyramidale à base carrée ( $C_{4v}$ ) est de 55,7 %. De ce fait, la symétrie axiale du chromophore  $CuN_5$  de  $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$  est  $C_{2v}$ , l'axe  $C_2$  correspondant à la direction Cu-N5.

Enfin, la structure cristallographique révèle que les atomes d'oxygène amidiques O3 et O8 interagissent avec les atomes d'hydrogène de trois molécules d'eau cocrystallisées (Tableau III-22). La distance moyenne qui sépare les atomes d'oxygène des molécules d'eau à ceux des groupes carbonyle ( $O \cdots O = 2,714(6)$  Å) est relativement proche de celle trouvée pour le complexe  $[Cu(L^4H_2)]^0 \cdot 3H_2O$  (2,760(2) Å).

Tableau III-22. Longueurs de liaisons hydrogène (Å) et angles (°) relatifs à  $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$  <sup>a</sup>.

D-H...A	$d(D-H)$	$d(H \cdots A)$	$d(D \cdots A)$	$\angle(DHA)$
Ow1-H...O3	0,95(1)	1,65(1)	2,586(5)	165(4)
Ow1-H'...Ow1 <sup>(i)</sup>	0,95(1)	1,91(2)	2,792(5)	154(3)
Ow2-H...O8	0,95(1)	1,73(1)	2,673(7)	168(3)
Ow2-H'...Ow1 <sup>(ii)</sup>	0,95(1)	1,78(1)	2,724(3)	173(4)
Ow3-H...O8 <sup>(iii)</sup>	0,95(1)	1,95(1)	2,883(7)	167(3)
Ow3-H'...Ow4 <sup>(iv)</sup>	0,95(1)	1,88(1)	2,810(4)	168(3)

<sup>a</sup> Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i)  $-x + 1, y, -z + 3/2$  ; (ii)  $-x + 1, y + 1, -z + 3/2$  ; (iii)  $x, -y, z - 1/2$  ; (iv)  $x, y - 1, z$ .

## 2.4 Spectroscopie UV-visible

### a. UV-visible à l'état solide

Les spectres de réflexion diffuse des complexes de cuivre(II) dérivés du ligand L<sup>6</sup> ont été enregistrés à l'état solide entre 200 et 2000 nm. Les valeurs des maxima des bandes d'absorption correspondant aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$ ,  $\pi_N \rightarrow d_{Cu}$  et  $d \rightarrow d$  sont reportées dans le Tableau III-23.

Tableau III-23. Maxima des bandes d'absorption (en nm) des complexes de cuivre(II) dérivés du ligand L<sup>6</sup>.

	[Cu(L <sup>6</sup> H <sub>1</sub> )]ClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>6</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup> ·4H <sub>2</sub> O	[Cu(L <sup>6</sup> H <sub>2</sub> )] <sup>0</sup>
$\pi \rightarrow \pi^*$	209	211	215
$\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$	264	267	264
	290	306	303
$\pi_N \rightarrow d_{Cu}$			368
$d \rightarrow d$	521	613	621
		826	1163
		1150	

Les maxima des bandes associées aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$  des complexes de cuivre tétracoordiné [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O et pentacoordiné [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O possèdent des valeurs similaires. En revanche, le maximum de la bande d-d de [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O est située vers les plus courtes longueurs d'onde ( $\lambda_{max} = 521$  nm) par rapport à [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O ( $\lambda_{max} = 613-1150$  nm). Par comparaison avec le spectre de [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O, le spectre du composé [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> se caractérise par la présence d'une troisième bande de transfert de charge ( $\lambda_{max} = 368$  nm) qui correspond vraisemblablement à une transition de type  $\pi_{N(imide)} \rightarrow d_{Cu}$  impliquant les atomes d'azote des groupements imide [291,292] tandis que la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  est peu affectée par la rupture des liaisons hydrogène C=O···H<sub>2</sub>O. En revanche, la bande d-d située entre 613 et 1150 nm est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde.

Les bandes d-d des spectres des composés [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O et [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> ont été déconvoluées par ajustement de gaussiennes (Figure III-29 et Figure III-30). Les résultats des ajustements sont reportés dans les Tableau III-24 et Tableau III-25.

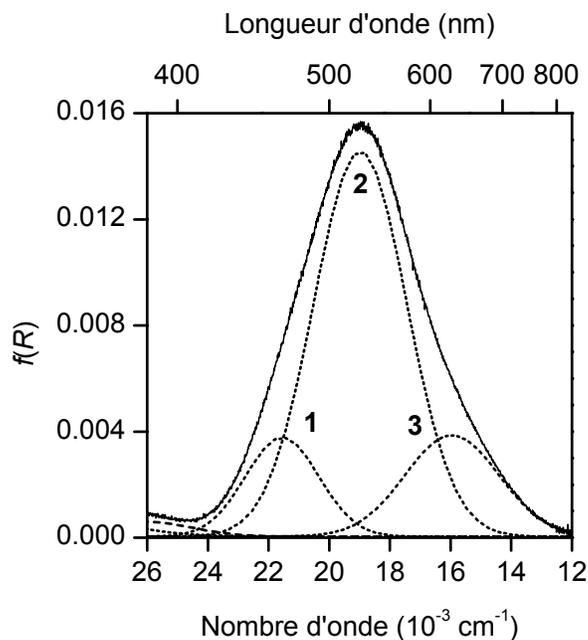


Figure III-29. Déconvolution du spectre électronique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.

Tableau III-24. Analyse gaussienne du spectre électronique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.

Pic	1	2	3
$\nu (\text{cm}^{-1})$	21550	19000	15950
$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	464	526	627
$\Delta \nu_{1/2} (\text{cm}^{-1})$	2424	3064	3093
$A (\%)$	14	68	18

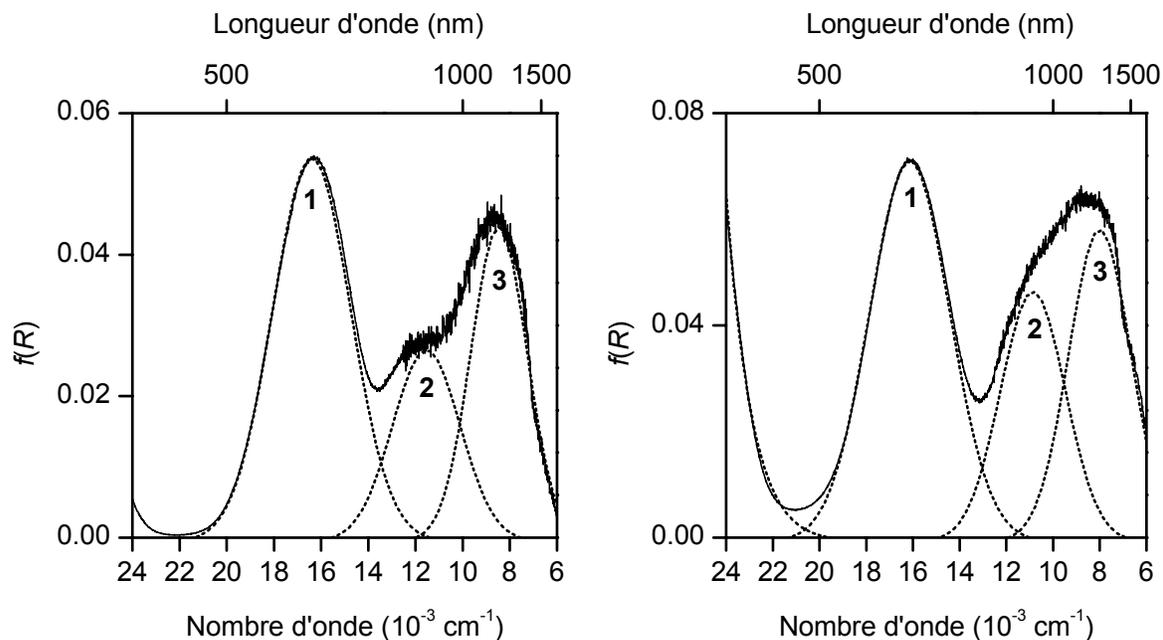


Figure III-30. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (gauche) et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  (droite) à l'état solide.

Tableau III-25. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\sigma = 1,4 \times 10^{-6}$ ) et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  ( $\sigma = 1,8 \times 10^{-6}$ ) à l'état solide.

Pic	$[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			$[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$		
	1	2	3	1	2	3
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	16400	11540	8464	16140	10860	8000
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	610	866	1181	619	921	1250
$\Delta\nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	3290	2860	2370	3410	2770	2650
A (%)	49	21	29	46	24	29

b. UV-visible en solution

Les spectres d'absorption des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été enregistrés en solution aqueuse entre 200 nm et 1250 nm. Les valeurs des longueurs d'onde des bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$  et  $d \rightarrow d$  sont similaires à celles observées à l'état solide (Tableau III-26).

Tableau III-26. Valeurs des maxima ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm) et des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{\text{max}}$  en  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) relatifs aux complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse.

	$[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	205 (27000)	205 (25100)
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$	261 (8200)	260 (5820)
	297 (2430)	297 (2900)
$d \rightarrow d$	520 (212)	600 (138)
		840 (116)
		1028 (103)

De même, la déconvolution des bandes d-d des spectres de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Figure III-31 et Tableau III-27) révèle la présence de trois bandes. La morphologie du spectre du complexe tétracoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en solution est similaire à celle observée à l'état solide. Néanmoins, la bande localisée à  $17490 \text{ cm}^{-1}$  apparaît à plus hautes énergies dans le spectre de réflexion diffuse ( $15950 \text{ cm}^{-1}$ ) tandis que les autres bandes sont peu affectées. Dans la cas du complexe pentacoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , les bandes situées à  $12350 \text{ cm}^{-1}$  et  $9490 \text{ cm}^{-1}$  sont déplacées de plus de  $800 \text{ cm}^{-1}$  vers les hautes énergies par rapport à l'état solide.

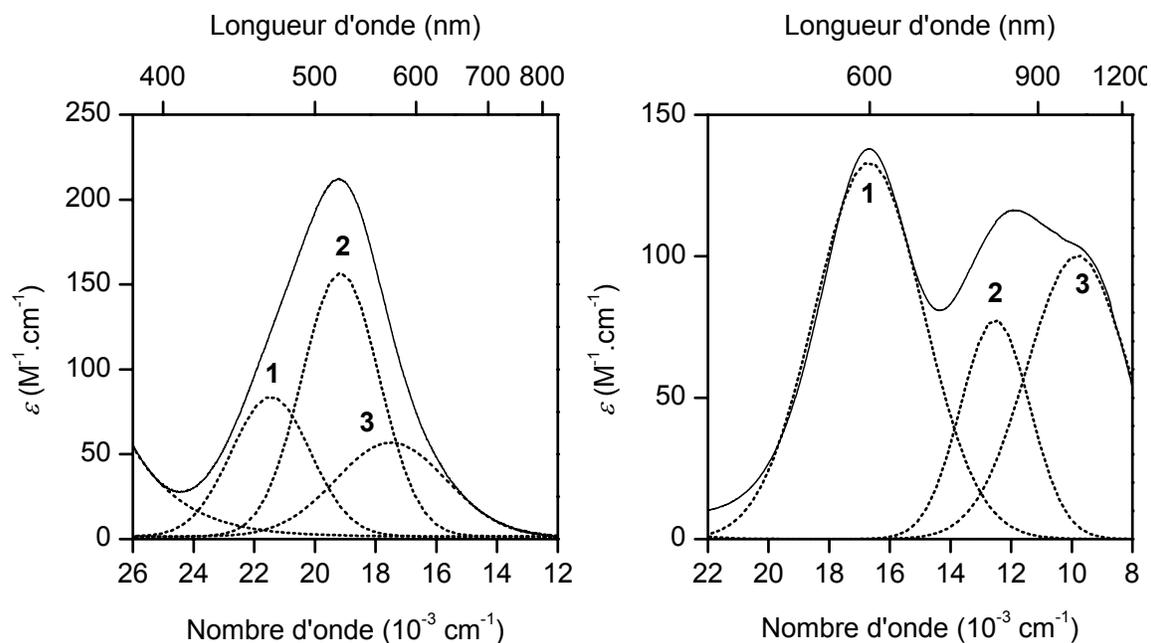


Figure III-31. Déconvolution des spectres électroniques des complexes  $[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$  (gauche) et  $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$  (droite) en solution aqueuse.

Tableau III-27. Analyse gaussienne des spectres électroniques des complexes  $[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$  ( $\sigma = 0,68$ ) et  $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$  ( $\sigma = 1,27$ ) en solution aqueuse.

Pic	$[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$			$[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$		
	1	2	3	1	2	3
$\nu (cm^{-1})$	21450	19160	17490	16730	12350	9490
$\lambda_{max} (nm)$	466	522	572	598	810	1054
$\Delta \nu_{1/2} (cm^{-1})$	2600	2540	3610	3145	2681	2749
$f$	0,00116	0,00213	0,00108	0,00213	0,00135	0,00121

## 2.5 Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en solution gelée ( $T = 100 \text{ K}$ ) dans un mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v)) ont été enregistrés en bande X (Figure III-32). Les paramètres  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  et  $A_{\parallel}$  ont été déterminés directement à partir des spectres (Tableau III-28).

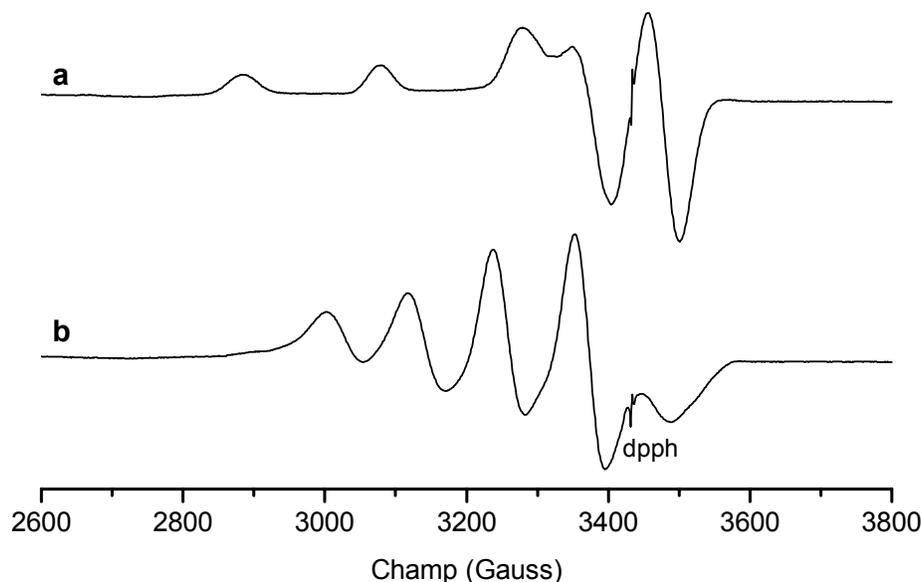


Figure III-32. Spectre RPE en bande X des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a) et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (b) en solution gelée. Solvant : eau-éthylène glycol (7/3 v/v) ;  $T = 100 \text{ K}$ .

Le spectre anisotrope du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est typique d'un système de symétrie axiale avec  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  ce qui signifie que l'électron non apparié du complexe occupe l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . En revanche, le spectre du composé  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se caractérise par la présence de quatre raies traversant la ligne de base et associées sans ambiguïté au  $g_{\perp}$ . La raie située en dessous de la ligne de base vers les champs plus élevés correspond au  $g_{\parallel}$ . D'après la littérature [322,339,340], la relation  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  caractérise une géométrie de type bipyramide trigonale et suggère que l'orbitale semi-occupée dans l'état fondamental est  $d_{z^2}$ . En raison de l'absence d'une résolution suffisante de la structure hyperfine au niveau de la composante parallèle du signal, le paramètre  $A_{\parallel}$  n'a pu être déterminé.

Tableau III-28. Données de RPE de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.1})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en solution gelée (100 K) dans un mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v) <sup>a</sup>.

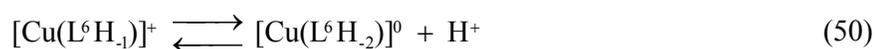
complexes	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
$[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.1})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,17	2,05	192,05	-
$[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,97	2,15	-	115,35

<sup>a</sup>  $A_i \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

### 2.6 Etude potentiométrique et spectrophotométrique de la protonation du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Les conditions expérimentales du titrage sont similaires à celles employées pour l'étude de la complexation de l'ion cuivre(II) par le ligand  $\text{L}^1$  (chapitre II, paragraphe 2.4). Le titrage de 50 mL d'une solution aqueuse de concentrations  $2 \times 10^{-3}$  M en complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et 0,1 M en sel de fond ( $\text{KNO}_3$ ) a consisté à varier la concentration en protons libres dans la gamme de p[H] allant de 3 à 11 à l'aide d'une solution d'acide nitrique de concentration 0,1 M.

Les spectres d'absorption enregistrés entre 400 nm et 900 nm lors du titrage ainsi que les spectres électroniques calculés des espèces  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})]^0$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.1})]^+$  sont présentés sur la Figure III-33. La constante de protonation du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été ajusté séparément, selon la méthode des moindres carrés non linéaires pondérés, à l'aide des logiciels HYPERQUAD 2000 [236] et SPECFIT [268-270]. Le titrage potentiométrique couplé aux mesures spectrophotométriques à été traité à l'aide du modèle suivant (équations 50 et 45) :



$$\log K = \frac{[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.2})][\text{H}^+]}{[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_{.1})]^+} \quad (51)$$

La valeur moyenne du  $\log K$  représentative de trois titrages est de 8,73(2).

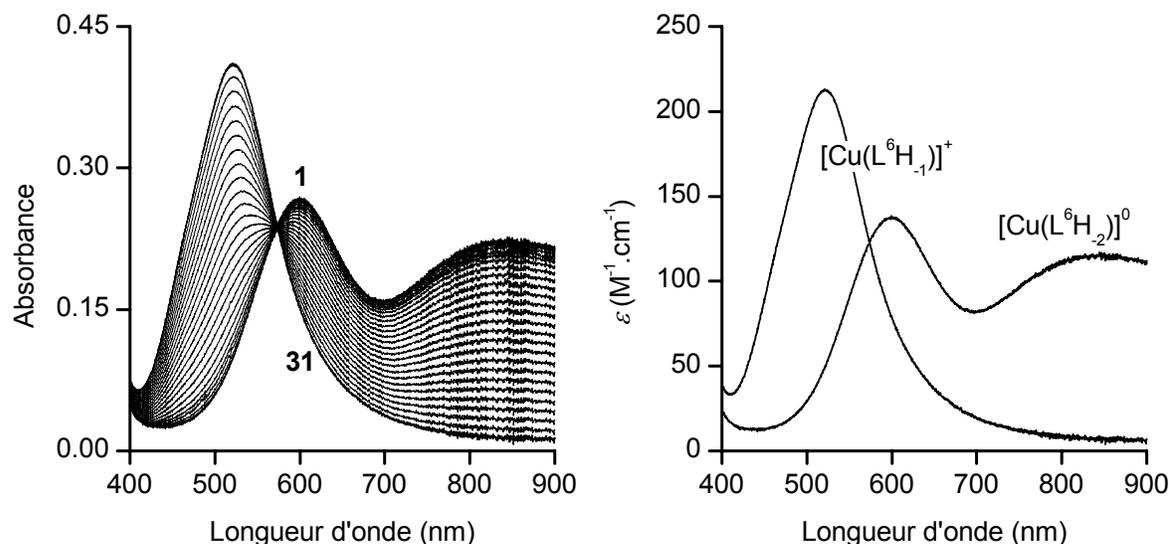


Figure III-33. Titration spectrophotométrique du complexe  $[Cu(L^6H_2)]^0$  (gauche) et spectres calculés des espèces  $[Cu(L^6H_2)]^0$  et  $[Cu(L^6H_1)]^+$  (droite).  $[CuL^6]_{tot} = 2 \times 10^{-3} M$ ;  $I = 0,1 M$  ( $KNO_3$ );  $T = 25 ^\circ C$ . Spectres 1 – 31 :  $p[H] = 11,04$  ;  $10,94$  ;  $10,80$  ;  $10,62$  ;  $10,31$  ;  $10,06$  ;  $9,90$  ;  $9,74$  ;  $9,56$  ;  $9,45$  ;  $9,32$  ;  $9,21$  ;  $9,10$  ;  $9,00$  ;  $8,91$  ;  $8,83$  ;  $8,74$  ;  $8,65$  ;  $8,56$  ;  $8,47$  ;  $8,36$  ;  $8,26$  ;  $8,13$  ;  $7,97$  ;  $7,76$  ;  $7,42$  ;  $6,41$  ;  $4,36$  ;  $3,86$  ;  $3,64$  ;  $3,39$  ;  $l = 1cm$ .

### 2.7 Caractérisation électrochimique des complexes $[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$ et $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$

L'étude électrochimique des composés  $[Cu(L^6H_1)]ClO_4 \cdot H_2O$  et  $[Cu(L^6H_2)]^0 \cdot 4H_2O$  a été réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAP) dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte. Le dispositif électrochimique est constitué d'un montage à trois électrodes reliées à un potentiostat (EGG/PAR 273A) dont le pilotage est assuré par le logiciel M270 (EGG) installé sur un ordinateur de type PC compatible IBM. La cellule électrochimique est constituée d'une électrode de travail (Tacussel) munie d'un embout en carbone vitreux ( $\varnothing = 3 mm$ ), d'une électrode de référence au calomel XR110 (Radiometer-Tacussel) saturée en KCl et d'une contre-électrode en platine. L'électrode de référence et la contre-électrode ont été séparées de la solution par un pont salin remplie d'une solution d'électrolyte support. Par ailleurs, les

espèces formées à l'électrode de travail ont été caractérisées par spectroélectrochimie UV-visible et infrarouge dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Karl Kadish de l'université de Houston. Les caractéristiques électrochimiques des composés  $L^6$ ,  $[Cu(L^6H_{1.1})]^+$  et  $[Cu(L^6H_{2.2})]^0$  sont récapitulées dans le Tableau III-29 tandis que les voltammogrammes et les spectres d'absorption UV-visible enregistrés à l'aide d'une cellule électrochimique en couche mince des complexes sont présentés respectivement sur les Figure III-34 et Figure III-35.

Tableau III-29. Caractéristiques électrochimiques des systèmes rédox de  $L^6$ ,  $[Cu(L^6H_{1.1})]^+$  et  $[Cu(L^6H_{2.2})]^0$  <sup>a</sup>.

	$E_{p_{red.}}$	$E_{p_{reox.}}$		$E_{p_a}$	
$L^6$	-	-	-	1,18	1,55
$[Cu(L^6H_{1.1})]^+$	-0,66 -1,20	-0,18 -1,12	-	1,30	1,79
$[Cu(L^6H_{2.2})]^0$	-1.22	-1,14	0,89	1,30	1,79

<sup>a</sup> Valeurs en V/ECS mesurées à une électrode en carbone vitreux à 100 mV/s dans le mélange MeCN/TBAP (0,1 M) sous atmosphère inerte.  $E_{p_{red.}}$  : potentiel de pic de réduction ;  $E_{p_{reox.}}$  : potentiel de pic de réoxydation associé ;  $E_{p_a}$  : pic d'oxydation irréversible.

Le voltammogramme du complexe  $[Cu(L^6H_{2.2})]^0$  présente un système cathodique quasi-réversible à  $-1,18$  V/ECS ( $\Delta E_p = 81$  mV). La différence de potentiel entre les pics de réduction et de réoxydation augmente avec la vitesse de balayage. D'autre part, la réduction du composé  $[Cu(L^6H_{2.2})]^0$  conduit à la formation d'un complexe de cuivre(I) stable à l'échelle de temps de la voltammétrie. La formation de l'espèce cuivreuse  $[Cu(L^6H_{2.2})]^-$  est confirmée par la disparition des bandes de transfert de charge et de transitions d-d centrées respectivement à 348 nm et 611 nm (Figure III-35). En revanche, l'expérience réalisée sous atmosphère d'oxygène indique que l'espèce  $[Cu(L^6H_{2.2})]^-$  formée est instable et se réoxyde en  $[Cu(L^6H_{2.2})]^0$ .

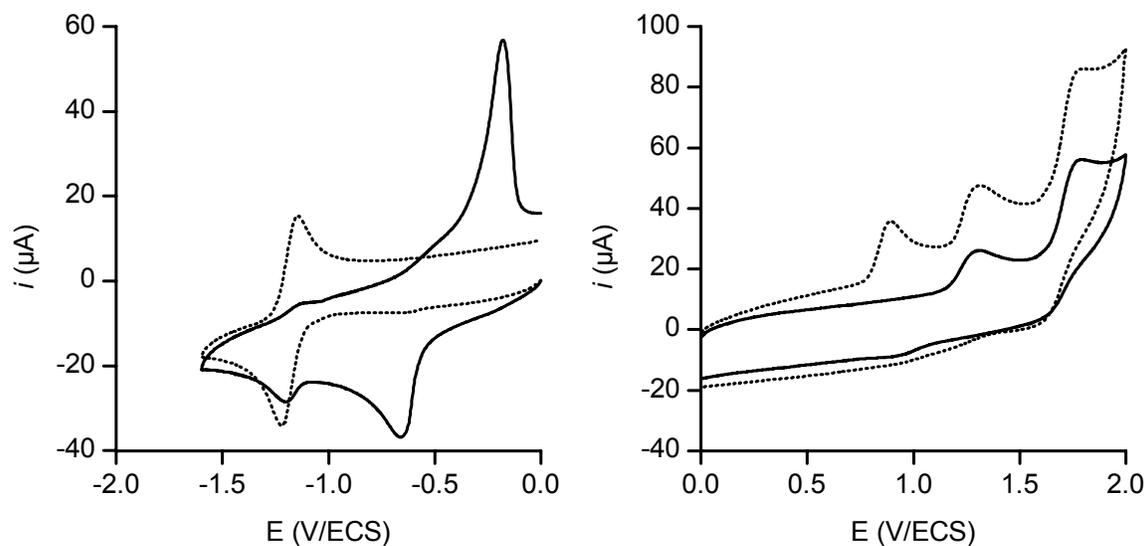


Figure III-34. Voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (—) et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (- - -). Solvant : MeCN ;  $[\text{CuL}^6] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $I = 0,1 \text{ M}$  (TBAP) ;  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ .

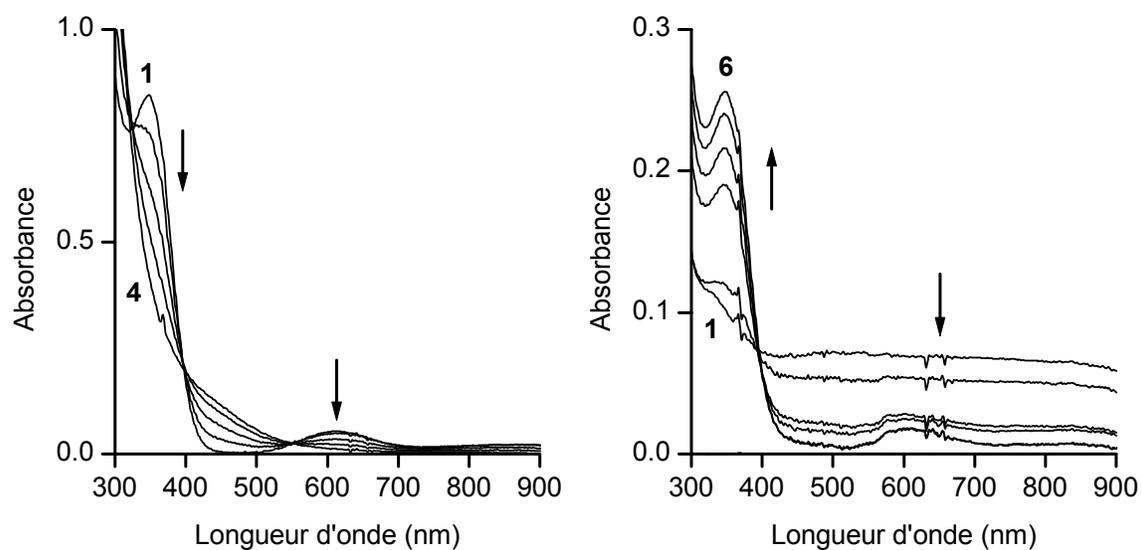


Figure III-35. Spectres UV-visible enregistrés lors de la réduction de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  à  $-1,40 \text{ V/ECS}$  (gauche) et de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  à  $-0,90 \text{ V/ECS}$  (droite) sous atmosphère inerte. Solvant : MeCN ;  $[\text{CuL}^6] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $I = 0,1 \text{ M}$  (TBAP).

La courbe du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  présente un pic cathodique irréversible situé à  $-0,66$  V/ECS et un pic de réoxydation intense à  $-0,18$  V/ECS correspondant vraisemblablement à la redissolution d'un dépôt métallique à la surface de l'électrode (Figure III-34). La présence de ce pic suggère que le complexe de cuivre(I) formé à l'électrode est instable et se dissocie pour former les espèces  $\text{Cu}^+$  et  $[\text{L}^6\text{H}_1]^-$  (Schéma III-4). A  $-0,66$  V/ECS, la totalité du cuivre(I) libéré se dépose à la surface de l'électrode sous la forme de cuivre(0) ( $E_p^{\text{Cu(I)/Cu(0)}} \approx -0,42$  V/ECS ; MeCN/TBAP 0,1 M) tandis que l'espèce anionique instable  $[\text{L}^6\text{H}_1]^-$  se reprotonne en réagissant avec le complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  pour former le ligand libre  $\text{L}^6$  et l'espèce pentacoordinée  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  en accord avec les spectres UV-visible (Figure III-35). Cette hypothèse est confortée par le fait que le voltammogramme de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  présente un second pic de réduction dont le potentiel ( $E_{p_{\text{red}}} = -1,20$  V/ECS) est proche de celui observé pour  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  ( $E_{p_{\text{red}}} = -1,22$  V/ECS). En outre, les spectres infrarouge enregistrés lors de l'électrolyse du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  à  $-0,85$  V/ECS se caractérisent par l'apparition de deux bandes situées à  $1686$   $\text{cm}^{-1}$  et  $1599$   $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux vibrations des liaisons carbonyle du ligand libre et du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$ .

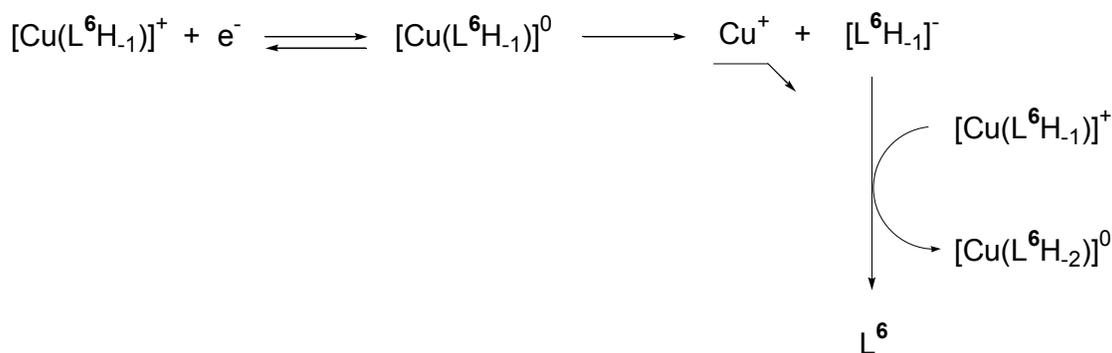


Schéma III-4

Les voltammogrammes des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  se caractérisent par la présence de pics anodiques chimiquement irréversibles (Figure III-34) ce qui laisse penser que les processus électrochimiques d'oxydation sont couplés à des réactions chimiques. Le composé pentacoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  présente un pic irréversible situé à  $0,89$  V/ECS tandis que les potentiels des deux autres pics sont similaires à ceux du dérivé  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  ( $E_{p_a} = 1,30$  V/ECS et  $E_{p_a} = 1,79$  V/ECS). Ces valeurs de potentiel sont relativement proches de celles observées pour le ligand libre  $\text{L}^6$  (Figure III-36) ( $E_{p_a} = 1,18$  V/ECS et  $E_{p_a} = 1,55$  V/ECS) et sont vraisemblablement associées à un processus d'oxydation du ligand. Enfin, le

pic situé à 0,89 V/ECS sur la courbe du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  ne peut correspondre à l'oxydation du cuivre(II) en cuivre (III) puisque les spectres UV-visibles enregistrés au cours de l'électrolyse de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  sous un potentiel constant de 1,10 V/ECS indiquent que la bande de transitions d-d ainsi que la bande de transfert de charge centrées respectivement à 611 et 348 nm ne subissent pas de variations significatives.

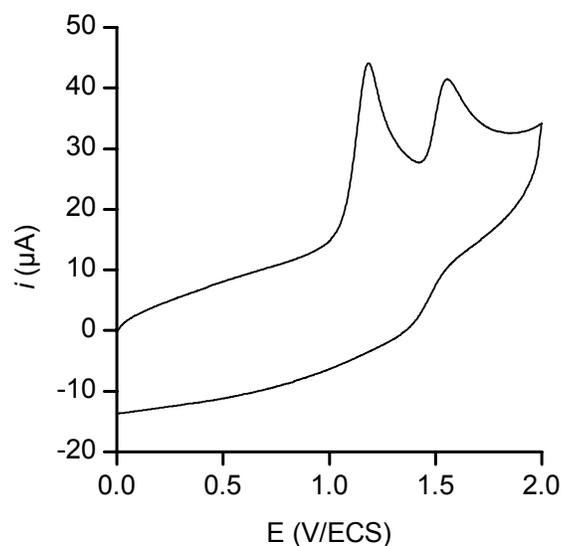


Figure III-36. Voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux du ligand libre  $\text{L}^6$ . Solvant : MeCN ;  $[\text{L}^6]_{\text{tot}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $I = 0,1 \text{ M}$  (TBAP) ;  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ .

### 3. Discussion

Les spectres UV-visible du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ont été enregistrés à l'état solide et en solution aqueuse. Dans les deux cas, la bande d'absorption associée aux transitions d-d apparaît sous la forme d'une bande intense et dissymétrique centrée à 520 nm environ. La position du maximum de la bande est caractéristique d'un complexe de cuivre(II) de géométrie plan-carrée [341]. Néanmoins, la valeur plus élevée du coefficient d'extinction molaire de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 212 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) par rapport à celui du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 140 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) peut être attribuée à une distorsion du chromophore  $\text{CuN}_4$  comme le suggère la structure cristallographique. Cette hypothèse est

confortée par le fait que le rapport  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  de ce complexe est significativement plus élevé que celui de  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , respectivement 113 et 104 cm [307,329]. Toutefois, le pouvoir  $\sigma$ -donneur plus faible de la pyridine par rapport au groupe imide peut également être à l'origine d'un déplacement de la bande d'absorption vers les plus basses énergies [309]. Par ailleurs, la déconvolution de la bande d-d enregistrée à l'état solide révèle la présence de trois gaussiennes situées à 15950, 19000 et 21550  $\text{cm}^{-1}$  alors que quatre transitions sont vibroniquement permises dans le cas d'une symétrie  $C_{2v}$  (Figure III-25). La présence de trois bandes résultent vraisemblablement de la distorsion de  $\text{CuN}_4$ . En effet, celle-ci se traduit par une déstabilisation des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et par le rapprochement de leurs niveaux d'énergie de celui de l'orbitale  $d_{z^2}$  (Figure III-26). Ainsi, la bande la plus intense située à 19000  $\text{cm}^{-1}$  correspond probablement aux transitions  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  tandis que les transitions  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  apparaissent respectivement à 21550 et 15950  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres UV-visible du complexe pentacoordiné  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide et en solution aqueuse présentent deux bandes d'absorption dont les maxima sont séparés d'environ 240 nm. D'après la littérature [334,342], la présence de deux bandes d'intensité similaire est caractéristique d'une géométrie bipyramidale trigonale hautement déformée ce qui est en accord avec la structure cristallographique du complexe. D'autre part, la déconvolution du spectre enregistré à l'état solide révèle la présence de trois gaussiennes situées à 8464, 11540 et 16400  $\text{cm}^{-1}$ . D'après le diagramme des orbitales d de l'ion cuivre(II) dans un champ de symétrie  $C_{2v}$  (Figure III-26), ces bandes correspondent vraisemblablement aux transitions  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_1$ ,  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2B_1$ , et  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_2, {}^2B_2$ . En solution aqueuse, les bandes d'absorption sont situées vers les plus hautes énergies ce qui suggère que la géométrie du chromophore  $\text{CuN}_5$  se rapproche de celle d'une pyramide à base carrée [341]. Néanmoins, le spectre RPE enregistré en solution gelée indique que le complexe conserve une géométrie de type bipyramide trigonale puisque la valeur  $g_{\perp}$  du tenseur est supérieure à  $g_{\parallel}$  (1,97). Une valeur de  $g_{\parallel}$  sensiblement inférieure au facteur de Landé associé à l'électron libre ( $g_e = 2,0023$ ) a également été observée dans le cas des complexes de cuivre(II)  $[\text{CuX}(\text{Me}_6\text{tren})]^+$  (avec  $\text{Me}_6\text{tren} = \text{tris}(2\text{-diméthylaminoéthyl})\text{amine}$  et  $\text{X} = \text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ) [343]. Les auteurs interprètent ce phénomène par une contribution des constantes de couplage spin-orbite des halogénures à l'hamiltonien de spin [340]. La déviation observée dans le cas du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  résulte probablement d'un effet similaire dû aux groupements imide.

Enfin, le comportement électrochimique de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  diffère significativement de celui de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, le complexe pentacoordiné en solution dans l'acétonitrile est réduit en cuivre(I) selon un processus quasi-réversible. Le voltammogramme enregistré à 100 mV/s révèle que la différence de potentiel entre les pics de réduction et de réoxydation ( $\Delta E_p$ ) est de 80 mV ce qui suggère que la réduction du cuivre(II) en cuivre(I) s'accompagne d'un réarrangement structural du ligand. Cette hypothèse est confortée par le fait que la valeur  $\Delta E_p$  augmente avec la vitesse de balayage. En revanche, le voltammogramme de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  présente un pic de réduction irréversible situé vers les potentiels plus cathodiques ( $E_{p_{\text{red}}} = -0,66\text{V/ECS}$ ). La différence de potentiel entre les deux systèmes rédox suggère que le complexe tétracoordiné est moins stable que  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$ . En effet, une étude réalisée récemment par Rorabacher et ses collaborateurs a montré l'existence d'une relation linéaire entre les potentiels rédox des couples Cu(II)/Cu(I) et les constantes de stabilité des complexes de cuivre(II) [344]. Ainsi, le caractère  $\sigma$ -donneur des deux groupements imide de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  stabilise l'ion cuivre(II) et rend la réduction du cuivre(II) en cuivre(I) plus difficile, tandis que la plus faible densité électronique qui règne autour de l'ion métallique de  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  se traduit par une valeur plus élevée du potentiel de réduction. Néanmoins, la géométrie plan-carrée déformée de ce dernier ne stabilise pas suffisamment l'espèce cuivreuse formée à l'électrode. En effet, la réduction du cuivre(II) en cuivre(I) s'accompagne de la dissociation du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^0$  et de la formation d'un dépôt métallique à la surface de l'électrode. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de complexes de cuivre plan-carrés dérivés de tétraazamacrocycles [104,345]. En revanche, l'espèce  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^+$  est stable à l'échelle du temps de la voltammétrie cyclique. La stabilisation de l'ion cuivre(I) est vraisemblablement due à la géométrie du complexe ainsi qu'à la présence des deux groupements imide dont le caractère  $\pi$ -accepteur permet de recevoir la densité électronique provenant du métal [346,347].

## D. CONCLUSION

Nous avons abordé dans ce troisième chapitre l'étude physico-chimique des propriétés structurales, acido-basiques et complexantes de ligands macrobicycliques dérivés du 5,12-dioxocyclame.

Les études effectuées par spectroscopie infrarouge et RMN  $^1\text{H}$  en solution dans le chloroforme deutéré ont révélé l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires N-H $\cdots$ N entre les doublets électroniques des amines tertiaires et les protons amidiques des ligands L $^4$  et L $^6$ . Dans le cas du composé L $^5$ , les doublets électroniques interagissent avec un proton aromatique porté par l'anse xylénique. La présence de ces interactions est corroborée par les structures cristallographiques des ligands libres L $^4$  et L $^5$ . Par ailleurs, les liaisons hydrogène intramoléculaires ainsi que la nature du motif pontant influencent considérablement la basicité des amines tertiaires des macrocycles en solution aqueuse. Ainsi, la première constante de protonation du ligand L $^4$  diffère peu de celle du macrocycle L $^2$  bien que le proton soit stabilisé dans la cavité moléculaire par une liaison hydrogène N $^+$ -H $\cdots$ N comme l'atteste la structure cristallographique de l'espèce monoprotonée [H(L $^4$ )] $^+$ . Dans le cas de l'isomère L $^5$ , le caractère acide de la première constante de protonation est la conséquence de la diminution de la densité électronique des amines en interaction avec un proton xylénique. D'autre part, le caractère acide du second site de protonation est principalement dû aux interactions électrostatiques qui résultent de la proximité des charges au sein du macrobicycle. Les spectres d'absorption UV-visible du ligand libre L $^6$  et de l'espèce monoprotonée [H(L $^6$ )] $^+$  révèlent la formation d'un ion pyridinium stabilisé par les doublets électroniques des amines tertiaires. En revanche, la symétrie des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de l'espèce diprotonée suggère une redistribution des charges conduisant à la protonation des deux amines tertiaires, en interaction avec le doublet électronique de la pyridine. La vitesse de protonation du ligand, lente à l'échelle de temps de la spectroscopie, est vraisemblablement ralentie par la rupture et la formation simultanée des liaisons hydrogène intramoléculaires.

Les complexes de cuivre(II) formés avec les ligands tétradentates L $^4$  et L $^5$  ont été isolés et caractérisés par spectroscopie infrarouge, UV-visible et RPE. Les complexes [Cu(L $^4$ H $_2$ )] $^0$ ·3H $_2$ O et [Cu(L $^5$ H $_2$ )] $^0$ ·3H $_2$ O adoptent une géométrie plan-carrée déformée à l'état solide ainsi qu'en solution aqueuse. La raison principale de la déformation des polyèdres CuN $_4$  est la contrainte stérique imposée par les motifs pontants (*o*-xylyle ou *m*-xylyle). La

comparaison des paramètres spectroscopiques suggèrent que le degré de distorsion du chromophore de  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est significativement plus grand que celui de l'isomère  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

La structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cristallisé dans l'acide perchlorique concentré révèle la protonation des deux fonctions carbonyle. L'ion cuivre(II) de ce complexe diiminol est coordiné par les quatre atomes d'azote du ligand et par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau. La géométrie du polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4\text{O}$  est une bipyramide trigonale déformée.

Le bicycle pentadentate  $\text{L}^6$  offre à l'ion cuivre(II) un environnement plan-carré déformé dans lequel un seul groupe imide est lié au métal. L'ajout d'un équivalent de base au complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  en solution aqueuse provoque la déprotonation réversible de la seconde fonction amide qui se coordine au métal pour donner naissance à un complexe pentacoordiné de formule  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$ . La constante de protonation de l'espèce  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  ( $\log K = 8,73(2)$ ) révèle que le complexe se comporte comme une base moyennement forte. La géométrie du chromophore  $\text{CuN}_5$  est une bipyramide trigonale déformée caractérisée par un spectre UV-visible constitué de deux bandes d'absorption d'intensité similaire.

Enfin, l'étude électrochimique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^0$  en solution dans l'acétonitrile a montré que l'espèce cuivreuse  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)]^-$  formée à l'électrode est stable à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique. En revanche, la réduction du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  conduit à la formation d'un complexe de cuivre(I) qui se dissocie pour former les espèces  $\text{Cu}^+$  et  $[\text{L}^6\text{H}_1]^-$ . L'espèce anionique se reprotone en réagissant avec le complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_1)]^+$  tandis que le cuivre(I) libéré se dépose à la surface de l'électrode sous forme de cuivre(0).



## **Chapitre IV :**

# **Complexation de l'ion cuivre(II) par un ligand tétraazamacrobicyclique dérivé du cyclame : étude structurale et spectroscopique**

L'objet de ce chapitre est d'étudier les propriétés de coordination vis-à-vis de l'ion cuivre(II) d'une tétraamine macrobicyclique dérivée du cyclame, l'ansa-*m*-xylylcyclame ( $L^7$ ) [156,217,311]. Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse et la caractérisation spectroscopique du ligand libre puis nous aborderons l'étude structurale du complexe cuivrique  $[Cu(L^7)](ClO_4)_2$ .

### **1. Synthèse et caractérisation du ligand**

Le tétraazamacrobicycyle  $L^7$  a été synthétisé par réduction des deux fonctions carbonyle du dérivé dioxomacrobicyclique  $L^5$  décrit dans le chapitre précédent. Un large excès de diborane en solution dans le THF a été ajouté lentement à une suspension de  $L^5$  dans le THF maintenue à 0 °C (Schéma IV-1). Le résidu obtenu a été porté à reflux dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée puis neutralisé par une solution d'hydroxyde de sodium 6 M. Enfin, le produit pur a été isolé sous la forme d'une huile par extraction de la phase aqueuse à l'aide de chloroforme.

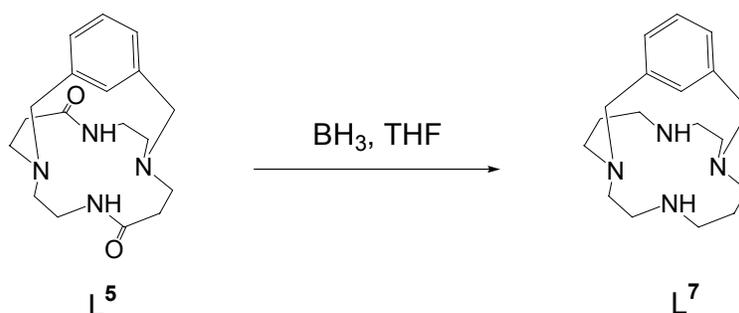


Schéma IV-1

Le spectre infrarouge de la base libre à l'état solide se caractérise par la présence de deux bandes  $\nu_{\text{NH}}$  situées à 3296 et 3261  $\text{cm}^{-1}$ . La bande localisée à 3042  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée aux liaisons C-H aromatiques tandis que les bandes situées à 2936, 2909 et 2807  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration symétriques et asymétriques C-H des groupes méthyléniques. Enfin, les vibrations des liaisons C=C du cycle aromatique donnent lieu à des signaux vers 1641 et 1453  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres RMN à deux dimensions COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  du ligand  $L^7$  ont été enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz ;  $T = 300$  K). Ces corrélations nous ont permis d'attribuer l'ensemble des signaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . La présence de dix signaux dans le spectre  $^{13}\text{C}$  enregistré à 300 K (Tableau IV-1) suggère une symétrie de la molécule de type  $C_2$ . Par analogie avec le spectre  $^{13}\text{C}$  du cyclame, le signal situé à haut champ ( $\delta = 27,5$  ppm) est assigné aux atomes de carbone  $C_A$  situés en position  $\beta$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente dix multiplets entre 1,50 ppm et 3,65 ppm assignés sans ambiguïté aux atomes d'hydrogène diastéréotopes liés aux atomes de carbone A, B, C, D et E de la sous-unité macrocyclique. La carte de corrélation COSY permet d'identifier deux groupes de signaux. Le premier concerne ceux associés aux protons  $H_B$  et  $H_E$  couplés avec les protons  $H_A$ . Le second groupe de multiplets indépendants correspond aux protons  $H_C$  et  $H_D$  portés par les chaînons éthylènediamine. L'attribution finale est réalisée à l'aide du spectre HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figure IV-1). En effet, les atomes de carbone  $C_B$  sont situés en positions  $\alpha$  des amines tertiaires et résonnent à plus bas champ ( $\delta = 60$  ppm) que les atomes de carbone  $C_E$  ( $\delta = 52,1$  ppm) adjacents aux amines secondaires. En conséquence, les protons méthyléniques  $H_B$  résonnent à 2,56 et 2,93 ppm tandis que les signaux situés à 2,13 et 2,83 ppm sont attribués aux protons  $H_E$ .

Tableau IV-1. Déplacements chimiques (en ppm), multiplicité et intégration des signaux RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de  $\text{L}^7$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz ;  $T = 300 \text{ K}$ ).

	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
A	1,50 (m, 2H) 1,96 (m, 2H)	27,5
B	2,56 (m, 2H) 2,93 (m, 2H)	60,0
C	2,51 (m, 2H) 2,97 (m, 2H)	54,3
D	2,40 (td, 2H) 2,49 (m, 2H)	49,4
E	2,13 (t, 2H) 2,83 (m, 2H)	52,1
F	3,54 (d, 2H) 3,65 (d, 2H)	60,9
G	-	132,7
H	6,99 (d, 2H)	124,5
I	7,14 (t, 1H)	127,6
J	8,21 (s, 1H)	143,7

De même, le signal dû aux atomes de carbone  $\text{C}_\text{C}$  est plus déblindée ( $\delta = 54,3 \text{ ppm}$ ) que celui correspondant aux atomes de carbone  $\text{C}_\text{D}$  ( $\delta = 49,4 \text{ ppm}$ ). Ainsi, les protons méthyléniques  $\text{H}_\text{C}$  résonnent à 2,51 et 2,97 ppm tandis que les signaux des protons  $\text{H}_\text{D}$  apparaissent à 2,40 et 2,49 ppm. De même, les protons portés par les atomes de carbone xyléniques du motif pontant  $\text{H}_\text{F}$  sont également diastéréotopes et donne naissance à un système  $AB$  centré vers 3,6 ppm ( $^2J_{\text{gém}} = 15 \text{ Hz}$ ). Enfin, le spectre RMN  $^1\text{H}$  révèle que le proton porté par l'atome de carbone aromatique  $\text{H}_\text{J}$  résonne à 8,21 ppm ce qui suggère l'existence de liaisons hydrogène  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_\text{J}\cdots\text{N}$  à l'intérieur de la cavité moléculaire.

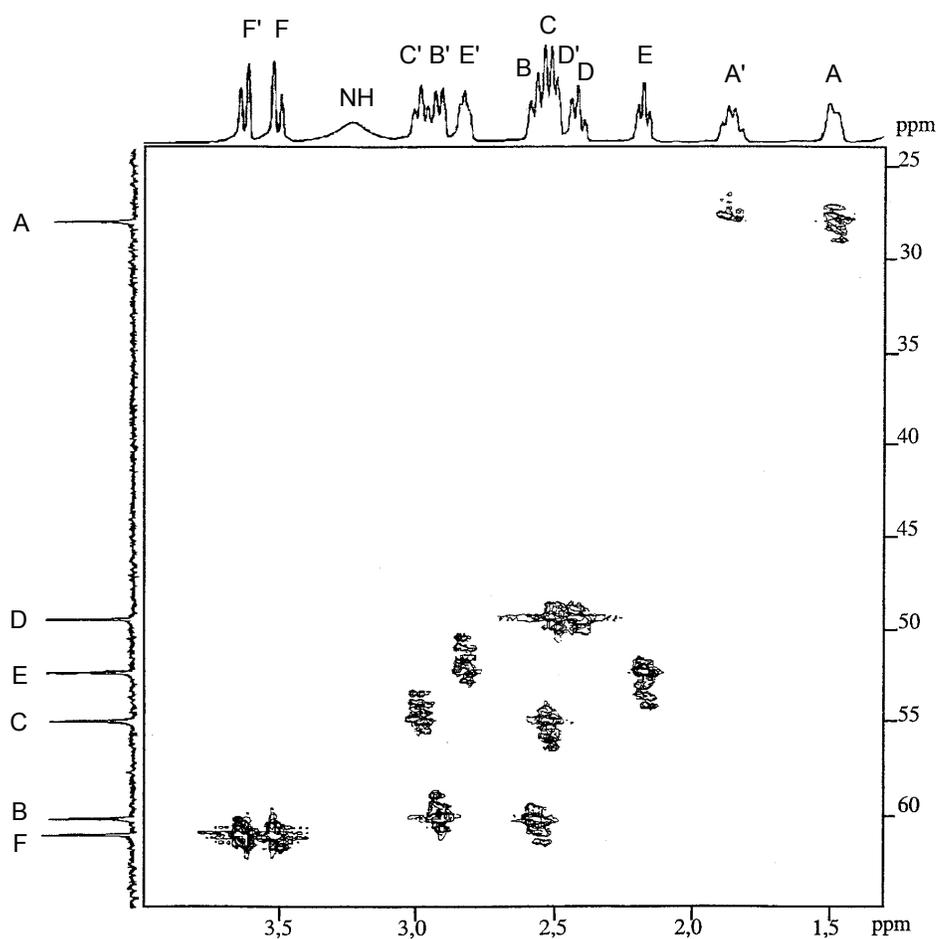


Figure IV-1. Carte de corrélation HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de  $\text{L}^7$  enregistré dans  $\text{CDCl}_3$ .  $T = 300 \text{ K}$  ;  $500 \text{ MHz}$ .

## 2. Synthèse, structure et caractérisation spectroscopique du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 2.1 Synthèse et description du spectre infrarouge de $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La complexation de l'ion cuivre(II) par le ligand  $\text{L}^7$  a été réalisée en solution méthanolique par ajout d'un équivalent de perchlorate de cuivre(II). Après agitation de la solution à température ambiante pendant deux heures, le solvant a été évaporé puis le résidu

dissous dans l'eau. La solution aqueuse dégazée à l'argon a été chauffée à reflux sous atmosphère inerte pendant une vingtaine de jours. Des cristaux de couleur bleue ont été obtenus après évaporation lente du solvant. Sous air, nous avons noté un brunissement progressif de la solution portée à ébullition traduisant vraisemblablement une oxydation du complexe.

Le spectre infrarouge du complexe présente une bande large et intense à  $3428\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations O-H des molécules d'eau cocrystallisées. Les modes de vibration des liaisons N-H des amines secondaires apparaissent sous la forme d'un doublet ( $\nu_{\text{NH}} = 3234$  et  $3217\text{ cm}^{-1}$ ). La bande localisée à  $3070\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons C-H aromatiques tandis que celles situées à  $2928$  et  $2877\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux groupes méthylène. Enfin, les vibrations des liaisons C=C du cycle aromatique apparaissent respectivement à  $1628$  et  $1461\text{ cm}^{-1}$  tandis que les liaisons Cl-O des ions perchlorates vibrent sous la forme d'une bande large à  $1092\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2 Structure cristallographique du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La résolution de la structure cristallographique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans le groupe d'espace  $Pca2_1$  (Annexe 1) a mis en évidence la présence de deux paires de stéréoisomères (A, B et C, D) dans l'unité asymétrique, ainsi qu'une molécule d'eau disposée au voisinage de la paire de cations A et B. Chaque paire est constituée de la superposition de deux diastéréoisomères dont les atomes de cuivre, de carbone et d'hydrogène de l'anse occupent les mêmes positions, tandis que les quatorze atomes appartenant au motif dioxocyclamique se répartissent entre deux jeux de sites avec des taux d'occupation respectifs de 0,57/0,43 et 0,68/0,32 pour les stéréoisomères A/B et C/D. La superposition des deux molécules majoritaires A et C conduit à une déviation standard moyenne de  $0,081\text{ \AA}$  par atome en excluant les atomes d'hydrogène. La principale différence entre les deux paires de stéréoisomères se situe au niveau de l'anse aromatique et de son inclinaison par rapport au plan moyen du tétraazamacrocycle. Aussi, la description qui suit portera essentiellement sur le stéréoisomère A dont une vue ORTEP montrant l'interaction par liaison hydrogène du cation  $[\text{Cu}(\text{L}^7)]^+$  avec l'unique molécule d'eau cocrystallisée est présentée à la Figure IV-2 tandis qu'une sélection de longueurs de liaison et d'angles figurent dans le Tableau IV-2.

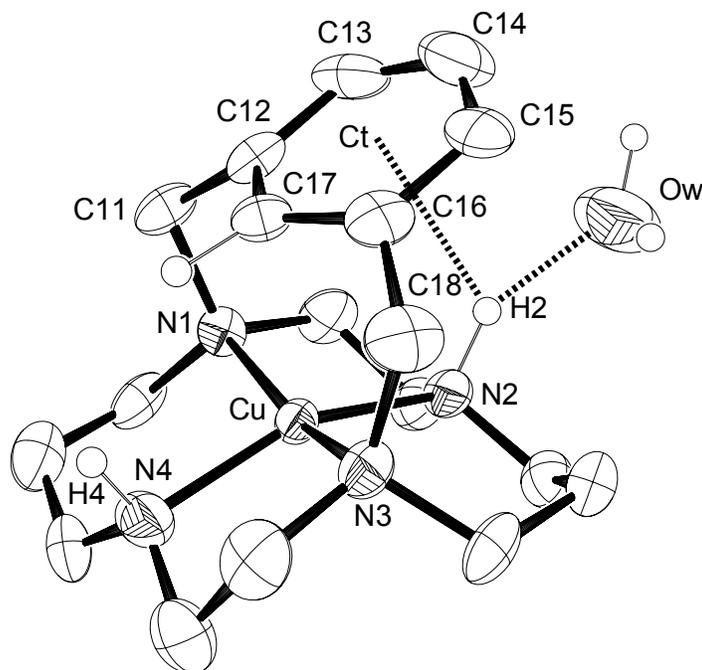


Figure IV-2. Structure cristallographique du stéréoisomère A du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)]^+$ .  
Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Tableau IV-2. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) relatifs à  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (stéréoisomère A).

<b>Longueurs</b>			
Cu-N1	2,10(1)	Cu-N4	1,98(1)
Cu-N2	1,96(1)	Cu...C17	2,39(1)
Cu-N3	2,11(1)		
<b>Angles</b>			
N1-Cu-N3	162,3(4)	C15-C16-C17	118,8(6)
N2-Cu-N4	156,5(2)	C17-C16-C18	117,0(6)
N1-Cu-N2	83,2(4)	C18-C16-C15	122,9(7)
N2-Cu-N3	102,4(5)	C11-C12-C13	125,0(6)
N3-Cu-N4	82,0(5)	C13-C12-C11	117,7(7)
N4-Cu-N1	99,6(4)	C17-C12-C11	115,9(6)

L'ion cuivre(II) est tétracoordiné par les quatre atomes d'azote du ligand et les longueurs des liaisons Cu-N(amine secondaire) (1,96(1) Å et 1,98(1) Å) sont en moyenne plus courtes de 0,15 Å que les liaisons Cu-N(amine tertiaire) (2,10(1) Å et 2,11(1) Å). Les atomes d'azote N1, N2, N3 et N4 s'écartent de  $\pm 0,36$  Å du plan moyen et l'angle dièdre  $\omega$  entre les deux plans définis par les atomes N1-Cu-N4 et N2-Cu-N3 est de  $27,1^\circ$ . En conséquence, la géométrie carrée plane déformée du polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4$  possède une symétrie  $C_{2v}$ .

En raison de la gêne stérique entre l'atome de cuivre et le proton porté par l'atome de carbone aromatique C17, le cycle aromatique est incliné de  $21,29^\circ$  par rapport au plan moyen défini par les quatre atomes d'azote. La distance  $\text{Cu}\cdots\text{C17}$  est de 2,393(6) Å et la droite (Cu,C17) forme un angle de  $2,27^\circ$  avec la normale au plan moyen N1-N2-N3-N4, ce qui signifie que l'atome C17 est situé approximativement à la verticale du centre métallique. D'autre part, la contrainte imposée par l'anse se traduit par une déformation de la planarité du cycle aromatique. En effet, ce dernier adopte une conformation bateau : les deux plans passant par les atomes C12-C17-C16 et C13-C14-C15 sont respectivement inclinés de  $12,6^\circ$  et  $5,3^\circ$  par rapport au plan défini par les atomes C12, C13, C15 et C16 (Schéma IV-2). La déformation du cycle aromatique se traduit également par des angles de  $17,4^\circ$  et  $16,7^\circ$  formés respectivement entre les liaisons C12-C11 et C16-C18 et le plan C12, C13, C15 et C16. En outre, les angles impliquant les atomes trigonaux C12 et C16 s'écartent jusqu'à  $5^\circ$  de la valeur idéale de  $120^\circ$  (Tableau IV-2). En revanche, la valeur moyenne des distances C-C du cycle aromatique (1,39(1) Å) est identique à celle déterminée pour le ligand libre  $L^5$  (1,39(1) Å) ce qui suggère que l'aromaticité du cycle est conservée malgré la distorsion.

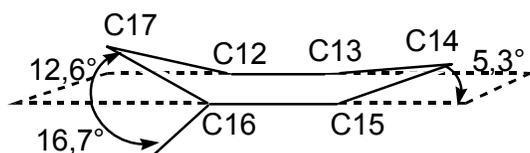


Schéma IV-2

Le proton H2A porté par l'atome d'azote N2 du stéréoisomère A forme une liaison hydrogène bifurquée avec le noyau aromatique et l'atome d'oxygène Ow de la molécule d'eau cocrystallisée. En effet, la somme des angles  $\text{N2-H2}\cdots\text{Ct}$  ( $110,6^\circ$ ),  $\text{Ow}\cdots\text{H2}\cdots\text{Ct}$  ( $107,2^\circ$ ) et  $\text{N2-H2}\cdots\text{Ow}$  ( $142,2^\circ$ ), où Ct désigne le centroïde du motif xylyle, est de  $360^\circ$  et l'atome H2 est situé dans le plan constitué par le centroïde Ct et les atomes N2 et Ow. D'autre part, les distances  $\text{H2}\cdots\text{Ow}$  et  $\text{H2}\cdots\text{Ct}$  sont respectivement de 2,027 et de 2,777 Å. Dans le cas du

stéréoisomère C, le proton H2C n'interagit qu'avec le noyau aromatique en l'absence d'une seconde molécule d'eau située à proximité. De ce fait, l'interaction est plus forte puisque la distance intramoléculaire H2C...Ct est plus courte de 0,34 Å environ (H2C...Ct = 2,434 Å) et le cycle aromatique est incliné de 16,2° par rapport au plan moyen du macrocycle contre 21,29° pour le stéréoisomère A.

### 2.3 Spectroscopie UV-visible

A l'état pulvérulent, le spectre de réflexion diffuse UV-visible du complexe [Cu(L<sup>7</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O se caractérise par la présence à 210 nm de la bande K du noyau benzénique associée aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  [289], tandis que la bande de transfert de charge  $\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$  apparaît à 298 nm (Tableau IV-3). Enfin, les transitions d  $\rightarrow$  d apparaissent sous la forme d'un massif large et dissymétrique qui s'étale entre 450 et 900 nm et présente un maximum d'absorption situé à 548 nm ainsi qu'un épaulement vers 667 nm.

Tableau IV-3. Valeurs des maxima ( $\lambda_{max}$  en nm) et des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{max}$  en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) relatifs au complexe [Cu(L<sup>7</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O à l'état solide et en solution aqueuse.

	Solide	H <sub>2</sub> O
$\pi \rightarrow \pi^*$	210	207 (29450)
$\sigma_N \rightarrow d_{Cu}$	298	284 (4300) 322 (3030)
d $\rightarrow$ d	548 667	544 (382) 670 (187)

En solution aqueuse, les valeurs des longueurs d'onde des bandes d'absorption sont similaires à celles observées à l'état solide. Néanmoins, la bande de transfert de charge apparaît à 284 nm et présente un épaulement à 322 nm ( $\epsilon_{max} = 3030 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

Les bandes d-d des spectres d'absorption enregistrés à l'état solide et en solution aqueuse ont été déconvoluées par ajustement de gaussiennes (Figure IV-3). Les résultats des ajustements sont reportés dans le Tableau IV-4.

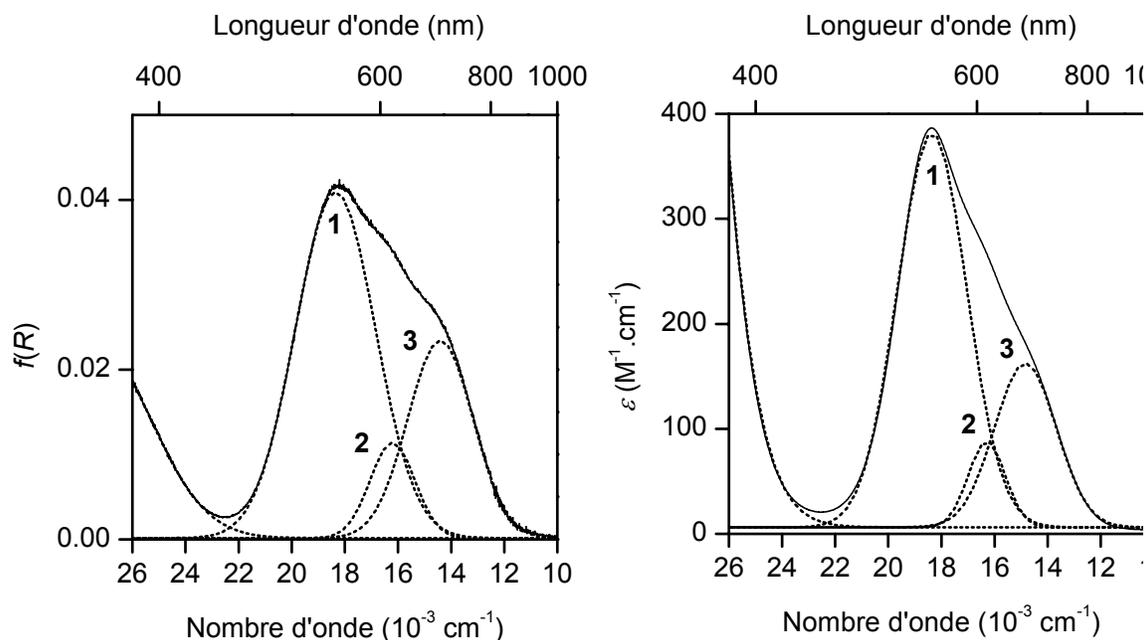


Figure IV-3. Déconvolution des spectres électroniques du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide (gauche) et en solution aqueuse (droite).

Tableau IV-4. Analyse gaussienne des spectres électroniques du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide ( $\sigma = 2,8 \times 10^{-8}$ ) et en solution aqueuse ( $\sigma = 10,07$ ).

Pic	Solide			H <sub>2</sub> O		
	1	2	3	1	2	3
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	18350	16210	14400	18350	16290	14835
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	545	617	694	545	614	674
$\Delta\nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	3000	1680	2460	2710	1385	2330
A (%)	62	9	29			
f	-	-	-	0,00530	0,00062	0,00197

#### 2.4 Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ont été enregistrés à l'état solide et en solution aqueuse à basse température (Figure IV-4). Les paramètres  $g_{\text{iso}}$ ,  $A_{\text{iso}}$ ,  $g_{\parallel}$  et  $A_{\parallel}$  ont été déterminés directement à partir des spectres tandis que les paramètres  $g_{\perp}$  et  $A_{\perp}$  ont été déduits à l'aide des relations 30 et 31. Les paramètres de décomposition spectrale affaissant au complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et de ses dérivés macrocycliques modèles,  $[\text{Cu}(\text{L}^{14})](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{L}^{14}$  = cyclame) et  $[\text{Cu}(\text{L}^{71})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{L}^{71}$  = 1,8-diméthylcyclame), sont inclus dans le Tableau IV-5. Les spectres enregistrés à l'état solide et en solution sont typiques de complexes de cuivre(II) de configuration électronique  $d^9$  en symétrie axiale. D'autre part, la relation  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0$  indique que l'orbitale semi-occupée dans l'état fondamental est  $d_{x^2-y^2}$  [348].

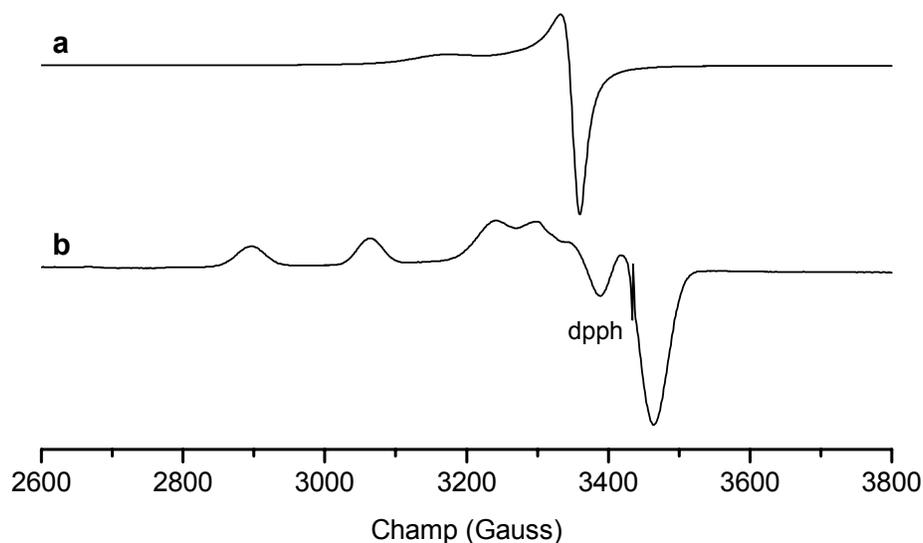


Figure IV-4. Spectre RPE bande X du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à l'état solide (a) et en solution gelée (b). Solide :  $\text{MgSO}_4$  ;  $T = 100$  K. Solution : mélange eau-éthylène glycol (7/3 v/v) ;  $T = 100$  K.

Tableau IV-5. Données de RPE des complexes  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}^{14})](\text{PF}_6)_2$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^{71})](\text{BF}_4)_2$  <sup>a</sup>.

complexe	$g_{\text{iso}}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\text{iso}}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
$[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>b</sup>	-	2,16	2,05	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>c</sup>	2,11	2,19	2,07	73,5	171,05	24,72
$[\text{Cu}(\text{L}^{14})](\text{PF}_6)_2$ <sup>c</sup>	2,09	2,19	2,04	91,84	204,74	35,40
$[\text{Cu}(\text{L}^{71})](\text{BF}_4)_2$ <sup>c</sup>	2,10	2,19	2,05	87,22	191,80	34,90

<sup>a</sup>  $A_i \times 10^4$  (cm<sup>-1</sup>). <sup>b</sup> Spectre à l'état solide (MgSO<sub>4</sub> ;  $T = 100$  K). <sup>c</sup> Spectre en solution gelée (eau-éthylène glycol (7/3 v/v) ;  $T = 100$  K).

### 3. Discussion

La structure cristallographique des différents stéréoisomères contenus dans l'unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est remarquable à plusieurs titres. La contrainte stérique imposée par le motif pontant induit non seulement une déformation du polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4$  mais affecte également l'orientation et surtout la planarité du cycle benzénique. En effet, le noyau aromatique est incliné d'environ 20° par rapport au plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote. Cette orientation est vraisemblablement imposée par la présence de l'ion métallique dans la cavité moléculaire. En effet, dans le cas du ligand libre  $\text{L}^7$ , le spectre RMN du proton suggère que l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone aromatique C17 interagit avec les doublets électroniques des amines en formant deux liaisons hydrogène. En conséquence, le cycle xylénique du ligand libre est probablement orienté perpendiculairement au plan du macrocycle. En revanche, l'introduction de l'ion cuivre(II) dans la cavité moléculaire induit le basculement du cycle aromatique de façon à minimiser l'interaction entre le proton aromatique et l'atome de cuivre, mais conduit néanmoins à une distance  $\text{Cu}(\text{II}) \cdots \text{C}17$  exceptionnellement courte (2,393(6) Å). La banque de données cristallographiques de Cambridge (version 5.21, octobre 2001) répertorie 236 valeurs de distances  $\text{Cu} \cdots \text{C}(\text{arène})$  inférieures à 3,1 Å indépendamment du degré d'oxydation de l'atome de cuivre, parmi lesquelles la plus courte mesure 2,500 Å et les plus fréquentes apparaissent au-delà de 2,9 Å. Un histogramme de répartition de ces contacts est reproduit à la Figure IV-5. Dans la majorité des cas, le contact implique un atome de cuivre(I). En effet, seules quatre distances  $\text{Cu}(\text{II}) \cdots \text{C}(\text{arène})$  sont actuellement recensées dans la base de données, la plus courte étant de 3,06 Å. A notre connaissance, le complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

présente donc la plus forte interaction jamais recensée dans la littérature entre un atome de carbone benzénique et un atome de cuivre, tous degrés d'oxydation confondus.

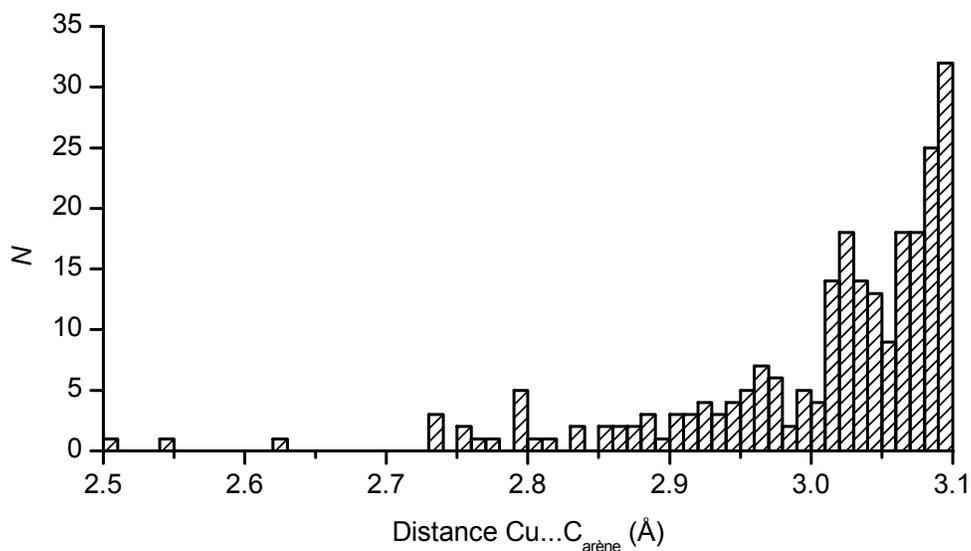


Figure IV-5. Histogramme de répartition des contacts Cu...C(arène).

La formation des liaisons Cu-N1 et Cu-N3 se traduit vraisemblablement par une diminution de la distance N1...N3. En effet, la structure cristallographique du précurseur L<sup>5</sup> (Figure III-14) indique que la distance entre les deux amines tertiaires (N1...N2 = 4,601 Å) est plus longue de 0,44 Å par rapport à celle du complexe [Cu(L<sup>7</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (N1...N3 = 4,161 Å). Ainsi, le rapprochement des amines tertiaires N1 et N3 induit par la coordination de l'atome de cuivre exerce une contrainte supplémentaire sur le cycle aromatique similaire à celle observée dans le cas des [n]métacyclophanes. Cette famille de composés est constituée d'un noyau benzénique dont la planarité est influencée par la longueur de la chaîne aliphatique qui relie deux atomes de carbone aromatique en position *mé*ta ou *para* [349-351]. En particulier, une importante déformation de la planarité du cycle a été observée dans le cas du 8,11-dichloro[5]métacyclophane [352] (Figure IV-6). En effet, ce dernier adopte une conformation bateau similaire à celle de l'anse *m*-xylyle qui s'accompagne d'une diminution du caractère *sp*<sup>2</sup> des atomes de carbone benzéniques reliés à la chaîne penthylnique. Ainsi, les valeurs des angles  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure IV-6) sont respectivement de 26,8° et 12° et la distance entre les atomes C1 et C2 de la chaîne pontante est de 2,742 Å. Dans le cas du complexe [Cu(L<sup>7</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, les valeurs des angles  $\alpha$  et  $\beta$  du cycle aromatique sont plus faibles,

respectivement  $12,6^\circ$  et  $5,3^\circ$ . Cette déformation moins importante s'explique par le fait que la distance  $N\cdots N$  entre les deux amines tertiaires du complexe ( $4,161 \text{ \AA}$ ) est plus grande que la distance  $C1\cdots C2$  du 8,11-dichloro[5]métacyclophane ( $2,742 \text{ \AA}$ ).

D'autre part, la déformation du cycle aromatique appartenant au métacyclophane se répercute au niveau de son spectre d'absorption UV-visible. En solution dans le cyclohexane, les deux bandes d'absorption associées aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle aromatique ( $\lambda_{\text{max}} = 272$  et  $326 \text{ nm}$ ) sont situées vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à celles du composé modèle, le 1,4-dichlorobenzène ( $\lambda_{\text{max}} = 225$  et  $273 \text{ nm}$ ) [353]. Dans le cas du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ces bandes de faible intensité ( $\epsilon_{\text{max}} = 3160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le ligand libre  $\text{L}^7$ ) sont vraisemblablement masquées par celle associée au transfert de charge  $\sigma_{\text{N}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$  et  $322 \text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\text{max}} = 4300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $3030 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

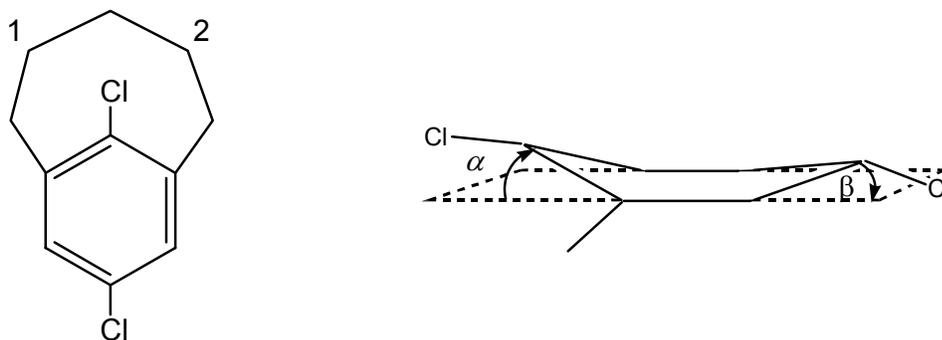


Figure IV-6. Formule chimique du 8,11-dichloro[5]métacyclophane et représentation schématique de la déformation du cycle aromatique [352].

Le spectre UV-visible de  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse se caractérise par la présence d'une bande d-d dissymétrique et relativement intense dont le maximum est situé à  $548 \text{ nm}$ . Le maximum de la bande est situé vers les plus basses énergies par rapport à celui du complexe plan-carré  $[\text{Cu}(\text{L}^{71})](\text{BF}_4)_2$  en solution aqueuse ( $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$ ). En outre, le coefficient d'extinction molaire du complexe macrobicyclique ( $\epsilon_{\text{max}} = 382 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est significativement plus grand que celui de son dérivé macrocyclique ( $\epsilon_{\text{max}} = 192 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Ces observations suggèrent que le complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  conserve en solution une géométrie plan-carrée déformée. Par ailleurs, l'examen du Tableau IV-5 révèle que la valeur de  $A_{\parallel}$  (respectivement " $g_{\text{iso}}$ ") du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est significativement plus

faible (respectivement "plus élevée") que celles des complexes cyclamiques modèles plan-carrés  $[\text{Cu}(\text{L}^{14})](\text{PF}_6)_2$  et  $[\text{Cu}(\text{L}^{71})](\text{BF}_4)_2$  en accord avec une déformation du polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4$  [308,326-328]. D'autre part, la structure cristallographique révèle que la symétrie du polyèdre de coordination  $\text{CuN}_4$  est  $\text{C}_{2v}$ . D'après le diagramme de la Figure III-25, quatre transitions sont *a priori* permises pour ce type de symétrie. Néanmoins, la bande d'absorption d-d enregistrée à l'état solide et en solution aqueuse a été déconvoluée par ajustement de trois gaussiennes ce qui suggère que les niveaux d'énergie des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont proches et que la symétrie locale du polyèdre de coordination est approximativement  $D_{2d}$  [332]. Ainsi, la bande intense centrée à  $18350 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du solide (Tableau IV-4) peut être attribuée à la transition  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  tandis que la bande de faible intensité située à  $16210 \text{ cm}^{-1}$  correspond vraisemblablement à la transition  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  interdite par la règle de Laporte mais vibroniquement autorisée. Enfin, la bande la moins énergétique ( $14400 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à la transition  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . De manière similaire, les bandes situées à  $18350$ ,  $16290$  et  $14835 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre d'absorption du complexe en solution sont attribuées respectivement aux transitions  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Ainsi, la séquence des orbitales d de l'ion cuivre(II) du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est  $d_{x^2-y^2} \gg d_z^2 > d_{xy} > d_{xz} \approx d_{yz}$ , l'axe  $x$  du repère étant colinéaire à la liaison  $\text{Cu-N}_4$ . Dans le cas de l'homologue  $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , les niveaux  $d_z^2$  et  $d_{xy}$  sont inversés en raison du champ de ligand plus fort dû à la présence des groupes imide. En outre, ces derniers déstabilisent l'orbitale  $d_{xz}$  par rapport à  $d_{yz}$ .

#### 4. Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à l'étude structurale et spectroscopique d'un complexe de cuivre(II) dérivé de l'ansa-*m*-xylylcyclame ( $\text{L}^7$ ).

Nous avons d'abord décrit la synthèse du macrobicycle puis nous avons caractérisé le ligand libre par spectroscopie infrarouge et RMN. L'analyse des cartes de corrélation COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , nous ont permis d'attribuer l'ensemble des signaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Le déblindage du proton aromatique en position ortho par rapport aux deux atomes de carbone quaternaire du noyau xyle traduit son interaction avec les doublets électroniques des amines tertiaires.

Dans un deuxième temps, nous avons décrit la synthèse et les propriétés structurales du complexe cuivrique  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X montre que l'ion cuivre(II) est coordonné par les quatre atomes d'azote du ligand. La géométrie pseudo-carrée plane du polyèdre  $\text{CuN}_4$  ( $\omega = 27,1^\circ$ ) est de symétrie  $C_{2v}$ . Cette géométrie est conservée en solution aqueuse comme l'atteste la similitude des spectres UV-visible et RPE. D'autre part, la gêne stérique entre le centre métallique et le motif pontant se caractérise par une distance  $\text{Cu}(\text{II}) \cdots \text{C}(\text{arène})$  relativement courte (2,393(6) Å) et par une déformation de la planarité du cycle aromatique. Ce dernier adopte une conformation bateau similaire à celle rencontrée dans le cas des [5]-métacyclophanes sans pour autant affecter l'aromaticité du cycle.

Enfin, la déconvolution des enveloppes spectrales des bandes d-d en trois composantes gaussiennes suggère que la séquence des orbitales d de l'atome de cuivre suit l'ordre suivant :  $d_{x^2-y^2} \gg d_z^2 > d_{xy} > d_{xz} \approx d_{yz}$ .



## Conclusion générale

Notre travail a eu pour objectif l'étude des propriétés physico-chimiques de macropolycycles dérivés du 5,12-dioxocyclame. Ce macrocycle apparenté au cyclame, s'est avéré être un excellent précurseur de récepteurs mono- et ditopiques possédant une cavité sphéroïdale ou cylindrique. Ainsi, la condensation de ce réactif avec un bisélectrophile a conduit selon les conditions opératoires soit à une série de bicycles constitués d'une anse aromatique (*o*-xylyle, *m*-xylyle ou *m*-pyridinyle), soit à un ligand macrotricyclique constitué de deux unités dioxocyclame.

La premier chapitre de ce mémoire rappelle tout d'abord les propriétés physico-chimiques particulières du groupe amide et des oxopolyamines macrocycliques ainsi que les propriétés de coordination de macropolycycles cylindriques ou sphériques. Le second chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, acido-basiques et complexantes du 5,12-dioxocyclame ( $L^1$ ) et de ses dérivés *N*-substitués, le 1,8-diméthyl-5,12-dioxocyclame ( $L^2$ ) et le 1,1',8,8'-bis(*m*-xylyl-5,12-dioxocyclame) ( $L^3$ ). Une première étude cristallographique du macrocycle  $L^1$  et de ses formes diprotonées a mis en évidence la rigidité du cycle induite par la présence de deux groupes carbonyle tandis que l'étude structurale du macrotricyclique  $L^3$  a révélé la présence de liaisons hydrogène intraannulaires entre les protons amidiques et les doublets électroniques des amines tertiaires. Par ailleurs, la combinaison des mesures potentiométriques et calorimétriques a permis d'établir que le phénomène de coopérativité associé aux deux équilibres de protonation des bisamides monocycliques était dû à des effets de solvatation. En revanche, les effets allostériques associés à la protonation séquentielle des deux sous-unités dioxocyclamiques du ligand  $L^3$  résulte vraisemblablement de la rupture au sein de chaque motif des deux liaisons hydrogène intracycliques engendrée par la protonation de l'une des deux amines tertiaires, provoquant ainsi une exaltation de la basicité du second site diamétralement opposé au groupe ammonium. Les propriétés de coordination de  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  ont ensuite été examinées. Les complexes de nickel(II) et de cuivre(II) formés à partir des macropolycycles  $L^1$  et  $L^2$  adoptent une géométrie plan-carrée déformée assimilée au groupe de

symétrie ponctuelle  $D_{2h}$ . D'autre part, les études radiocristallographiques et spectroscopiques ont mis en évidence la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les atomes d'oxygène amidiques des complexes de nickel et de cuivre et les molécules d'eau cocrystallisées qui affectent les niveaux d'énergie des orbitales d du cuivre(II). Des interactions de type  $C=O \cdots H_2O$  ont également été mises en évidence par la résolution de la structure cristallographique du complexe de cuivre mononucléaire formé à partir du composé  $L^3$ . Ce ligand ditopique offre également la possibilité d'obtenir un complexe binucléaire de cuivre(II) dont l'enregistrement du spectre RPE a permis de détecter à 100 K une faible interaction dipolaire cuivre-cuivre.

La seconde partie de ce mémoire est consacrée à la synthèse et à l'étude physico-chimique de macrobicycles dits "ansés". Les ligands  $L^4$ ,  $L^5$  et  $L^6$  décrits dans le troisième chapitre de notre manuscrit ont été étudiés par spectroscopie RMN et infrarouge et le dérivé monoproté  $[HL^4]^+$  ainsi que le ligand libre  $L^5$  ont fait l'objet d'une étude cristallographique. Des interactions intraannulaires entre les protons amidiques et les doublets électroniques des amines tertiaires des ligands libres  $L^4$  et  $L^6$  ont été mises en évidence à l'état solide et en solution. En revanche, les doublets électroniques des amines de  $L^5$  interagissent avec un atome d'hydrogène porté par l'anse xylénique. Ces liaisons hydrogène intramoléculaires influencent considérablement la basicité des amines tertiaires des macrobicycles en solution aqueuse et sont vraisemblablement à l'origine du ralentissement de la vitesse de protonation du ligand  $L^6$ , lente à l'échelle de temps de la spectroscopie RMN. Par ailleurs, les complexes  $[Cu(LH_2)]^0 \cdot 3H_2O$  ( $L = L^4$  ou  $L^5$ ) ont été isolés et caractérisés par spectroscopie infrarouge, UV-visible et RPE. Les contraintes stériques imposées par le motif pontant *o*-xylyle du ligand tétradentate  $L^4$  engendrent une distorsion du chromophore  $CuN_4$  comme en atteste la structure cristallographique du complexe. Par comparaison, les données spectroscopiques du complexe cuivrique formé à partir de l'isomère  $L^5$  constitué d'une anse *m*-xylyle suggèrent une distorsion moins importante du polyèdre de coordination. D'autre part, le complexe  $[Cu(L^4)H_2O](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  a été cristallisé dans l'acide perchlorique concentré. La structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X révèle la protonation des deux fonctions carbonyle et la coordination d'une molécule d'eau au centre métallique. La géométrie du chromophore  $CuN_4O$  de ce composé diiminol est une bipyramide trigonale. Enfin, le dérivé pyridinique pentadentate  $L^6$  conduit selon l'acidité du milieu réactionnel à la formation d'un complexe de cuivre tétracoordiné ( $[Cu(L^6H_1)]^+$ ) ou pentacoordiné

([Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>). L'interconversion réversible entre les deux formes en solution peut être induite par voie chimique. Enfin, une étude spectroélectrochimique a montré que la réduction du complexe pentacoordiné conduit à la formation d'une espèce cuivreuse stable à l'échelle du temps de la voltammétrie cyclique.

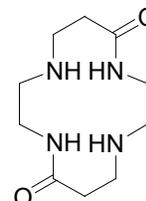
Dans le dernier chapitre de notre travail, nous avons porté notre attention sur les propriétés de coordination d'une tétraamine macrobicyclique dérivée du cyclame (L<sup>7</sup>). Nous avons d'abord décrit la synthèse et les propriétés spectroscopiques du ligand libre puis nous avons décrit les propriétés structurales du complexe de cuivre [Cu(L<sup>7</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. La structure cristallographique de ce composé révèle l'existence d'une gêne stérique entre le centre métallique et le motif pontant *m*-xylyle qui se caractérise par la plus courte distance Cu(II)⋯C(arène) répertoriée à ce jour et par une déformation du cycle aromatique. Non-planaire, ce dernier adopte une conformation bateau sans que cela n'affecte pour autant l'aromaticité du cycle. Ces résultats nous encouragent à poursuivre l'étude physico-chimique de ce composé. Parallèlement, nous envisageons d'étendre l'étude électrochimique aux complexes de nickel(II) et de cuivre(II) formés à partir des ligands macrocycliques (L<sup>1</sup> et L<sup>2</sup>), macrobicycliques (L<sup>4</sup> et L<sup>5</sup>) et macrotricyclique (L<sup>3</sup>).



## **PARTIE EXPERIMENTALE**



## SYNTHESE DES LIGANDS

1,4,8,11-Tétraazacyclotétradécane-5,12-dione ( $L^1$ )

Dans un réacteur de 20 L à double paroi, 7,5 L d'acrylate de méthyle (83,57 mol) sont lentement ajoutés à 5,6 L (83,57 mol) d'éthylènediamine maintenue à basse température par circulation d'eau glacée. Le mélange ainsi obtenu est agité à température ambiante pendant 3 jours puis 3,5 L d'eau sont ajoutés goutte-à-goutte au milieu réactionnel. L'agitation est maintenue une semaine jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc qui est isolé par filtration puis recristallisé dans l'eau (172 g, 1,8 %). Analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{20}N_4O_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = 246,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : C 45,44 ; H 9,15 ; N 21,20 ; O 24,21 ; trouvée C 44,94 ; H 9,15 ; N 21,75 ; O 24,22 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ ) : 3400 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3304 (large,  $\nu_{\text{NH}}$  lié), 2975 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2948 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2925 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2868 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1635 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1556 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). IR ( $\text{CDCl}_3$  ;  $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ ) : 3247 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 2984 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2902 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2850 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2254 ( $\nu_{\text{CD}}$ ), 1649 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1554 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 1,48 (s, large, 4H,  $H_2O$ ), 2,39 (t,  $^3J = 5,6$  Hz, 4H,  $\text{COCH}_2$ ), 2,80 (t,  $^3J = 5,2$  Hz, 4H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,92 (t,  $^3J = 5,6$  Hz, 4H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,38 (dt,  $^3J = 5,2$  Hz, 4H,  $\text{CONHCH}_2$ ), 9,10 (s, large, 2H,  $\text{CONH}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 35,5 ( $\text{COCH}_2$ ), 38,6 ( $\text{CONHCH}_2$ ), 45,8 ( $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 48,5 ( $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 172,7 (CO). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)  $m/z$  : 229  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 251  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

 $[\text{H}_2(L^1)]\text{Br}_2$ 

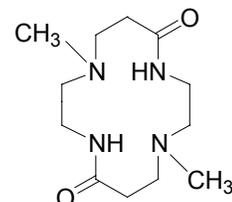
A 200 mg de  $L^1$  (0,8 mmol) dissous dans 50 mL de méthanol bouillant, est ajouté 1 mL d'acide bromhydrique concentré. Le précipité blanc formé est filtré, lavé au méthanol puis séché sous vide (280 mg, 95 %). Des cristaux incolores sont obtenus après évaporation lente

d'une solution aqueuse saturée. Analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{20}N_4O_2 \cdot 2HBr$  ( $M = 390,12 \text{ g.mol}^{-1}$ ) : C 30,79 ; H 5,68 ; N 14,36 ; trouvée C 31,24 ; H 5,88 ; N 14,03 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/ \text{cm}^{-1}$ ) : 3257 (large,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3139 (large,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 2939 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2849 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2757 (large,  $\nu_{\text{NH}}^+$ ), 1656 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1570 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1531 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ).

### $[H_2(L^1)](ClO_4)_2$

Après dissolution de 200 mg de  $L^1$  (0,8 mmol) dans 50 mL d'eau bouillante, 1 mL d'acide perchlorique est ajouté à la solution. Des cristaux incolores sont obtenus après évaporation lente du mélange. Analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{20}N_4O_2 \cdot 2HClO_4$  ( $M = 429,21 \text{ g.mol}^{-1}$ ) : C 27,98 ; H 5,17 ; N 13,05 ; trouvée C 28,63 ; H 5,52 ; N 12,88 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/ \text{cm}^{-1}$ ) : 3192 (large,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3067 (large,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 2941 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2849 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2778 (large,  $\nu_{\text{NH}}^+$ ), 1656 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1640 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1570 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1533 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1145 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ), 1115 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ), 1089 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ).

### 1,8-Diméthyl-1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane-5,12-dione ( $L^2$ )



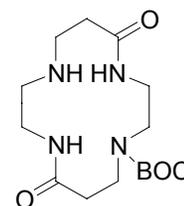
A 4 g de  $L^1$  (17,5 mmol) dissous dans 400 mL de DMF chauffé à 50 °C, une solution d'iodure de méthyle (7g, 49,3 mmol) dans 100 mL du même solvant est ajoutée goutte-à-goutte. Après avoir maintenu la solution à cette température sous agitation pendant 6 heures, le solvant est évaporé et le résidu obtenu est repris dans 300 mL d'eau. Le pH de la solution est alors ajusté à 13 par ajout d'hydroxyde de sodium puis celle-ci est extraite par 4 fois 100 ml de chloroforme. L'ensemble des fractions organiques sont ensuite combinées et séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Le solide brut  $L^2$  obtenu après filtration puis évaporation du solvant est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $CH_2Cl_2/MeOH$  98/2 v/v). Le composé pur est isolé sous forme d'un solide blanc (1,74 g, 38 %). Analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{24}N_4O_2$  ( $M = 256,35 \text{ g.mol}^{-1}$ ) : C 56,23 ; H 9,44 ; N 21,86 ; trouvée C 56,82 ; H 9,77 ; N 21,73 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/ \text{cm}^{-1}$ ) : 3230 (large,  $\nu_{\text{NH}}$  lié), 2983 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2950

( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2849 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2809 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1653 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1551 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). IR en solution ( $\text{CDCl}_3$  ;  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3233 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3053 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 2961 ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ), 2812 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2253 ( $\nu_{\text{CD}}$ ), 1652 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1542 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 2,19 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2,42 (t,  $^3J = 5,65$  Hz, 4H,  $\text{COCH}_2$ ), 2,50 (large, s, 4H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,60 (s, large, 4H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,39 (s, large, 4H,  $\text{CONHCH}_2$ ), 8,85 (s, large, 2H,  $\text{CONH}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 32,08 ( $\text{COCH}_2$ ), 35,79 ( $\text{CONHCH}_2$ ), 39,02 ( $\text{CH}_3$ ), 54,20 ( $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 56,16 ( $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 172,39 ( $\text{CO}$ ). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)  $m/z$  : 256  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 278  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 294  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

### $[\text{H}_2(\text{L}^2)](\text{ClO}_4)_2$

Après dissolution de 389 mg de  $\text{L}^2$  dans 50 mL de méthanol, 1 mL d'acide perchlorique concentré est ajouté à la solution. Le précipité blanc obtenu est isolé par filtration, lavé avec du méthanol puis séché sous vide et sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$  ( $M = 457,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 31,52 ; H 5,73 ; N 12,25 ; trouvée C 31,57 ; H 5,72 ; N 12,31 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3171 (large,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3042 (large,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 2920 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2897 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2818 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2728 (large,  $\nu_{\text{NH}}^+$ ), 1626 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1561 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1504 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1142 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ), 1108 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ), 1088 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ).

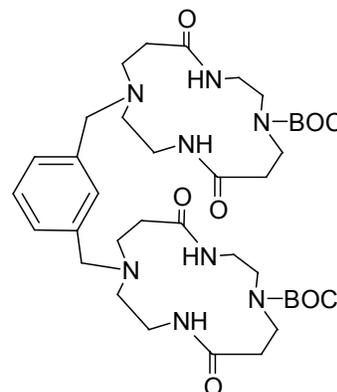
### 1-*tert*-Butyloxycarbonyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-5,12-dione (1)



A 6 g de  $\text{L}^1$  (24,35 mmol) dissous dans 3 L de méthanol, 5,2 g de di(*tert*butyl)dicarbonate (23,8 mmol) en solution dans 300 mL du même solvant sont ajoutés goutte-à-goutte. Le mélange est agité pendant 3 heures à température ambiante puis le solvant est évaporé en présence de 20 g de silice. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice. Le dérivé est recueilli en utilisant comme éluant un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (80/20 v/v). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le composé **1** est obtenu avec un rendement de 49 % (3,8 g). Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 328,41$

g.mol<sup>-1</sup>) : C 54,9 ; H 8,6 ; N 17,0 ; trouvée C 54,9 ; H 8,8 ; N 16,8 %. IR (KBr ;  $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>) : 3317 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1698 ( $\nu_{\text{CO BOC}}$ ), 1652 ( $\nu_{\text{CO macrocycle}}$ ). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 1,16 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2,05 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,34 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,46 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,61 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,13 (m, 8H, CONHCH<sub>2</sub>), 6,43 (m, 1H, NH), 8,21 (m, 1H, CONH), 8,98 (m, 1H, CONH). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 28,6 (CH<sub>3</sub>), 36,0 (CH<sub>2</sub>), 36,7 (CH<sub>2</sub>), 38,2 (CH<sub>2</sub>), 38,9 (CH<sub>2</sub>), 45,0 (CH<sub>2</sub>), 45,1 (CH<sub>2</sub>), 48,8 (CH<sub>2</sub>), 48,9 (CH<sub>2</sub>), 80,4 (C(*t*-Bu)), 157,8 (CO<sub>BOC</sub>), 171,9 (CO), 172,7 (CO). Spectrométrie de masse (EI)  $m/z$  : 329 [M+H]<sup>+</sup>, 228 [M-BOC]<sup>+</sup>.

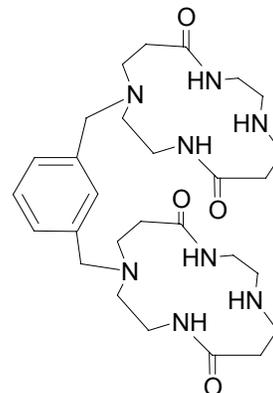
**1,1'-*m*-Xylyl-bis(8-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane-5,12-dione)**  
(2)



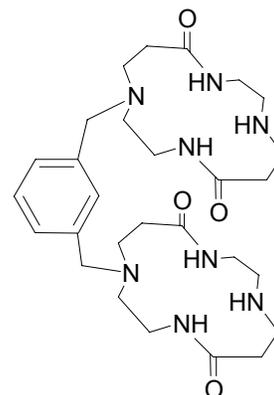
Après avoir dissous 2 g (6,09 mmol) du composé **1** et 0,7 g de carbonate de sodium dans 80 mL d'acétonitrile, 800 mg (3,03 mmol) de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylène dissous dans 30 mL du même solvant sont ajoutés rapidement. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (92/8 v/v). Le composé désiré **2** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 86 % (2 g). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>38</sub>H<sub>62</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O ( $M = 777$  g.mol<sup>-1</sup>) : C 58,7 ; H 8,3 ; N 14,4 ; trouvée C 58,6 ; H 8,3 ; N 14,2 %. IR (KBr ;  $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>) : 3297 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3073 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2974 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2931 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1694 ( $\nu_{\text{CO BOC}}$ ), 1670 ( $\nu_{\text{CO macrocycle}}$ ), 1468 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 1,43 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 2,26 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,41 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,55 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,68 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,33-3,43 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 3,57 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>N), 6,50 (m, 2H, NH), 7,14-7,36 (m, 4H, Ar), 7,77 (large, 2H, NH). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 29,1 (CH<sub>3</sub>), 34,8 (CH<sub>2</sub>), 38,0 (CH<sub>2</sub>), 38,1 (CH<sub>2</sub>), 40,4 (CH<sub>2</sub>), 46,6 (CH<sub>2</sub>), 49,0 (CH<sub>2</sub>), 51,2 (CH<sub>2</sub>), 53,2 (CH<sub>2</sub>), 59,1 (CH<sub>2</sub>), 81,2 (C(*t*-Bu)), 129,3 (Ar), 129,5 (Ar), 131,7 (Ar), 138,5 (Ar), 157,8 (CO<sub>BOC</sub>), 172,2 (CO), 173,3 (CO).

Spectrométrie de masse (EI)  $m/z$  : 759  $[M+H]^+$ .

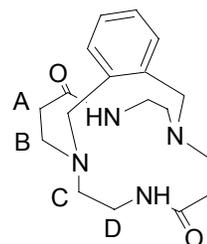
**1,1'-*m*-Xylyl-bis(1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane-5,12-dione) (3)**



Le bimacrocycle intermédiaire **2** (2g, 2,57 mmol) est dissous dans 100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 M et est maintenu à température ambiante sous agitation pendant une heure. La solution est évaporée sous pression réduite et le résidu purifié sur une résine échangeuse d'ions (Dowex 1X8-100) éluée avec de l'eau pure. Le produit désiré est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85 % (1,2 g). Analyse élémentaire calculée pour  $C_{28}H_{46}N_8O_4 \cdot 3H_2O$  ( $M = 612,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 54,9 ; H 8,5 ; N 18,3 ; trouvée C 55,1 ; H 8,8 ; N 18,1 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ ) : 3291 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3070 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2972 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2940 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1649 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1485 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $D_2O$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 2,49-3,07 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 3,37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,80 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 7,22-7,43 (4H, Ar). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $D_2O$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 30,7 ( $\text{CH}_2$ ), 31,8 ( $\text{CH}_2$ ), 38,5 ( $\text{CH}_2$ ), 38,9 ( $\text{CH}_2$ ), 45,0 ( $\text{CH}_2$ ), 49,6 ( $\text{CH}_2$ ), 52,2 ( $\text{CH}_2$ ), 57,9 ( $\text{CH}_2$ ), 61,2 ( $\text{CH}_2$ ), 133,1 (Ar), 133,5 (Ar), 135,6 (Ar), 136,5 (Ar), 177,1 (CO), 177,9 (CO). Spectrométrie de masse (EI)  $m/z$  : 559  $[M+H]^+$ .

**1,1',8,8'-Bis(*m*-xyl-yl)-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-5,12-dione (L<sup>3</sup>)**

Le bimacrocycle **3** (1,2 g, 2,15 mmol) est porté au reflux de l'acétonitrile (1 L) en présence de carbonate de sodium (1,4 g). Sous agitation, une solution de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylène (570 mg, 2,16 mmol) dissous dans 200 mL du même solvant, est ajoutée goutte-à-goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures puis filtré à chaud. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel d'alumine en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (98/2 *v/v*). Le macrotricycle désiré est un solide blanc obtenu avec un rendement de 75 %. Des cristaux incolores sont obtenus par évaporation lente d'une solution H<sub>2</sub>O/EtOH (50/50 *v/v*) saturée en L<sup>3</sup>. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (*M* = 714,91 g·mol<sup>-1</sup>) : C 59,00 ; H 8,25 ; N 15,29 ; trouvée C 59,06 ; H 8,14 ; N 15,16 %. IR (L<sup>3</sup>·4H<sub>2</sub>O ; KBr ;  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3489 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3428 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3233 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3066 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2950 ( $\nu_{\text{CH}_2 \text{ asym}}$ ), 2831 ( $\nu_{\text{CH}_2 \text{ sym}}$ ), 1651 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1628 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1559 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1457 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). IR (L<sup>3</sup> ; KBr ;  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3262 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3073 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2923 ( $\nu_{\text{CH}_2 \text{ asym}}$ ), 2850 ( $\nu_{\text{CH}_2 \text{ sym}}$ ), 2828 ( $\nu_{\text{CH}_2 \text{ sym}}$ ), 1642 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1549 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1457 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). IR (L<sup>3</sup> ; CDCl<sub>3</sub> ;  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3243 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3069 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2981 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2931 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2902 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2833 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2254 ( $\nu_{\text{C-D}}$ ), 1653 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1552 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 1,93-3,98 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 7,16-7,38 (m, 8H, Ar), 8,82 (large, 4H, NH). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 32,5 (CH<sub>2</sub>), 37,5 (CH<sub>2</sub>), 48,2 (CH<sub>2</sub>), 53,4 (CH<sub>2</sub>), 60,7 (CH<sub>2</sub>), 129,6 (Ar), 129,9 (Ar), 132,4 (Ar), 137,9 (Ar), 172,8 (CO). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF) *m/z* : 661 [M+H]<sup>+</sup>, 683 [M+Na]<sup>+</sup>, 699 [M+K]<sup>+</sup>.

**1,10,13,19-Tétraazatricyclo[8.6.6.0<sup>3,8</sup>]docosa-3,5,7-triène-14,20-dione (L<sup>4</sup>)**

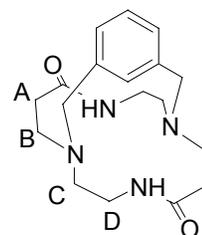
Après avoir dissous 3 g de L<sup>1</sup> (12,17 mmol) et 3 g de carbonate de sodium dans 500 mL d'acétonitrile à reflux, 3,5 g de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*o*-xylène (13,25 mmol) dissous dans 100 mL du même solvant sont ajoutés goutte-à-goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 48 heures puis filtré à chaud. Après purification par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 96/4 v/v), le composé est isolé sous forme d'un produit jaunâtre. Après cristallisation dans l'isopropanol, le composé L<sup>4</sup> est isolé sous forme de cristaux incolores (1,5 g, 32 %). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ( $M = 348,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 62,05 ; H 8,10 ; N 16,08 ; trouvée C 62,29 H 8,21 N 16,01 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3482 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3306 ( $\nu_{\text{NH}}$  libre), 3115 ( $\nu_{\text{NH}} + \delta_{\text{CNH}}$ ), 3020 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2954 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2919 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2816 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1644 (large ;  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1561 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1455 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). IR (CDCl<sub>3</sub> ;  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3440 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3189 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3021 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2980 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2902 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2827 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2254 ( $\nu_{\text{CD}}$ ), 1656 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1562 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 2,4 (m, 2H, COCH<sub>A</sub>), 2,5 (m, 2H, COCH<sub>A'</sub>), 2,65 (m, 2H, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>C</sub>), 2,7 (m, 2H, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>C'</sub>), 2,77 (m, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>B</sub>), 2,95 (m, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>B'</sub>), 3,15 (m, 2H, CONHCH<sub>D</sub>), 3,55 (m, 2H, CONHCH<sub>D'</sub>), 3,66 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>N), 7,20 (dd, 2H, Ar), 7,32 (dd, 2H, Ar), 8,85 (s, 2H, NH). RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 33,46 (COCH<sub>2</sub>), 36,82 (CONHCH<sub>2</sub>), 50,49 (COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51,1 (CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 57,3 (ArCH<sub>2</sub>N), 128,7 (Ar), 135,7 (Ar), 136,8 (Ar), 172,28 (CO). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)  $m/z$  : 329 [M-H]<sup>+</sup>, 331 [M+H]<sup>+</sup>.

**[H(L<sup>4</sup>)](BPh<sub>4</sub>)**

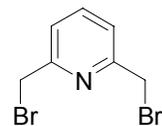
Après dissolution de 100 mg de L<sup>4</sup> (0,30 mmol) dans 10 mL d'eau, est ajouté 0,1 mL d'acide chlorhydrique 30 %. 106 mg de NaBPh<sub>4</sub> (0,31 mmol) dissous dans 5 mL d'eau sont ajoutés à la solution précédente. Le précipité blanc obtenu est filtré puis séché sous vide. Des cristaux incolores sont obtenus par diffusion lente d'éther dans un mélange MeCN/DMF (98/2 v/v) saturé en composé L<sup>4</sup>. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>B ( $M =$

650,74 g.mol<sup>-1</sup>) : C 77,53 ; H 7,28 ; N 8,61 ; trouvée C 77,87 ; H 7,33 ; N 8,64 %. IR ( $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>) : 3386 ( $\nu_{\text{NH}}$  libre), 3365 ( $\nu_{\text{NH}}$  libre), 3056 ( $\nu_{\text{CH}}$  Ar), 3037 ( $\nu_{\text{CH}}$  Ar), 3001 ( $\nu_{\text{CH}}$  Ar), 2848 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2822 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2730 ( $\nu_{\text{N}^+\text{-H}}$ ), 2622 ( $\nu_{\text{N}^+\text{-H}}$ ), 1667 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1538 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1478 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1438 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ).

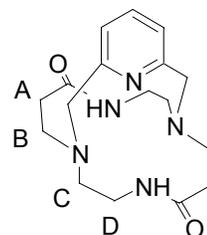
### 1,9,12,18-Tétraazatricyclo[7.6.6.1<sup>3,7</sup>]docosa-3,5,7(22)-triène-13,19-dione (L<sup>5</sup>)



Après avoir dissous 5 g de L<sup>1</sup> (20,29 mmol) et 5,9 g de carbonate de potassium dans 5 L d'acétonitrile à reflux, 6,3 g de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylène (23,86 mmol) dissous dans 200 mL du même solvant sont ajoutés goutte-à-goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 48 heures puis filtré à chaud. Après purification par chromatographie sur alumine (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 98/2 v/v), le composé est isolé sous forme d'un solide blanc (4,84 g, 72 %). Des cristaux incolores sont obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de chloroforme saturée en L<sup>5</sup>. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ( $M = 330,43$  g.mol<sup>-1</sup>) : C 65,43 ; H 7,93 ; N 16,96 ; trouvé C 65,14 ; H 8,07 ; N 16,62 %. IR (KBr ;  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>) : 3443 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3336 ( $\nu_{\text{NH}}$  libre), 3298 ( $\nu_{\text{NH}}$  libre), 3107 ( $\nu_{\text{NH}} + \delta_{\text{CNH}}$ ), 3042 ( $\nu_{\text{CH}}$  Ar), 2975 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2925 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2789 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1674 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1638 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1616 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1569 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1542 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1451 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ). IR (CDCl<sub>3</sub> ;  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>) : 3440 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3326 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3155 ( $\nu_{\text{CCl}}$ ), 3058 ( $\nu_{\text{CH}}$  Ar), 2982 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2901 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2830 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2254 ( $\nu_{\text{CD}}$ ), 1650 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1531 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1462 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ). RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 2,11 (m, 2H, COCH<sub>A</sub>), 2,37 (m, 2H, COCH<sub>A'</sub>), 2,62 (m, 2H, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>C</sub>), 2,82 (m, 2H, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>C'</sub>), 3,00 (m, 4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,07 (m, 2H, CONHCH<sub>D</sub>), 3,40 (m, 2H, CONHCH<sub>D'</sub>), 3,62 (t, 4H, <sup>4</sup>J = 15 Hz, ArCH<sub>2</sub>N), 6,40 (2H, NH), 6,89 (d, 2H, Ar), 7,07 (t, 1H, Ar), 8,21 (s, 1H, Ar). RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 37,25 (COCH<sub>2</sub>), 38,84 (CONHCH<sub>2</sub>), 53,81 (COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55,97 (CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60,28 (ArCH<sub>2</sub>N), 124,53 (Ar), 127,54 (Ar), 131,47 (Ar), 142,05 (Ar), 173,15 (CO). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)  $m/z$  : 329 [M-H]<sup>+</sup>, 331 [M+H]<sup>+</sup>, 353 [M+Na]<sup>+</sup>, 369 [M+K]<sup>+</sup>.

**2,6-Bis(bromométhyl)pyridine (4)**

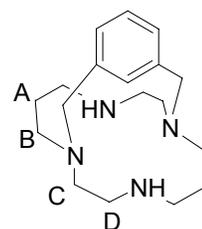
Une solution de 12 g de 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine (86,23 mmol) dans 150 mL d'acide bromhydrique/acide acétique est portée à reflux pendant 48 heures. Après refroidissement à 0 °C, le précipité blanc formé est filtré puis déprotoné par lavage avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Le produit est extrait au dichlorométhane et séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, la 2,6-bis(bromométhyl)pyridine est isolée avec un rendement de 43 %. Analyses élémentaires calculée pour  $C_7H_7NBr_2$  ( $M = 264,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 31,7 ; H 2,7 ; N 5,3 ; trouvée C 32,3 ; H 2,7 ; N 5,3 %. RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$  (ppm) : 4,50 (s, 4H), 7,40 (d, 2H), 7,70 (t, 1H). RMN  $^{13}C$  (50 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$  (ppm) : 34,2 ( $CH_2$ ), 123,6 (Ar), 138,9 (Ar), 157,4. Spectrométrie de masse (EI) : 266  $[M+H]^+$ .

**1,9,12,18,22-Pentaazatricyclo[7.6.6.1<sup>3,7</sup>]docosa-3,5,7(22)-triène-13,19-dione (L<sup>6</sup>)**

Après avoir dissous 4 g de  $L^1$  (16,23 mmol) et 4 g de carbonate de sodium dans 500 mL d'acétonitrile à reflux, 4,7 g du composé **4** (17,74 mmol) dissous dans 200 mL du même solvant sont ajoutés goutte-à-goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 48 heures puis filtré à chaud. Après purification par chromatographie sur alumine ( $CH_2Cl_2/MeOH/Et_3N$  98/1/1 v/v), le composé est isolé sous forme d'un solide blanc (4,14 g, 71 %). Des cristaux incolores sont obtenus après évaporation lente d'une solution d'hydroxyde de potassium 0,1 M saturée en  $L^6$ . Analyse élémentaire calculée pour  $C_{17}H_{25}N_5O_2$  ( $M = 331,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 61,61 ; H 7,60 ; N 21,13 ; trouvée C 61,41 ; H 7,71 ; N 21,10 %. IR (KBr ;  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3503 ( $\nu_{OH}$ ), 3428 ( $\nu_{OH}$ ), 3224 ( $\nu_{NH}$  lié), 3174 ( $\nu_{NH}$  lié), 3057 ( $\nu_{CH\ Ar}$ ), 3029 ( $\nu_{CH\ Ar}$ ), 2948 ( $\nu_{CH_2}$ ), 2869 ( $\nu_{CH_2}$ ), 2789 ( $\nu_{CH_2}$ ), 1652 ( $\nu_{CO}$ ), 1574 ( $\nu_{C=C}$ ), 1526 ( $\delta_{CNH}$ ), 1449 ( $\nu_{C=C}$ ), 1424 ( $\nu_{CN\ Ar}$ ). IR ( $CDCl_3$  ;  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3213 ( $\nu_{NH}$  lié), 3060 ( $\nu_{CH\ Ar}$ ), 2955

( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2901 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2827 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2254 ( $\nu_{\text{CD}}$ ), 1644 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1542 ( $\delta_{\text{CNH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 2,28 (4H,  $\text{COCH}_A$ ), 2,46 (2H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_C$ ), 2,77 (2H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_B$ ), 2,82 (2H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_C$ ), 2,95 (2H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_B$ ), 3,14 (2H,  $\text{CONHCH}_D$ ), 3,33 (2H,  $\text{CONHCH}_D$ ), 3,72 (d, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 3,91 (d, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 6,98 (d, 2H, Ar), 7,55 (t, 1H, Ar), 9,65 (s, 2H, NH). RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 34,72 ( $\text{COCH}_2$ ), 37,85 ( $\text{CONHCH}_2$ ), 51,25 ( $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 55,07 ( $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 58,59 ( $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 120,25 (Ar), 138,09 (Ar), 158,98 (Ar), 172,36 (CO). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)  $m/z$  : 331  $[\text{M}]^{+}$ .

### 1,9,12,18-Tétraazatricyclo[7.6.6.1<sup>3,7</sup>]docosa-3,5,7(22)-triène ( $\text{L}^7$ )



A une suspension de 2 g de  $\text{L}^5$  (6,05 mmol) dans 5 mL de THF à 0 °C et sous argon, 60 mL de diborane 1 M en solution dans le THF sont ajoutés lentement. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 24 heures puis refroidit par un bain de glace. L'excès de diborane est hydrolysé par un mélange eau-méthanol (1/1 v/v). Après évaporation des solvants, le résidu est porté à reflux pendant 2 heures dans 20 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3 M. Le mélange réactionnel est ensuite neutralisé par addition de pastilles de soude. Le produit pur est isolé sous forme d'une huile (1,12 g, 61 %) après extraction de la phase aqueuse par le chloroforme, séchage sur sulfate de magnésium anhydre et évaporation du solvant. Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 320,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : C 67,46 ; H 10,06 ; N 17,48 ; trouvée C 68,0 ; H 9,9 ; 17,4 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ ) : 3296 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3261 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3042 ( $\nu_{\text{C-H Ar}}$ ), 2936 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2909 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2807 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1641 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1453 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 1,50 (m, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_A$ ), 1,96 (m, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_A$ ), 2,13 (t, 2H,  $^3J = 10,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NHCH}_E$ ), 2,40 (td, 2H,  $^3J = 12,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_D$ ), 2,49 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_D$ ), 2,51 (m, 2H,  $\text{NCH}_C$ ), 2,56 (m, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_B$ ), 2,83 (m, 2H,  $\text{NHCH}_E$ ), 2,93 (m, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_B$ ), 2,97 (m, 2H,  $\text{NCH}_C$ ), 3,54 (d, 2H,  $^2J = 15,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 3,65 (d, 2H,  $^2J = 15,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 6,99 (d, 2H,  $^3J = 7,5 \text{ Hz}$ , Ar), 7,14 (t, 1H,  $^3J = 7,5 \text{ Hz}$ ,

Ar), 8,21 (s, 1H, Ar). RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 27,5 ( $\text{C}_A$ ), 49,4 ( $\text{C}_D$ ), 52,1 ( $\text{C}_E$ ), 54,3 ( $\text{C}_C$ ), 60,0 ( $\text{C}_B$ ), 60,9 (ArCH<sub>2</sub>), 124,5 (Ar), 127,6 (Ar), 132,7 (Ar), 143,7 (Ar).

## SYNTHESE DES COMPLEXES DE CUIVRE(II) ET DE NICKEL(II)

### $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A 300 mg de  $\text{L}^1$  (1,21 mmol) dissous dans 25 mL de MeOH sont ajoutés 257 mg (2 équivalents) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 438 mg (1,21 mmol) de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  dissous dans 25 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. La solution est portée à reflux pendant 12 heures puis filtrée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur alumine en éluant avec un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (97/3 v/v). Le dérivé attendu est obtenu sous forme d'une poudre rouge (280 mg, 80 %). Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 307,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : C 39,02 ; H 6,55 ; N 18,20 ; trouvée C 39,26 ; H 6,47 ; N 17,49 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3377 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3179 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3141 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 2925 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2870 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1561 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1423 ( $\nu_{\text{CN}}$ ).

### $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_1)]\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$

200 mg de  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{NO}_3)_2$  (0,28 mmol) et 63 mg de  $\text{CuBr}_2$  (0,28 mmol) sont dissous dans le minimum d'eau. Le pH de la solution est ajustée à 6 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium 0,5 M. La solution de couleur rouge brique est agitée quelques minutes puis évaporée. Le résidu obtenu est dissous dans le minimum de méthanol, filtré sur papier puis évaporé. 20 mg du complexe  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0$  sont dissous dans un solvant ternaire (nitroéthane/méthanol/acide acétique 66/33/1 v/v). Quelques cristaux rouges foncés sont obtenus après évaporation lente de la solution. Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{CuBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  ( $M = 445,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : C 32,33 ; H 5,43 ; N 15,71 ; trouvée C 32,73 ; H 5,21 ; N 15,76 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3394 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3180 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3113 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 2930 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2870 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1682 ( $\nu_{\text{CO}}$ , iminol), 1562 ( $\nu_{\text{CO}}$ ).

### $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A 219 mg (0,89 mmol) de  $\text{L}^1$  dissous dans 50 mL d'acétonitrile porté à reflux, sont ajoutés 231 mg (0,90 mmol) d'acétylacétonate de nickel(II) dissous préalablement dans 60 mL

du même solvant. Après une heure d'agitation à reflux, le produit attendu précipite. Le solide rose formé est isolé par filtration, lavé avec une faible quantité d'acétonitrile, broyé et séché sous pression réduite (190 mg, 75 %). Analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{18}N_4O_2Ni \cdot H_2O$  ( $M = 302,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : C 39,64 ; H 6,65 ; N 18,49 ; trouvée C 40,41 ; H 6,37 ; N 18,37 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ ) : 3392 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3111 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3079 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 2935 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2901 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1546 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1433 ( $\nu_{\text{CN}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $D_2O$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 2,14-2,23 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2,24-2,38 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2,46-2,60 (m, 4H,  $\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2,65-2,75 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NCO}$ ), 2,98-3,10 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NCO}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $D_2O$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 35,0 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 46,9 ( $\text{CH}_2$ ), 47,4 ( $\text{CH}_2$ ), 51,9 ( $\text{CH}_2$ ), 176,2 ( $\text{CO}$ ).

### **$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

A 500 mg de  $\text{L}^2$  (1,95 mmol) dissous dans 25 mL de MeOH sont ajoutés 413 mg (2 équivalents) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 705 mg (1,21 mmol) de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  dissous dans 25 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. La solution est portée à reflux pendant 12 heures puis filtrée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur alumine en éluant avec un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (98/2 v/v). Le dérivé attendu est obtenu sous la forme d'une poudre violette (393 mg, 60 %). Des cristaux rouges sont obtenus par diffusion lente de THF dans un mélange  $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$  (9/1 v/v) saturé en complexe. Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 335,89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : C 42,91 ; H 7,20 ; N 16,68 ; trouvée C 42,24 ; H 7,72 ; N 16,70 %. IR (KBr ;  $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ ) : 3463 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2916 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2895 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2857 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1555 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1420 ( $\nu_{\text{CN}}$ ). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)  $m/z$  : 318  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### **$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]^0 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

A 150 mg (0,59 mmol) de  $\text{L}^2$  dissous dans 30 mL d'acétonitrile porté à reflux, sont ajoutés 152 mg (0,59 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  préalablement dissous dans 30 mL du même solvant. Le mélange est chauffé à reflux pendant 12 heures. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine en éluant avec un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (97/3 v/v). Des cristaux oranges correspondant au mélange statistique des stéréoisomères *méso* et *rac* sont obtenus après évaporation lente d'une solution d'acétonitrile. Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 349,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

C 41,29 ; H 7,51 ; N 16,05 ; trouvée C 41,16 ; H 7,92 ; N 15,50 %. IR (KBr ;  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3405 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2921 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2867 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1552 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1419 ( $\nu_{\text{CN}}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (*méso*-[Ni(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>, 125 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 32,4 (CH<sub>2</sub>CO), 41,6 (CH<sub>3</sub>), 45,7 (CH<sub>2</sub>), 57,7 (CH<sub>2</sub>), 61,8 (CH<sub>2</sub>), 174,5 (CO). RMN  $^{13}\text{C}$  (*rac*-[Ni(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>, 125 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) : 32,2 (CH<sub>2</sub>CO), 41,0 (CH<sub>3</sub>), 46,0 (CH<sub>2</sub>), 56,8 (CH<sub>2</sub>), 61,6 (CH<sub>2</sub>), 174,9 (CO).

### [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O

A 200 mg de L<sup>3</sup> (0,303 mmol) dissous dans 50 mL de méthanol sont ajoutés 32 mg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,302 mmol). 115 mg (0,318 mmol) de Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dissous dans 50 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. La solution est portée à reflux pendant 12 heures puis filtrée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (97/3 v/v). Le résidu est dissous dans 15 mL d'eau puis la solution est filtrée. Après évaporation du solvant, le produit est séché sous vide. Le dérivé attendu est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur rouge. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu·3H<sub>2</sub>O ( $M = 776,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 55,69 ; H 7,27 ; N 14,43 ; trouvée C 55,22 ; H 7,08 ; N 14,41 %. IR (KBr ;  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3417 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3274 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3060 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2941 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2860 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1639 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1550 ( $\nu_{\text{CO imide}}$ ), 1449 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1428 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1413 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ).

### [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)H]ClO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

Un équivalent d'acide perchlorique 0,1 M est ajouté à 30 mg de complexe [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O (38,6 mmol) dissous dans 15 mL d'eau. Le mélange est agité et chauffé à 80 °C pendant une heure puis la solution est filtrée. Des cristaux de couleur orange sont obtenus après évaporation lente du solvant. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>ClCu·5H<sub>2</sub>O ( $M = 912,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C 47,36 ; H 6,73 ; N 12,27 ; trouvée C 47,67 ; H 6,59 ; N 12,25 %. IR (KBr ;  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ) : 3418 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3270 ( $\nu_{\text{NH}}$  lié), 3078 ( $\nu_{\text{CH Ar}}$ ), 2963 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2927 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 2868 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1673 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1659 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1636 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1471 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1448 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1425 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1122 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ), 1109 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ), 1088 ( $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ ).

**[Cu<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>H<sub>4</sub>)]<sup>0</sup>**

Cette synthèse procède selon le mode opératoire décrit pour le complexe [Cu(L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> à partir de 200 mg de L<sup>3</sup> (0,303 mmol), de 225 mg (0,622 mmol) de Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et d'un excès de carbonate de sodium. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur alumine en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (95/5 v/v). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub> (*M* = 783,92 g.mol<sup>-1</sup>) : C 55,16 ; H 6,17 ; N 14,29 ; trouvée C 54,38 ; H 6,59 ; N 14,89 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3429 (ν<sub>OH</sub>), 2923 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2856 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1557 (ν<sub>CO imide</sub>), 1448 (ν<sub>C=C</sub>), 1436 (ν<sub>C=C</sub>), 1416 (ν<sub>C=C</sub>). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF) *m/z* : 783 [M+H]<sup>+</sup>.

**[Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O**

Après avoir dissous 500 mg (1,43 mmol) de L<sup>4</sup> et 303 mg (2 équivalents) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 25 mL de méthanol, sont ajoutés 521 mg (1,43 mmol) de Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> préalablement dissous dans 25 mL du même solvant. La solution obtenue est agitée à reflux pendant 12 heures puis filtrée. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur alumine en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (98/2 v/v). Le composé pur est obtenu sous forme d'un solide bleu. Quelques cristaux de [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>)]·3H<sub>2</sub>O sont obtenus après évaporation lente d'une solution d'acétonitrile saturée en complexe. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cu·3H<sub>2</sub>O (*M* = 446,01 g/mol) : C 48,47 ; H 6,78 ; N 12,56 ; trouvée C 48,09 ; H 6,90 ; N 11,17 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3400 (ν<sub>OH</sub>), 2922 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2860 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1555 (ν<sub>CO imide</sub>), 1448 (ν<sub>C=C</sub>), 1436 (ν<sub>C=C</sub>), 1415 (ν<sub>C=C</sub>).

**[Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**

La dissolution du complexe dans l'acide perchlorique concentré permet d'obtenir des cristaux du dérivé diprotoné [Cu(L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O (*M* = 628,90 g.mol<sup>-1</sup>) : C 34,38 ; H 4,81 ; N 8,91 ; trouvée C 34,59 H 4,62 N 8,54 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3446 (ν<sub>OH</sub>), 2925 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1683 (ν<sub>COH iminol</sub>), 1464 (ν<sub>C=C</sub>), 1088 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>), 1109 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>), 1088 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>).

### **[Cu(L<sup>5</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·3H<sub>2</sub>O**

200 mg (0,60 mmol) de L<sup>5</sup> et 220 mg (0,61 mmol) de Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont placés dans un ballon dicol de 250 mL. Le contenu du ballon est placé sous vide pendant une heure afin d'éliminer toute trace d'eau. Sous atmosphère d'argon, 100 mL de THF distillé sont introduits dans le ballon. La solution verte obtenue est agitée jusqu'à dissolution complète du ligand et du sel de cuivre(II). Dans le même temps, 75 mg d'hydruure de sodium sont placés dans un ballon dicol de 100 mL. Après dégazage, le solide est lavé avec 3 × 10 mL de pentane sous atmosphère d'argon puis 10 mL de THF distillé sont ajoutés. La suspension est prélevée à l'aide d'une seringue puis ajoutée à la solution précédente. Le mélange obtenu est agité à température ambiante pendant 2 jours puis filtrée. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (90/10 v/v). Le dérivé attendu est isolé sous forme d'une poudre bleue (67 mg, 28 %). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cu·3H<sub>2</sub>O (*M* = 446,01 g·mol<sup>-1</sup>) : C 48,47 ; H 6,78 ; N 12,56 ; trouvée C 49,05 ; H 7,20 ; N 11,48 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3394 (ν<sub>OH</sub>), 2922 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2855 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1555 (ν<sub>CO imide</sub>), 1454 (ν<sub>C=C</sub>), 1436 (ν<sub>C=C</sub>), 1409 (ν<sub>C=C</sub>).

### **[Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O**

A 300 mg (0,90 mmol) de L<sup>6</sup> dissous dans 20 mL de méthanol, sont ajoutés 337 mg (0,91 mmol) de CuClO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O dissous dans 10 mL du même solvant. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures, filtrée puis évaporée. Après cristallisation dans l'eau, le dérivé attendu est obtenu sous forme de cristaux rouge violacés (231 mg, 50 %). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>CuClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (*M* = 511,42 g·mol<sup>-1</sup>) : C 39,93 ; H 5,12 ; N 13,69 ; trouvée C 40,29 ; H 5,10 ; N 13,84 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3580 (ν<sub>OH</sub>), 3511 (ν<sub>NH libre</sub>), 3117 (ν<sub>CH Ar</sub>), 2923 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2876 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1666 (ν<sub>CO amide</sub>), 1581 (ν<sub>CO imide</sub>), 1535 (δ<sub>CNH</sub>), 1093 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>).

**[Cu(L<sup>6</sup>H<sub>2</sub>)]<sup>0</sup>·4H<sub>2</sub>O**

A 1,19 g (3,59 mmol) de L<sup>6</sup> et 380 mg (1 équivalent) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dissous dans 50 mL de méthanol, sont ajoutés 484 mg (3,60 mmol) de CuCl<sub>2</sub> anhydre dissous préalablement dans 50 mL du même solvant. Le mélange est agité à reflux pendant 12 heures puis filtré. Après évaporation de la solution, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur alumine en éluant avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (96/4 v/v). Après cristallisation dans l'acétonitrile, le dérivé attendu est obtenu sous forme de cristaux bleus (1,4 g, 90 %). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cu·4H<sub>2</sub>O (*M* = 465,01 g·mol<sup>-1</sup>) : C 43,91 ; H 6,72 ; N 15,06 ; trouvée C 44,04 ; H 6,77 ; N 14,82 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3430 (ν<sub>OH</sub>), 3253 (ν<sub>CH Ar</sub>), 2962 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2928 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2850 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1565 (ν<sub>CO imide</sub>), 1458 (ν<sub>C=C</sub>), 1406 (ν<sub>CN Ar</sub>). Spectrométrie de masse (MALDI-TOF) *m/z* : 393 [M+H]<sup>+</sup>.

**[Cu(L<sup>7</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O**

Après avoir dissous 100 mg (0,31 mmol) de L<sup>7</sup> dans 10 mL de méthanol, sont ajoutés 123 mg (0,33 mmol) de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O préalablement dissous dans 10 mL du même solvant. La solution obtenue est agitée à température ambiante pendant 2 heures puis filtrée. Après évaporation du solvant, le complexe est dissous dans 15 mL d'eau. La solution obtenue est dégazée par barbotage d'argon puis chauffée à reflux sous atmosphère inerte pendant 20 jours. Des cristaux de couleur bleue sont obtenus après évaporation lente du solvant (94,5 mg, 49 %). Analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>CuCl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·0,5H<sub>2</sub>O (*M* = 582,93 g·mol<sup>-1</sup>) : C 37,67 ; H 5,44 ; N 9,76 ; trouvée C 37,29 ; H 5,55 ; N 9,86 %. IR (KBr ; ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>) : 3428 (ν<sub>OH</sub>), 3234 (ν<sub>C-H Ar</sub>), 2928 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 2877 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1628 (ν<sub>C=C</sub>), 1461 (ν<sub>C=C</sub>), 1143 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>), 1126 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>), 1092 (ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>).

## PREPARATION DES SOLUTIONS

### Solutions aqueuses

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau désionisée de résistivité supérieure ou égale à 18 M $\Omega$ .cm obtenue à partir d'un purificateur d'eau Elgastat UHQII (Elga) et bouillie durant deux heures sous atmosphère d'argon. Les solutions de titrage ont été stockées sous atmosphère d'argon purifié par de l'Ascarite<sup>®</sup> (Acros, 20-30 mesh) pour empêcher la dissolution de dioxyde de carbone. La solution mère d'hydroxyde de potassium 0,1 M a été préparée à partir d'un concentrat Merck (Titrisol<sup>®</sup>). La concentration exacte de la solution a été déterminée par titrage de l'hydrogénophthalate de potassium (Aldrich, 99,99 %) préalablement séché à 120 °C pendant deux heures. Les solutions mères d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique 0,1 M ont été préparées de manière similaire, leur titre exact ayant été déterminé par titrage du 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol ou TRIS (Aldrich 99,9 %) préalablement séché à 120 °C pendant deux heures. Les étalonnages ont été effectués à l'aide d'une microélectrode de verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl (Mettler-Toledo) remplie avec une solution saturée en KCl et AgCl. Les points équivalents ont été mesurés en traçant la dérivée seconde de la courbe de dosage. L'électrolyte support utilisé est du nitrate de potassium (Merck, p.a.). La solution de sel de fond (KNO<sub>3</sub>,  $I = 0,1$  M) a été préparée dans de l'eau désionisée par pesée. Les solutions mères de sels métalliques ( $C \approx 0,033$  M) ont été préparées en solubilisant la quantité requise de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O et Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans de l'eau désionisée puis ont été dosées par complexométrie avec une solution étalon d'EDTA 0,1 M (Titriplex III, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, Merck).

### Solutions eau : méthanol (50/50 v/v)

La solution de titrage d'hydroxyde de potassium 0,1 M a été préparée à partir d'une ampoule Merck (Titrisol<sup>®</sup>) dont le contenu a été vidé dans une fiole jaugée de 1 L. 500 mL de méthanol (Prolabo, Normapur<sup>®</sup>), préalablement désoxygéné avec de l'argon (Air Liquide, qualité U), ont été versés dans la fiole. Le volume de la fiole est ensuite complété par de l'eau désionisée. L'ajout d'eau provoque un échauffement de la solution et nous avons thermostaté celle-ci à 25 °C pendant plusieurs heures avant de finir de compléter le volume jusqu'au trait

de jauge. La concentration exacte de la solution a été déterminée par titrage de l'hydrogénophthalate de potassium (Aldrich, 99,99 %) préalablement séché à 120 °C pendant deux heures. Les dosages ont été effectués à l'aide d'une microélectrode de verre combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl (Mettler-Toledo) remplie à l'aide d'une solution eau-méthanol (50 : 50 en volume), de KCl ( $I = 0,1$  M) et de quelques cristaux de chlorure d'argent (Aldrich, 99,99 %). Les points équivalents ont été mesurés en traçant la dérivée seconde de la courbe de dosage. La solution mère d'acide nitrique 0,1 M a été préparée de manière similaire, son titre exact ayant été déterminé par titrage du 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol ou TRIS (Aldrich 99,9 %) préalablement séché à 120 °C pendant deux heures. L'électrolyte support utilisé est du chlorure de potassium (Aldrich).

## **TECHNIQUES INSTRUMENTALES**

### **Analyse élémentaire**

Les compositions centésimales en éléments C, H et N ont été déterminées à l'aide d'un analyseur élémentaire EA1108 (Fison) par le Centre de Spectroscopie Moléculaire de l'Université de Bourgogne.

### **Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse en mode MALDI-TOF ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de masse ProFLEX III (Bruker) (mode d'enregistrement linéaire) à partir d'échantillons dispersés dans une matrice de dithranol. L'analyse de certains composés par ionisation électronique (EI) a été réalisée à l'aide d'un appareil KRATOS CONCEPT 32 S au Centre de Spectroscopie Moléculaire de l'Université de Bourgogne.

### **Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire**

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC200, DRX300 et DRX 500 opérant respectivement à 200, 300 et 500 MHz du Centre de Spectroscopie Moléculaire de l'Université de Bourgogne. Les mesures ont été effectuées sur

des échantillons de 5 mg (RMN  $^1\text{H}$ ) ou de 50 mg (RMN  $^{13}\text{C}$ ) de composé dans environ 0,5 mL de solvant deutéré. Les déplacements chimiques, exprimés en partie par millions (ppm), sont référencés par rapport au pic résiduel du solvant ou par rapport à un étalon interne ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}} = 2,06$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 1,47$  ppm) lorsque  $\text{D}_2\text{O}$  a été employé.

### **Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique**

Les spectres RPE en bande X ont été obtenus à l'aide d'un appareil Bruker ESP 300 piloté par un ordinateur MICROWARE et équipé d'une cavité de résonance double et d'une unité de température variable fonctionnant à l'azote liquide. Les principaux paramètres d'acquisition ont été réglés comme suit : 100 kHz pour la modulation de fréquence, 0,5-1 mT pour la modulation d'amplitude et 5 mW pour la puissance des micro-ondes. A l'état pulvérulent, les échantillons (~ 2 mg) ont été broyés et dispersés dans 50 mg de sulfate de magnésium (Aldrich, 99,99 %). Les valeurs des facteurs de décomposition spectrale sont mesurées par calibrage avec le radical *N,N*-diphénylpicrylhydrazyle (DPPH,  $g = 2,0036$ ).

### **Spectroscopie UV-visible**

Les spectres de réflexion diffuse UV-visible ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 (Varian) équipé d'une sphère d'intégration DRA-CA-50 (Labsphere) en Spectralon<sup>®</sup>. Les échantillons à l'état pulvérulent (~5-10 mg) ont été broyés et dispersés dans une matrice constituée de 300 mg de sulfate de baryum (Avocado, <99,9 %).

### **Spectroscopie infrarouge**

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en transmission sur un appareil à transformée de Fourier IFS 66v (Bruker) à partir d'échantillons dispersés dans une matrice de bromure de potassium.

## Diffraction des rayons X

Les études cristallographiques ont été réalisées en collaboration avec le Dr E. ESPINOSA, Maître de Conférence à l'Université de Bourgogne. Les données ont été collectées sur un diffractomètre Kappa CCD (Enraf-Nonius) équipé d'une source de rayons X émettant la radiation monochromatique Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et d'une unité cryogénique commercialisée par la société Oxford Cryosystems. La réduction des données puis la résolution de la structure ont été effectuées respectivement avec les logiciels DENZO et SHELXS97. Les positions atomiques ont été affinées par minimisation des facteurs de structure ( $F^2$ ) selon la méthode des moindres carrés non linéaires pondérés à l'aide du programme SHELXL97 incorporé dans la suite WinGX. Lorsque les atomes d'hydrogène ont été localisés dans la carte de Fourier et dans la mesure du possible, leur position a été affinée avec un tenseur d'agitation thermique isotrope et indépendant. Les représentations structurales tridimensionnelles ont été générées à l'aide du programme ORTEP3 pour Windows. Certaines propriétés métriques ont été calculées avec la routine PARST incluse dans WinGX. Les superpositions des structures et le calcul des écarts standards moyens entre atomes ont été effectuées avec le logiciel commercial CHEM3D (CambridgeSoft.Com).

## Titrages potentiométriques

Les courbes de titrage acido-basiques ont été enregistrées à l'aide d'un titrimètre automatique Schott TPC2000 comprenant une unité d'acquisition TR250 et d'une burette T110 équipée d'une unité interchangeable TA10 d'une capacité de 10 mL. Les deux instruments sont pilotés par le logiciel Schott TR600 (version 5.2) installé sur un ordinateur de type PC compatible IBM. Les réactifs ont été introduits dans une cellule de titrage à double paroi, thermorégulée à  $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$  à l'aide d'un circulateur d'eau Lauda RE 106 et maintenue sous un léger courant d'argon. La chaîne de mesure utilisée pour les titrages acido-basiques est constituée d'une électrode de verre XG100 (Radiometer-Tacussel) et d'une électrode de référence XR110 (Radiometer-Tacussel) au calomel saturé en KCl. Pour éviter toute contamination de la solution par les ions chlorure, l'électrode de référence a été séparée de la solution par un pont salin contenant une solution de KNO<sub>3</sub> 0,1 M. Avant chaque titrage, l'électrode de verre a été calibrée en terme de concentration ( $\text{p[H]} = -\log [\text{H}^+]$ ) en titrant 4 mL d'acide nitrique dilué dans 25 mL d'une solution de nitrate de potassium 0,1 M par 9 mL

d'hydroxyde de potassium. La concentration en ion  $H^+$  est calculée par l'une des deux relations suivantes :

$$[H^+] = (C_a V_a - \gamma C_b V_b) / (V_{SDF} + V_a + V_b) \text{ en milieu acide,}$$

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = K_w (V_{SDF} + V_a + V_b) / (\gamma C_b V_b - C_a V_a) \text{ en milieu basique,}$$

où  $V_b$  et  $V_{SDF}$  désignent respectivement les volumes d'acide, de base et de sel de fond,  $C_a$  et  $C_b$  les concentrations des solutions d'acide et de base,  $\gamma$  le facteur correctif de la concentration de la base et  $K_w$  la constante d'autoprotolyse de l'eau ( $K_w = 10^{-13,78}$ ,  $I = 0,1$  M à 25 °C). L'expression du potentiel en fonction de la concentration en protons est donnée par la relation de Nernst modifiée :  $E_{calculé} = E^0 + S \log[H^+] + J_a[H^+] + J_b K_w [H^+]^{-1}$ .  $E^0$  correspond au potentiel standard,  $S$  à la pente de l'électrode,  $J_a$  et  $J_b$  sont les termes correctifs du potentiel de jonction  $E_j$  engendré par le pont salin. Le potentiel de jonction apparaît en milieu fortement acide ( $E_j \approx J_a[H^+]$  à  $p[H] < 2,5$ ) et fortement basique ( $E_j \approx J_b K_w [H^+]^{-1}$  à  $p[H] > 11$ ). Les paramètres  $E^0$ ,  $S$ ,  $J_a$ ,  $J_b$  et  $\gamma$  ont été ajustés de manière itérative selon la méthode des moindres carrés non linéaires à l'aide de la routine "Solveur" disponible dans logiciel Excel (Microsoft), afin de minimiser la fonction d'erreur  $U$  ( $U = \Sigma(E_{mesuré} - E_{calculé})^2$ ). L'étalonnage de l'électrode est jugé satisfaisant lorsque la déviation standard des résidus n'excède pas 0,1 mV.

### Calcul des constantes d'équilibre

Les potentiels mesurés ont été convertis en unité  $p[H]$  ( $p[H] = -\log[H^+]$ ) à l'aide du tableur Excel (Microsoft) par résolution itérative de l'équation :

$$p[H] = (E^0 - E_{mesuré} + J_a[H^+] + J_b K_w [H^+]^{-1}) / S.$$

Les constantes d'équilibre et les quantités de matière initialement présentes ont été ajustées selon la méthode des moindres carrés non linéaires pondérés, à l'aide du logiciel HYPERQUAD 2000 [236]. Les données spectrophotométriques ont été analysées à l'aide des logiciels HYPERQUAD 2000 [236] et SPECFIT [268-270].

**ANNEXE 1 :**  
**DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES**



**Données cristallographiques relatives à L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O**

Formule	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	264,33
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	7,559(2)
$b$ (Å)	4,997(2)
$c$ (Å)	10,293(2)
$\alpha$ (°)	116,96(3)
$\beta$ (°)	91,55(3)
$\gamma$ (°)	100,31(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	338,4(2)
$Z$	1
Température (K)	293(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0,100
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	1163/1163
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0328
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0924

Données cristallographiques relatives à  $[\text{H}_2(\text{L}^1)]\text{Br}_2$ 

Formule	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	390,14
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	5,2851(2)
$b$ (Å)	8,0718(4)
$c$ (Å)	9,5424(5)
$\alpha$ (°)	109,126(3)
$\beta$ (°)	104,189(4)
$\gamma$ (°)	97,889(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	362,03(3)
$Z$	1
Température (K)	112(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	5,600
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	2142/1619 ( $R_{\text{int}} = 0,033$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0255
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0670

Données cristallographiques relatives à  $[\text{H}_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ 

Formule	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_2$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	429,22
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
$a$ (Å)	10,2700(2)
$b$ (Å)	16,1690(4)
$c$ (Å)	10,8995(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	106,900(1)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1731,76(6)
$Z$	4
Température (K)	112(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,436
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	7487/4881 ( $R_{\text{int}} = 0,022$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0316
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0812

Données cristallographiques relatives à [Cu(L<sup>1</sup>H<sub>1</sub>)]Br

Formule	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> CuBr
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	445,81
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>Cc</i>
<i>a</i> (Å)	10,189(1)
<i>b</i> (Å)	19,135(1)
<i>c</i> (Å)	9,398(1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	97,29(1)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1817,5(3)
<i>Z</i>	4
Température (K)	293(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	3,425
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	8285/2088 ( $R_{\text{int}} = 0,046$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0461
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1250

**Données cristallographiques relatives à  $L^3 \cdot 4H_2O$** 

Formule	$C_{36}H_{60}N_8O_8$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	732,92
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>
$a$ (Å)	12,9970(2)
$b$ (Å)	18,4860(2)
$c$ (Å)	16,1270(3)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3874,71
$Z$	4
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	3,425
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	10778/5657 ( $R_{int} = 0,063$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0532
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0992

Données cristallographiques relatives à  $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ 

Formule	$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1951,95
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	11,6410(4)
$b$ (Å)	15,7550(4)
$c$ (Å)	25,8980(8)
$\alpha$ (°)	105,5470(16)
$\beta$ (°)	91,4500(17)
$\gamma$ (°)	95,7910(19)
Volume (Å <sup>3</sup> )	4545,9(2)
$Z$	2
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,617
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	26384/18672 ( $R_{\text{int}} = 0,049$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0548
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0949

**Données cristallographiques relatives à [H(L<sup>4</sup>)BPh<sub>4</sub>]**

Formule	C <sub>42</sub> H <sub>47</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> B
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	650,65
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	17,1990(2)
<i>b</i> (Å)	17,01170(2)
<i>c</i> (Å)	23,4990(3)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	6877,58(14)
<i>Z</i>	8
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0,077
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	36849/7880 ( $R_{\text{int}} = 0,029$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0882
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1953

Données cristallographiques relatives à  $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

Formule	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	446
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	9,1110(3)
$b$ (Å)	9,2890(3)
$c$ (Å)	12,6190(4)
$\alpha$ (°)	80,864(1)
$\beta$ (°)	69,899(1)
$\gamma$ (°)	81,032(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	984,27(6)
$Z$	2
Température (K)	115(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,147
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	9177/5759 ( $R_{\text{int}} = 0,0301$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0418
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0855

**Données cristallographiques relatives à [Cu(L<sup>4</sup>)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**

Formule	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> CuCl <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	628,90
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P21/c</i>
<i>a</i> (Å)	12,1430(3)
<i>b</i> (Å)	13,7860(4)
<i>c</i> (Å)	15,5660(5)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	111,645
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2422,1(1)
<i>Z</i>	4
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	1,194
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	27382/7074 ( $R_{\text{int}} = 0,0891$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0609
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1318

**Données cristallographiques relatives à [Cu(L<sup>6</sup>H<sub>1</sub>)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O**

Formule	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ClCu
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	511,42
Système cristallin	Orthorombique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	8,0150(3)
<i>b</i> (Å)	13,6120(5)
<i>c</i> (Å)	18,6620(6)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2036,0(1)
<i>Z</i>	4
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	1,256
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	13042/7067 ( $R_{\text{int}} = 0,036$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0413
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0927

Données cristallographiques relatives à  $[\text{Cu}(\text{L}^6\text{H}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

Formule	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cu}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	465,1
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
$a$ (Å)	20,0210(8)
$b$ (Å)	12,1560(5)
$c$ (Å)	16,5210(6)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	91,303(2)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4019,8(3)
$Z$	8
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,132
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	11132/5858 ( $R_{\text{int}} = 0,055$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0537
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1081

Données cristallographiques relatives à  $[\text{Cu}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Formule	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1147,8
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Pca2_1$
$a$ (Å)	17,3430(2) Å
$b$ (Å)	19,3460(2) Å
$c$ (Å)	13,5980(3) Å
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4562,37(12)
$Z$	4
Température (K)	110(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,248
Nombre de réflexions (mesurées/utilisées)	42427/13204 ( $R_{\text{int}} = 0,054$ )
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0674
$R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0993

## **BIBLIOGRAPHIE**



- 
- [1] G. Zubay, *Biochemistry*, 4<sup>e</sup> ed., W. C. Brown, Dubuque, **1996**.
- [2] A. Greenberg, C. M. Breneman, J. F. Liebman, *The Amide Linkage*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- [3] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1951**, 27, 205.
- [4] P. Beer, M. G. B. Drew, A. Grieve, M. Kan, P. B. Leeson, G. Nicholson, M. I. Ogden, G. William, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1117.
- [5] G. Y. S. Chan, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, J.-O. Lijenzin, M. Skalberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 649.
- [6] Y. Sasaki, G. Choppin, *J. Radioanal, Nucl. Chem.* **1996**, 207, 383.
- [7] C. Shen, B. Bao, J. Zhu, Y. Wang, Z. Cao, *J. Radioanal, Nucl. Chem.* **1996**, 212, 187.
- [8] M. S. Konings, W. C. Dow, D. B. Love, K. N. Raymond, S. C. Quay, S. M. Rocklage, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1488.
- [9] J. Azéma, C. Galaup, C. Picard, P. Tisnès, P. Ramos, O. Juanes, J. C. Rodriguez-Ubis, E. Brunet, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2673.
- [10] O. Clement, B. M. Rapko, B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 203.
- [11] N. L. Allinger, K. Chen, A. Rahman, A. Pathiaseril, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4505.
- [12] L. R. Schmitz, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8307.
- [13] K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 831.
- [14] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2201.
- [15] K. B. Wiberg, K. E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5935.
- [16] K. B. Wiberg, C. M. Hadad, P. R. Rablen, J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8644.
- [17] D. Quinero, A. Frontera, M. Capo, P. Ballester, G. A. Suner, C. Garau, P. M. Deya, *New J. Chem.* **2001**, 25, 259.
- [18] J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 186.
- [19] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, D. J. Rush, T. A. Keith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4261.
- [20] T. Drakenberg, K. S. Dahlquist, S. Forsen, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2178.
- [21] L. A. LaPlanche, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 337.
- [22] H.-G. Mack, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3567.
- [23] R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3219.
- [24] H. Torii, T. Tatsumi, T. Kanazawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 309.
- [25] M. Akiyama, H. Torii, *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, 56, 137.
- [26] H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 385.
- [27] G. Fraenkel, C. Franconi, S. Meiboom, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 700.
- [28] R. B. Martin, W. C. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4752.
- [29] R. A. McClelland, W. F. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 824.
- [30] A. C. Hopkinson, I. G. Csizmadia, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 771.
- [31] A. R. Ferscht, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3504.
- [32] E. Kimura, *J. Coord. Chem.* **1986**, 15, 1.
- [33] R. D. Hancock, B. S. Nakani, F. Marsicano, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2531.
- [34] A. Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-Espana, M. Micheloni, J. A. Ramirez, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 97.
- [35] M. A. Esteves, M. C. T. Vaz, M. L. S. Simoes Goncalvez, M. A. Santos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2565.
- [36] R. R. Corderman, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3998.
- [37] D. K. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6540.

- [38] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271.
- [39] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721.
- [40] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529.
- [41] R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis; NIST Standard Reference Data No. 46: Gaithersburg, MD, 1997.
- [42] R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 615.
- [43] A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes In aqueous Solutions*, John P. Facker, Jr. ed., Plenum Press, New York, **1996**.
- [44] F. P. Hinz, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2941.
- [45] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, S. B. Brown, C. B. Knobler, E. Maverick, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3645.
- [46] R. D. Hancock, *Crown Compounds. Toward Future Applications* Ed. S. R. Copper, VCH, Oxford, **1992**, p. 167.
- [47] G. B. Reibnegger, B. M. Rode, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 47.
- [48] J. M. Slocik, M. S. Ward, R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 290.
- [49] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 325.
- [50] F. Kou, S. Zhu, H. Lin, W. Chen, Y. Chen, M. Lin, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2021.
- [51] L. C. Siegfried, T. A. Kaden, *J. Phys. Org. Chem.* **1992**, *5*, 549.
- [52] S. Zhu, F. Kou, C. Lin, M. Lin, Y. Chen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5851.
- [53] H. Kozłowski, W. Bal, M. Dyba, T. Kowalik-Jankowska, *J. Coord. Chem.* **1999**, *184*, 319.
- [54] T. Kowalik-Jankowska, M. Ruta-Dolejsz, K. Wisnieszka, L. Lankiewicz, H. Kozłowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4511.
- [55] J. Swiatek-Kozłowska, J. Brasun, L. Chruscinski, E. Chruscinska, M. Makowski, H. Kozłowski, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 893.
- [56] I. Sovago, D. Sanna, A. Dessi, K. Varnagy, G. Micera, *J. Inorg. Biochem.* **1996**, *63*, 99.
- [57] K. Varnagy, J. Szabo, I. Sovago, G. Malandrinis, N. Hadjiliadis, D. Sanna, G. Micera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 467.
- [58] K. Osz, K. Varnagy, I. Sovago, L. Lennert, H. Suli-Vargha, D. Sanna, G. Micera, *New J. Chem.* **2001**, *28*, 700.
- [59] D. Sanna, C. G. Agoston, G. Micera, I. Sovago, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3079.
- [60] D. W. Margerum, G. R. Dukes, Marcel Dekker, New York, **1974**, Vol. 1, p. 158.
- [61] L. Fabbrizzi, A. T. Kaden, A. Perotti, B. Seghi, L. Siegfried, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 321.
- [62] D. W. Margerum, D. B. Rorabacher, J. F. G. Clarke, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 667.
- [63] R. A. Read, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3143.
- [64] A. K. S. Ahmed, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2901.
- [65] G. A. Melson, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2662.
- [66] G. A. Melson, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4475.
- [67] A. K. S. Ahmed, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3700.
- [68] A. K. S. Ahmed, R. G. Wilkins, **1960**, 2895.
- [69] R. F. Childers, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2218.
- [70] D. C. Weatherburn, E. J. Billo, J. P. Jones, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1557.
- [71] G. B. Kolski, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1129.
- [72] W.-J. Lan, C.-S. Chung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 191.
- [73] A. K. Pondit, A. K. Das, D. Banerjea, *Transition Met. Chem.* **1988**, 437.

- [74] C.-C. Chang, C.-S. Chung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1965.
- [75] B.-F. Liang, C. S. Chung, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1017.
- [76] B.-F. Liang, C.-S. Chung, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2152.
- [77] L.-H. Chen, C.-S. Chung, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2841.
- [78] D. K. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2151.
- [79] L. Hertli, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1328.
- [80] B. P. Hay, R. Bembi, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 62, 89.
- [81] B. P. Hay, R. Bembi, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, 227.
- [82] B. P. Hay, R. Bembi, W. T. Moodie, P. R. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2131.
- [83] L. J. Murphy, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3271.
- [84] P. G. Graham, D. C. Weatherburn, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 291.
- [85] B.-F. Wang, C.-S. Chung, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2152.
- [86] D. W. Margerum, G. R. Dukes, *Transition Metal Ions in Biological Systems* Ed. H. Sigel, New York, **1974**, Vol. 1, p. 1.
- [87] D. A. Buckingham, D. M. Foster, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3451.
- [88] M. T. Barnet, H. C. Freeman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 367.
- [89] H. Lin, S. Zhu, A. B. Kondiano, X. Su, F. Kou, Y. Chen, *Polyhedron* **1998**, 17, 4331.
- [90] R. W. Hay, M. P. Pujari, F. McLaren, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3033.
- [91] L. Siegfried, M. Neuburger, M. Zehnder, T. A. Kaden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 951.
- [92] D. W. Margerum, G. D. Owens, *Metal Ions in Biological systems* Ed. H. Sigel, Marcel Dekker, Inc., New York, **1981**, Vol. 12, p. 75.
- [93] K. D. Karlin, Z. Tyeklar, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman & Hall, New York, **1993**.
- [94] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry* Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, **1987**, Vol. 5, p. 533.
- [95] D. W. Margerum, K. L. Chellappa, F. P. Bossu, G. L. Burce, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6894.
- [96] F. P. Bossu, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98.
- [97] F. P. Bossu, K. L. Chellappa, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2195.
- [98] F. P. Bossu, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1210.
- [99] D. P. Rillema, J. F. Endicott, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1739.
- [100] D. C. Olson, J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1611.
- [101] F. V. Lovecchio, E. S. Gore, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3109.
- [102] A. Bencini, L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2544.
- [103] A. Buttafava, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, G. Poli, B. Seghi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1456.
- [104] P. Zanello, R. Seeber, A. Cinquantini, G.-A. Mazzocchin, L. Fabbrizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 893.
- [105] D. C. Olson, J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 436.
- [106] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 646.
- [107] L. Fabbrizzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 438.
- [108] L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1411.
- [109] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [110] E. Zeigerson, I. Bar, J. Bernstein, L. J. Kirschenbaum, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 73.
- [111] E. Kimura, R. Machida, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5497.
- [112] E. Kimura, A. Sakonaka, R. Machida, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4255.

- [113] Y. Kushi, R. Machida, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 216.
- [114] E. Kimura, R. Machida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 499.
- [115] L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Profumo, T. Soldi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4256.
- [116] E. Kimura, *Crown compounds : Toward Future Applications* Ed. S. R. Cooper, VCH, New York, **1992**, p. 81.
- [117] E. Kimura, T. Koike, R. Machida, R. Nagai, M. Kodama, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4181.
- [118] E. Kimura, T. Koike, H. Nada, Y. Iitaka, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1036.
- [119] X. H. Bu, D. L. An, X. C. Cao, R. H. Zhang, T. Clifford, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2247.
- [120] S. Zhu, H. Lin, C. Lin, F. Kou, Y.-T. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 228, 225.
- [121] M. A. Santos, M. Gaspar, M. T. Amorim, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 20.
- [122] X. H. Bu, D. L. An, Y. T. Chen, M. Shionoya, E. Kimura, *J. Inclusion Phenom.* **1997**, 27, 245.
- [123] E. Kimura, M. Sasada, M. Shionoya, T. Koike, H. Kurosaki, M. Shiro, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, 2, 74.
- [124] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [125] A. E. Martell, R. D. Hancock, R. J. Motekaitis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 39.
- [126] H. An, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 543.
- [127] L. F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 174, 327.
- [128] P. A. Vigato, S. Tamburini, D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106, 25.
- [129] P. Guerriero, P. A. Vigato, D. E. Fenton, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 1025.
- [130] D. E. Fenton, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1349.
- [131] B. Boitrel, R. Guilard, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3719.
- [132] B. Andrioletti, B. Boitrel, R. Guilard, *C. R. Acad. Sci., Sér. Iib* **1996**, 323, 859.
- [133] K. M. Kadish, J. Shao, Z. Ou, C. Comte, C. P. Gros, R. Guilard, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 639.
- [134] J. D. Chartres, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 249.
- [135] L. F. Lindoy, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, 45, 75.
- [136] A. McAuley, S. Subramanian, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 75.
- [137] F. Kotzyba-Hibert, J.-M. Lehn, P. Vierling, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 941.
- [138] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2441.
- [139] J.-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 77.
- [140] P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici, G. Ciani, A. Sironi, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5292.
- [141] S. Quici, A. Manfredi, L. Raimondi, A. Sironi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6379.
- [142] J. Cheney, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M.-E. Stubs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1100.
- [143] J. P. Gisselbrecht, M. Gross, A. H. Alberts, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1982**, 19, 1386.
- [144] J.-M. Lehn, J. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 141.
- [145] J.-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 578.
- [146] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5022.
- [147] F. Kotzyba-Hibert, J.-M. Lehn, K. J. Saigo, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4266.
- [148] E. Graf, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1040.
- [149] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, X. Kou, N. K. Dalley, *J. Heterocyclic Chem.* **1995**, 32, 931.
- [150] R. Ostaszewski, J. Jurczak, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7967.
- [151] A. H. Alberts, J.-M. Lehn, D. Parker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2311.

- [152] A. H. Alberts, R. Annunziata, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8502.
- [153] B. Boitrel, B. Andrioletti, M. Lachkar, R. Guillard, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4995.
- [154] M. Lachkar, B. Andrioletti, B. Boitrel, R. Guillard, A. Atmani, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 777.
- [155] F. Rabiet, F. Denat, R. Guillard, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 979.
- [156] S. Brandès, F. Denat, S. Lacour, F. Rabiet, F. Barbette, P. Pullumbi, R. Guillard, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2349.
- [157] F. Rabiet, Thèse, Université de Bourgogne, **1998**.
- [158] S. Brandès, P. Cocolios, R. Guillard, *C. R. Acad. Sci., Sér. Iib* **1996**, *322*, 827.
- [159] M. Lachkar, R. Guillard, A. Atmani, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1575.
- [160] M. Lackar, R. Guillard, A. Atmani, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1575.
- [161] S.-G. Kang, K. Ryu, M. P. Suh, J. H. Jeong, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2478.
- [162] A. Bencini, M. A. Bernardo, A. Bianchi, M. Ciampolini, V. Fusi, N. Nardi, A. J. Parola, F. Pina, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 413.
- [163] G. Das, P. Tripathi, A. Tripathi, P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1501.
- [164] H. Plenio, C. Aberle, Y. Al Shihadeh, J. M. Lloris, R. Mertinez-Manez, T. Pardo, J. Soto, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2848.
- [165] S. Dumas, E. Lastra, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3368.
- [166] C. Betschart, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5010.
- [167] E. Kuester, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1999**, *18*, 5318.
- [168] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6403.
- [169] E. Graf, J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn, J. LeMoigne, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1672.
- [170] E. Graf, Thèse, Université L. Pasteur, **1979**.
- [171] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49.
- [172] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871.
- [173] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [174] H. E. Simmons, C. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2428.
- [175] Y. Miyahara, H. Tanaka, K. Amimoto, T. Akazawa, T. Sakuragi, H. Kobayashi, K. Kubota, M. Suenaga, H. Koyama, T. Inazu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 956.
- [176] R. G. Dickinson, A. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 22.
- [177] H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 183.
- [178] F. P. Schmidchen, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1535.
- [179] J. Springborg, U. Pretzmann, C. E. Olsen, I. Sotofte, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 289.
- [180] J. Springborg, U. Pretzmann, C. E. Olsen, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 294.
- [181] J. Springborg, C. E. Olsen, I. Sotofte, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 555.
- [182] J. Springborg, B. Nielson, C. E. Olsen, I. Sotofte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2701.
- [183] S. T. Howard, I. A. Fallis, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7117.
- [184] A. K. Howard, J. A. Platts, R. W. Alder, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6085.
- [185] M. Ciampolini, M. Micheloni, F. Vizza, F. Zanobini, S. Chimichi, P. Dapporto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 505.
- [186] M. Ciampolini, N. Nardi, B. Valtancoli, M. Micheloni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 223.
- [187] M. Formica, V. Fusi, M. Micheloni, R. Pontellini, P. Romani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 347.

- [188] M. Ciampolini, M. Micheloni, P. Orioli, F. Vizza, S. Mangani, F. Zanobini, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 189.
- [189] A. Bianchi, M. Ciampolini, M. Micheloni, N. Nardi, N. Nardi, B. Valtancoli, S. Mangani, E. Garcia-Espana, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1131.
- [190] A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli, S. Chimichi, M. Ciampolini, P. Dapporto, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3282.
- [191] P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6044.
- [192] G. R. Weisman, M. E. Rogers, E. H. Wong, J. P. Jasinski, E. S. Paight, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8604.
- [193] T. W. Bell, H.-J. Choi, W. Harte, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7427.
- [194] H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865.
- [195] R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215.
- [196] T. J. Hubin, J. M. McCormick, S. R. Collinson, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Chem. Commun.* **1998**, 1675.
- [197] T. J. Hubin, J. M. McCormick, S. R. Collinson, M. Buchalova, C. M. Perkins, N. W. Alcock, P. K. Kahol, A. Raghunathan, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2512.
- [198] T. J. Hubin, J. M. McCormick, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 435.
- [199] T. J. Hubin, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2000**, *C56*, 37.
- [200] T. J. Hubin, J. M. McCormick, N. W. Alcock, H. J. Clase, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4435.
- [201] T. J. Hubin, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1999**, *C55*, 1404.
- [202] A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, M. Ciampolini, V. Fusi, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *Supramol. Chem.* **1994**, *3*, 141.
- [203] A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, M. Ciampolini, P. Dapporto, V. Fusi, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 115.
- [204] A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, M. Ciampolini, P. Dapporto, V. Fusi, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 715.
- [205] A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli, M. Ciampolini, M. Micheloni, P. Paoli, B. Valtancoli, P. Dapporto, E. Garcia-Espana, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 209.
- [206] J. Springborg, P. Kofod, C. E. Olsen, H. Toftlund, I. Sotofte, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 547.
- [207] J. Springborg, I. Sotofte, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 357.
- [208] R. Sanzenbacher, I. Sotofte, J. Springborg, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 457.
- [209] J. Springborg, J. Glerup, I. Sotofte, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 832.
- [210] J. Springborg, U. Pretzmann, S. A. Nielsen, C. E. Olsen, I. Sotofte, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 212.
- [211] L. Broge, U. Pretzmann, N. Jensen, I. Sotofte, C. E. Olsen, J. Springborg, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2323.
- [212] L. Broge, I. Sotofte, C. E. Olsen, J. Springborg, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3124.
- [213] G. R. Weisman, E. H. Wong, H. A. O. Hill, M. E. Rogers, D. P. Reed, J. C. Calabrese, *Chem. Commun.* **1996**, 947.
- [214] E. H. Wong, G. R. Weisman, H. A. O. Hill, D. P. Reed, M. E. Rogers, J. S. Condon, M. A. Fagan, J. C. Calabrese, K.-C. Lam, I. A. Guzei, A. L. R. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10561.
- [215] W. Niu, E. H. Wong, G. R. Weisman, K.-C. Lam, A. L. R. Rheingold, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 361.

- [216] W. Niu, E. H. Wong, G. R. Weisman, R. D. Sommer, A. L. R. Rheingold, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 1.
- [217] F. Denat, S. Lacour, S. Brandès, R. Guilard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4417.
- [218] T. J. Hubin, N. Tyryshkin, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 1888.
- [219] H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Commun.* **1998**, 2697.
- [220] T. Wynn, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5034.
- [221] L. S. Hegedus, W. H. Moser, *J. Org. Chem.* **1994**, 62, 3586.
- [222] D. A. Tomalia, L. R. Wilson, Brevet US 4,517,122, **1985**.
- [223] S. H. Gellman, G. P. Dado, G.-B. Liang, B. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1164.
- [224] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1970**.
- [225] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New-York, **1997**.
- [226] J. Dale, *J. Chem. Soc.* **1963**, 93.
- [227] J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 1115.
- [228] J. Dale, *Top. Stereochem.* **1976**, 9, 199.
- [229] J. Dale, *Isr. J. Chem.* **1980**, 20, 3.
- [230] W. N. Setzer, Y. P. Tang, G. J. Grant, D. G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3652.
- [231] M. Meyer, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, R. Guilard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1313.
- [232] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1102.
- [233] *International Tables for Crystallography*, A.J.C Wilson and E. Prince ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**, Vol. C.
- [234] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 170.
- [235] V. I. Vetrogon, N. G. Lukyanenko, M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, *Talanta* **1994**, 41, 2105.
- [236] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, 43, 1739.
- [237] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, A. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 311.
- [238] K. N. Raymond, J. M. McCormick, *J. Coord. Chem.* **1998**, 46, 51.
- [239] B. Perlmutter-Hayman, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 90.
- [240] C. Compari, E. Fisticaro, A. Braibanti, *Polyhedron* **2002**, 21, 1503.
- [241] R. J. Motekaitis, Y. Sun, A. E. Martell, M. J. Welch, *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 614.
- [242] J. G. Kirwood, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* **1938**, 6, 506.
- [243] Bjerrum, *Z. Physik. Chem.* **1923**, 106, 219.
- [244] P. G. Potvin, M. H. Wong, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 2914.
- [245] J. Wiorkiewicz-Kuczera, K. Kuczera, C. Bazzicalupi, A. Bencini, B. Valtancoli, A. Bianchi, K. Bowman-James, *New J. Chem.* **1999**, 23, 1007.
- [246] A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [247] M. Micheloni, P. Paoletti, A. Vacca, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 945.
- [248] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 75.
- [249] B. W. Tsang, J. Reibenspies, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 988.
- [250] Y. Sun, D. Chen, A. E. Martell, M. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 180.
- [251] T. R. Wagler, C. J. Burrows, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5091.

- [252] E. Kimura, A. Sakonaka, M. Nakamoto, *Biochim. Biophys. Acta* **1981**, 678, 172.
- [253] E. Kimura, T. Yatsunami, A. Watanabe, R. Machida, T. Koike, H. Fujioka, M. Kuramoto, M. Sumomogi, K. Kunimitsu, A. Yamashita, *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, 745, 37.
- [254] E. Kimura, Y. Lin, R. Machida, H. Zenda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1020.
- [255] M. Di casa, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, P. Tundo, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1610.
- [256] E. Kimura, C. A. Dalimunte, A. Yamashita, R. Machida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1041.
- [257] F. Riché, M. Vidal, C. Bolzati, L. Uccelli, A. Marchi, A. Duatti, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 231, 147.
- [258] R. Machida, E. Kimura, M. Kodama, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2055.
- [259] M. S. Mashuta, K. C. Pimenov, C. A. Grapperhaus, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, o226.
- [260] X. H. Bu, X. C. Cao, Z. H. Zhang, Z. A. Zhu, Y. T. Chen, *Polyhedron* **1996**, 15, 1203.
- [261] X. H. Bu, Z. H. Zhang, D. L. An, Y. T. Chen, M. Shionoya, E. Kimura, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 125.
- [262] H. Kurosaki, H. Yoshida, A. Fujimoto, M. Goto, M. Shionoya, E. Kimura, E. Espinosa, J.-M. Barbe, R. Guillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 898.
- [263] T. J. Hubin, N. Tyryshkin, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, C57, 359.
- [264] A. E. Goeta, A. K. Howard, D. Maffeo, H. Puschmann, J. A. G. Williams, D. S. Yufit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1873.
- [265] A. E. Martell, M. K. Kim, *J. Coord. Chem.* **1974**, 4, 9.
- [266] E. A. Bordeaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York, **1976**.
- [267] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, 12, 593.
- [268] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 95.
- [269] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 257.
- [270] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1986**, 33, 943.
- [271] Y. D. Lampeka, S. P. Gavriish, R. W. Hay, T. Eisenblätter, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2023.
- [272] M. Chin, D. Wone, Q. Nguyen, L. C. Nathan, P. S. Wagenknecht, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 292, 254.
- [273] E. K. Barefield, A. Bianchi, E. J. Billo, P. J. Connolly, P. Paoletti, J. S. Summers, D. G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4197.
- [274] L. Fabbrizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1857.
- [275] E. K. Barefield, H. C. Freeman, D. G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 552.
- [276] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 694.
- [277] L. Fabbrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chem.* **1980**, 535.
- [278] L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2667.
- [279] A. Sabatini, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 438.
- [280] R. W. Hay, R. Bembi, W. Sommerville, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 147.
- [281] M. W. A. Steenland, I. Dierck, G. G. Herman, B. Devreese, W. Lippens, J. Van Beeumen, A. M. Goeminne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3637.
- [282] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [283] M. W. A. Steenland, P. Westbroek, I. Dierck, G. G. Herman, W. Lippens, E. Temmerman, A. M. Goeminne, *Polyhedron* **1999**, 18, 3417.

- [284] B. E. Douglas, C. A. Hollingsworth, *Symmetry in bonding and spectra. An introduction.*, Academic Press Inc., London, **1985**.
- [285] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedjik, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [286] M. F. DaCruz, M. Zimmer, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 261, 181.
- [287] R. W. Hay, P. R. Norman, *Transition Met. Chem.* **1980**, 5, 232.
- [288] M. Wilhelm, H. Strasdeit, *New J. Chem.* **2002**, 26, 560.
- [289] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1991**.
- [290] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart, Y. Journaux, J. Cano, C. Munoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 745.
- [291] W. R. Mason, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1968**, 55.
- [292] Y. D. Lampeka, S. P. Gavrish, *Polyhedron* **2000**, 19, 2533.
- [293] T. Akitsu, S. Komorita, A. Urushiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 851.
- [294] P. Comba, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3903.
- [295] E. J. Billo, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 613.
- [296] D. Meyerstein, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 141.
- [297] B. S. Nakani, J. J. B. Welsh, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2956.
- [298] A. Comparone, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1765.
- [299] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Chimie Inorganique*, De Boeck & Larcier, s.a., Paris, Bruxelles, **1996**, p. 404.
- [300] A. Buttafava, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3917.
- [301] L. Y. Martin, L. J. Dehayes, L. J. Zompa, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4046.
- [302] X. H. Bu, J. J. Zhang, X. C. Cao, S. Y. Ma, Y. T. Chen, *Polyhedron* **1997**, 16, 3525.
- [303] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**, p. 46.
- [304] G. Golub, H. Cohen, P. Paoletti, A. Bencini, L. Messori, I. Bertini, D. Meyerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8353.
- [305] A. E. Martell, R. M. Smith, Plenum Press, **1974**, Vol. 2, p. 105.
- [306] A. J. Blake, R. O. Gould, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1730.
- [307] J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, J. Livage, M. Sanchez, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3387.
- [308] E.-Q. Gao, W.-M. Bu, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, L.-J. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1431.
- [309] E. V. Rybak-Akimova, A. Y. Nazarenko, L. Chen, P. W. Krieger, A. M. Herrera, V. V. Tarasov, P. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 1.
- [310] S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5002.
- [311] S. Lacour, Thèse, Université de Bourgogne, **1998**.
- [312] J. Cheney, J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 411.
- [313] D. B. Rezende, M. R. Alcantara, I. P. Arruda Campos, V. G. Toscano, G. Ebeling, J. C. D. Lopes, *Tetrahedron* **1997**, 53, 10113.
- [314] J. S. Nowick, E. M. Smith, G. Noronha, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7386.
- [315] J. S. Nowick, D. L. Holmes, G. Mackin, G. Noronha, A. J. Shaka, E. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2764.

- [316] R. Delagdo, J. J. R. Frausto Da Silva, M. T. S. Amorim, M. F. Cabral, S. Chaves, J. Costa, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *245*, 271.
- [317] R. W. Alder, R. J. Arrowsmith, A. Casson, R. B. Sessions, E. Heilbronner, B. Kovac, H. Huber, W. Taagepera, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6137.
- [318] J. Hine, W.-S. Li, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1795.
- [319] A. R. Quirt, J. R. Lyerla, I. R. Peat, J. S. Cohen, W. F. Reynolds, M. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 570.
- [320] J. G. Batchelor, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3410.
- [321] C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2429.
- [322] M. Duggan, N. Ray, B. J. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K. Pelin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1342.
- [323] S. Tyagi, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2029.
- [324] T. Murakami, T. Takei, Y. Ishikawa, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4391.
- [325] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143.
- [326] H. Yokoi, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1341.
- [327] I. Bertini, G. Canti, R. Grassi, A. Scozzafava, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2198.
- [328] K. Miyoshi, H. Tanaka, E. Kimura, S. Tsuboyama, S. Murata, H. Shimizu, K. Ishizu, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *78*, 23.
- [329] U. Sakaguchi, A. W. Addison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 601.
- [330] A. W. Addison, *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives* Eds.: K. D. Karlin, J. Zubieta, Adenine Press, New York, **1983**.
- [331] J. Peisach, W. E. Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.* **1974**, *165*, 691.
- [332] R. Dudley, B. J. Hathaway, P. G. Hodgson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 882.
- [333] E. I. Solomon, J. W. Hare, D. M. Dooley, J. H. Dawson, P. J. Stephens, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 168.
- [334] S. Tyagi, B. J. Hathaway, S. Kremer, H. Stratemeier, D. Reinen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2087.
- [335] T. Murakami, T. Takei, Y. Ishikawa, *Polyhedron* **1997**, *16*, 89.
- [336] D. Reinen, C. Friebel, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 791.
- [337] D. Reinen, C. Friebel, *Struct. Bond.* **1979**, *37*, 1.
- [338] I. M. Procter, B. J. Hathaway, P. Nicholls, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1678.
- [339] A. W. Addison, H. M. J. Hendriks, J. Reedijk, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 103.
- [340] R. Barbucci, A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2117.
- [341] B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1196.
- [342] W. D. Harrison, D. M. Kennedy, M. Power, R. Sheahan, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1556.
- [343] R. Barbucci, M. J. M. Campbell, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *15*, L15.
- [344] E. A. Ambundo, M.-V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, S. R. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4233.
- [345] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2191.
- [346] L. Fabbrizzi, A. Lari, A. Poggi, B. Seghi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2083.
- [347] G. A. McLachlan, G. D. Fallon, R. L. Martin, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254.
- [348] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143.
- [349] K. J. Shea, L. D. Burke, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5305.
- [350] P. C. M. Van Zijl, L. W. Jenneskens, E. X. Bastiaan, C. MacLean, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1415.

- [351] M. J. Van Eis, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, R. Boese, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 793.
- [352] L. W. Jenneskens, J. C. Klamer, H. J. R. De Boer, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 238.
- [353] L. A. M. Turkenburg, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1817.
- [354] M. Maeder, A. D. Zuberbühler, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2220.
- [355] D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431.