Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R.S.T.M.P.
Ecole doctorale SESAMES.
Département de Formation Doctorale Chimie et Physico-chimie Moléculaires

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Chimie et Physico-chimie Moléculaire

par **Diem Ngan TRAN**

NOUVEAUX LIGANDS HETEROCYCLIQUES ET LEURS COMPLEXES METALLIQUES : ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

Soutenance publique prévue le 31 octobre 2008

Membres du jury :

Rapporteurs :	
M. Mir Wais Hosseini FRSC/IUF	Professeur, Université Louis Pasteur, Strasbourg
M. Sylvain Jugé (Président)	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Examinateurs :	
M. Nour-Eddine Ghermani	Professeur, Université Paris-Sud 11, Paris
M. Guillaume Chastanet	CR CNRS, Université Claude Bernard, Lyon I
M. Jean Bernard Regnouf de Vains	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
Directeurs de thèse :	
M. Alain Marsura (chimie)	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
M. François Montaigne (physique)	MCU, Université Henri Poincaré, Nancy I

Groupe d'Etude des Vecteurs Supramoléculaires du Médicament UHP Nancy I
(UMR-CNRS 7565)

AVANT-PROPOS

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette thèse, Professeur Alain MARSURA, pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en septembre 2005 sur la chimie métallo-supramoléculaire, puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, fait beaucoup voyager pendant trois ans, tout en me laissant une grande liberté.

Mes remerciements vont également à Monsieur François MONTAIGNE Maître de Conférences, co-directeur de la thèse, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse et la rédaction de ce rapport, pour tous les conseils et les connaissances en physique qu'il a bien voulu m'octroyer et pour l'hospitalité dont il a fait preuve envers moi lors des séjours que j'ai effectués dans son groupe de recherche.

Je ne sais comment exprimer ma gratitude à ces deux personnes : Professeur Nour Eddine GHERMANI et Docteur Guillaume CHASTANET pour leur gentillesse, enthousiasme, et leurs contributions soutenues à la partie cristallographique et calculs des propriétés magnétiques ainsi que leur aide dans le déroulement de mon travail et leur aimable participation à ce jury.

Je suis très reconnaissante aux les Professeurs Mir Wais HOSSEINI et Sylvain JUGE de me faire l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Professeur Jean-Bernard REGNOUF DE VAINS, directeur du laboratoire GEVSM, pour m'avoir donné les précieux conseils dans le travail et dans la vie ainsi que sa participation à ce jury.

Je tiens aussi à remercier tous les autres permanents dans l'équipe GEVSM : Mme Brigitte BONNIN, M. Eric DUBS, Dr. Florence CHARBONNIER DUMARCAY et Dr. Maxime MOURER ainsi que deux amis doctorants Hugues MASSIMBA et Yannick de GAETANO qui ont toujours maintenu une ambiance d'humour et de sympathie dans le laboratoire.

Je remercie Mme Sandrine ADACHE, M. François DUPIRE pour leur assistance technique dans les analyses indispensables au bon déroulement de ce travail.

Mes sympathies vont également à mes amis intimes : Quan-Nga, Long, Hung-Thu et Nhien. Je tiens à témoigner ma gratitude et sympathie à Cuong qui m'a toujours encouragé, envoyé les sentiments les meilleurs et est toujours être présent n'importe quand j'ai des soucis dans le travail et dans la vie. Je voudrais remercier un ami d'enfance qui m'a accompagné de découvrir « le monde de la chimie » et m'a donné des conseils scientifiques utiles dans ma partie de synthèse organique.

Je souhaite exprimer ma gratitude profondément à mes parents pour leur sacrifice, leur affection, leurs encouragements, leur écoute et tout le reste... Je remercie à ma petite sœur pour son amour fraternel et son bon soin. Grâce à elle, je n'ai plus de nostalgie et j'ai beaucoup de ressorts pour que je puisse me concentrer sur mon travail.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner le soutien financier du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur en France.

SOMMAIRE

TABLE DES ABREVIATIONS……..... 4

INTRODUCTION ET BUT DE TRAVAIL……..... 5

CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART ANTERIEUR……..... 11
I. AUTO-ASSEMBLAGES TYPES EN CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE……. 12
I.1. Hélicates…….. 12
I.2. Les treillis moléculaires ……. 18
I.3. Tectonique moléculaire, polymères et dendrimères……..... 22
II. PROCESSUS D'AUTO-ASSEMBLAGE……... 27
III. PROCESSUS D'AUTO-RECONNAISSANCE……..... 35
IV. HELICATES AUTO-ASSEMBLES : FACTEURS ET CONTRAINTES DE FORMATION……... 38
IV.1. Formation des hélicates homobrins……..... 40
IV.2. Formation des hélicates hétérobrins……. 47
V. DIRECTIONNALITE DANS LA CHIMIE DES HELICATES …… 48
V.1. Orientation des rubans moléculaires (ligands achiraux)……... 49
V.2. Orientation des rubans moléculaires (ligands chiraux)……..... 55

CHAPITRE 2. SYNTHESE……..... 57
I. PREPARATIONS DES NOUVEAUX LIGANDS HETEROCYCLIQUES POLYAZOTES……. 58
I.1. 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (btrz)……. 58
I.2. 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c] pyridine **5** (cpytrz)……..... 60
I.3. 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6** (pytrz) …….. 60
II. FONCTIONNALISATION DES DERIVES TRIAZINES……. 61
II.1. 3-chlorométhyl-3'-méthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **7** (btrzCl)…… 61
II.2. 5-(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine **8** (pytrzBr) et 3-(chloromethyl)-5-(6-methylpyridin-2-yl)-1,2,4-triazine **9** (pytrzCl)…..... 63
II.3. 5-(6-(hydroxymethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine **11** (pytrzOH).. 63
III. SYNTHESE DES RUBANS MOLECULAIRES …….. 63
III.1. Synthèse des ligands hétérotopiques saturés…… 64
III.2. Synthèse du ligand homotopique……. 66
IV. SYNTHESE DES COMPLEXES……... 66
IV.1. Synthèse des complexes d'ions métalliques transitionnels d^{10} (Cu^{+}, Ag^{+}, Zn^{2+}…….. 67
IV.2. Synthèse des complexes d'ions métalliques transitionnels $3d^{8}$ (Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+})……. 68
IV.3. Synthèse d'un complexe d'Uranium…… 70
V. CONCLUSIONS ……. 70

CHAPITRE 3. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES……..... 72
I. INTRODUCTION……. 73
II. AUTO-ASSEMBLAGES DES LIGANDS **3**, **5**, **6**, **16** ET **17** LES IONS METALLIQUES TETRAEDRIQUE d^{10} Cu^{I}, Ag^{I} ET Zn^{II}……... 73
II.1. Caractérisation des complexes des ligands **3**, **5**, **6**, **16** et **17** avec Cu^{I}…….... 73

II.1.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible …… 73
II.1.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS ……..... 81
II.1.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire……... 82
II.1.4. Analyse par Diffraction de Rayons X……..... 86
II.2. Caractérisation des complexes des ligands **3**, **5**, **6**, **16** et **17** avec Ag^{I}…….. 89
II.2.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible …… 89
II.2.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS …… 96
II.2.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire……... 97
II.2.4. Analyse par Diffraction de Rayons X……..... 99
II.3. Caractérisation des complexes des ligands **3**, **5**, **6**, **16** et **17** avec le Zn^{II}…. 102
II.3.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible …… 102
II.3.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS…… 111
II.3.3. Analyse par Diffraction de Rayons X……..... 112
III. AUTO-ASSEMBLAGE D'HELICATES HOMO-BRINS HETEROTOPIQUES **12**, **13**, **14**, **15** ET **16** ET HOMOTOPIQUE **17** AVEC LES IONS METALLIQUES OCTAHEDRIQUE $3d^8$ (Ni^{2+}, Co^{2+} ET Cu^{2+})…….. 114
III.1. Caractérisation des complexes de **12**, **13**, **14**, **15**, **16** et **17** avec le Ni^{II}…… 114
III.1.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible…… 114
III.1.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS……... 117
III.1.3. Analyse par Diffraction de Rayons X…….. 119
III.2. Caractérisation des complexes de **12**, **13**, **14**, **15**, **16** et **17** avec le Co^{II}….. 123
III.2.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible…… 123
III.2.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS……... 127
III.2.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire…… 127
III.2.4. Analyse par Diffraction de Rayons X…….. 129
III.3. Caractérisation des complexes de **12**, **13**, **14**, **15**, **16** et **17** avec le Cu^{II}….. 130
III.3.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible…… 130
III.3.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS……... 133
III.3.3. Analyse par Diffraction de Rayons X…….. 134
IV. AUTO-ASSEMBLAGE DE LA SEQUENCE BIPYRIDINE-PYRIDINETRIAZINE **16** (BPY-PYTRZ) ET $UO_2(NO_3)_2$…….. 136
IV.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible ……... 136
IV.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS ……... 136
IV.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire……... 137

CHAPITRE 4. PROPRIETES MAGNETIQUES…… 139
I. PROPRIETES MAGNETIQUES DES IONS DE METAUX DE TRANSITION ET DE LEURS COMPLEXES……..... 140
I.1. Configurations électroniques et moments de spin…….. 140
I.2. Diamagnétisme……... 141
I.3. Paramagnétisme de Curie……... 141
I.4. Zero field splitting…….. 142
I.5. Interactions……. 143
II. METHODE EXPERIMENTALE…… 144
III. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPLEXES MONONUCLEAIRES…… 144
III.1. Complexe mononucléaire du Cu^{2+} …….. 144
III.2. Complexes mononucléaires du Co^{2+}……... 145
III.3. Complexe mononucléaire du Ni^{2+}…… 147

IV. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPLEXES DINUCLEAIRES DU Ni^{II}……. 149
IV.1. Modélisation…… 149
IV.2. Bibliographie……... 150
IV.3. Résultats expérimentaux…….. 153

CONCLUSION GENERALE ……... 155

PARTIE EXPERIMENTALE……... 157
I. PARTIE GENERALE……... 158
II. SYNTHESE DES LIGANDS ORGANIQUES OU BRIQUES MOLECULAIRES... 159
III. AUTO-ASSEMBLAGES AVEC LES METAUX DE TRANSITION…….. 175
IV. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES……... 182

ANNEXE 191

TABLE DES ABREVIATIONS

bpy : 2,2’-bipyridine

bpz : 2,2’-bipyrazine

bpm : 4,4’-bipyrimidine

btz2,2’: 2,2’-bithiazole

btz4,4’: 4,4’-bithiazole

btz : 5,5’-bis-1,2,4-triazine

pytrz : pyridine-triazine

cpytrz : cyclopenta[c]pyridine-triazine

THF : tétrahydrofurane

OTf^- : triflate (trifluorométhanesulfonate)

OTs^- : tosylate (*p*-toluènesulfonate)

OAc^- : acétate

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Hz, MHz : Hertz, mégahertz

J : constante de couplage

Ar : aromatique

δ : déplacement chimique

ppm : partie par million

s : singulet

d : doublet

t : triplet

m : multiplet

q : quaternaire

UV : ultraviolet

nm : nanomètre

ε : coefficient d’extinction molaire

MLCT : Metal Ligand Charge Transfert

LMCT : Ligand Metal Charge Transfert

H-H : Head to Head

H-T : Head to Tail

SMIES : Spectrométrie de Masse à Ionisation Electrospray

u.m.a. : unité de masse atomique

Å : Angström

R_X : Rayons-X

coll. : collaborateurs

mol, mmol : mole, millimole

g, mg : gramme, miligramme

mL : millilitre

min : minute

h : heure

INTRODUCTION ET BUT DU TRAVAIL

I. INTRODUCTION

La chimie de coordination s'est développée de façon magistrale dans ces 40 dernières années. En 1967, Pedersen observe que les éthers couronnes présentaient la propriété de reconnaître une sphère représentée par un cation métallique. C'était la première fois qu'une molécule de synthèse montrait une telle capacité. D.J. Cram développera ce concept qui couvre maintenant un grand nombre de systèmes moléculaires et établira un nouveau domaine de la chimie : la chimie dite « hôte-invité », où la molécule « hôte » peut contenir l'autre molécule : la molécule « invitée ». En 1978, Lehn essaye d'organiser ces nouvelles chimies et propose le terme de «Chimie Supramoléculaire ». En 1987, le triple prix Nobel de chimie est décerné à Pedersen, Cram et Lehn, c'est le témoignage indéniable de l'importance que la Chimie Supramoléculaire occupe et occupera dans le futur. En effet on compte un nombre croissant de publications dans ce domaine et ce nombre ne faiblit pas.

'Qu'est-ce que la Chimie Supramoléculaire ?'[1a] C'est la chimie des **assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire**. Son objectif est de mettre en œuvre et de contrôler les liaisons intermoléculaires non-covalentes comprenant : les liaisons électrostatiques, les liaisons hydrogènes, les liaisons de Van der Waals, les interactions $\pi-\pi$, les interactions de dispersion et les effets hydrophobique et solvophobique.

Une structure supramoléculaire est une entité non seulement de l'addition mais aussi de la coopération des molécules distinctes entre elles. En effet, leur propriété est différente de la simple somme de chaque composant pris individuellement. Une bonne organisation et une combinaison judicieuse des éléments constitutifs conduiront à un système dont les performances seront incroyablement amplifiées.[1b]

La chimie supramoléculaire constitue un domaine scientifique largement interdisciplinaire impliquant :[1a]

- La chimie organique traditionnelle fournit les méthodes de construction des précurseurs de la supramolécule.

- La chimie de coordination est elle essentielle pour former les complexes métal-ligand.

-La crsitallographie nous donne la structure des complexes.

- La chimie physique regroupe les études théoriques et expérimentales des interactions moléculaires pour comprendre les propriétés du nouveau système supramoléculaire.

- La modélisation moléculaire aide à se rendre compte du comportement de ce dernier.

- La biochimie implique des processus biologiques qui sont tous fondés sur la fixation et la reconnaissance d'un substrat.

- La science des matériaux qui étudie des propriétés des solides.

[1a] Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
[1b] Bkouche-Waksman, I.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Alpha, B.; Deschenaux, R; Lehn, J.-M. *Helv. Chim. Acta.* **1991**, *74*, 1163-1170.

La Chimie Supramoléculaire peut être divisée en deux grands domaines[2] : la chimie dite « hôte-invité » (Host-Guest chemistry) et l'auto-assemblage moléculaire.

- La chimie « hôte-invité » est la recherche de grandes molécules « hôtes » capable d'entourer des molécules « invitées » plus petites en générant des interactions non-covalentes.

- L'auto-assemblage est une association spontanée et réversible de deux ou plusieurs composants pour former un ensemble lié par des interactions non-covalentes.

Ce qu'il faut retenir des principaux concepts de la Chimie Supramoléculaire :

- **L'auto-organisation des systèmes** : Un système subissant une auto-organisation est un système capable de générer spontanément une architecture supramoléculaire bien définie à partir de ses composants et dans des conditions données.

- **L'auto-assemblage** : on peut utiliser ce terme pour désigner l'évolution vers un confinement spatial dû à la connexion spontanée de quelque composants ou nombreux composants. (engendrant des supramolécules oligomoléculaires discrètes ou des assemblages polymoléculaires étendus comme des couches moléculaires, des films, des membranes).

- **L'auto-reconnaissance** : l'action de reconnaître le semblable du différent, le soi du non-soi renfermée dans la sélection spontanée et l'assemblage préférentiel des composants semblables d'un mélange.

L'auto-assemblage en chimie supramoléculaire représente un concept puissant et hautement efficace pour la création spontanée et programmée d'objets moléculaires complexes et des architectures à l'échelle nanométrique, à partir de petites unités moléculaires. Les systèmes supramoléculaires programmés sont divisés en deux catégories :

- **L'auto-assemblage d'architectures inorganiques** implique la génération spontanée d'architectures métallo-supramoléculaires bien définies à partir de ligands organiques et d'ion métalliques.

- **L'auto-assemblage de structures supramoléculaires organiques** : utilise les interactions autres que la liaison de coordination avec des ions métalliques, comme : les effets électrostatiques, la liaison hydrogène, la liaison de Van der Waals, etc...

Lors de l'auto-assemblage d'architectures inorganiques il se produit une étape de reconnaissance moléculaire (lors du contact entre récepteur (ruban moléculaire) et substrat (ion métallique)) qui dépend de plusieurs facteurs critiques, structuraux et interactionnels :

---

[2] Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *26*, 1304-1319.

- **La nature des connectivités** : la géométrie de coordination des ions métalliques.

- **Les caractéristiques structurales des composants organiques** : nature, nombre et disposition des sites de fixation, espaceurs séparant les unités moléculaires coordinantes.

- **Les effets stériques et conformationnels des différentes espèces assemblées** : aboutissant éventuellement à une prédisposition ou une préorganisation (énergie des conformations et des configurations).

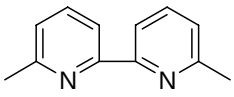
- **Le principe d'occupation maximale des sites** : le système évolue vers les espèces présentant l'occupation la plus complète des sites de fixation disponibles (coopérativité positive), c'est-à-dire vers le système thermodynamiquement le plus stable.

Parmi les nombreux auto-assemblages publiés, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'auto-assemblage de rubans moléculaires autour de cations métalliques formant une double hélice[3] dont la structure évoque celle de l'ADN[4] : les hélicates.

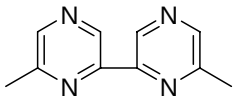
Par analogie avec le ruban moléculaire bis-bipyridine[5] développé par Lehn, notre équipe était arrivée à préparer des ligands bis-bidentés à partir de bis-hétérocycles de structures α,α'-diimine (bpy-bpz, bpy-bpm, bpy-btz-2,2', bpy-btz-4,4') qui conduisent à la formation de double-hélices par auto-assemblage avec les cations de métaux de transition à géométries de coordination tétraédrique. Les complexes obtenus peuvent présenter deux types de configuration : parallèle *H-H* (Head to Head) ou antiparallèle *H-T* (Head to Tail). Nous avons pu démontrer expérimentalement que l'orientation adoptée par ces brins moléculaires autour du cation ne dépendaient dans ce cas précis que de leur configuration électronique : en effet ni la stéréochimie, ni l'encombrement stérique autour du ligand, ni la nature du site coordinant, ni le nombre de ceux-ci (identiques par ailleurs) ne sont en mesure d'induire une orientation privilégiée.[6]

---

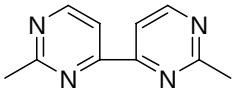
[3] Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B.; Moras, D. *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A **1987**, *84*, 2565-2569.
[4] Watson, J. D.; Crick, F. C. H. *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
[5] Harding, M. M.; Koert, U.; Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Piguet, C.; Siegel, J. *Helv. Chim. Acta.* **1991**, *74*, 595-610.
[6] Mathieu, J.; Ghermani, N.; Bouhmaida, N.; Fenet, B.; Marsura, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3172-3185.



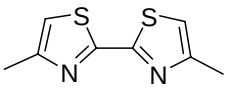
6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine



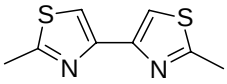
6,6'-diméthyl-2,2'-bipyrazine



6,6'-diméthyl-4,4'-bipyrimidine



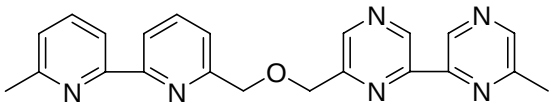
44'-diméthyl-2,2'-bithiazole



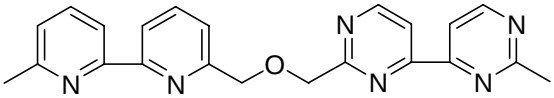
2,2'-diméthyl-4,4'-bithiazole

Figure 1. Briques moléculaires bis-hétérocycliques élémentaires étudiées.

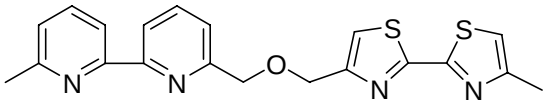
En outre, ce constat a été mis en évidence dans les complexes étudiés comprenant des unités moléculaires bipyrazine,[7] 4,4-bipyrimidine,[7] et bithiazoles[8] avec les ions Cu^{I} , Ag^{I} et Zn^{II} pour lesquels une orientation unique *H-H* ou *H-T* est trouvée.



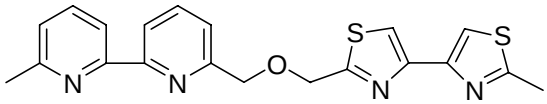
Dimère bipyridine-bipyrazine



Dimère bipyridine-bipyrimidine



Dimère bipyridine-bithiazole2,2'



Dimère bipyridine-bithiazole4,4'

Figure 2. Brins moléculaires étudiés.

II. BUT DU TRAVAIL

Le premier objectif de notre travail s'inscrit dans la continuité des précédents travaux du laboratoire visant à préparer des systèmes bis-hétérocycles nouveaux conservant certaines des caractéristiques des systèmes déjà étudiés.

- l'hétéroatome d'azote comme site coordinant

- même environnement de coordination (même encombrement stérique au voisinage immédiat du site de coordination)

- même position de coordination, enchaînements α,α-diimine.

Compte-tenu de ces critères , les composants bis-hétérocycliques suivants ont été choisis : 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine (btrz), 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-

[7] Bodar-Houillon, F.; Humbert, T.; Marsura, A.; Regnouf de Vains, J.-B.; Dusausoy, O.; Bouhmaida, N.; Ghermani, N.E.; Dusausoy,Y. *Inorg. Chem.* **1995**, *34,* 5205-5209.
[8] Krause, K.; Krause, R. A.; Lamtruong, S. *J. Coord. Chem.* **1988**, *19*, 91-99.

triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine (cpytrz), 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine (pytrz).

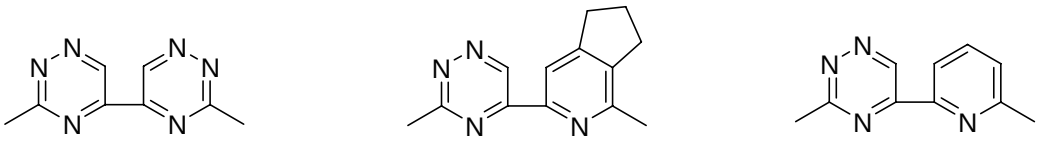
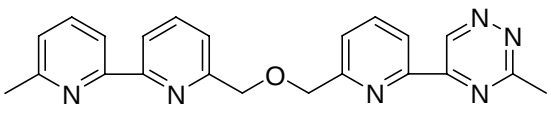


Figure 3. Briques moléculaires bis-hétérocycliques choisies.

Nous avons utilisés ces briques moléculaires pour réaliser dans un premier temps des complexes avec les ions de la série d^{10} Cu^{I}, Ag^{I} et Zn^{II} et en étudier leur structure et leur propriétés physico-chimiques.

Dans un deuxième temps ces systèmes ont été associés à une seconde unité bis-hétérocyclique invariante (6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine) de manière à étendre la première bibliothèque de brins moléculaires.



Le second objectif se situe dans la même perspective de continuité des précédents travaux du laboratoire, mais il s'agira dans ce cas d'étudier les propriétés de coordination de notre bibliothèque de ligands avec les métaux de transition de la série $3d^{n}$ (Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}), ainsi que les propriétés physico-chimiques et structurales des complexes obtenus.

Le troisième et dernier objectif retenu est fortement interdisciplinaire avec la physique des matériaux et dédié spécifiquement à la recherche et l'étude des propriétés magnétiques d'un certain nombre de complexes de la série $3d^{n}$ (Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}).

Dans ce sens, nous avons synthétisé à nouveau les ligands hétérotopiques bis-bidentés (bpy-bpz, bpy-bpm, bpy-btz-2,2', bpy-btz-4,4'), effectué et analysé les structures Rx des monocristaux chaque fois qu'ils ont pu être obtenus et étudié leur propriétés magnétiques potentielles sur un plan expérimental et théorique en collaboration avec les physiciens du domaine.

En dernier lieu, sur la base de la littérature antérieure récente[9] nous avons initialisé une étude spécifique en marge des précédentes, concernant les ligands bidentés contenant spécifiquement une ou deux unités 1,2,4-triazines susceptibles de fournir de nouveaux complexes avec des actinides et en particulier dans ce mémoire l'étude des propriétés de coordination du ligand bpy-pytrz avec l'ion Uranium ont été abordées.

---

[9] Hudson, M.J.; Boucher, C. E.; Braekers, D.; Desreux, J. F; Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. St J.; Harwood, L. M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; Youngs, T. G. A. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1171-1183.

CHAPITRE 1

ETAT DE L’ART ANTERIEUR

I. AUTO-ASSEMBLAGES TYPES EN CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE

Plusieurs types d'architectures supramoléculaires sont connus : hélicates, grilles, cylindres, oligomères, polygones … Dans cette partie, nous présentons quelques assemblages typiques d'architectures inorganiques.

I.1. Hélicates

Le terme « hélicate » a été introduit par Lehn et *coll.* en 1987 pour décrire un complexe polymétallique constitué de rubans moléculaires capables de s'organiser autour de centres métalliques en formant une double-hélice.[1] Il est formé par contraction du mot *hélix* (en grec : ελιξ = en hélice, spirale) et du suffixe *–ate* qui caractérise des complexes « hôte-invité » entre des récepteurs (pré)organisés et des ions métalliques de la même façon que des coronn*ates* (complexes macrocycliques d'ions alcalins) ou des crypt*ates* (complexes macropolycycliques dans lesquels sont encapsulés des ions métalliques).[10]

On peut esquisser une analogie entre les acides nucléiques et les hélicates, avec d'un côté les brins polynucléotidiques enroulant un axe central formé par des liaisons hydrogènes complémentaires entre les bases nucléotiques de l'ADN, et d'un autre côté les brins ligands polyatomiques autour d'une série d'ions métalliques maintenus par des liaisons de coordination dans les hélicates.

L'importance des hélicates concerne le développement et la connaissance des processus fondamentaux de l'auto-assemblage moléculaire.

I.1.a. Hélicates mono-brins

Par exemple, le ligand bis-phenantroline **1** s'enroule autour d'un ion métallique et se comporte comme un système tétradentate qui occupe quatre positions équatoriales autour de l'ion métallique dans l'état solide, l'anion triflate[11] ou la molécule d'eau[12] occupe la position axiale dans la structure cristalline.

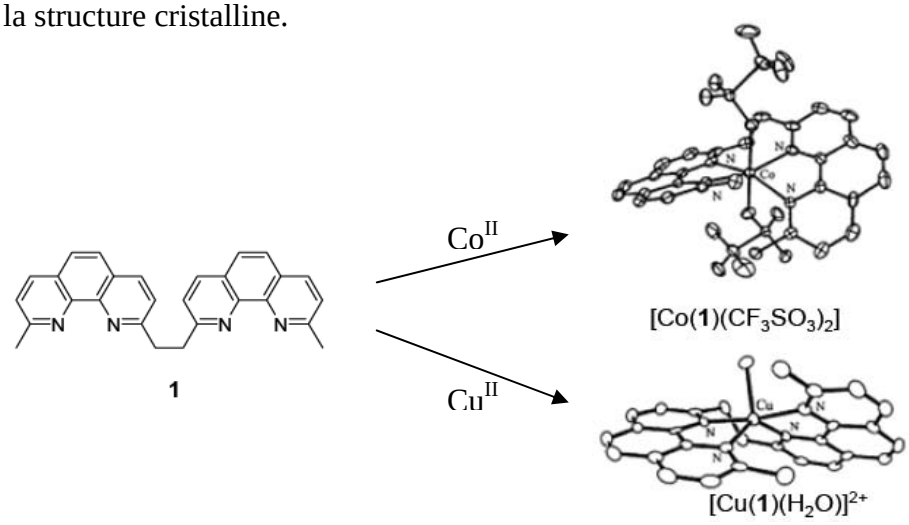


Figure 4. Hélicate mono-brin du ligand **1** avec Co^{II} ou Cu^{II}.[11-12]

[10] Piguet, C.; Bernadinelli, G.; Hopfgartner, G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062.
[11] Youinou, M.-T.; Ziessel, R.; Lehn, J.-M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.
[12] Yao, Y.; Perkovic, M. W.; Rillema, D. P.; Woods, C. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3956.

I.1.b. Hélicates double-brins

Un mélange de brins allant du di- au penta-bipyridine **2**, **3**, **4**, **5** réagi spontanément avec un sel de Cu^{I} pour produire exclusivement et sélectivement des hélicates double-brins $[Cu_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$, $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$, $[Cu_4(\mathbf{4})_2]^{4+}$, $[Cu_5(\mathbf{5})_2]^{5+}$ avec aucune trace des molécules mixtes d'après la ^{1}H-RMN.[13] Ce processus d'auto-reconnaissance concerne l'information structurale judicieuse et les facteurs thermodynamiques appropriés. D'une part, les ligands oligobipyridine **2**, **3**, **4**, **5** ont des structures adaptées pour générer des hélicates double-brins avec un ion tétraédrique Cu^{I} (information intrinsèque). D'autre part, le principe d'occupation maximal des sites et les facteurs entropiques empêchent la formation du mélange compliqué des polymères et des hélicates mixtes (facteurs thermodynamiques).

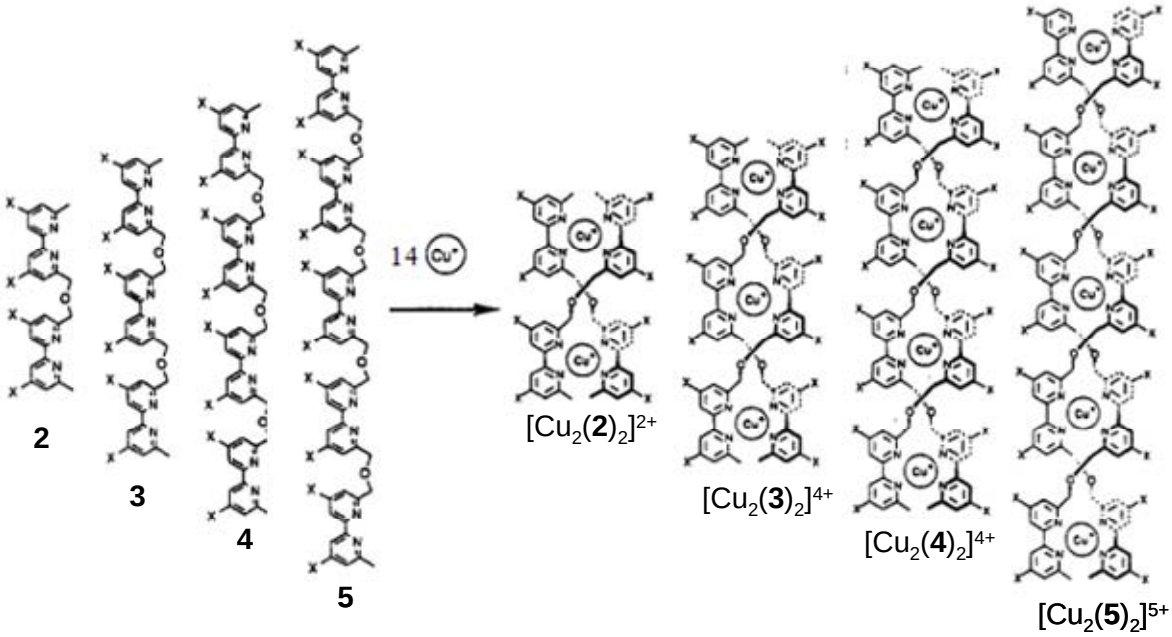


Figure 5. Auto-assemblage des hélicates double-brins à partir d'un mélange des brins oligobipyridine.[13]

I.1.c. Hélicates triple-brins

Les dérivés du dicatéchol **6**,[14] **7**[15] peuvent coordiner le Ti^{IV} pour former les hélicates dinucléaires triple-brins (Fig. 6). Ces complexes Ti^{IV} sont préparés par dissolution de 3 éq. du ligand (**6** ou **7**), de 2 éq. de $[TiO(acac)_2]$ et de 2 éq. de carbonate du métal alcalin dans le DMF. La solution rouge est agitée pendant une nuit à température ambiante après élimination des solvants, les cristaux sont obtenus par diffusion lente à travers une solution du complexe dans la DMF. Dans l'état solide de chaque complexe, deux cations alcalins sont enveloppés à l'intérieur de l'hélicate, chacun s'attache aux atomes d'oxygène catécholate et à trois molécules de DMF (centre durs « HSAB »). Une autre molécule de DMF ou d'H_2O est encapsulée respectivement au centre de la cavité des complexes avec **6** et **7**.

[13] Krämer, R.; Lehn, J.-M.; Marquis-Rigault, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394.
[14] Albrecht, M.; Janser, I.; Kamptmann, S.; Weis, P.; Wibbeling, B.; Fröhlich, R. *Dalton Trans.* **2004**, 37-43.
[15] Albrecht, M.; Janser, I.; Houjou, H.; Fröhlich, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2839-2850.

Albrecht et *coll.* ont démontré l'influence de la structure de l'espaceur sur la formation du complexe. Des ligands **8** et **9**, avec quatre groupes méthyles à la place des atomes d'hydrogène sur les espaceurs phényles, donnent non seulement les hélicates dinucléaires triple-brins mais aussi les oligomères et les polymères comme sous-produits.[16]

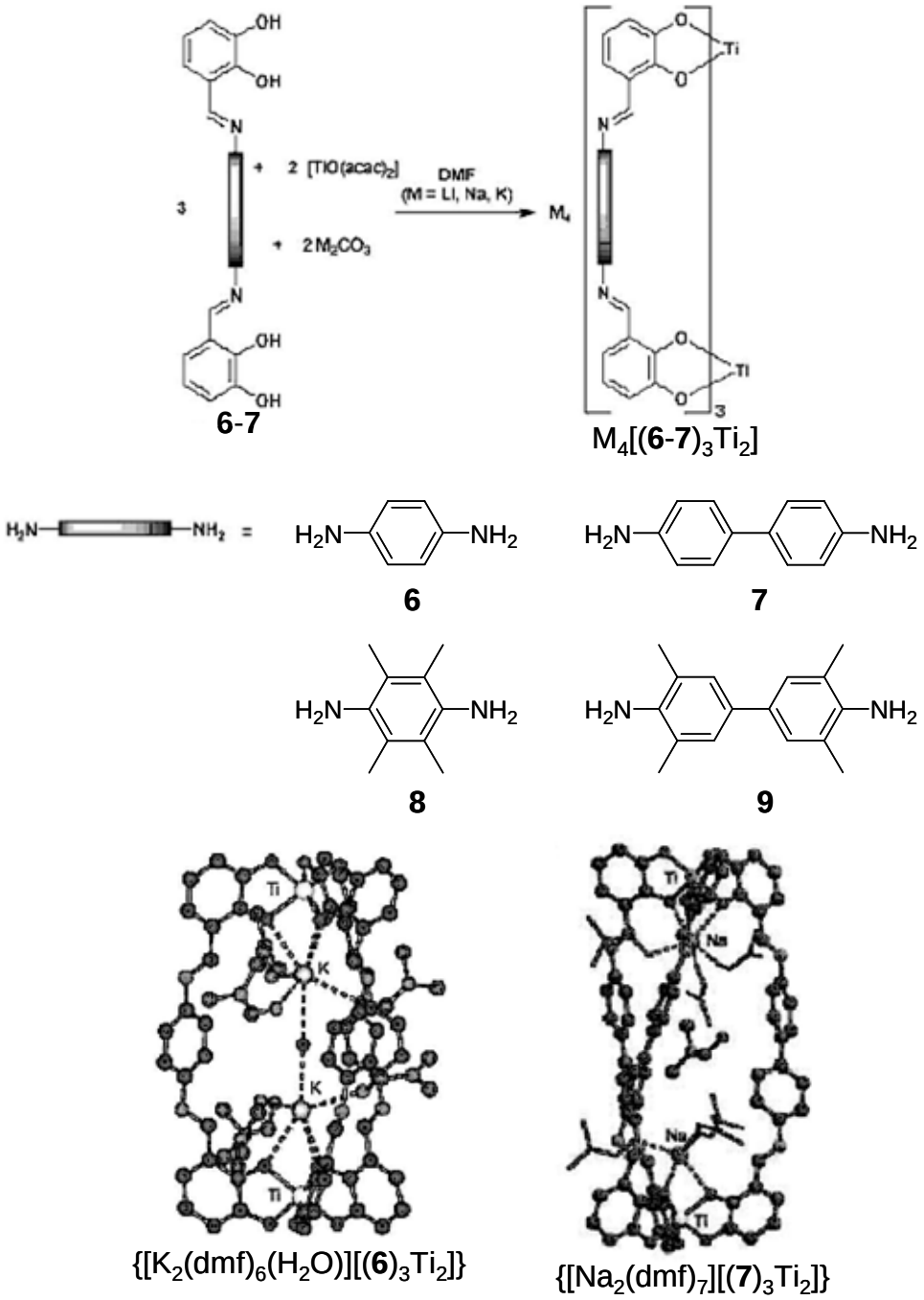


Figure 6. Synthèse et structures de rayons X des hélicates dinucléaires triple-brins des ligands **6**, **7** avec Ti^{IV}.[14-16]

[16] Janser, I.; Albrecht, M.; Hunger, K.; Burk, S.; Rissanen, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 244-251.

Le ligand bis-(benzene-*O*-dithiol) **10** réagit avec l'ion Ti^{4+}. La réaction d'auto-assemblage donnera un hélicate triple-brin homotopique dinucléaire $[Ti_2(\mathbf{10})_3]^{4-}$. Ce travail montre pour la première fois qu'un hélicate est obtenu exclusivement à partir des groupements donneurs benzene-*O*-dithiolato.[17]

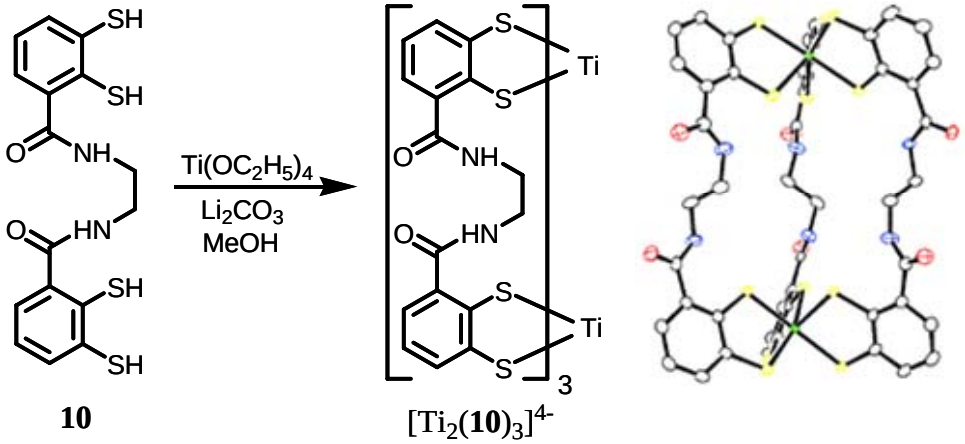


Figure 7. Synthèse du complexe triple-brin dinucléaire $[Ti_2(\mathbf{10})_3]^{4-}$.[17]

I.1.d. <u>Hélicates quadruple-brins</u>

On prédit que la synthèse d'un hélicate quadruple-brin saturé est obtenue à partir de la combinaison de centres métalliques à géométries plan-carré et des ligands oligomonodentates.[10] A partir de ce postulat, un hélicate dinucléaire quadruple-brins saturé **12** est formé par la réaction entre le ligand **11** et $[PdI_2(py)_2]$. Le complexe dimère se forme d'abord en présence de triflate d'argent, ensuite la diffusion du diéthyle éther à travers une solution de ce dimère dans l'acétonitrile contenant l'hexatrifluorophosphate d'amonium donne l'hélicate **12**.[18] Dans l'état solide de **12**, chaque atome de palladium plan-carré se coordine avec quatre ligands **11** et un anion PF_6^- interne. A l'extérieur, il y a trois autres anions PF_6^- et deux molécules de solvant (acétonitrile).

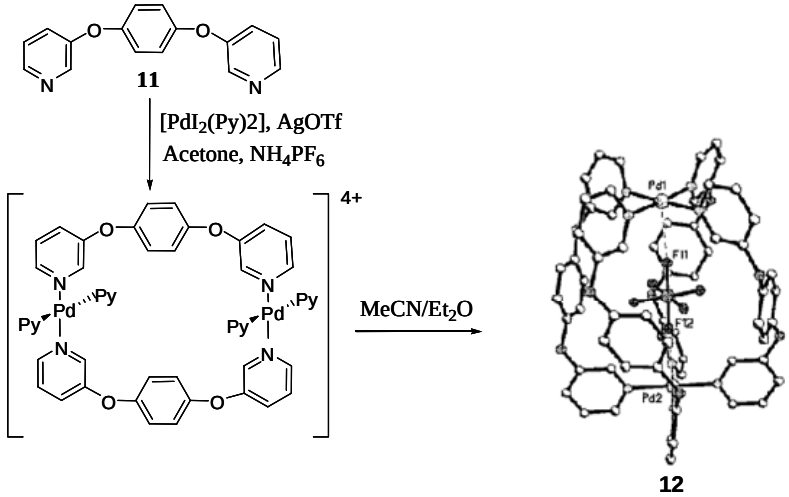


Figure 8. Synthèse et structure X-ray de l'hélicate quadruple-brins du ligand **11** et son complexe $[PdI_2(Py)_2]$ **12**.[18]

[17] Hahn, F. E.; Kreickmann T.; Pape, T. *Dalton Trans*. **2006**, 769-771.
[18] McMorran D.A.; Steel P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295-3297.

I.1.e. Hélicates circulaires

Le premier hélicate circulaire mono-brin polymétallique contenant un lanthanide a été synthétisé par Piguet et *coll.*.[19] Le mélange stœchiométrique du ligand **13** benzimidazole-pyridine (1 éq.) et de $Eu(OTf)_3.5H_2O$ (1 éq.) dans le mélange acétonitrile/chloroforme fournit 84% de monocristaux $[Eu_3(\mathbf{13})_3(OTf)_9](H_2O)_4$ après diffusion lente du diéthyle éther.

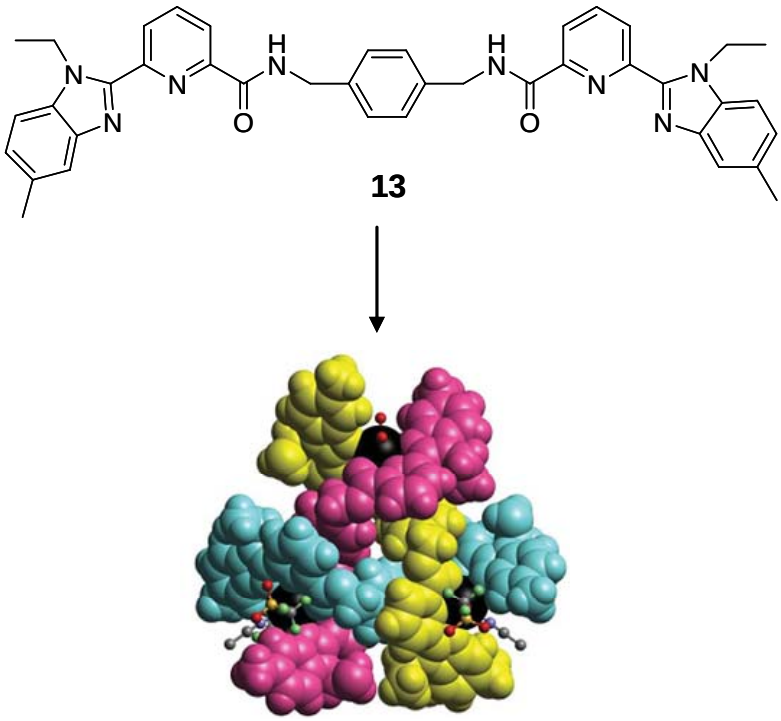


Figure 9. Ligand **13** et structure de son hélicate avec $Eu(OTf)_3.5H_2O$.[19]

Lehn et *coll.* ont préparé un hélicate circulaire double-brin à partir du ligand tris-bipyridine **3** contenant l'espaceur flexible CH_2-O-CH_2 et de $FeCl_2$.[20]

[19] Senegas, J.-M.; Koeller, S.; Bernardinelli, G.; Piguet, C. *Chem. Com.* **2005**, 2235-2237.
[20] Hasenknopf, B.; Lehn, J.-M.; Boumediene, N.; Dupont-Gervais, A.; Van Dorsselaer, A.; Kneisel, B.; Fenske, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956-10962.

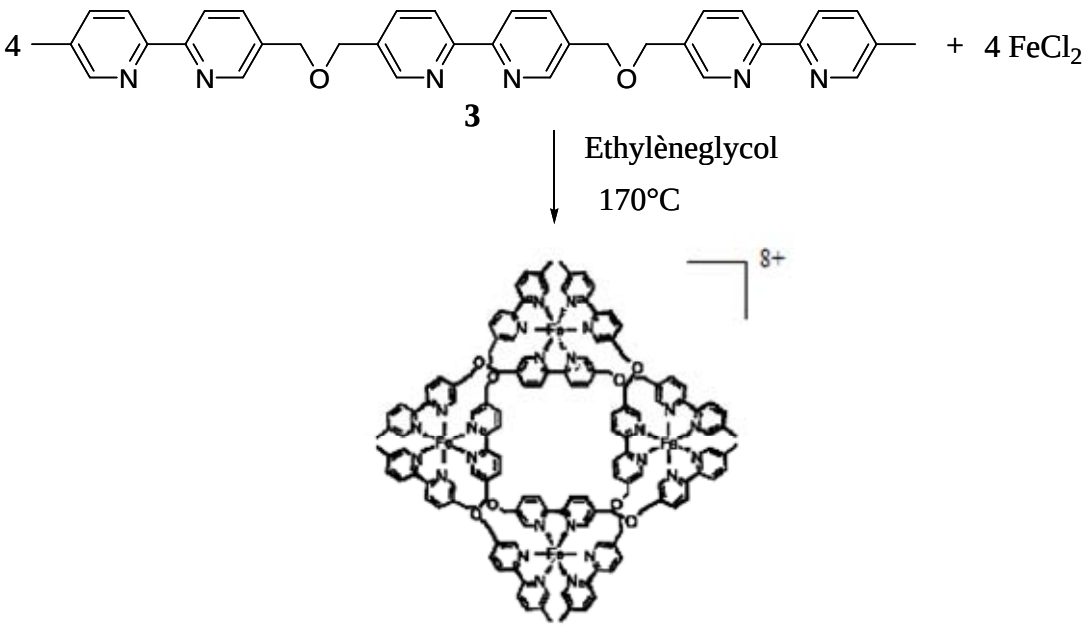


Figure 10. Auto-assemblage d'un hélicate circulaire tétranucléaire à partir de quatre ligands **3** et de quatre ions Fe^{II} en présence de l'anion chlorure.[20]

Steel P. J. a effectué une réaction entre le ligand **14** et AgOTf pour obtenir un hélicate circulaire triple-brin trinucléaire.[21]

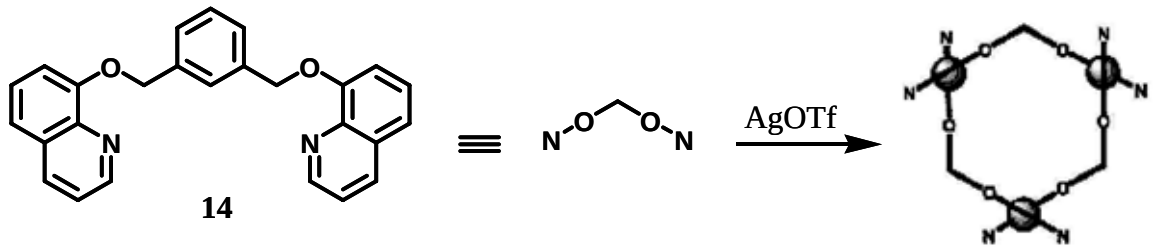


Figure 11. Ligand **14** et structure de son hélicate circulaire avec AgOTf.[21]

D'après Hannon et *coll.*,[22] le ligand **15** se complexe avec des ions métalliques à géométrie de coordination tétraédrique et peuvent donner des dimères. Au contraire, la complexation avec les ions métalliques à géométrie de coordination octaédrique (Ni^{II}) ou penta-coordinant (Cu^{II}) conduit à des hélicates circulaires triple-brins trinucléaires. Dans ces structures cristallines, chaque ion Ni^{II} se lie avec deux sites pyridyl-imine et une molécule d'acétate didentate, chaque ion Cu^{II} se coordine également avec deux sites piridyl-imine et un atome oxygène du groupement acétate.

[21] Al-Mandhary, M. R. A.; Steel P. J. *Inorg. Chem. Com.* **2002**, *5*, 954-957.
[22] Hamblin, J.; Tuna, F.; Bunce, S.; Childs, L. J.; Jackson, A.; Errington, W.; Alcock, N. W.; Nierengarten, H.; Van Dorsselaer, A.; Leize-Wagner, E.; Hannon, M. J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9286-9296.

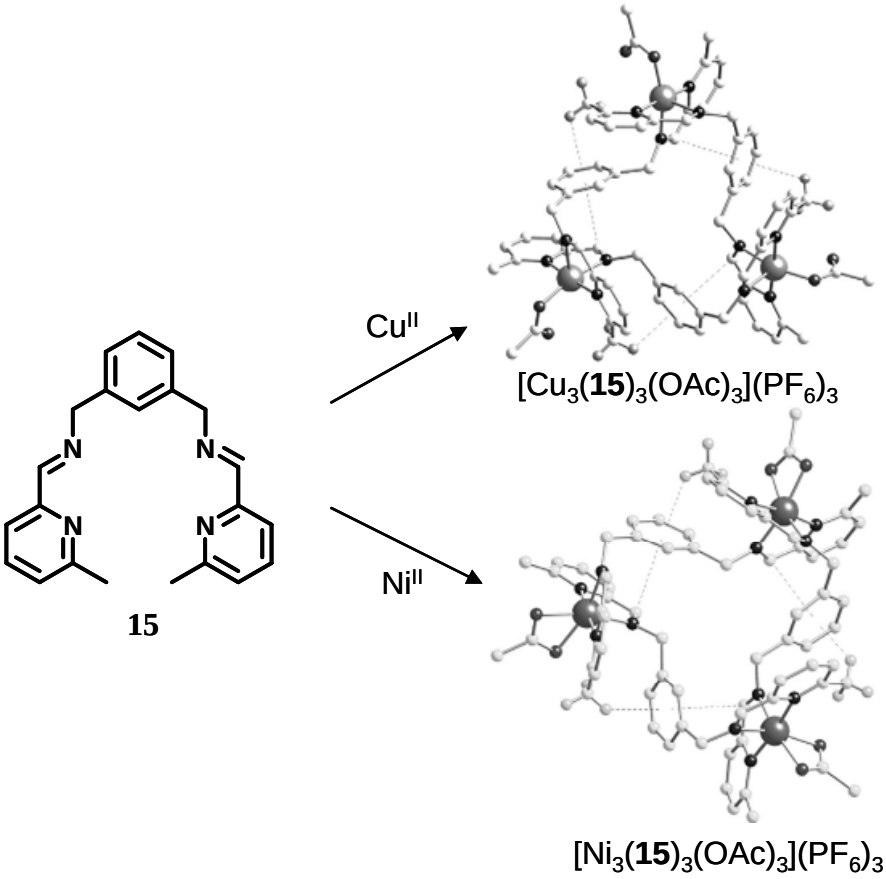


Figure 12. Hélicates circulaires triple-brins trinucléaires du ligand **15** avec Cu^{II} et Ni^{II}.[22]

I.2. Les treillis moléculaires

I.2.a. Grilles moléculaires

La conformation du ligand et l'application d'une géométrie de coordination adéquate dans le processus d'assemblage permet la formation de différentes architectures de complexes de coordination. Les grilles moléculaires notamment sont les plus stables thermodynamiquement quand les ions métalliques de géométrie tétraédrique se combinent avec un ligand plan contenant les unités bidentates.[23] Le ligand **16** ayant des unités pyrimidine et pyridine possède deux unités bidentates.[24] La structure cristalline du ligand **16** montre qu'il est pratiquement plan. La réaction de **16** dans l'acétonitrile à température ambiante avec l'hexafluorophosphate de tétrakis (acétonitrile) cuivre (I), de triflate d'argent ou de zinc donne une grille [2×2] rhomboédrique.

[23] Ruben M.; Rojo, J.; Romero-Salguero, F. J.; Uppadine, L. H.; Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644-3662.
[24] Patroniak, V.; Stefankiewicz, A. R.; Lehn, J.-M.; Kubicki, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4168-4173.

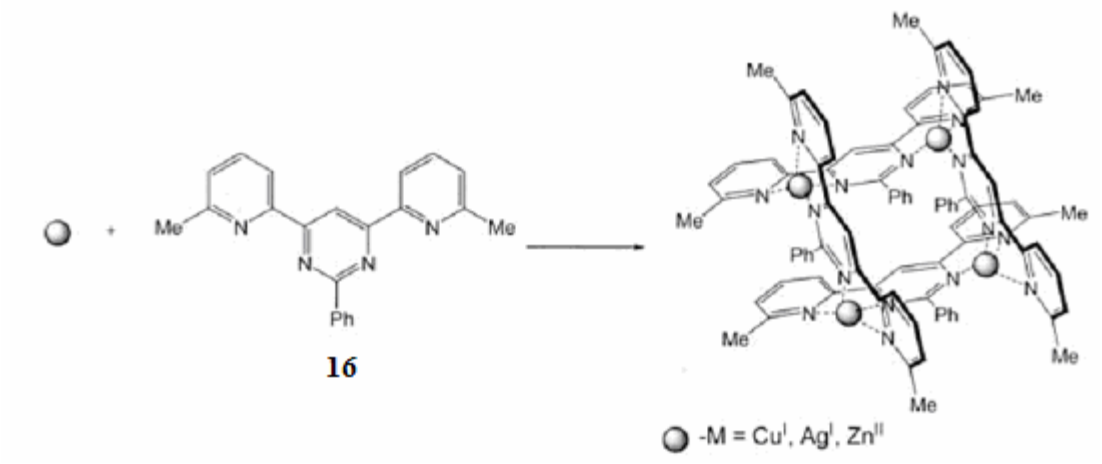


Figure 13. Auto-assemblage du ligand plan **16** et les ions métalliques de géométrie tétrahédrique (Cu^{I}, Ag^{I}, Zn^{II}) pour donner d'une architecture grille [2×2].[24]

Lehn a présenté la génération d'une architecture grille supramoléculaire par sélection de composants dans une bibliothèque dynamique de ligands.[25] En combinant 2 éq. d'acide 3-amino-4-hydroxybenzènesulfonique **17** et 1 éq. du ligand **18** ceux-ci forment un complexe grille [2×2] en présence de Zn^{II}. Cette formation représente un processus d'auto-organisation à deux niveaux concernant la formation du ligand à travers la condensation d'imine entre **17** et **18**, par une suite de coordination avec des ions métalliques et d'assemblage subséquent pour former une architecture grille. Il y a eu un point remarquable dans la réaction : aucune trace de composants mono-imine ou bis-imine a été trouvée par ^{1}H-RMN avant addition d'ion métallique dans le mélange en utilisant les mêmes conditions de pH que lors de l'obtention du complexe en présence de métal.

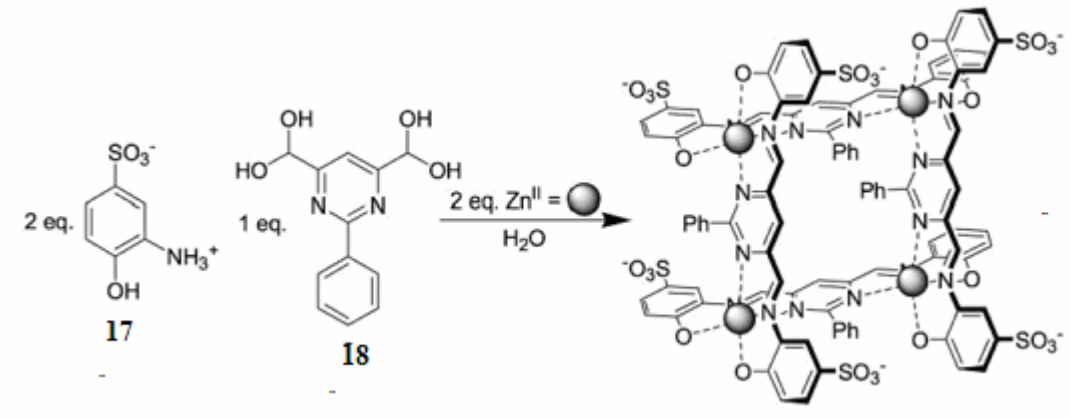


Figure 14. Auto-assemblage à deux niveaux de deux composants (**17** et **18**) donne un complexe grille [2×2].[25]

[25] Nitschke, J. R.; Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A **2003**, *100*, 11970-11974.

I.2.b. Echelles moléculaires

Plusieurs composants d'échelles [2×2]L et [2×3]L sont présentés dans la littérature. Pour former les complexes échelles suivants, la bipyrimidine bidentate a été utilisée.[26] Dans la réaction, un processus d'auto-assemblage d'un mélange de ligands devrait se produire.

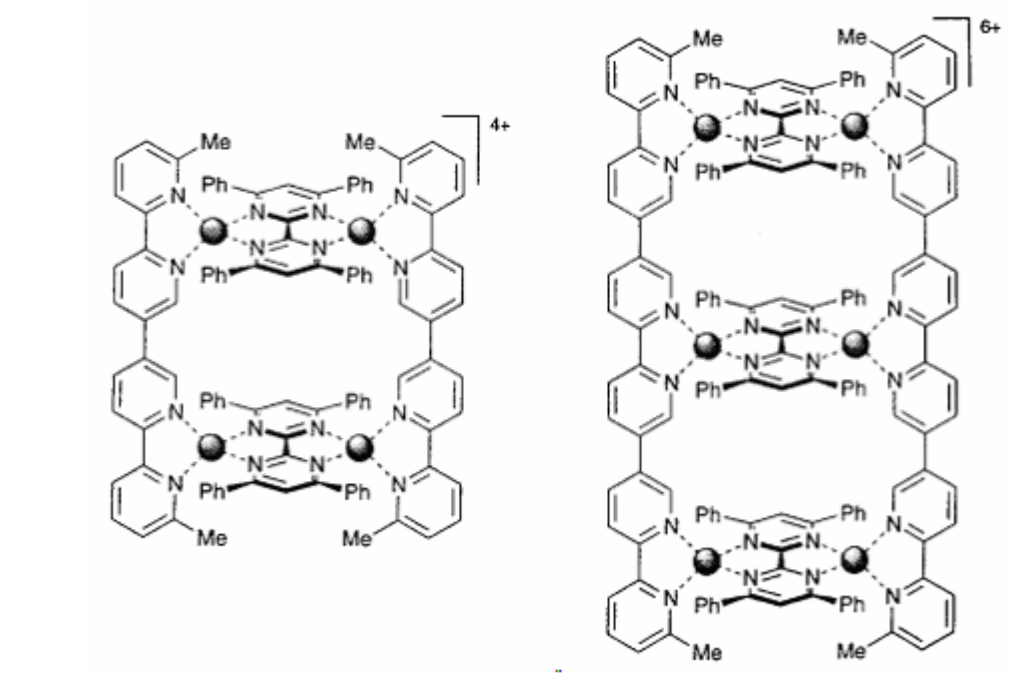


Figure 15. Echelles moléculaires [2×2]L et [2×3]L.[26]

Pardo et *coll.*[27] ont préparé des composants d'échelles hexanucléaires homométalliques du Cu^{II} à partir des complexes binucléaires du Cu^{II} contenant deux ligands dioxamates substitués par des aromatiques $[Cu_2L_2]^{4-}$ (L= mpba **19**, Me_3mpba **20** et ppba **21**), obtenu lors de la réaction de deux dérivés esters du ligand L avec Cu^{II} dans une solution aqueuse basique,[28] et le complexe Cu^{II} mononucléaire non-saturé comprenant une polyamine tridentate $[Cu(Me_5diène)]^{2+}$.

[26] Baxter, P. N. W.; Hanan, G. S.; Lehn, J.-M. *Chem. Commun.* **1996**, 2019.
[27] Pardo, E.; Ruiz-García R.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez C.; Filali, Y.; Chamoreau, L.-M.; Journaux, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4504-4514.
[28] Fernández, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Muñoz, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3039.

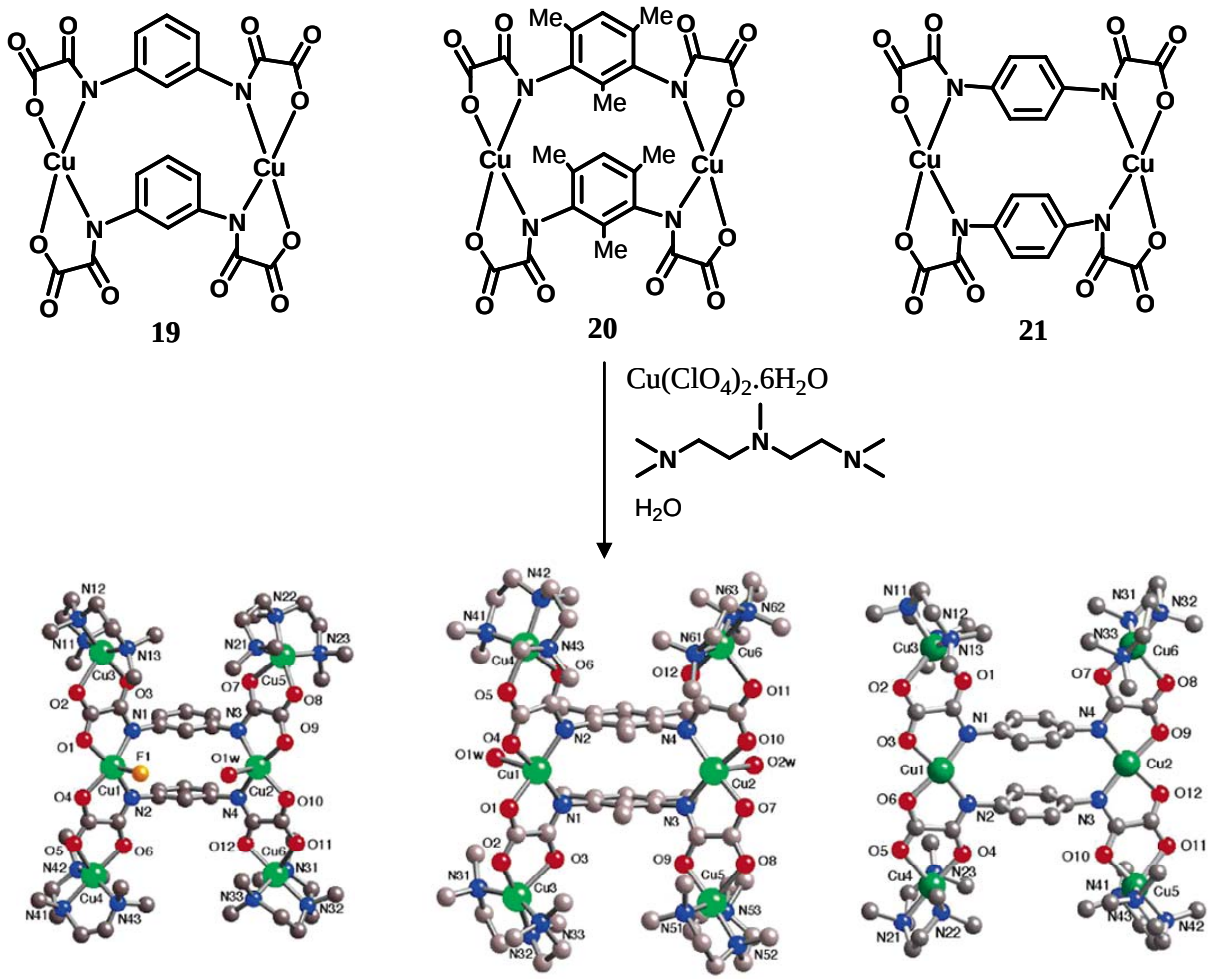


Figure 16. Composants échelles hexanucléaires homométalliques Cu^{II}.[27]

I.2.c. Etagères moléculaires

Quelque composants ayant une structure secondaire étagère [3]R ont été déclarés.[29]

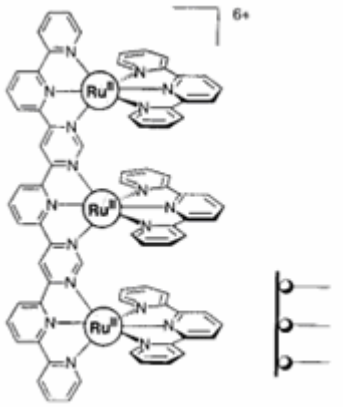
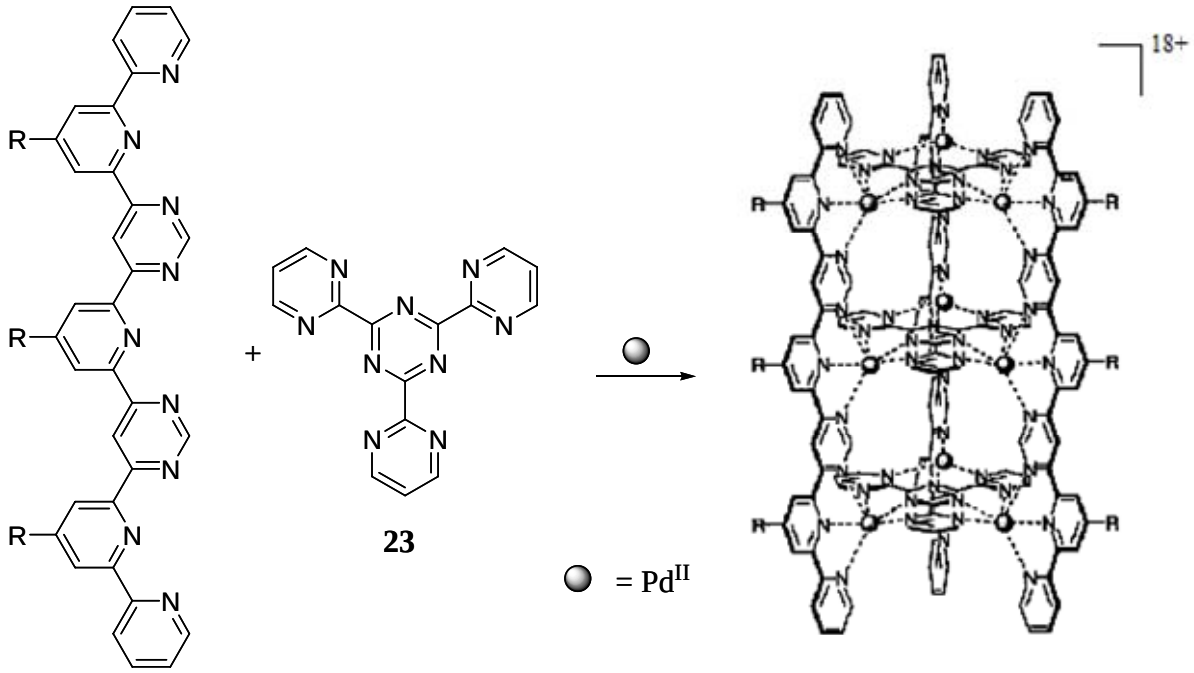


Figure 17. Etagère moléculaire [3]R.[29]

[29] Hanan, G. S.; Arana, C. R.; Lehn, J.-M.; Fenske, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1122.

I.2.d. Cylindres moléculaires

Le cylindre moléculaire $[Pd_9(\mathbf{22})_3(\mathbf{23})_3]^{18+}$ a été formé par auto-assemblage du mélange en quantités stœchiométriques appropriées des ligands **22** + **23** avec le Pd^{II}. Ainsi, le processus de complexation a généré 54 liaisons non-covalentes entre les 15 substrats (9 Pd^{II}, 3 ligands **22** et 3 ligands **23**).[30]



R= -SPh

22

Figure 18. Cylindre moléculaire $[Pd_9(\mathbf{22})_3(\mathbf{23})_3]^{18+}$.[30]

I.3. Tectonique moléculaire, polymères et dendrimères

I.3.a. Tectonique moléculaire

Le concept de tectonique moléculaire a été développé par Hosseini M. W..[31] La tectonique moléculaire traite de la conception et de la formation des réseaux moléculaires. Cette stratégie est basée sur l'utilisation des tectons qui sont des éléments de construction actifs portant dans leur structure des informations de reconnaissance (sites d'interaction) et des caractéristiques géométriques permettant l'itération des processus de reconnaissance. La seule stratégie pour générer des réseaux moléculaires, dont la taille est de l'ordre du millimètre, à partir d'unités moléculaires est l'auto-assemblage moléculaire. Ce phénomène utilise plusieurs interactions non-covalentes et un processus réversible : van der Waals, électrostatique, liaisons hydrogène et certains types de liaisons de coordination… Nous donnons ci-après quelques exemples de réseaux issus de la tectonique moléculaire.

---

[30] Garcia, A. M.; Bassani, D. M.; Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1234-1238.

[31]Hosseini, M.W. *Actualité Chimique* **2005,** *290-291*, 59-71; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313-323.

Le métallaporphyrine **24**-Zn (Fig. 19)[32] est un tecton auto-complémentaire comprenant un centre métallique capable d'être coordiné et deux pyridines comme sites coordinants. L'auto-assemblage de ce tecton conduit à un réseau de coordination 3D : chaînes hexagonales. La formation de cette architecture résulte de l'auto-interconnexion des tectons par la formation des liaisons Zn-N entre les centres métalliques à géométrie octaédriques et des unités pyridines.

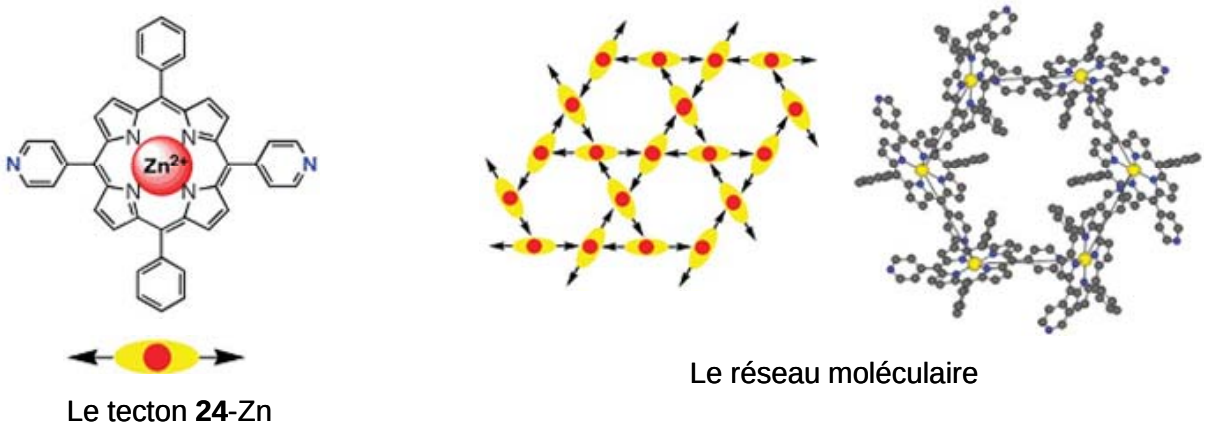


Figure 19. Le réseau 3D formé par le tecton auto-complémentaire **24**-Zn.[32]

Le nouveau dérivé de *p-tert*-butylthiacalix[4]arène **25** avec quatre groupements nitrile est préparé par Kozlova et *coll*..[33] Le ligand **25** joue le rôle de tecton bis-bidentate. De chaque côté d'une unité **25**, deux groupements nitrile se coordinent avec le même cation métallique. La formation du réseau moléculaire résulte de la coordination de ce ligand avec des cations argent à géométrie de coordination tétraédrique. En outre, la formation du réseau est indépendante de la nature de l'anion utilisé.

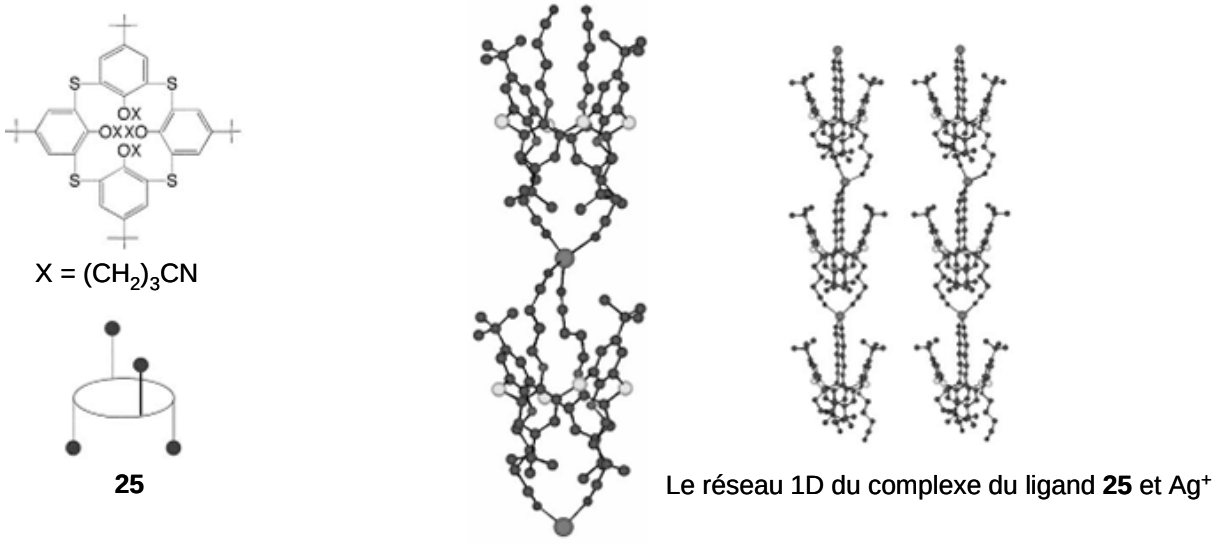


Figure 20. Complexe du ligand **25** et Ag^{+}.[33]

[32] Deiters, E. ; Bulach, V. ; Hosseini, M. W. *Chem. Com.* **2005**, 3906.
[33] Kozlova, M. N.; Ferlay, S.; Solovieva, S. E.; Antipin, I. S.; Konovalov, N. K.; Hosseini, M. W. *Dalton Trans.* **2007**, 5126-5131.

Le complexe plan-carré Ni **26** est un métallatecton anionique formé en présence du cation Et_4N^+. L'architecture infinie peut être obtenue par remplacement du cation organique ammonium par le cation sodium capable d'interagir avec les atomes d'azotes riches en électrons des unités 4,5-diazafluorène du complexe **26**. C'est-à-dire que le sodium joue un rôle de connecteur et relie les complexes anioniques consécutifs.[34]

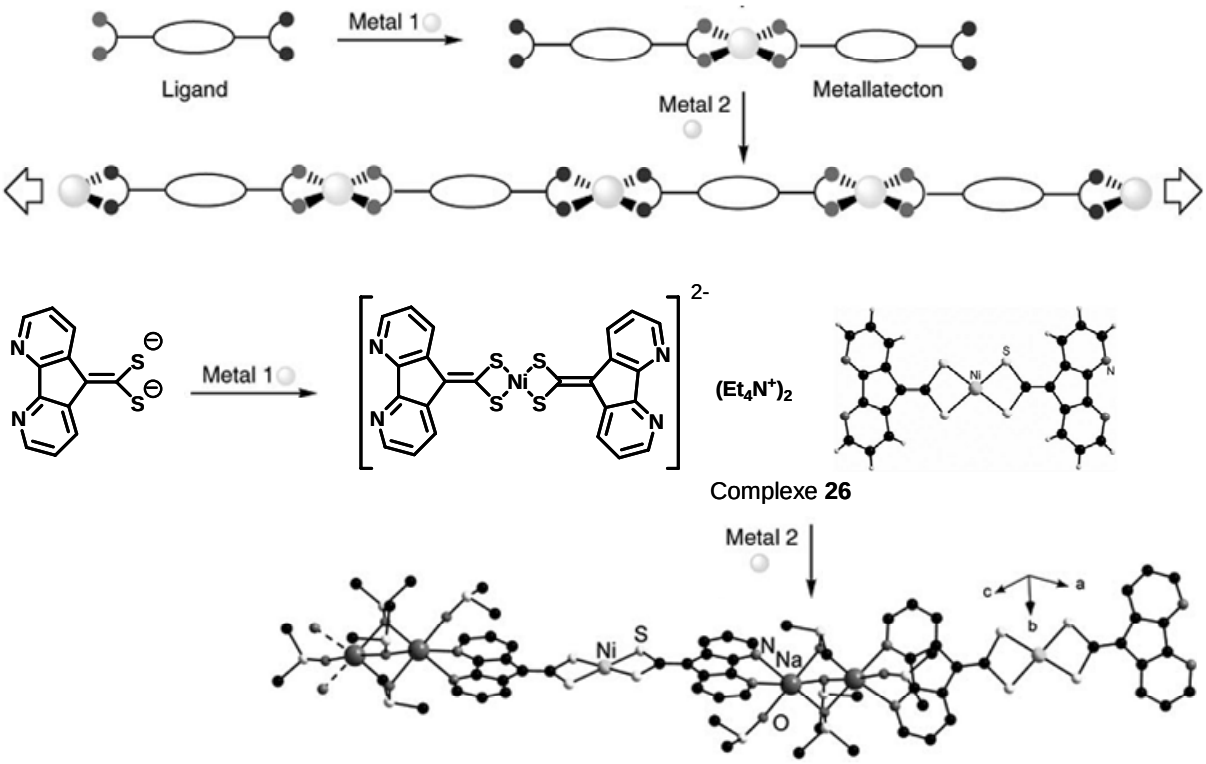


Figure 21. La stratégie de la construction du réseau de coordination 1D hétéro-bi-métallique.[34]

Nous ne donnons ici que quelques exemples sachant qu'un grand nombre d'autres réseaux ont été décrits depuis.

I.3.b. Polymères

Les auto-assemblages en chimie supramoléculaire conduisent également à des structures polymériques. Ici, le ligand joue le rôle de monomère et sa polymérisation est induite par complexation avec les ions métalliques.

Pour les ligands exo bis-bidentates et les cations métalliques de géométrie de coordination tétraédrique, on peut observer la formation de complexes cycliques discrets ou linéaires infinis polynucléaires. Le ligand **27** s'adapte à une conformation d'un toit parce que les espaceurs liant deux unités 2,2'-bipyridine sont en positions 4 et 4'. Pour cette raison, quand **27** est connecté de façon intermoléculaire par les cations (ex : Ag^+) de géométrie

[34] Baudron, S. A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N.; Kurmoo, M. *Dalton Trans.* **2007**, 1129-1139.

tétraédrique, un réseau mono-brin hélicoïdal **28** est formé.[35] Le traitement de **27** avec 1,2 éq. d'$AgPF_6$ dans CH_3CN à 25°C en 12 heures donne une solution limpide incolore. Des mono-cristaux morphologiquement uniformes sont obtenus par diffusion lente du mélange Toluène/Hexane (1/1) à travers la solution du complexe dans CH_3CN.

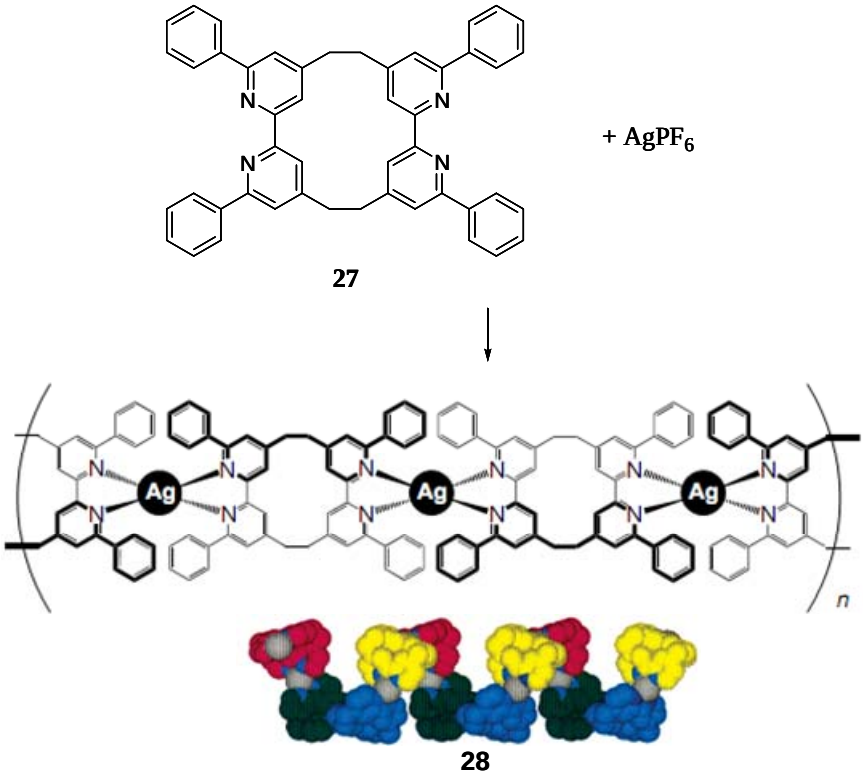


Figure 22. Réseau polymère mono-brin hélicoïdal infini **28** obtenu par auto-assemblage entre le ligand **27** exo bis-bidentate et les ions Ag^{I}.[35]

Récemment, des hélicates triple-brins tétranucléaires dianioniques sont obtenus par la complexation entre le ligand **29** et les ions Co^{II} et Fe^{III}, et peuvent être reliés entre –eux par les ions Na^{I} pour former un nouveau polymère de coordination.[36]

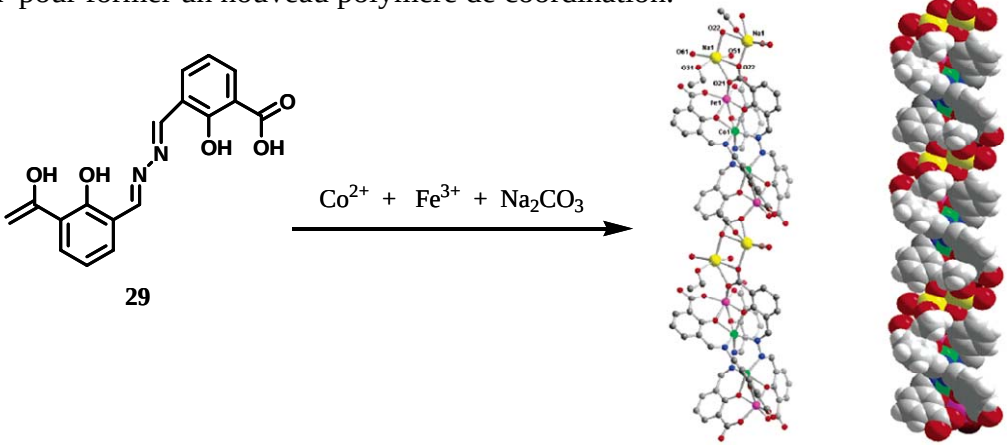


Figure 23. Polymère de coordination.[36]

[35] Kaes, C.; Hosseini, M. W.; Rickard, C. E. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 920-922.
[36] Cucos, P.; Pascu, M.; Sessoli, R.; Avarvari, N.; Pointillart, F.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7035-7037.

Un polymère supramoléculaire hélice est obtenu en utilisant des hélicates comme templates.[37] Le ligand **30** réagit avec $NiSO_4.6H_2O$ and NaSCN pour former un hélicate cationique trible-brin **31** dans lequel un centre $[Ni_3(\mu\text{-}OH)]^{5+}$ est enveloppé par deux unités terminales $[Ni(\mu\text{-}\mathbf{30})_3]^-$. La réaction de **31** et CuSCN en présence de PPh_3 conduit au polymère $[Cu_{12}(CN)_{11}(SCN)_4].[\{Ni(\mu\text{-}\mathbf{30})_3\}_2\{Ni_3(\mu\text{-}OH)]\}]$ **32**. Dans cette structure, les hélicates cationiques remplacent des ions métalliques et fournissent une information structurale dans l'auto-assemblage d'une hélice supramoléculaire.

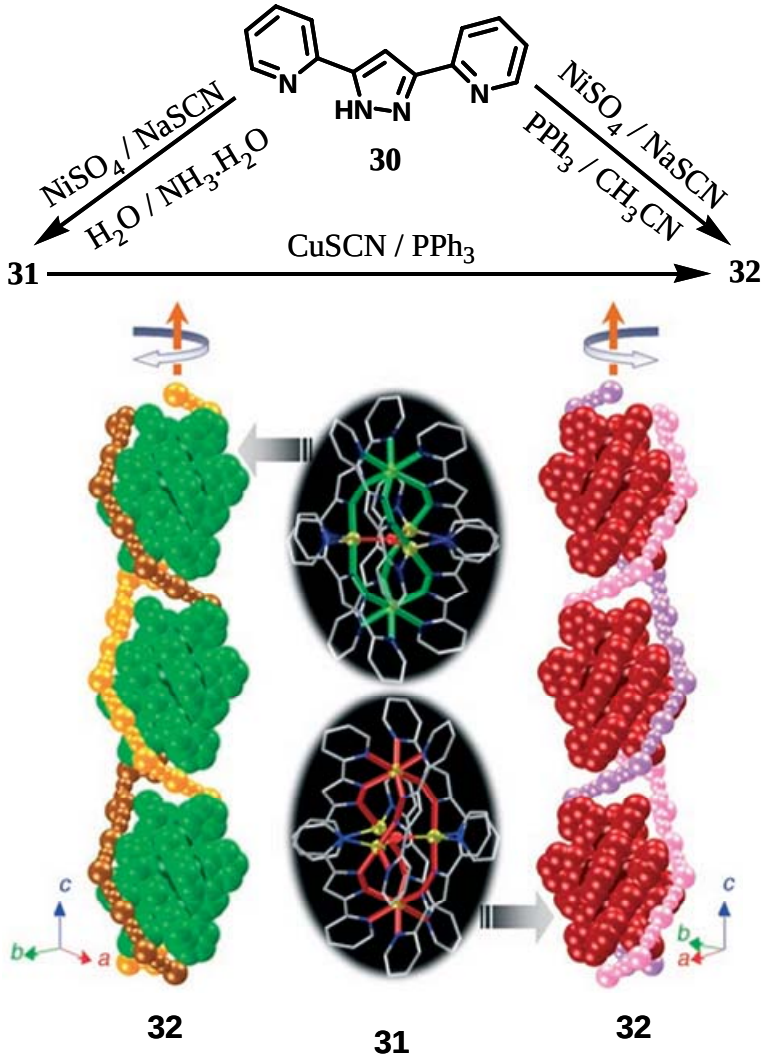


Figure 24. Polymère supramoléculaire hélice.[37]

I.3.c. Dendrimères

Bien que plusieurs dendrimères contenant des ions métalliques soient connus,[38] une petite quantité a été préparée en utilisant la coordination métal-ligand comme moyen dans l'assemblage. En 1996, Constable et *coll.* ont réussi le design du dendrimère mentionné ci-

[37] Hou, J.-Z.; Li, M.; Li, Z.; Zhan, S.-Z.; Huang, X.-C.; Li, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1711-1714.
[38] Hearshaw, M. A.; Moss, J. R. *Chem. Commun.* **1999**, 1.

après.[39] Le métallodendrimère **34** contenant les espaceurs 1,4-phénylène peut être obtenu par coordination entre un ion Co^{II} ou Fe^{II} et les unités 4,4'-bipyridyle non-coordinées du ligand **33** dans lequel les unités bis(tpy)Ru^{II} sont terminales.

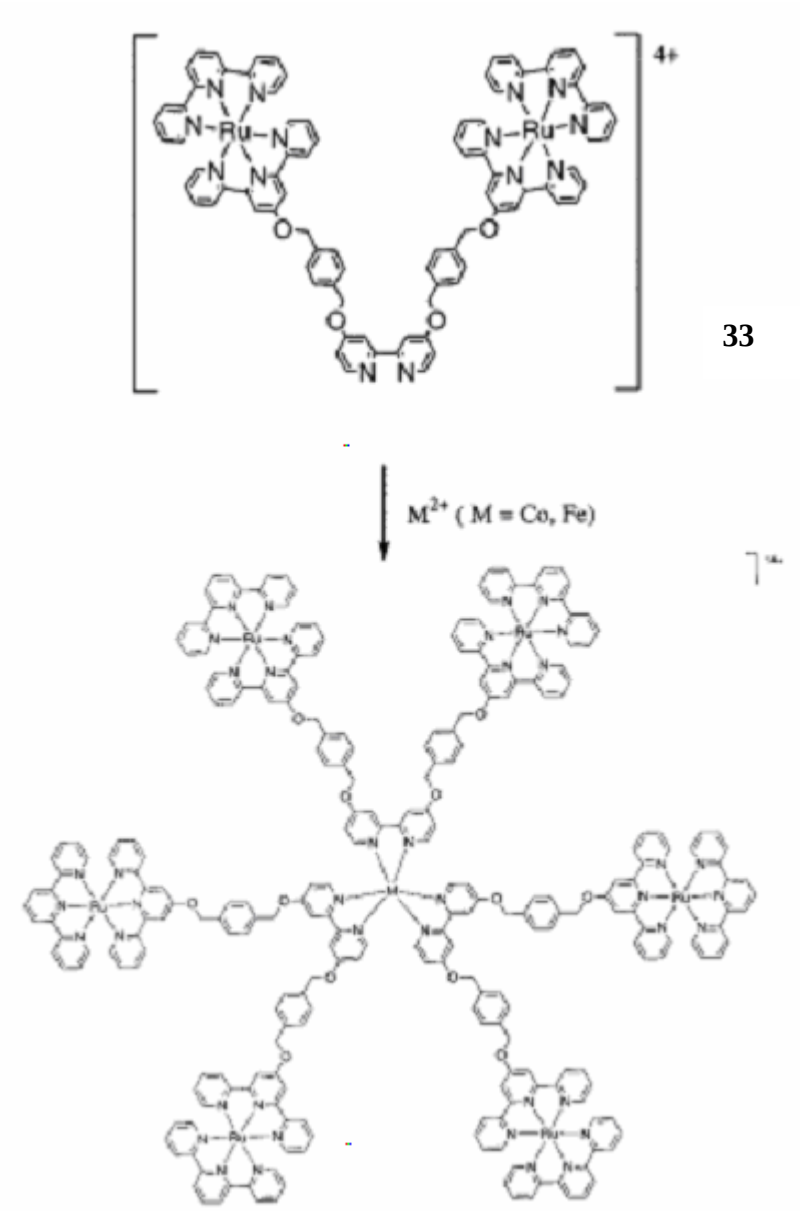


Figure 25. Métallodendrimère **34** .[39]

II. PROCESSUS D'AUTO-ASSEMBLAGE

L'auto-assemblage est un mécanisme important, grâce auquel la nature forme des systèmes supramoléculaires à partir d'unités moléculaires simples. Ce processus a été utilisé pour préparer des systèmes métallo-supramoléculaires synthétiques en utilisant les interactions non-covalentes. Ces systèmes font l'objet d'une attention considérable par la

[39] Constable, E. C.; Harverson, P.; Oberholzer, M *Chem. Commun.* **1996**, 1821.

diversité de leurs architectures, leurs formes, leurs tailles et les perspectives d'applications potentielles dans le domaine des nanosciences.

Influence de l'ion métallique :

Un exemple, le ruban moléculaire **35**[40] possède six sites de coordination (atomes d'azote) capables de se lier de manière non-covalente avec des ions métalliques. L'algorithme de lecture contenu dans la stéréochimie de coordination du métal pilote le processus d'auto-assemblage lors du contact avec l'ion métallique. De façon imagée, le ruban moléculaire peut être considéré comme une serrure et les ions métalliques comme des clés. La combinaison de cette « serrure » avec des clés différentes conduit à des auto-assemblages différents correspondants aux systèmes thermodynamiquement les plus stables dans lesquels l'occupation des sites récepteurs est maximale. En effet, $[Zn_2(\mathbf{35})_2]^{4+}$ est un hélicate double-brin dinucléaire dans lequel chaque ion métallique n'a que quatre centres coordinants et l'unité bipyridine centrale de chaque ligand n'est pas coordinée, c'est à dire que le ruban **35** est un ligand bis-bidentate dans ce cas. Contrairement à $[Zn_2(\mathbf{35})_2]^{4+}$, la structure $[Ni_2(\mathbf{35})_2]^{4+}$ est également un hélicate double-brin dinucléaire mais avec deux centres métalliques qui ont six coordinants (pseudo-octaédrique), alors dans ce cas, **35** est un ligand bis-tridentate.

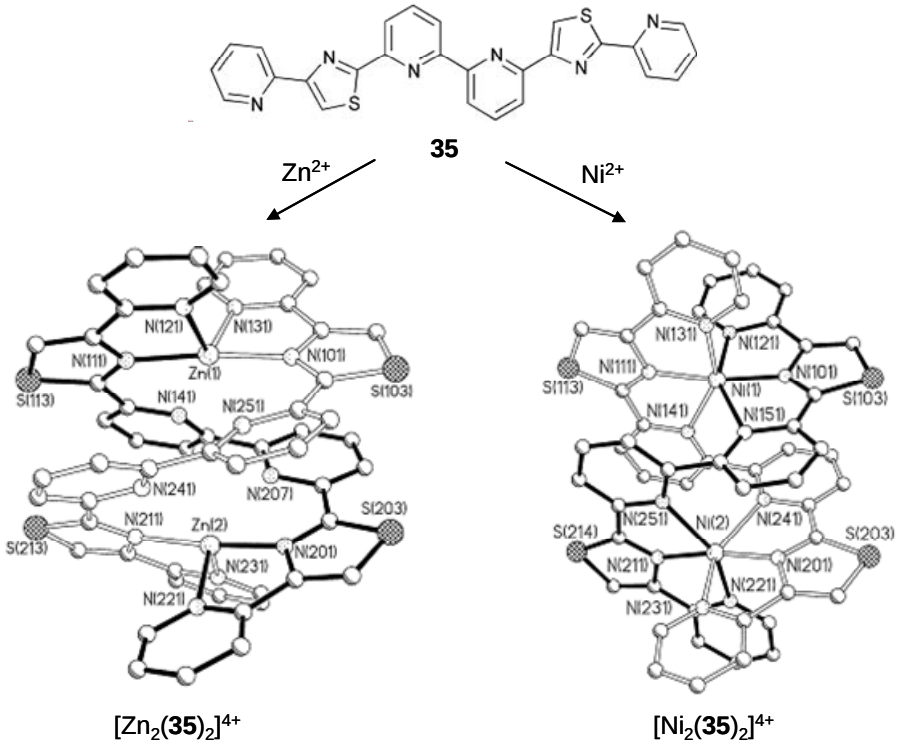


Figure 26. Auto-assemblages du ligand **35** avec Zn^{II} et Ni^{II}.[35]

Influence du contre anion :

Quelques composés hélicates circulaires ont été aussi préparés par Lehn et *coll*. Le contre anion peut lui aussi jouer un rôle et déterminer la formation sélective des hélicates circulaires avec les tailles différentes. Le $[5]^2$**cH 37** est obtenu par la réaction du ligand tris-

[40] Rice, C. R.; Baylies, C. J.; Harding, L. P.; Jeffery, J. C.; Paul, R. L.; Ward, M. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3039-3044.

bipyridine **36** avec le chlorure de Fe^{II} octaédrique. Le caractère penta-nucléaire de ce complexe est influencé par la présence de l'anion chlorure parce que l'utilisation de $FeSO_4$ comme produit de départ conduit à seulement $[6]^2$**cH 38**.[41]

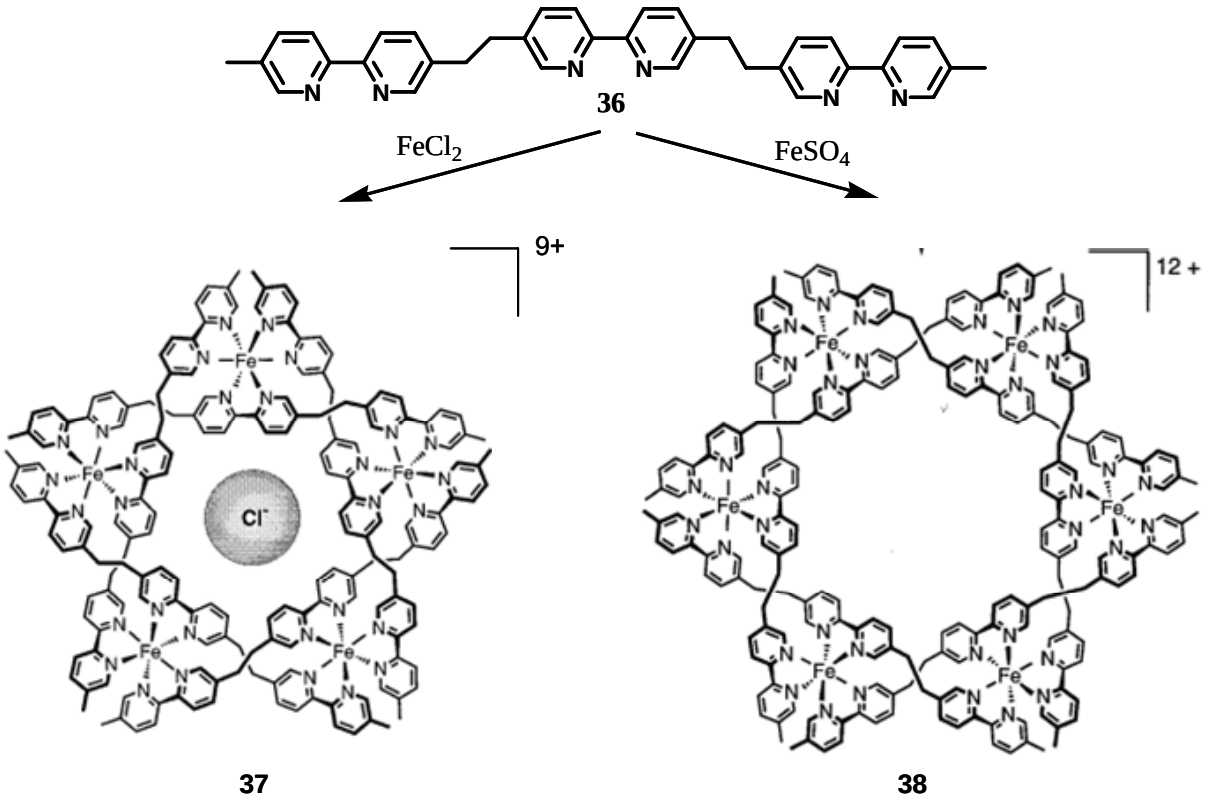


Figure 27. Auto-assemblage des hélicates circulaires $[5]^2$**cH 37** et $[6]^2$**cH 38** à partir du ligand tris(bipyridine) **31** et Fe^{II} en présence des anions chlorure et sulfate.[41]

Influence de la complexité globale :

L'exemple ci-dessous montre que la complexité globale (GC = m + n) influence également de façon décisive la structure adoptée par le complexe métallo-supramoléculaire $[M_mL_n]$.[42-43] Un mélange équimolaire du ligand **36** et de $FeCl_2$ dans l'éthylèneglycol (5×10^{-3} mol/L) après chauffage conduit à un hélicate triple-brin trinucléaire $[3]^3$**H 39** (GC = 3+3 = 6) après 1 minute et un hélicate circulaire $[5]^2$**cH 37** (GC = 5+5 = 10) après 24 heures.

[41] Hasenknopf, B.; Lehn, J.-M.; Boumediene, N.; Dupont-Gervais, A.; vanDorsselaer, A.; Kneisel, B.; Fenske, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10956-10962.
[42] Hasenknopf, B.; Lehn, J.-M.; Boumediene, N.; Leize E.; vanDorsselaer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3265.
[43] Senegas, J.-M.; Koeller, S.; Bernardinelli, G.; Piguet, C. *Chem. Commun.* **2005**, 2235-2237.

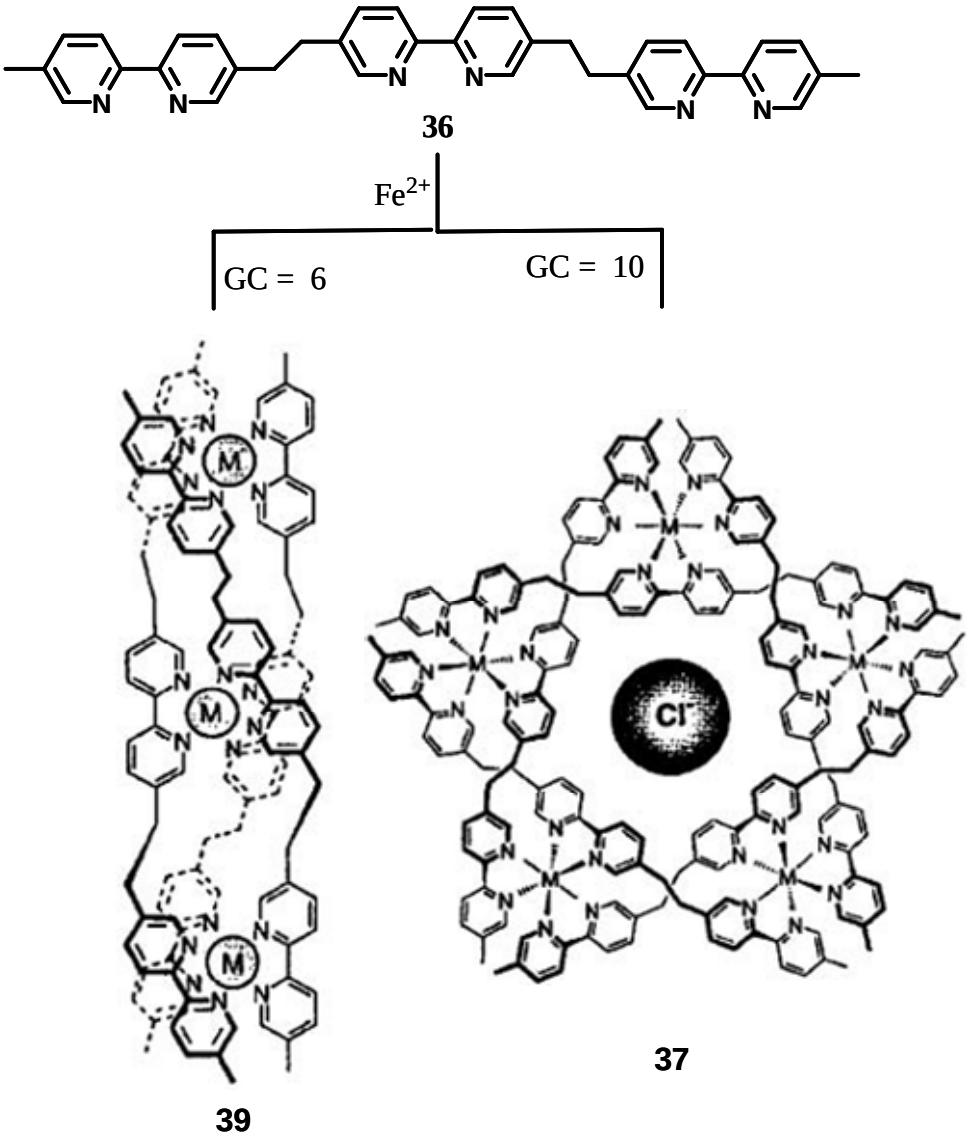


Figure 28. L'influence de complexité globale (GC) sur la structure finale des complexes supramoléculaires.[42-43]

Influence du ligand :

Nous avons mentionné les facteurs influençant l'auto-assemblage dans la construction d'une architecture supramoléculaire : les ions métalliques, les anions, les conditions réactionnelles et la complexité globale. Nous continuons à montrer ici un facteur aussi important : le ligand intervient dans le processus. Ceci concerne l'effet stérique, la rigidité, la longueur de l'espaceur ainsi que la chiralité du ligand.

Les ligands bis-pyridylimines **40**, **41**, **42** peuvent coordiner des ions métalliques octaédriques de deux façons différentes : le ligand réagit comme un ligand bis-bidenté utilisant les quatre atomes d'azote pour former des hélicates triple-brins $[M_2(\mathbf{L})_3]^{4+}$ ou comme un ligand mono-tridenté pour donner une espèce $[M(\mathbf{L})_2]^{2+}$.[44]

[44] Tuna, F.; Clarkson, G.; Alcock, N. W.; Hannon, M. J. *Dalton Trans.* **2003**, 2149-2155.

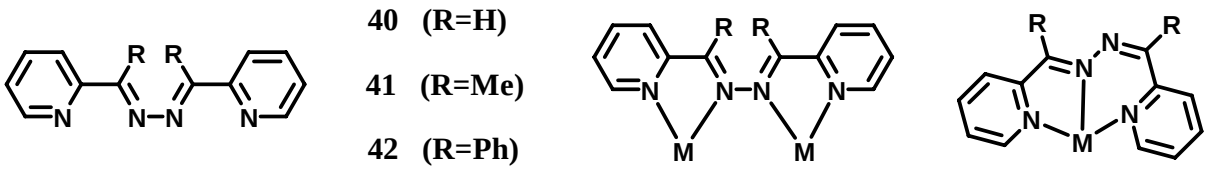


Figure 29. Ligands **40**, **41**, **42** et leurs deux modes de coordination.[44]

Lorsque **40** et **41** sont utilisés pour se complexer avec des ions métalliques octaédriques, les hélicates triple-brins sont obtenus et ces ligands réagissent comme un ligand bis-bidenté.[45] Au contraire, le ligand **42** où les groupements phényles sont attachés aux carbones imines joue le rôle d'un ligand mono-tridenté dans les réactions avec des ions métalliques octaédriques. Ceci montre que les groupements phényles influencent considérablement l'architecture supramoléculaire obtenue. L'effet stérique des 6 groupements phényles empêche la formation d' hélicates triple-brins dinucléaires qui est observée pour **40** et **41**. L'analyse élémentaire, les spectres de masse FAB et ESI ainsi que la cristallographie confirment l'obtention d'un complexe double-brin mononucléaire $[Ni(\mathbf{42})_2]^{2+}$ et d'un complexe double-brin dinucléaire $[Co_2(\mathbf{42})_2(OH)_2(CH_3CO_2)]^{3+}$.[44]

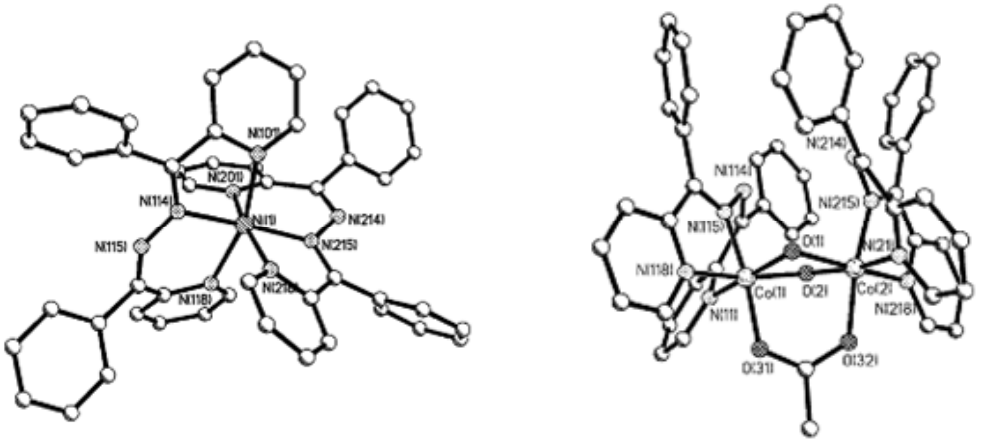


Figure 30. Modes de coordination mono-tridentées du ligand **42** avec les ions métalliques octaédriques Ni^{II} et Co^{II}.[44]

La rigidité du ligand joue un rôle important dans la formation des complexes hélicates Ag^{I}.[46] Dans les mêmes conditions réactionnelles avec le même sel $AgNO_3$, le ligand **43** bis imine donne un hélicate double-brin dinucléaire, alors que le ligand **44** après réduction de **43** par $NaBH_4$ conduit à un hélicate monobrin mononucléaire chiral.

[45] Hamblin, J.; Jackson, A.; Alcock, N. W.; Hannon, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002,** 1635.

[46] Zi, G; Xiang, L.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Li, X.; Yang, Y.; Zhang, Z. *J. Organometal. Chem.* **2007**, *692*, 3949-3956.

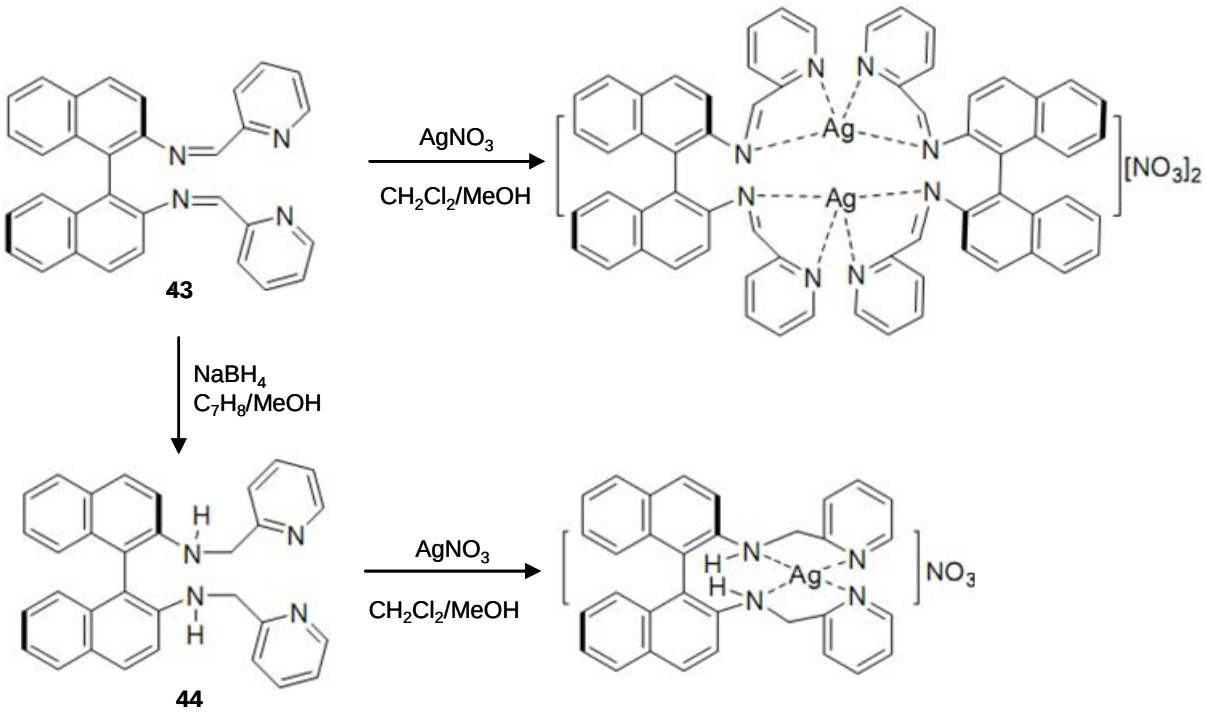


Figure 31. Complexes d'Ag^{I} de **43** et **44**.[46]

Deux ligands imines binapthoxy énantiomériquement purs ont été synthétisés par Takata et *coll.*[47] : ligand **45** (avec espaceur 1,3-propanediyle) et **46** (avec espaceur 1,5-pentanediyle). Les aptitudes de complexation avec Cu^{II} sont différentes. Un hélicate circulaire trinucléaire énantiopur **47** est formé par l'auto-assemblage stéréospécifique entre Cu^{II} et le ligand **45**, alors que la réaction de **46** avec Cu^{II} conduit à un complexe méso dinucléaire **48**. Les résultats montrent que la différence de longueur d'espaceur de **45** et de **46** est importante dans le processus d'auto-assemblage.

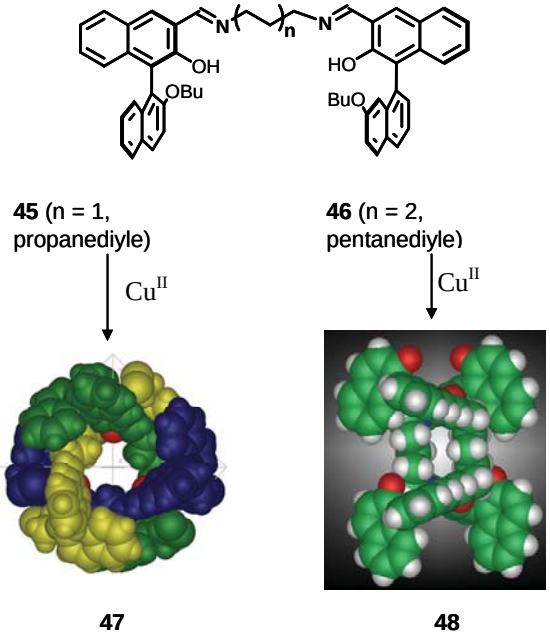


Figure 32. Ligands **45**, **46** et ses complexes avec Cu^{II}.[47]

[47] Maeda, T.; Furusho, Y.; Shiro, M.; Takata, T. *Chirality* **2006**, 691-697.

Zhang et *coll.*[48] ont synthétisé des ligands chiraux (*S,S*-**49**) et (*S,S*-**50**) et ses complexes avec Ag^{I}. La rigidité du ligand et l'effet stérique d'anion libre paraissent être les paramètres importants dans la formation des hélicates. Par exemple, la réaction du ligand (*R,R*-**49**) avec $AgNO_3$ conduit à un polymère hélicate *M*-{[Ag(*R,R*-**49**)][NO_3]}$_n$,[49] alors il paraît dès lors raisonnable de former un polymère hélicate énantiomère *P*-{[Ag(*S,S*-**49**)][NO_3]}$_n$ **51** à partir du ligand (*S,S*-**49**) avec $AgNO_3$. Au contraire, la réaction entre (*S,S*-**50**) et $AgPF_6$ donne un hélicate monobrin mononucléaire [Ag(*S,S*-**50**)][PF_6] **52** et lorsque $AgNO_3$ est utilisé, on obtient un hélicate double-brin dinucléaire *M*-{[Ag_2(*S,S*-**50**)$_2$][NO_3]}$_n$ **53**.

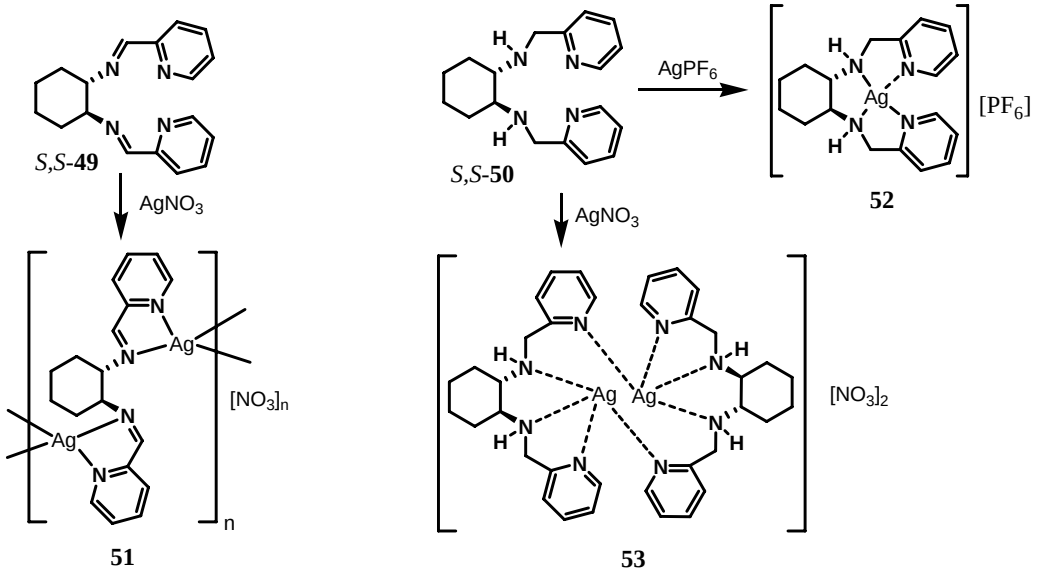


Figure 33. Auto-assemblage de (*S,S*-**49**) et (*S,S*-**50**) avec $AgNO_3$ et $AgPF_6$.[48]

Ward et *coll.*[50] ont préparé des nouveaux ligands bis-tridentates **54** et **55** dans lesquels deux bras terdentés (chacun est une séquence pyrazolyle-pyridyle-pyridyle) sont connectés par deux espaceurs aromatiques différents (o-phenylène et 2,3-naphthalènediyle).

La réaction de **54** avec $AgBF_4$ dans l'acétonitrile, suivie d'une diffusion du diisopropyle éther à travers la solution du complexe conduit à un hélicate mono-brin dinucléaire. L'environnement de coordination autour deux ions Ag^{I} dans ce complexe est différent. Le ligand **54** joue un rôle comme donneur « 2+4 »-dentate pour deux centres Ag^{I}, qui également coordinent avec une molécule de MeCN. Avec l'ion métallique octaédrique Ni^{II}, le ligand **54** forme son complexe hélicate double-brin dinucléaire.

Lorsque le ligand **55** est utilisé, il se coordine avec $AgBF_4$ pour conduire à un complexe double-brin trinucléaire dans lequel chaque ligand **55** est également un donneur « 2+4 »-dentate comme dans **54**. Chaque ion Ag^{I} est tétraédrique. La réaction du ligand **55** avec $Cd(ClO_4)_2$ dans MeCN (ratio 1 :1), suivie par une diffusion du diéthyle éther à travers la solution de complexe, conduit à un hélicate circulaire hexanucléaire [Cd_6(**55**)$_6$](ClO_4)$_{12}$ dans

[48] Zhang, Y.; Xiang, L.; Wang, Q.; Duan, X.-F.; Zi, G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1246-1254.
[49] Bowyer, P. K.; Porter, K. A.; Rae, A. D.; Willis, A. C.; Wild, S. B. *Chem. Com.* **1998**, 1153.
[50] Al-Rasbi, N. K.; Adams, H.; Harding, L. P.; Ward, M. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4770-4780.

lequel chaque centre Cd^{II} a une géométrie de coordination six. Ce résultat est différent de l'hélicate double-brin dinucléaire souhaité. Ce phénomène peut être expliqué par deux interactions non-covalentes qui jouent un rôle important dans la structure. Premièrement, chacune des six unités naphtyles est un sandwich entre deux unités pyridyle-pyrazole des autres ligands pour former un empilement π de trois couches. Deuxièmement, il y a un anion perchlorate à l'intérieur du cycle qui concerne plusieurs contacts courts O…HC avec les hydrogènes des ligands.

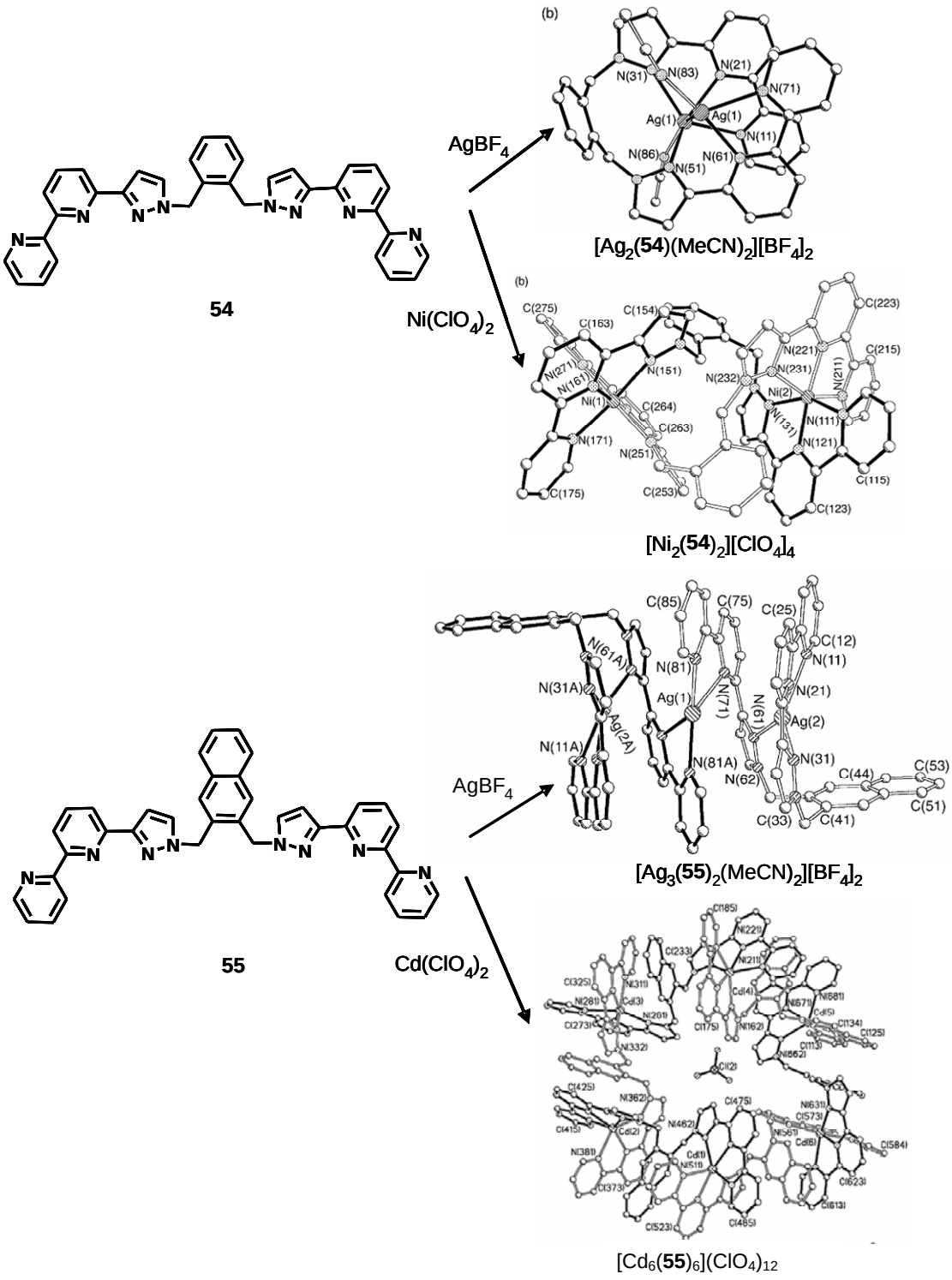


Figure 34. Auto-assemblage de **54** et **55** avec les ions Ag^{I} et Ni^{II}.[50]

III. PROCESSUS D'AUTO-RECONNAISSANCE

L'auto-reconnaissance est un processus dans lequel un mélange de ligands et d'ions métalliques dans un équilibre de coordination dynamique conduit spontanément à une sélection de complexation entre les brins et les ions métalliques appropriés pour former des hélicates.

Nous mentionnons dans cette partie quelques exemples d'auto-reconnaissance.

L'hélicate double-brin est formé à partir d'ion tétraédrique Cu^{I} et d'une molécule contenant des unités 2,2'-bipyridine reliés entre elles en position 6 du cycle pyridinique par le groupement $-CH_2-O-CH_2-$, qui est un espaceur qui satisfait deux demandes contraires du ligand : court et souple. Le groupement pontant doit être assez court pour empêcher la coordination tétraédrique d'un ion par une unité bipyridine d'une même molécule de ligand et assez souple pour obtenir une structure hélicoïdale après la complexation.[51] Il a été montré que la complexation de ces ligands n'était pas réalisable avec les ions métalliques de coordination octaédrique.[10] Ce résultat est expliqué par la gêne stérique apportée par la structure de ces ligands dans le processus de complexation. Ceci est prouvé clairement dans le cas où le mélange d'oligomères de **3** (constitué de motifs 2,2'-bipyridine reliés en position 6 du cycle pyridinique; 2 équivalents) et de **36** (constitué de motifs 2,2'-bipyridine reliés en position 5 du cycle pyridinique; 3 équivalents) conduit à la formation exclusive d'hélicates trinucléaires double-brins $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$ et triple-brins $[Ni_3(\mathbf{36})_3]^{6+}$ par auto-reconnaissance dans l'auto-assemblage spontané avec une quantité stœchiométrique de Cu^{I} et Ni^{II} (respectivement de géométrie de coordination tétraédrique et octaédrique).[52]

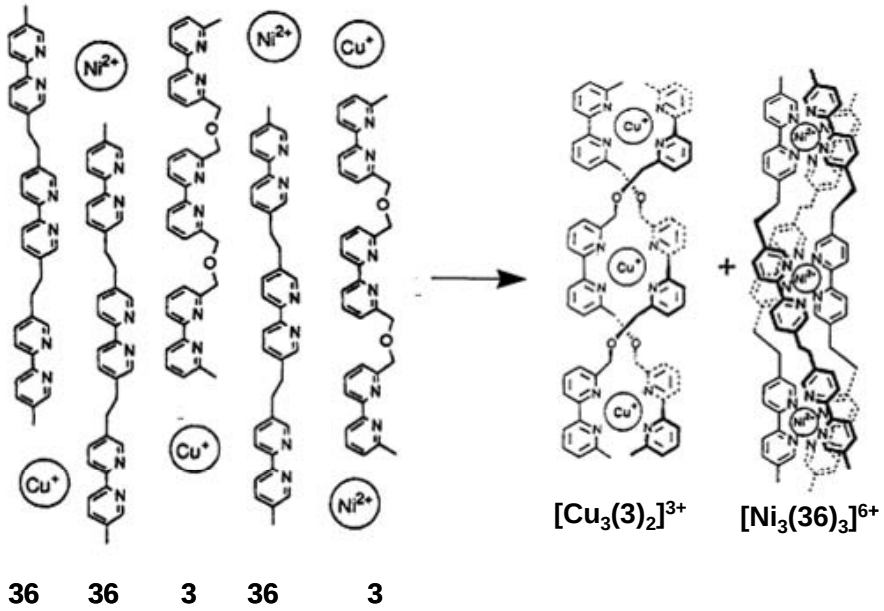


Figure 35. Auto-reconnaissance dans l'auto-assemblage en hélicates trinucléaires double-brins $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$ et triple-brins $[Ni_3(\mathbf{31})_3]^{6+}$.[52]

[51] Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B.; Moras, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* **1987**, 84, 2565-2569.
[52] Krämer, R.; Lehn, J.-M.; Decian, A.; Fischer, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***1993**, *32*, 703-706.

L'auto-reconnaissance des hélicates triple-brins a été démontrée par Raymond et *coll.*[53] avec une série de ligands bis-catecholate **56-58** qui diffèrent seulement sur la longueur des groupements espaceurs entre des unités pontantes. Lors d'une réaction du mélange de **56-58** avec une quantité stœchiométrique de [Ga(acétylacétonate)$_3$] dans la solution aqueuse basique, les hélicates homoleptiques triple-brins $[Ga_2(\mathbf{56})_3]^{6-}$, $[Ga_2(\mathbf{57})_3]^{6-}$ et $[Ga_2(\mathbf{58})_3]^{6-}$ sont formés exclusivement et aucune trace d'hélicates hétéroleptiques n'est détectée par ^{1}H-RMN ou ESMS.

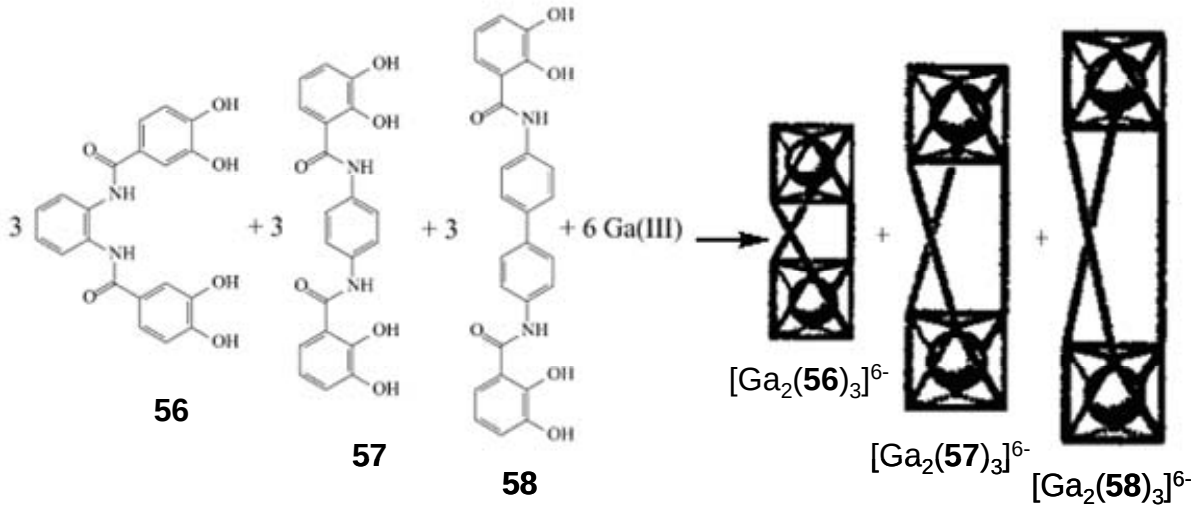


Figure 36. Auto-reconnaissance des hélicates homotopiques triple-brins $[Ga_2(\mathbf{56})_3]^{6-}$, $[Ga_2(\mathbf{57})_3]^{6-}$ et $[Ga_2(\mathbf{58})_3]^{6-}$.[53]

Cohen et *coll.*[54] ont également montré un processus d'auto-assemblage d'un mélange de **3** et de **59** et de Cu^I. Malgré que **3** et **59** forment des hélicates double-brins homobrins trinucléaires Cu^I dans les conditions réactionnelles identiques, aucune trace des complexes double-brins hétérobrins trinucléaires n'est détectée dans le mélange.

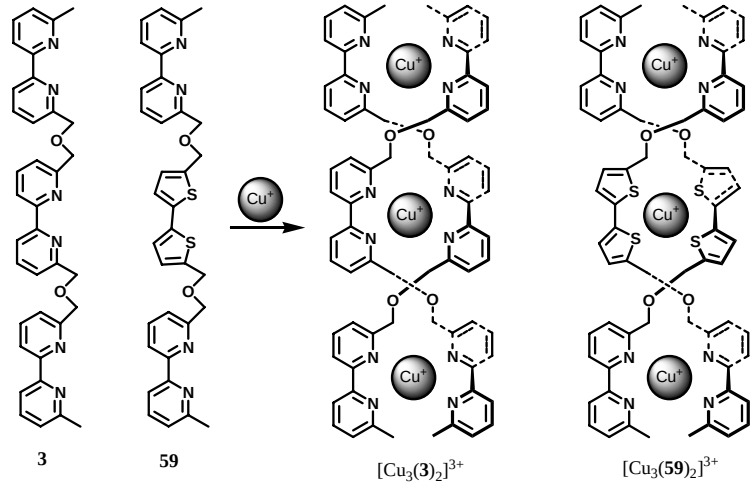


Figure 37. Auto-reconnaissance des hélicates double-brins homobrins $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$, $[Cu_3(\mathbf{59})_2]^{3+}$.[54]

[53] Caulder, D.L.; Raymond, K.N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440.
[54] Greenwald, M.; Wessely, D.; Katz, E.; Willner, I.; Cohen, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1050-1058.

Rice et *coll.*[55] ont prouvé que le processus d'auto-reconnaissance était aussi contrôlé par l'addition d'un anion approprié. En effet, la réaction d'un mélange **60** et **61** avec $[Co(ClO_4)_2].6H_2O$ (la proportion moléculaire 1,5 : 1,5 : 2) dans CD_3CN est observée par RMN du proton et montre la présence de quatre hélicates triple-brins dinucléaires homotopiques et hétérotopiques $[Co_2(\mathbf{60})_3]^{4+}$, $[Co_2(\mathbf{60})_2(\mathbf{61})]^{4+}$, $[Co_2(\mathbf{60})(\mathbf{61})_2]^{4+}$, $[Co_2(\mathbf{61})_2]^{4+}$ dans la proportion statistique 1 : 3 : 3 : 1. L'addition de KNO_3 dans le mélange des quatre hélicates montre qu'il y a un changement considérable du spectre RMN et du mélange et que les signaux majeurs correspondent aux deux hélicates homoleptiques $[Co_2(\mathbf{60})_3]^{4+}$, $[Co_2(\mathbf{61})_3]^{4+}$. Ce changement dans l'auto-reconnaissance peut être attribué à la présence des groupements amides de **60**, qui forme une cavité réceptrice pour l'anion NO_3^- après l'auto-assemblage pour donner un hélicate triple-brin dinucléaire $[Co_2(\mathbf{60})_3]^{4+}$.

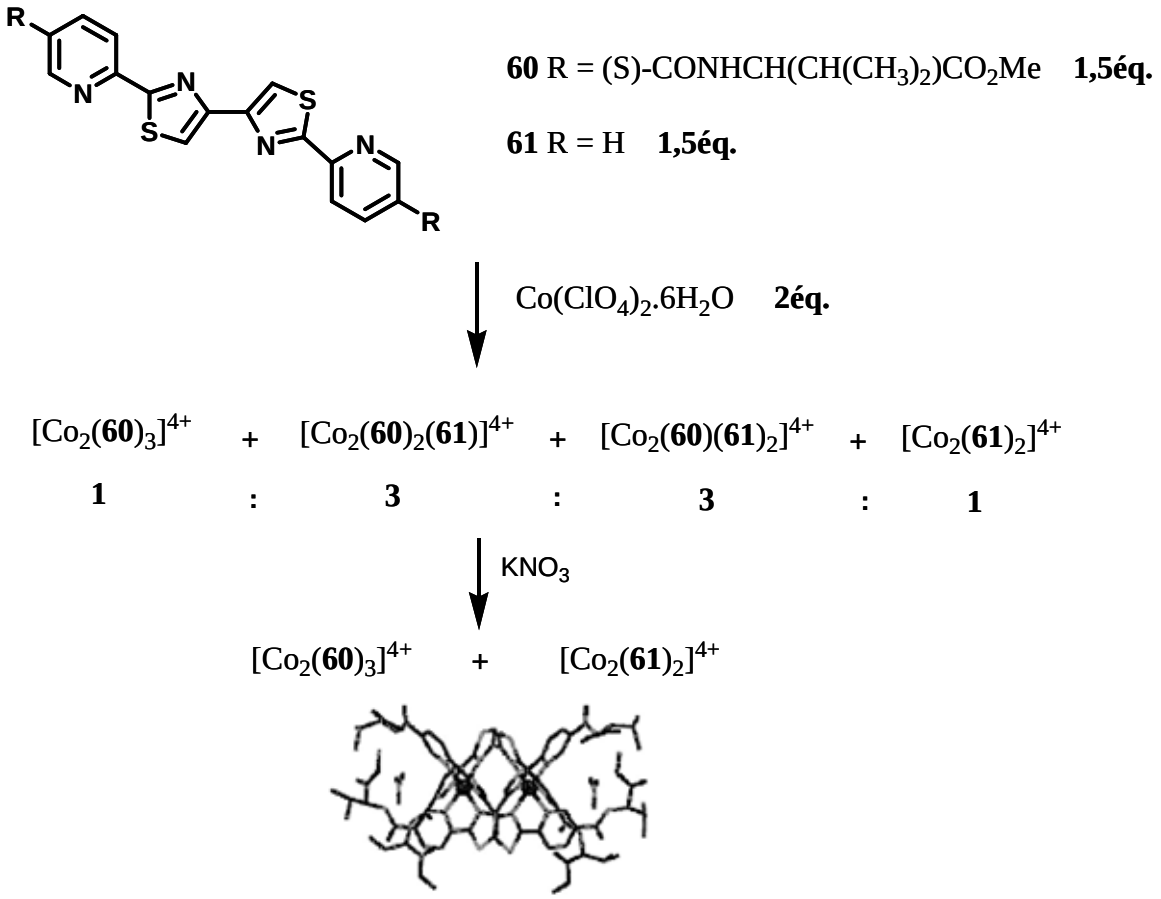


Figure 38. Auto-reconnaissance d'un mélange de **60** et **61** en présence d'un anion NO_3^-.[55]

[55] Harding, L. P.; Jeffery, J. C.; Riis-Johannessen, T.; Rice, C. R.; Zeng, Z. *Chem. Commun.* **2004**, 654-655.

IV. HELICATES AUTO-ASSEMBLES : FACTEURS ET CONTRAINTES DE FORMATION

Le côté le plus passionnant de la chimie supramoléculaire est sans doute la formation spontanée des architectures organisées à partir des processus de reconnaissance moléculaire successifs entre des composants différents. La sélectivité du processus d'auto-assemblage d'espèces métallo-supramoléculaires dépend de :[10&56]

1) L'information intrinsèque stockée au niveau moléculaire dans des unités coordinantes (la nature, le nombre, la disposition des sites de fixation et de l'espaceur de ligands organiques).

2) L'information au niveau supramoléculaire est formée par l'algorithme spécifique de la géométrie de coordination des ions métalliques (tétra-, penta-, hexa-coordinant; tétraédrique, bipyramidale-trigonale, pyramidale-carrée, octaédrique).

3) La correspondance entre les ligands et les ions métalliques, ceci détermine l'assemblage des ligands et des ions métalliques.

4) L'information externe (template approprié et conditions de réaction).

Le système évolue vers les espèces présentant l'occupation la plus complète des sites de fixation disponibles, c'est à dire une coopérativité positive vers la formation de l'édifice supramoléculaire thermodynamiquement le plus stable.[57-58]

Il y a plusieurs possibilités de programmation en fonction des informations moléculaires contenues dans les composants (ligands et ions métalliques). Pour la classification de ces possibilités, une terminologie spécifique est donnée dans la chimie des hélicates.[10]

---

[56] Marquis, A.; Smith, V.; Harrowfield, J.; Lehn, J.-M.; Herschbach, H.; Sanvito, R.; Leize-Wagner, E.; Van Dorsselaer, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5632 – 5641.
[57] Williams, A. F.; Piguet, C.; Carina, R. *Transition Metal in Supramolecular Chemistry*.
[58] Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Klumer Academic Publishers* **1994**, 404.

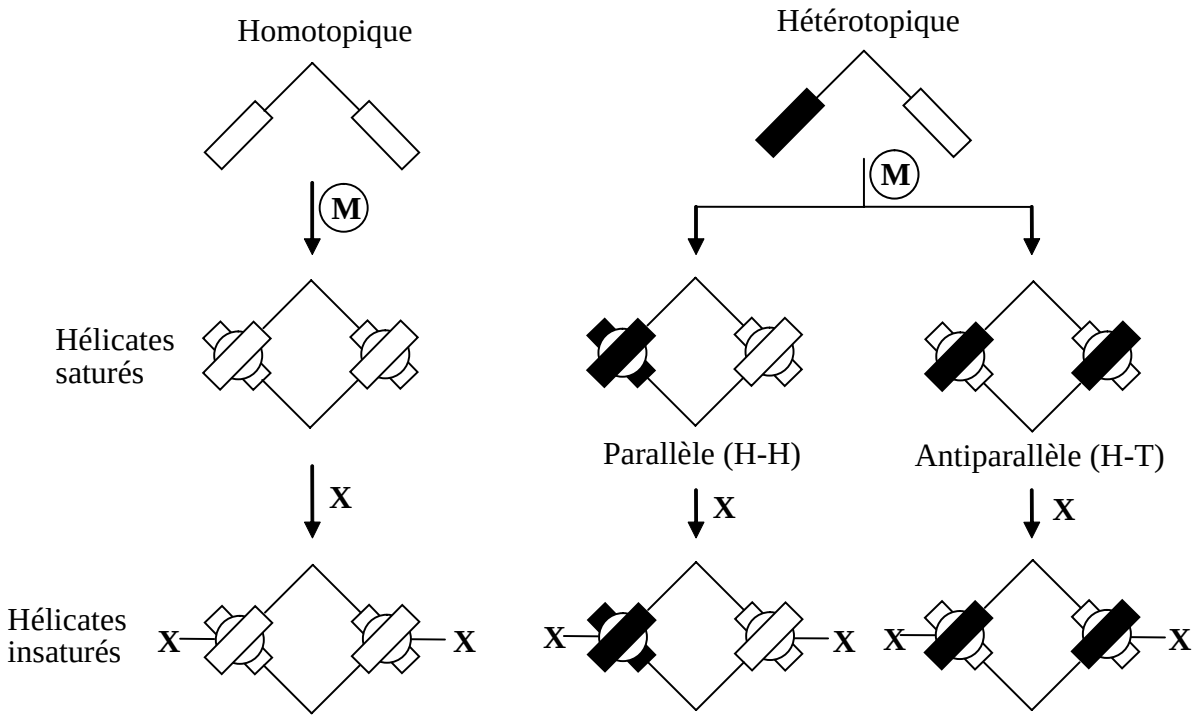


Figure 39. Classification des hélicates.[10]
H-H (Head to Head), *H-T* (Head to Tail), *X* = anion ou molécule solvant.

Hélicates *mono-*, *double-*, *triple-brins* désignent le nombre de ligands autour des ions métalliques. Des brins coordinés identiques correspondent à un hélicate *homobrin* (ou *homoleptique*), alors que la présence de brins différents conduit à un hélicate *hétérobrin* (ou *hétéroleptique*). Intuitivement, il est clair qu'il y a deux types principaux de brins dans l'hélicate. Une première catégorie correspond à des brins ligands coordonnés contenant une séquence des unités liantes similaires avec des informations intrinsèques similaires, conduisant à un hélicate *homotopique*. Une deuxième catégorie est un hélicate *hétérotopique* qui est formé des brins de ligands coordonnés ayant des unités liantes différentes qui fournissent une directionnalité du brin. Alors, les hélicates peuvent être homobrin homotopique, homobrin hétérotopique, hétérobrin homotopique, hétérobrin hétérotopique.

Les hélicates hétérotopiques peuvent avoir deux formes isomériques introduisant ainsi le phénomène d'orientation dans l'auto-assemblage. Lorsque les rubans moléculaires sont dirigés dans le même sens, la conformation est *parallèle* (Head to Head ou *H-H*) et lorsque les ligands sont dirigés en sens opposé, la conformation est *antiparallèle* (Head to Tail ou *H-T*).

Les hélicates sont dits *saturés* lorsque la demande de stéréochimie de coordination d'ion métallique est totalement satisfaite par des atomes coordinants des ligands et sont dits *insaturés* lorsque les ligands complémentaires (X dans le figure **39**) complètent la sphère de coordination du métal.

Dans le cas d'hélicates, les catégories d'hélicate (double-, triple-, quadruple-brin) ainsi que sa nature homobrin ou hétérobrin dépendent de la dendicité des unités coordinantes (bidentate ou tridentate) et du nombre de coordination de l'ion métallique, qui déterminent le nombre des unités autour d'un centre métallique.

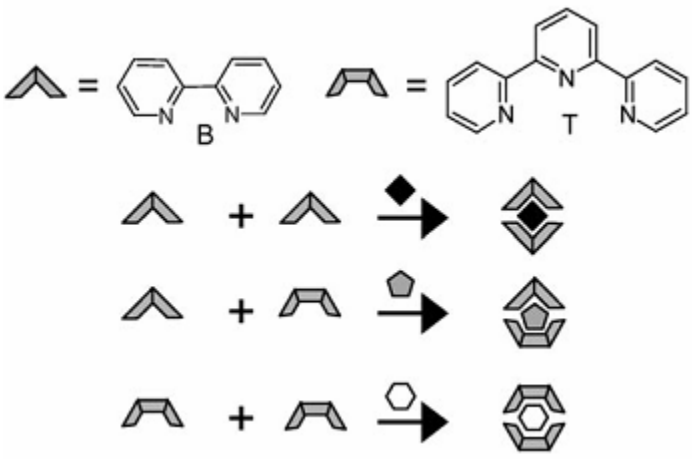


Figure 40. La sélectivité du processus d'auto-assemblage d'espèces métallosupramoléculaires.

IV.1. Formation des hélicates homobrins

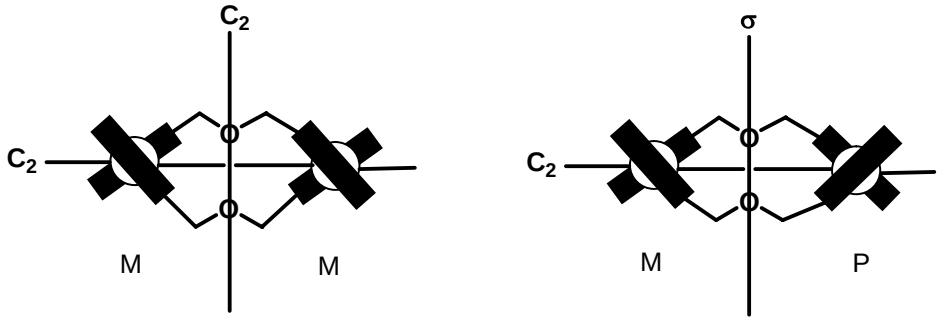
IV.1.1. Hélicates homobrins homotopiques saturés

Les hélicates homotopiques saturés di nucléaires (n = 2) possèdent un brin coordinant avec un axe de symétrie C_2 ou un plan de symétrie σ à travers les ligands et perpendiculaire à l'axe de l'hélicate. Ils résultent de l'assemblage des ligands organiques symétriques contenant deux unités complexantes identiques (homotopique = même dendicité, même connectivité, mêmes atomes coordinants) avec les ions métalliques dont la demande stéréochimique est totalement satisfaite par des unités coordinantes du brin organique.

L'hélice peut être main droite (*plus, P*) ou main gauche (*minus, M*) correspondant aux sens et sens inverse des aiguilles d'une montre. Pour un hélicate homotopique dinucléaire saturé simple, deux situations sont considérées :

- deux métaux possèdent des mêmes configurations (*P, P*) ou (*M, M*) conduit à un arrangement hélicoïdal.

- deux métaux démontrent des configurations absolues contraires (*P* et *M*) conduit à un méso (side by side)



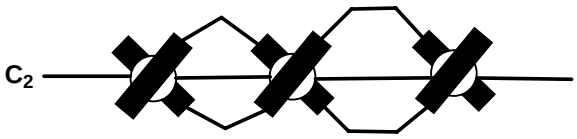
complexe en double hélice (hélicoïdal)

complexe non hélicoïdal (méso)

Les hélicates de nucléarité supérieure à 2 sont qualifiés d'homotopiques s'ils possèdent :

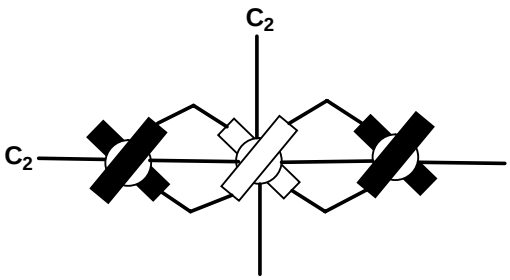
- un axe de symétrie C_2 ou un plan de symétrie σ perpendiculaire à l'axe de l'hélice.

- des unités moléculaires identiques (même dendicité, même connectivité, mêmes atomes coordinants) et séparées par les mêmes bras espaceurs.



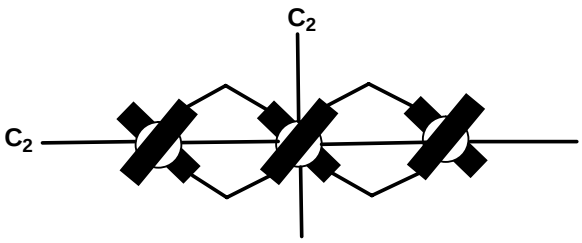
Bras espaceurs différents

→ Hélicates **hétérotopiques**



Unités coordinantes différentes

→ Hélicates **hétérotopiques**



Unités coordinantes
et bras espaceurs identiques

→ Hélicates **homotopiques**

Par exemple, l'ion Cu^I sphérique d^{10} qui a une préférence pour la géométrie de coordination pseudotétraédrique avec l'unité 2,2'-bipyridine ou les motifs de structure α,α'-diimine[59-60] comme par exemple l'oligobipyridine **3** de symétrie C_2 possédant trois motifs 2,2'-bipyridine reliés par deux ponts oxapropylène. La réaction de **3** et Cu^I (rapport 2 : 3) en solution dans un mélange chloroforme/ acétonitrile conduit sélectivement et quantitativement à la formation d'un hélicate double-brin trinucléaire $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$ par auto-assemblage spontané.[3] Les deux rubans moléculaires s'enroulent autour de trois ions métalliques, Cu^I adopte la géométrie de coordination pseudo-tétraédrique par complexation avec deux motifs bidentés 2,2'-bipyridine.

[59] Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Patrick, V. A.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2541.

[60] Dobson, J. F.; Green, B. E.; Healy, P. C.; Kennard, C. H. L.; Pakawatchai, C.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 649.

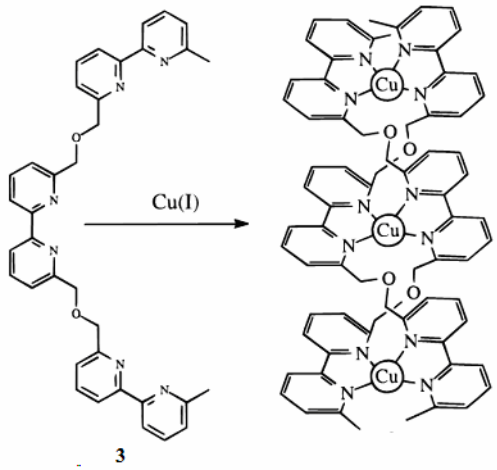


Figure 41. Auto-assemblage de l'hélicate homotopique saturé double-brin trinucléaire de Cu^{I}.

Le complexe $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$ est qualifié d'hélicate homobrin parce que les rubans moléculaires sont identiques, et homotopiques parce qu'ils possèdent un axe C_2 perpendiculaire à l'axe de l'hélice et les unités coordinantes sont les mêmes (2,2'-bipyridine) bien que l'unité centrale ne soit pas identique du point de vue symétrique aux deux unités terminales.

D'après de la terminologie développée par Lehn, l'assemblage de $[Cu_3(\mathbf{3})_2]^{3+}$ résulte de « la lecture tétraédrique par Cu^{I} de l'information moléculaire stockée dans le brin **3** » et des modifications sur ce thème unifié devrait conduire à une partie importante des travaux de recherche concernant les hélicates. Le principal objectif est d'encoder les informations intrinsèques appropriées dans les constituants du ruban moléculaire pour générer des hélicates programmés à partir des unités coordinantes bidentate ou tridentate et des ions métalliques. Les ions métalliques tétraédriques réagissent avec des ligands oligo-bidentates pour conduire à des hélicates double-brins, alors que les ions métalliques octaédriques ont besoin des brins oligo-tridentate pour générer les hélicates double-brins correspondants. Sur le même principe, les triple-hélices peuvent être obtenues en utilisant les ligands oligo-bidentés et les ions octaédriques ou en assemblant des ions possédant neuf sites coordinants avec les ligands oligo-tridentés. Un haut niveau de l'organisation moléculaire résulte de ligands et d'ions métalliques possédant des informations intrinsèques.

La sexipyridine **62**[61] forme un hélicate double-brin dinucléaire avec l'ion métallique octahédrique Cd^{II}. Chaque ligand est séparé en deux unités tridentates pour se complexer avec deux sphères hexa-coordinantes. Lorsque l'ion métallique tétraédrique Cu^{I} est utilisé, **62** joue le rôle d'un ligand tris-bidentate pour générer un hélicate double-brin trinucléaire.

[61] Constable, E.C.; Edwards, A.J.; Martinez-Manez, R.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3253.

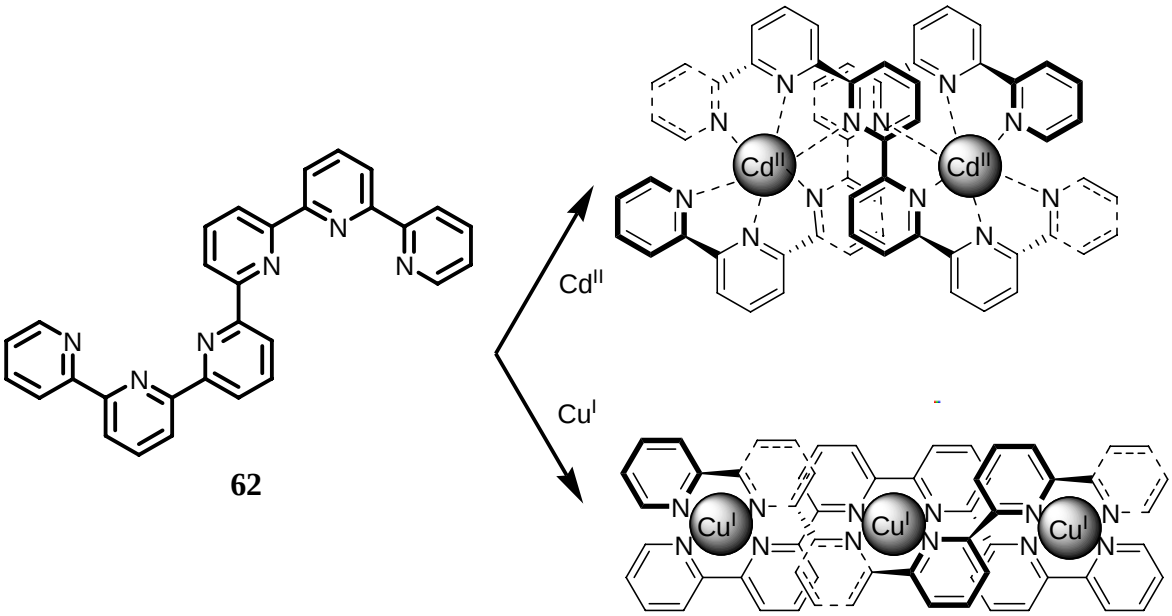


Figure 42. Les différents modes liants de la sexipyridine **62**.[61]

Par exemple, Piguet et *coll.*[62] examinent le ligand bis-bidenté **63**. Celui-ci possède deux unités moléculaires complexantes avec les cations de métaux à géométrie de coordination tétraédrique ou octaédrique. En présence de Cu^{I} (tétravalent), le processus d'auto-assemblage conduit quantitativement à la double-hélice $[Cu_2(\mathbf{63})_2]^{2+}$, Cu^{I} se situe au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont les atomes coordinants de deux unités bidentées. Alors qu'avec Co^{II} (hexavalent), la triple-hélice $[Co_2(\mathbf{63})_3]^{4+}$ est obtenue.

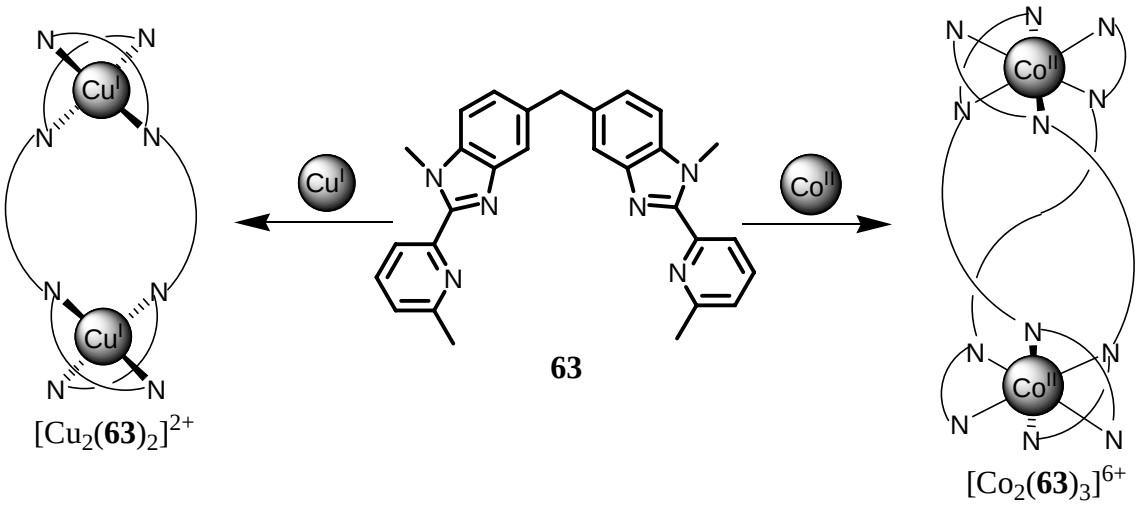
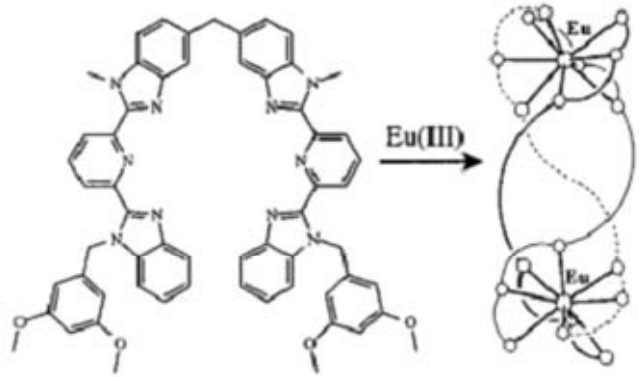


Figure 43. Auto-assemblages en hélicates saturés homotopiques et homoleptiques double-brins $[Cu_2(\mathbf{63})_2]^{2+}$ et triple-brins $[Co_2(\mathbf{63})_3]^{4+}$ suivant la stéréochimie du métal (tétraédrique pour Cu^{I} et octaédrique pour Co^{II}).[62]

[62] Piguet, C.; Bernadinelli, G.; Bocquet, B.; Quattropani, A.; Williams, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440-7451.

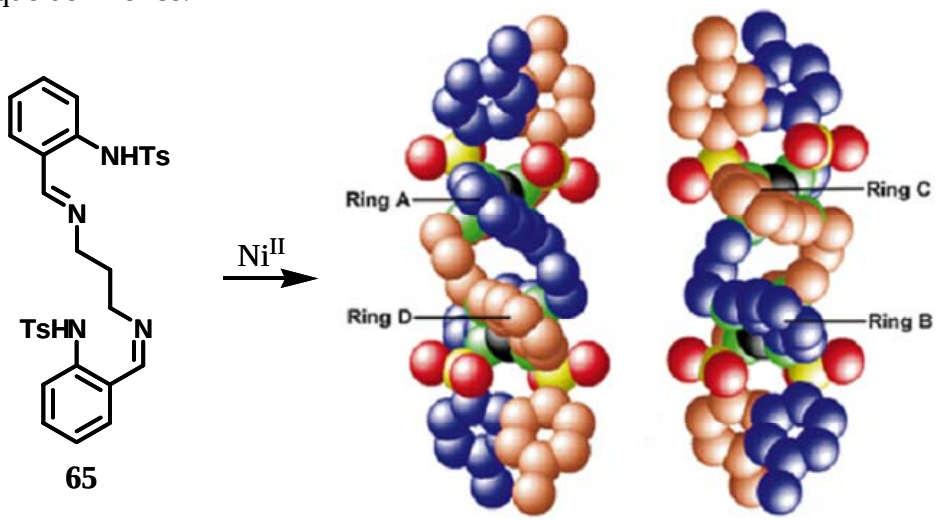
Le ligand **64** est une unité bis-tridentée et son auto-assemblage avec les ions lanthanides conduit à des complexes dinucléaires par un mélange du **64** et $Eu(ClO_4)_3$ dans l'acétonitrile. Le nombre de coordination de chaque Eu^{III} est neuf, donc il se coordine avec trois unités tridentées.[63]



64

Figure 44. Hélicate triple-brin formé du ligand bis-tridentate **64** et d'ions europium nona-coordinés.[63]

Le complexe entre la base Schiff **65** et le Ni^{II} est obtenu par oxydation électrochimique d'une anode Ni^0 dans une solution de ligand **65** dans l'acétonitrile en présence d'une petite quantité de perchlorate de tétraéthylamonium.[64] Le composé est un complexe de Ni^{II} dinucléaire avec deux ligands autour de deux centres métalliques pour donner une double hélice. Dans ce cas, chaque Ni^{II} est tétraédrique. Il y a deux facteurs qui empêchent la coordination d'un troisième ligand ou de molécules solvants pour obtenir Ni^{II} hexa-coordinant : -l'encombrement stérique des groupements tosyles et -la proximité de plusieurs atomes d'oxygène des groupements tosyles par rapport au centres Ni^{II}. En plus, la présence d'un motif benzylidène dans le ligand joue un rôle fondamental dans la structure asymmétrique de l'hélice.



65

Figure 45. Hélicate double-brin dinucléaire de **65** et Ni^{II}.[64]

[63] Bernardinnelli, G.; Piguet, C.; Williams, A. F. *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1621.
[64] Vázquez, M.; Bermejo, M., R.; Fondo, M.; González, A. M.; Mahía, J.; Sorace, L.; Gatteschi, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1863-1868.

Le ligand ditopique tétrapode **66** est utilisé pour former des hélicates homotopiques saturés double-brins dinucléaires avec $Ni(BF_4)_2$ et $Cu(BF_4)_2$.[65] Le complexe de **66** et de Ni^{II} est un hélicate homobrin homotopique dinucléaire par la coordination entre deux ligands bis-tridentés et deux centres métalliques octaédriques. Dans le complexe de **66** et de Cu^{II}, l'atome Cu^{II} est pyramidal-carré avec trois sites coordinants d'un ligand et deux autres sites coordinants d'un autre ligand, c'est à dire qu'un seul atome d'azote du cycle pyridazine de chaque ligand se coordine avec le Cu^{II}.

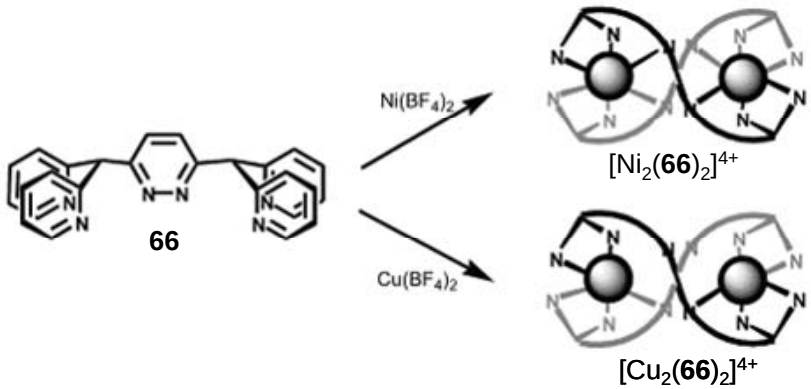
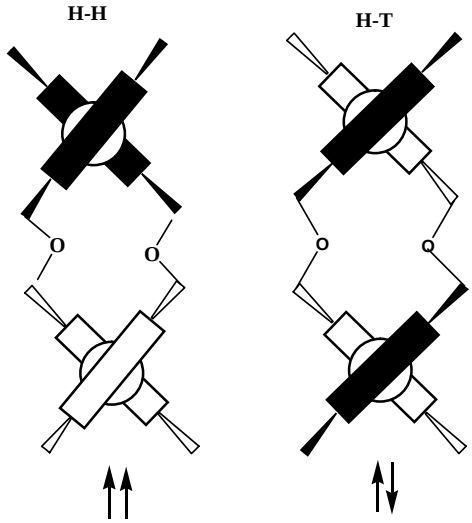


Figure 46. Hélicates double-brins homotopiques dinucléaires de **66** et de Ni^{II} et de Cu^{II}.[65]

IV.1.2. Hélicates homobrins hétérotopiques saturés

Lorsque les rubans moléculaires d'un hélicate dinucléaire double-brin ne possèdent pas d'axe C_2 ou de plan de symétrie σ, les brins induisent une directionnalité. L'hélicate est alors qualifié d'hétérotopique.

Les hélicates stéréoisomériques résultent des variations au niveau des possibilités d'orientation des ligands dans la structure hélicoïdale. Dans le cas d'un hélicate double-brin, deux orientations différentes sont envisageables, une conformation parallèle (*H-H*) dans laquelle deux unités moléculaires identiques complexent le même centre métallique et une conformation antiparallèle (*H-T*) dans laquelle deux unités moléculaires différentes complexent le même centre métallique.



[65] Steel, P. J.; Sumby, C. J. *Inorg. Chem. Com.* **2003**, *6*, 127-130.

Pour les hélicates polynucléaires (n ≥ 3), la simple différence des unités moléculaires dans le brin suffit pour former un hélicate hétérotopique.

Notre laboratoire a préparé le ligand hétérotopique bis-bidentate **67** qui coordine l'ion métallique à géométrie tétraédrique Cu^{I} pour former un hélicate antiparallèle.[66]

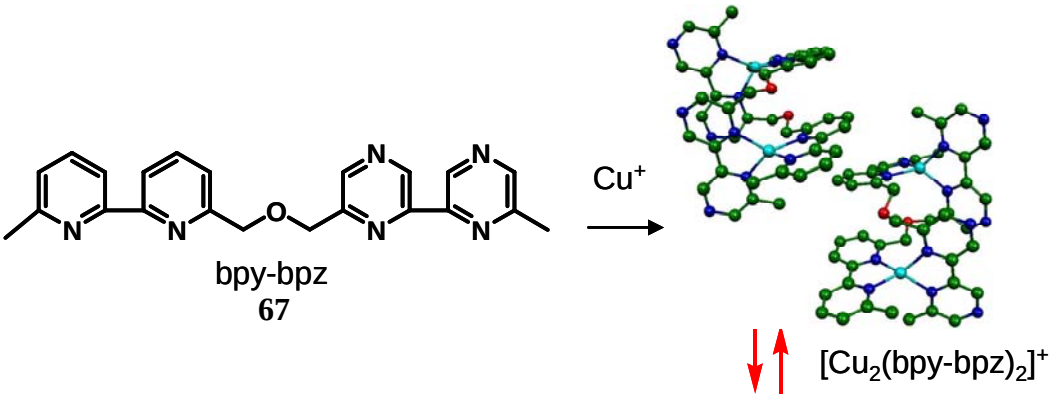


Figure 47. Hélicate double-brin homobrin hétérotopique dinucléaire saturé de **67** et l'ion métallique tétraédrique Cu^{I}.[66]

IV.1.3. Hélicates homobrins homo-et hétérotopiques insaturés

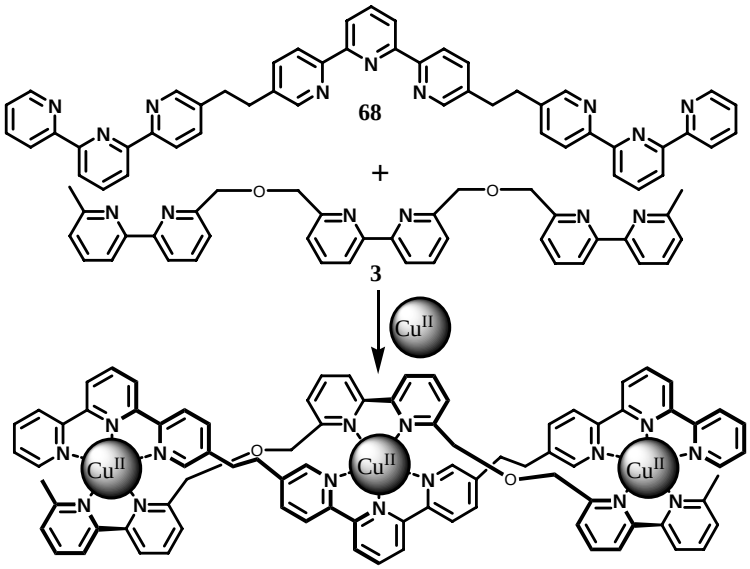
Les hélicates insaturés sont des systèmes supramoléculaires résultants de l'auto-assemblage entre des rubans moléculaires dont le nombre de sites de coordination n'est pas suffisant pour satisfaire la géométrie de coordination exigée par les ions métalliques. Dans ce cas, les co-ligands X qui interviennent pour compléter la sphère de coordination des centres métalliques, sont en général des anions ou des molécules de solvants (Fig. 39).

Les exemples de ces complexes sont présentés dans les figures 4, 6, 9, 12 et 30.

IV.2. Formation des hélicates hétérobrins

Concernant l'ion Cu^{II} (stéréochimie bipyramidale-trigonale) à une géométrie de coordination versatile soit hexacoordinée, soit pentacoordinée, est souvent observée. Sa demande stéréochimique est satisfaite par la complexation simultanée d'une unité bidentate et d'une unité tridentate conduisant à un hélicate hétérobrin homotopique saturé double-brin trinucléaire $[Cu_3(\mathbf{68})(\mathbf{3})]^{6+}$.[67]

[66] Mathieu, J.; Marsura, A.; Bouhmaida, N.; Ghermani, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2433-2437.
[67] Hasenknopf, B.; Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. Chimica.* **1996**, *93*, 1397-1400.



$[Cu_3(\mathbf{68})(\mathbf{3})]^{6+}$

Figure 48. Hélicate saturé homotopique hétéroleptique double-brin $[Cu_3(\mathbf{3})(\mathbf{68})]^{6+}$.[67]

L'addition de dppb (1éq.) à un mélange [1 : 1] de ligands bis-phosphines variés (POP, dppe, dppp) et de $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ dans le dichlorométhane conduit aux complexes hétérobrins **69**-**71** avec un bon rendement (Fig. 49).[68] Leur structure est déterminée par la spectroscopie ^1H, ^{13}C et ^{31}P-RMN, la spectroscopie de masse et l'analyse élémentaire.

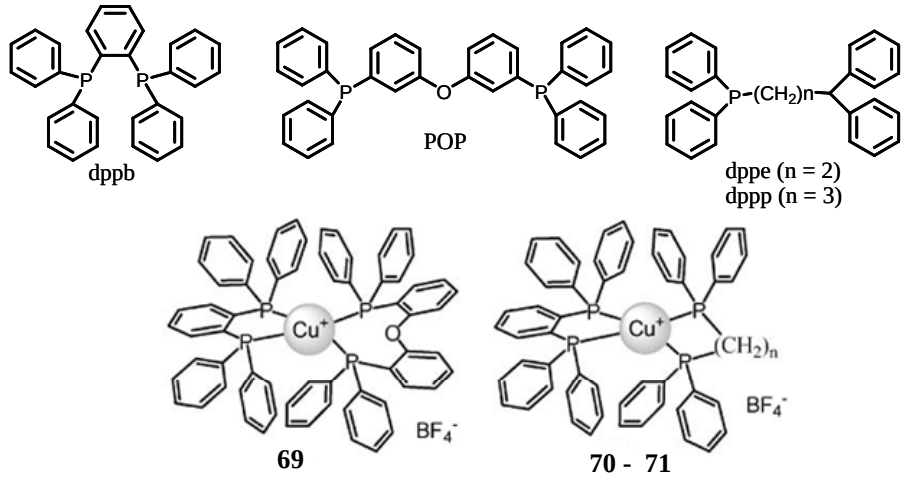


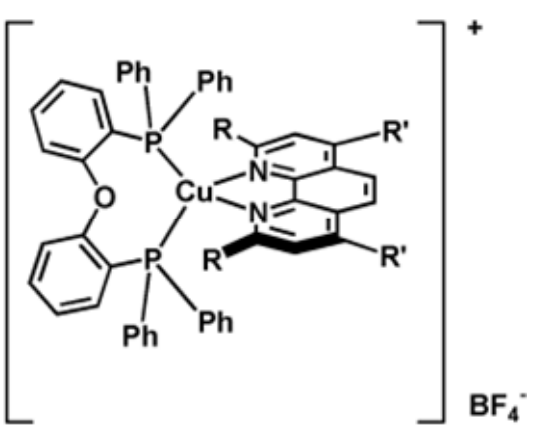
Figure 49. Complexes hétérobrins Cu^I **69**-**71**.[68]

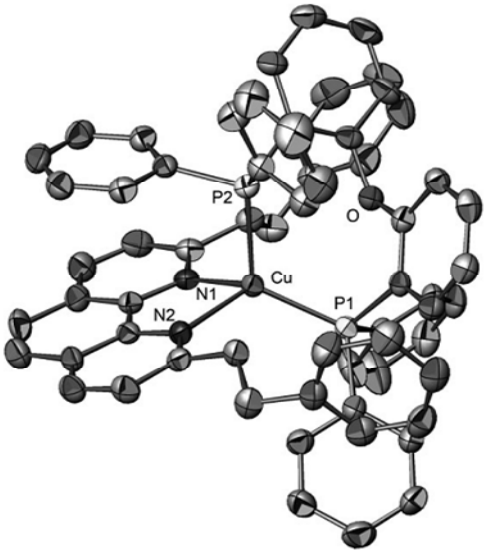
Les complexes hétérobrins **72** et **73** sont obtenus avec un bon rendement par la réaction de 2,9-diphenéthyl-1,10-phenanthroline et de 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline avec un mélange [1 : 1] stoechiométrique de POP et de $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ dans le dichlorométhane.[69]

---

[68] Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C. ; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, 3077-3079.

[69] Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J.-F.; Zhou, Z.; Wegh, R.T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313-1316.





72 R = phenethyl, R' = H

73 R = Me, R' = Ph

72

Figure 50. Complexes hétérobrins Cu^{I} **72-73**.[69]

V. DIRECTIONNALITE DANS LA CHIMIE DES HELICATES

Comme nous l'avons décrit précédemment, le phénomène d'orientation des rubans moléculaires dans les hélicates concerne la famille des hélicates hétérotopiques. Le contrôle de l'orientation des ligands conduit à la formation de conformères parallèle (*H-H*) et antiparallèle (*H-T*) (Fig. 39).[10]

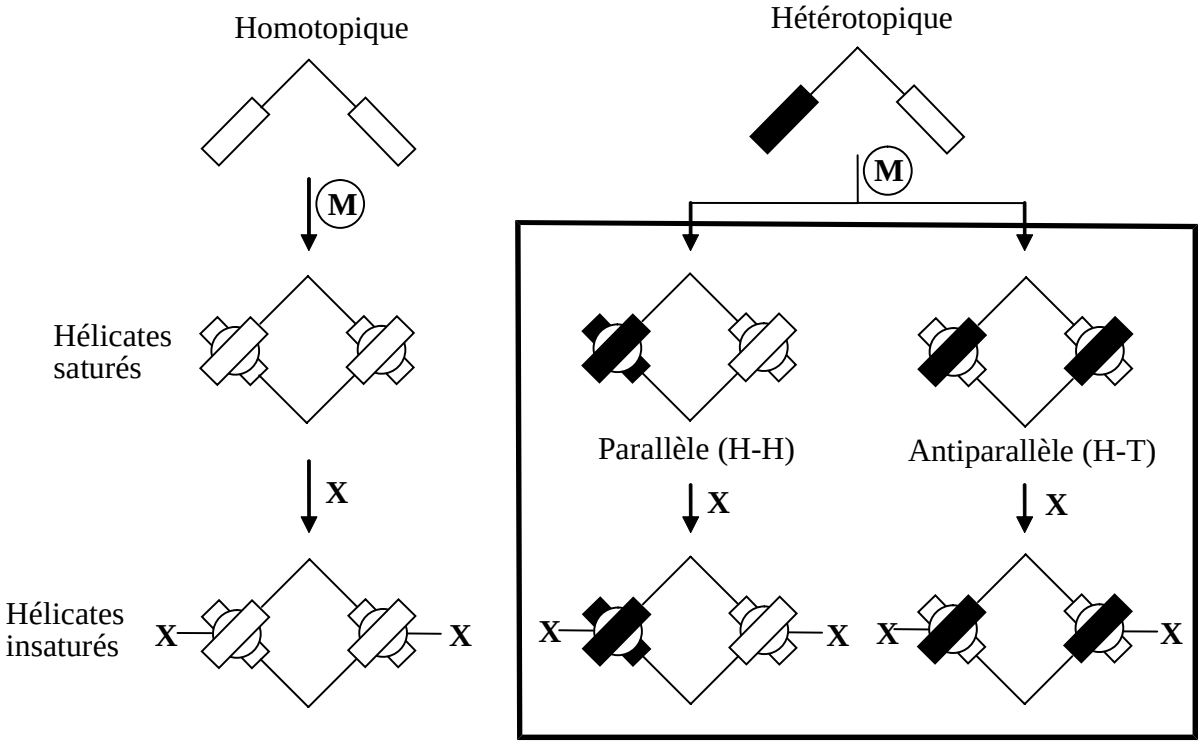
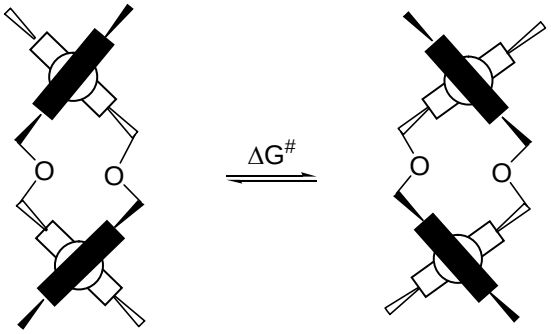


Figure 39. Classification des hélicates.[10]
H-H (Head to Head), *H-T* (Head to Tail), *X* = anion ou molécule de solvant.

Cependant un autre paramètre existe dans les hélicates : l'hélicité. L'auto-assemblage spontané en hélice conduit à un mélange racémique d'énantiomères caractérisé par le sens du « pas de vis » de l'hélicate. Les hélices droites et gauches sont en équilibre conformationnel et la barrière d'énergie d'interconversion est caractérisée par une grandeur thermodynamique ($\Delta G^{\#}$).



Hélice antiparallèle droite (Right-handed, *P*) — Hélice antiparallèle gauche (Left-handed, *M*)

Figure 51. Equilibre conformationnel (*P*)↔(*M*) d'une hélice de conformation antiparallèle entre l'hélice droite et l'hélice gauche.

L'utilisation de rubans moléculaires optiquement actifs conduira à la formation de l'un ou l'autre des diastéréoisomères.[70-71]

V.1. Orientation des rubans moléculaires (ligands achiraux)

Le contrôle de l'orientation des rubans moléculaires peut être obtenu grâce au principe de reconnaissance moléculaire entre le nombre de points d'encrages (atomes coordinants) et le nombre de sites de coordination des ions métalliques (stéréochimie de coordination). Les hélicates décrits par Constable et *coll.*[72,73,74,75,76] illustrent exactement la manière dont les informations externes des composants et leurs complémentarités permettent de programmer des auto-assemblages hélicoïdaux de conformation parallèle (*H-H*) ou antiparallèle (*H-T*) basés sur le principe d'auto-reconnaissance.

---

[70] Harding, M. M.; Koert, U.; Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Piguet, C.; Siegel, J. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 595-610.
[71] Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457-3497.
[72] Constable, E. C. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013-10059.
[73] Constable, E. C.; Elder, S. M.; Healy, J.; Ward, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4590-4592.
[74] Constable, E. C.; Walker, J. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 884-885.
[75] Constable, E. C.; Edwards, A. J.; Raithby, R.; Walker, J. V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1465-1466.
[76] Barley, M.; Constable, E. C.; Corr, S.; McQueen, R. C. S.; Nutkins, J. C.; Ward, M. D.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2655.

Ces auteurs ont également étudié l'influence du paramètre encombrement stérique sur l'orientation des brins dans les hélicates.[77-78] Le but est de favoriser la formation de l'isomère qui minimise les interactions stériques intermoléculaires entre les substituants encombrants des rubans moléculaires dans l'hélicate final. (Fig. 52)

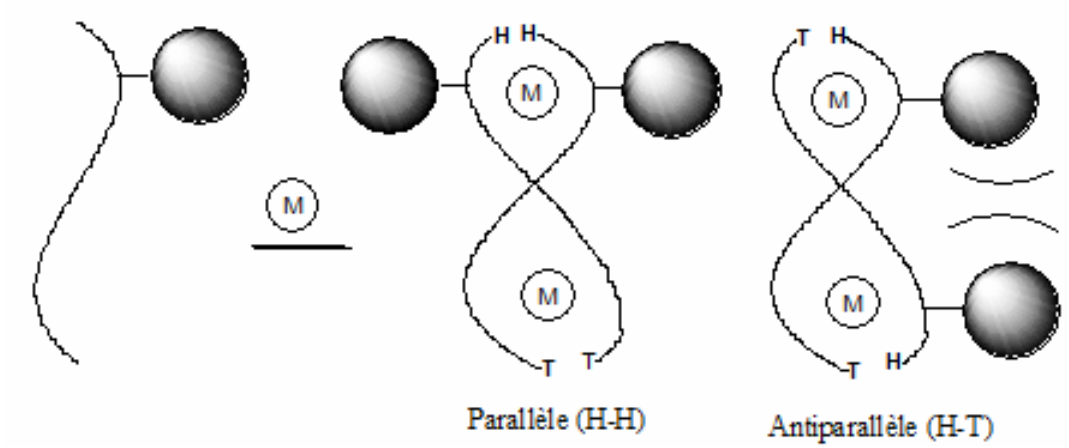
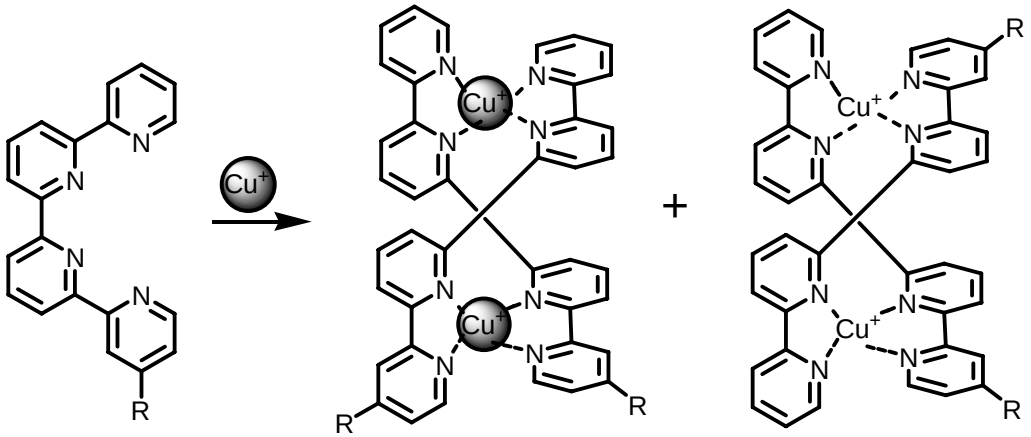


Figure 52. Auto-assemblage de ligands hétérotopiques porteurs de substituants encombrants.

Suivant ce principe, la formation sélective d'un hélicate orienté en conformation *H-H* a été obtenue à partir du ligand quadruple pyridine analogue **74**, ici substitué sur la pyridine terminale par un groupement tertiobutyl. Le processus d'auto-assemblage de **74** et Cu^{I} conduit exclusivement à l'hélicate dinucléaire double-brin hétérotopique de conformation *H-H*. La structure cristallographique montre que les unités substituées par le groupe tertiobutyl complexent le même centre métallique et que cette conformation éloigne au maximum les groupements encombrants dans l'hélicate, d'où la sélectivié par rapport au cas du ligand **75**, ou le substituant est un méthyle.[77] La sélectivité (*HH* : *HT*) obtenue est (1 : 0) pour **74** et (1 : 1) pour **75**.



74 R = *t*-Bu
75 R = Me

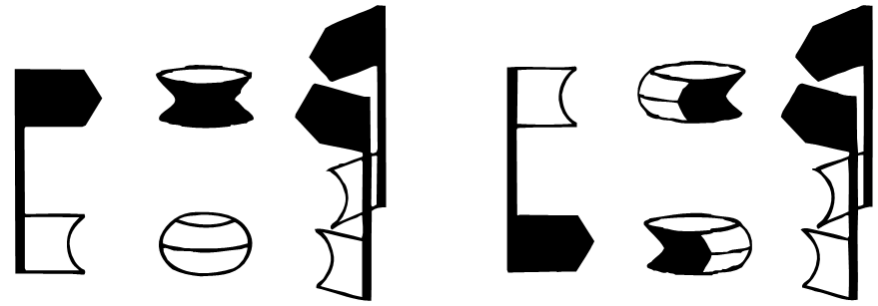
(HH)-$[Cu_2(\mathbf{74})_2]^{2+}$
(HH)-$[Cu_2(\mathbf{75})_2]^{2+}$

~~(HT)-$[Cu_2(\mathbf{74})_2]^{2+}$~~
(HT)-$[Cu_2(\mathbf{75})_2]^{2+}$

Figure 53. Auto-assemblage sélectif dirigé par la présence d'un substituant encombrant.[77]

[77] Constable, E. C.; Heirtzler, F. R.; Neuburger, M.; Zehnder, M *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 197-200.
[78] Constable, E. C.; Heirtzler, F. R.; Neuburger, M.; Zehnder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, *8*, 933-934.

Albrecht et *coll.*[79-80] ont également étudié le phénomène d'orientation des rubans moléculaires dans les hélicates de type chélate. Les hélicates triple-brins dinucléaires formés à partir de ces rubans sont orientés, les ligands adoptent soit une conformation parallèle soit antiparallèle. Les complexes hétérodinucléaires peuvent être formés avec trois rubans moléculaires dans la même direction (type I, fig. **54**). Au contraire, la combinaison entre les rubans moléculaires et un seul type de métal conduit aux complexes de type II : un ruban moléculaire dans la direction opposée par rapport de celle des deux autres (Fig. 54).



Type I *HHH* **Type II** *HHT*

Figure 54. Deux orientations *HHH* et *HHT* des rubans moléculaires dans les hélicates triple-brins dinucléaires.

En présence d'un mélange de deux ions métalliques différents (1 :1), la structure de type I (*HHH*) est obtenue en raison d'une reconnaissance sélective des ions métalliques différents par le ligand. Quant les mêmes métaux, les complexes homodinucléaires adoptent la structure de type II (*HHT*) pour minimiser une séparation de la charge entre des métaux, c'est-à-dire des ions métalliques similaires préfèrent avoir des sphères de coordination similaires.

Le ligand **76**[79] comprenant une unité catéchol et une unité aminophénol est un exemple typique illustrant l'orientation des rubans moléculaires dans ses complexes avec Ti^{IV} et Ga^{III}. Deux sites coordinants avec une différence électronique ont une capacité de contrôler la directionnalité dans les hélicates binucléaires par une orientation différente des ligands. Avec les ions Ti^{IV} et Ga^{III}, ce ligand forme spontanément les hélicates triple-brins dinucléaires. Dans ces complexes homo-dinucléaires, deux des trois ligands sont orientés dans une même direction et le troisième dans la direction opposée (type II, Fig. 54). Si le processus d'auto-assemblage est effectué en présence d'un mélange d'ions Ti^{IV} et Ga^{III} (1 : 1), un autre type de coordination est obtenu. L'analyse de la structure cristalline montre qu'un complexe symétrique C_3 est obtenu, dans lequel tous les trois ligands sont orientés dans la même direction (type I, Fig. 54) : Ti^{IV} coordine seulement avec des unités catéchols et Ga^{III} ne coordine qu'avec des unités aminophénolates.

[79] Albrecht, M.; Fröhlich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1656-1661.
[80] Albrecht, M.; Blau, O.; Röttele, H. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 619-622.

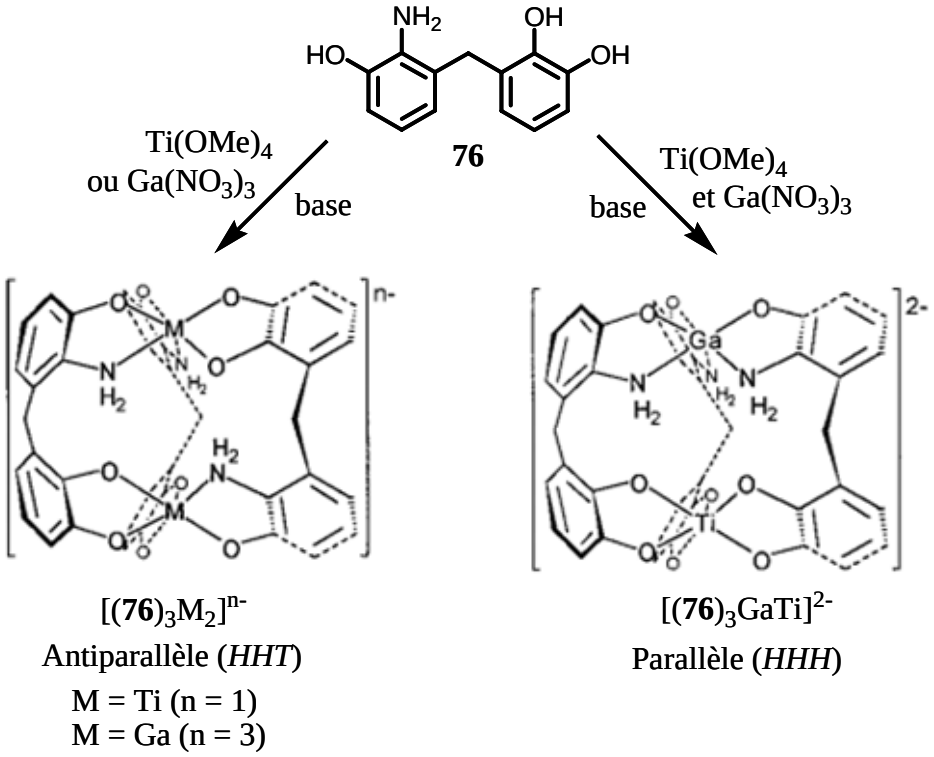


Figure 55. Auto-assemblage du ligand **76** catéchol/aminophénol avec Ga^{III} et Ti^{IV}.[79]

Quant au ruban moléculaire 8-hydroxyquinoline/catéchol **77**, l'orientation de type II est également obtenue en utilisant seulement le Ga^{III}.[80]

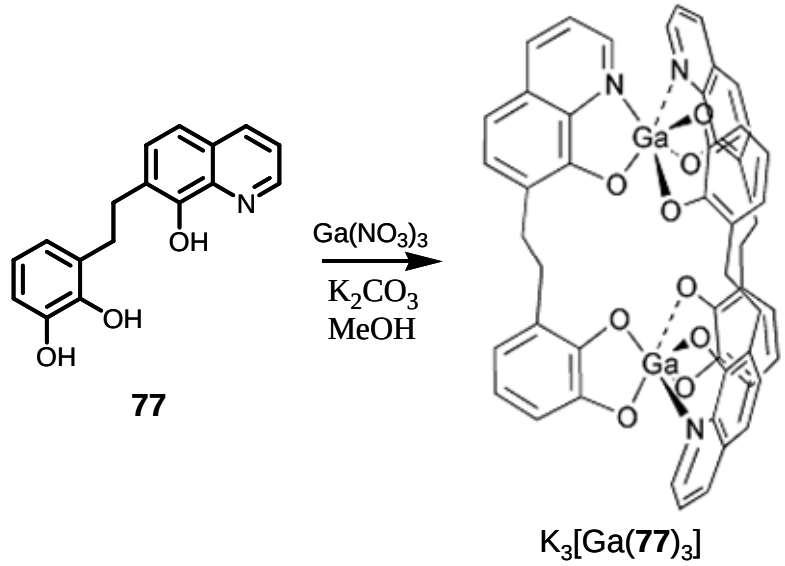
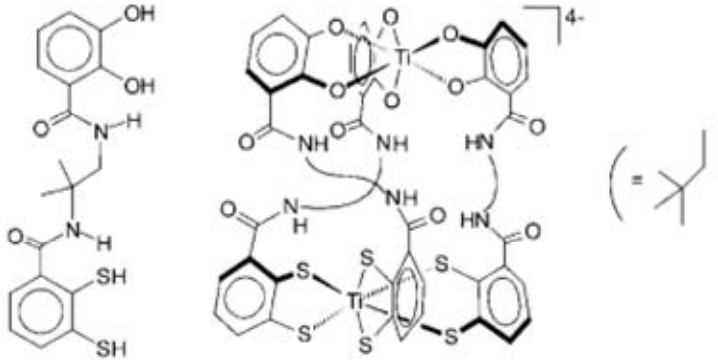


Figure 56. Auto-assemblage du ligand **77** avec le Ga^{III}.[80]

Le ligand **78**[81] comprenant un catéchol et un *O*-benzenedithiol montre une directionnalité basée sur deux groupements donneurs différents (O-O / S-S) et sur un espaceur asymmétrique. La réaction de 3 éq. de **78** et 2 éq. de $[TiO(aca)_2]$ en présence de Na_2CO_3 dans MeOH, suivie par diffusion lente du diéthyl éther à travers la solution du complexe dans le MeOH fournit un hélicate triple-brin dinucléaire parallèle (*HHH*) $[Ti_2(\mathbf{78})_3]^{4-}$ (confirmé par sa structure Rx). Le premier atome de Ti^{IV} se coordine avec six atomes d'oxygène de trois groupements catéchoylamides. Le deuxième atome de Ti^{IV} est entouré par six atomes de soufre de trois groupements benzenedithiolates. Cette orientation des ligands **78**, contraire au cas précédent ce qui a été étudié par Albrecht et *coll.*, est expliquée par l'influence de l'espaceur CMe_2CH_2 stériquement asymétrique.



78 $[Ti_2(\mathbf{78})_3]^{4-}$

Figure 57. Auto-assemblage du ligand **78** avec Ti^{IV}.[81]

En 2002, Mathieu et *coll.*[67,6] dans notre laboratoire ont préparé des ligands hétérotopiques bis-bidentates qui sont des séquences bis-hétérocycliques saturées comprenant une unité 2,2'-bipyridine connectée par un pont oxapropylène avec une unité 2,2'-bipyrazine, 4,4'-bipyrimidine ou 2,2'-bithiazole, 4,4'-bithiazole. Ces ligands ont des caractéristiques communes : même nombre d'atomes d'azote coordinants, les unités moléculaires sont reliées par le même bras espaceur (pont oxapropylène), une ossature covalente similaire du point de vue encombrement stérique, deux unités moléculaires bidentées différentes. La formation des complexes Ag^I, et Cu^I correspondants avec ces ligands est un exemple simple pour expliquer et illustrer le phénomène de directionnalité. Ce sont des hélicates double-brin hétérotopiques saturés. Chaque ion métallique tétraédrique coordine avec deux unités bidentates identiques ou différentes pour donner un hélicate parallèle ou antiparallèle. Ces orientations ne dépendent pas du nombre de sites coordinants du ligand et de la stéréochimie de coordination du métal, mais d'une information distribuée dans « la configuration électronique du ligand ».

[81] Hahn, F. E.; Isfort, C. S.; Pape, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4807-4810.

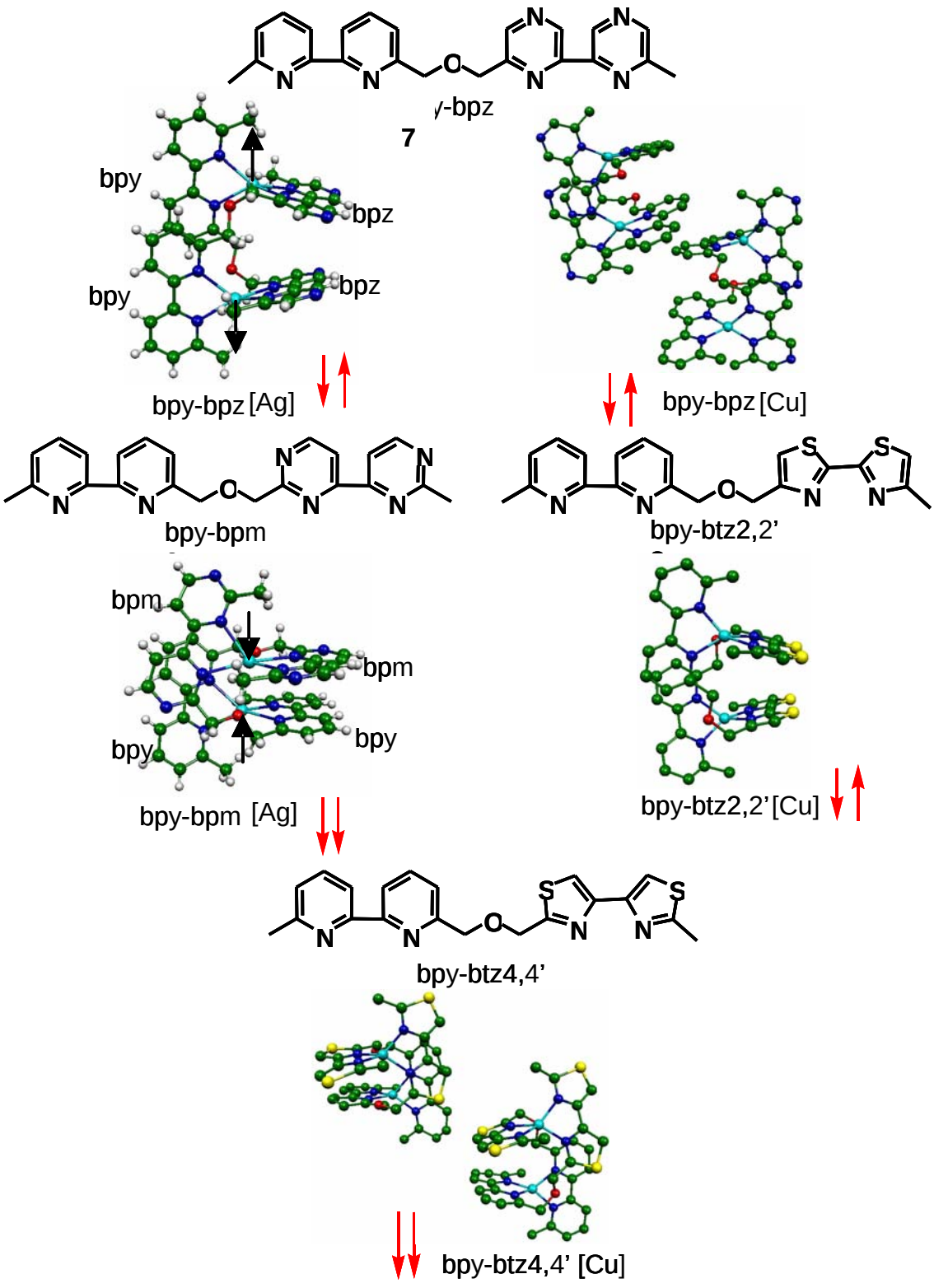


Figure 58. Hélicates double-brins homobrins hétérotopiques dinucléaires saturés avec les ions Cu^{I} et Ag^{I}.[66,6]

V.2. Orientation des rubans moléculaires (ligands chiraux)

La présence de carbones chiraux avec des configurations opposées dans le ligand (*R,S*)-**83** détruit une symétrie C_2 perpendiculaire avec l'axe de l'hélice. Dès lors, quatre complexes diastéréomères dinucléaires possibles sont attendus après complexation avec l'ion Ag^+ : -deux hélicates chiraux de symétrie C_2 (*H-T* et *H-H*, chacun possède un couple racémique) et -deux isomères méso correspondants (*H-H* et *H-T*) (Fig. 59).[82] Cependant, un seul isomère est formé en solution et dans l'état solide. L'observation d'un seul pic dans la RMN de l'Ag^{109} et de l'asymétrie C_2 dans les ^{1}H-, ^{13}C-, ^{15}N-RMN montre que le seul complexe obtenu est le couple racémique correspondant à l'isomère *H-T*.

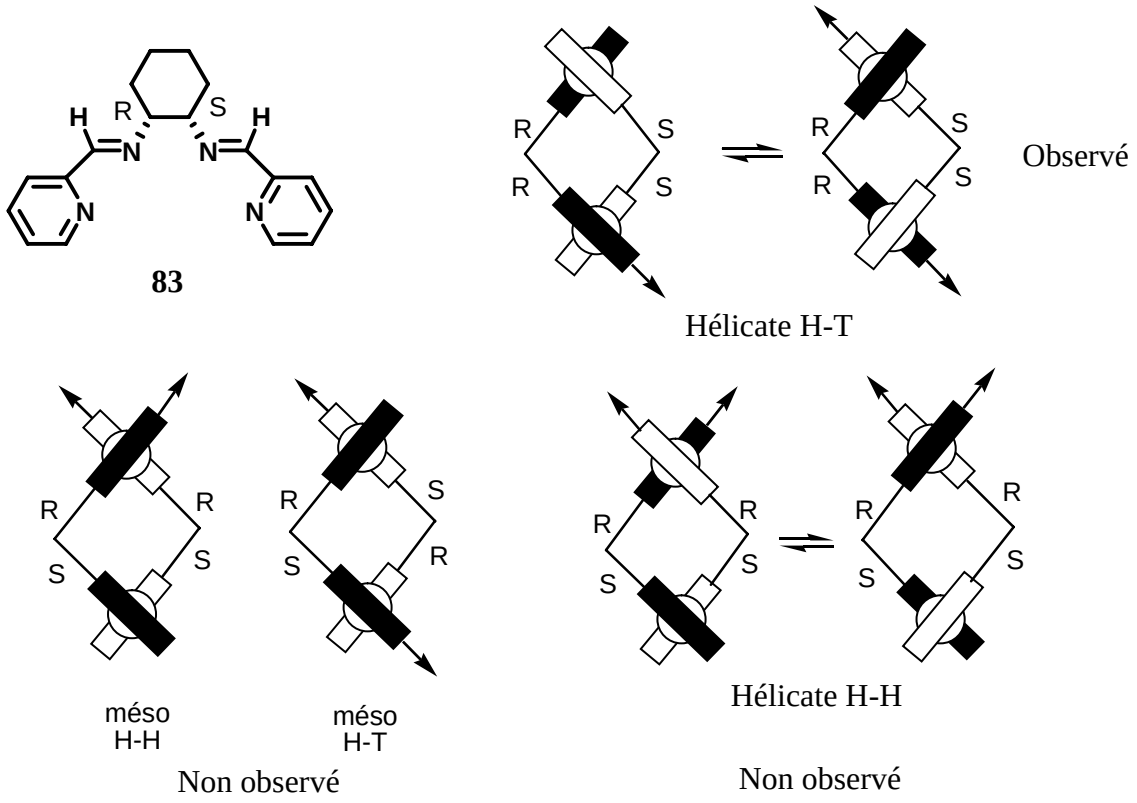


Figure 59. Complexes diastéréomères dinucléaires possibles attendus lors de la complexation entre le ligand **83** et l'ion Ag^+.[82]

Les hélicates double-brins dinucléaires énantiomères purs d'Ag^I ont été préparés à partir des ligands imines didentates chiraux formés par la réaction entre deux énantiomères (*R*)(+)-**79** et (*S*)(-)-**79** de 1,1'-binaphthalène-2,2'-diamine et pyridine-2-carbaldéhyde. Ces ligands chiraux déterminent la chiralité des hélicates : l'énantiomère (*R*) donne un hélicate (*P*) et l'énantiomère (*S*) donne un hélicate (*M*).[83]

[82] Van Stein, G. C.; Van Koten, G.; Vrieze, K.; Brevard, C.; Spek, A. L. *J. Am. Chem. Soc* **1984**, *106*, 4486-4492.
[83] Hamblin, J.; Childs, L. J.; Alcock, N. W.; Hannon, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 164-169.

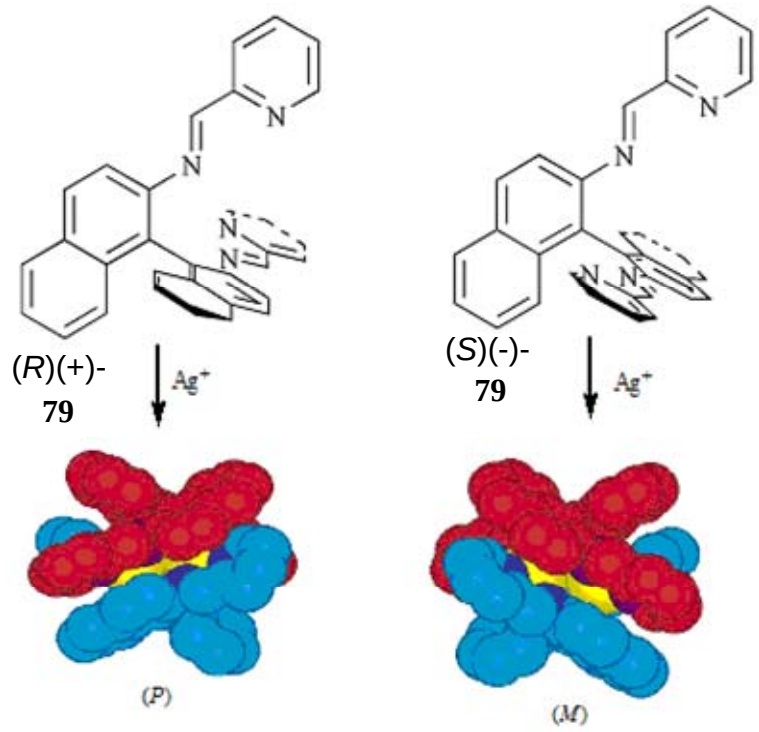


Figure 60. Complexes des ligands **79** chiraux avec Ag^{+}.[83]

Le dérivé de D-isomanmide **80** comprenant quatre centres stéréochimiques se coordine avec les ions métalliques tétraédriques (Cu^{I}, Ag^{I}) et octaédrique (Fe^{II}) pour donner les hélicates dinucléaires énantiomères purs double-brins et triple-brins correspondants.[84]

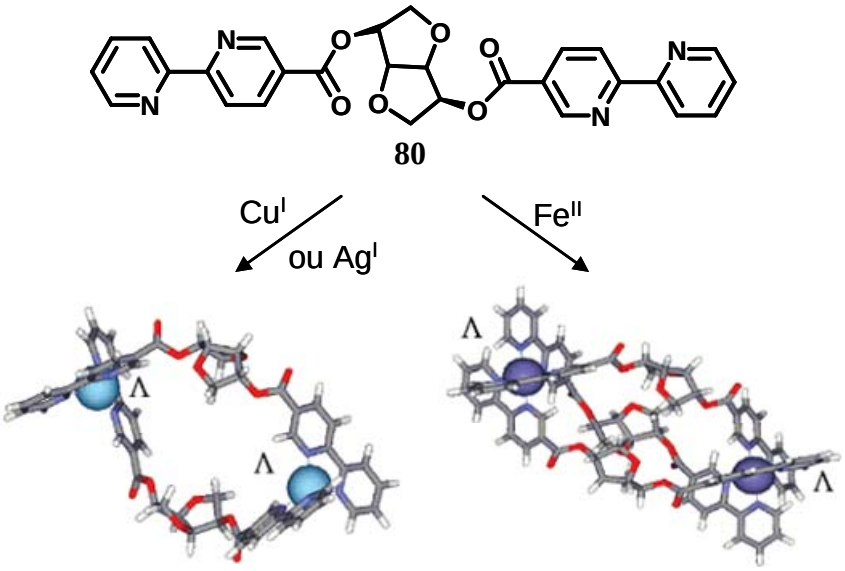


Figure 61. Complexes des ligands **80** chiraux avec Cu^{I}, Ag^{I} et Fe^{II}.[84]

[84] Kiehne, U.; Lützen, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5333-5336.

CHAPITRE 2

SYNTHESE

Dans ce chapitre, nous allons décrire nos travaux personnels sur les synthèses de ligands et complexes. Tout d'abord, la préparation de nouveaux hétérocycles azotés contenant au moins une unité 1,2,4-triazine sera présentée. Puis, nous présenterons aussi une nouvelle réaction radicalaire d'halogénation des ligands obtenus. Ensuite, nous développerons la synthèse des rubans moléculaires hétérotopique et homotopique correspondants. Enfin, nous mentionnerons la complexation des ligands obtenus avec des ions métalliques de transition à géométrie de coordination tétraédrique et octaédrique.

I. PREPARATIONS DES NOUVEAUX LIGANDS HETEROCYCLIQUES POLYAZOTES

I.1. 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine 3 (btrz)

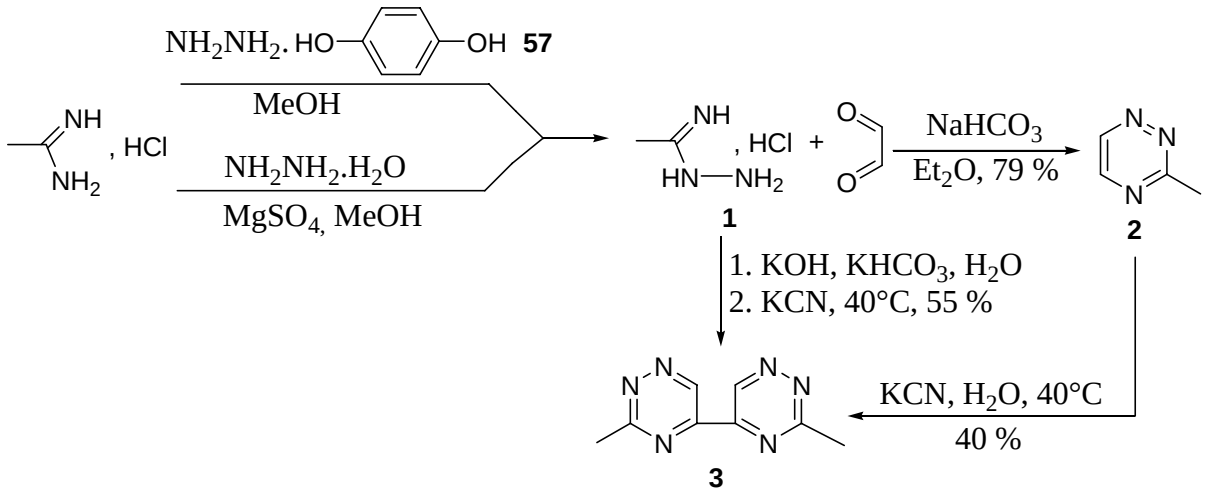
Dans la littérature,[85,86,87] les unités 5,5'-bis-1,2,4-triazine substituées et non-substituées sont synthétisées en une étape à partir des hétérocycles 1,2,4-triazine substitués et non-substitués par un couplage catalysé par du cyanure de potassium ou par une base forte. Le produit de départ 1,2,4-triazine est préparé par une réaction d'hétérocyclisation intermoléculaire entre des amidazones[88-89] ou des thiosemicarbazides[90] et des composés α,β-dicarbonylés. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'obtention de la 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine à partir du glyoxal et d'acétamidrazone **1**. Ce dernier est formé par une réaction de substitution à partir d'acétamidine et l'hydrazine anhydre.

D'après Toda et *coll.*,[91] il apparaît préférable d'utiliser un complexe d'inclusion hydrazine : hydroquinone (1:1) pour la préparation d'hydrazine anhydre (évite tout risque d'explosion). C'est pourquoi nous avons préparé ce complexe avec un rendement de 60%. Ensuite, nous avons réalisé une cyclisation pour obtenir la 3-méthyl-1,2,4-triazine **2** pure après évaporation du solvant.[92]

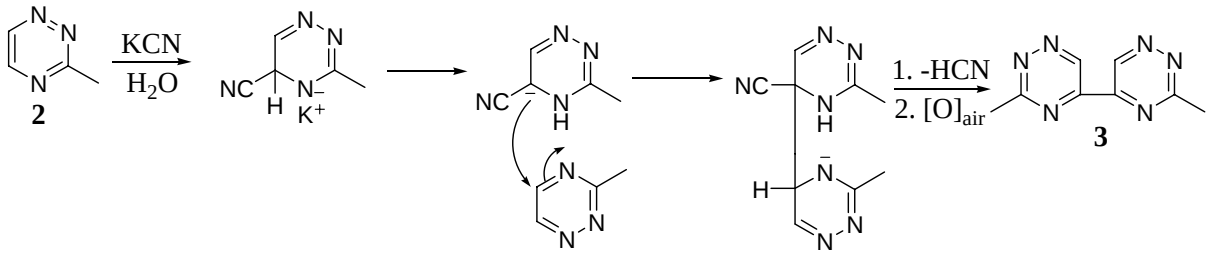
Ce dernier point est critique car le produit de cyclisation est un liquide de bas point d'ébullition, par conséquent il est en partie co-évaporé avec le diéthyléther. Nous avons donc décidé d'améliorer le procédé d'obtention. D'une part, nous avons conduit une réaction en une étape pour former 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** à partir de l'acétamidrazone en solution aqueuse, c'est-à-dire sans isoler l'intermédiaire **2**. D'autre part, l'acétamidrazone **1** est obtenue quantitativement et simplement à partir de l'acétamidine en utilisant la solution d'hydrate d'hydrazine commerciale contenant 32% d'eau que l'on capte par l'introduction de sulfate de magnésium anhydre dans la solution.

---

[85] Krass, D. K.; Chen, T. -K.; Paudler, W.W. *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 343-345.
[86] Krass, D. K.; Paudler, W.W. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 43-44.
[87] Paudler, W.W.; Moser, R.E.; Pollack, N. M. US 4105434, **1978**.
[88] Neunhoeffer, H.; Hennig, H.; Frühauf, H. W.; Mutterer, M. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3147-3150.
[89] Neunhoeffer, H.; Weischedel, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *749*, 16-23.
[90] Paudler, W.W.; Chen, T. -K. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 767-771.
[91] Toda, F.; Hyoda, S.; Okada, K.; Hirotsu, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1531-1532.
[92] Mémoire M2 - UHP - Nancy 1, Nicolas de Tinseau, **2003-2004**.



Le mécanisme du couplage catalysé par un anion cyanure de **2** a été proposé par Paudler.[85]



Un point important de cette réaction est le contrôle du moment où le mélange réactionnel est en contact avec l'oxygène de l'air. L'étape d'addition doit être mise sous Argon sinon le sous-produit amide **4** est formé.[86]

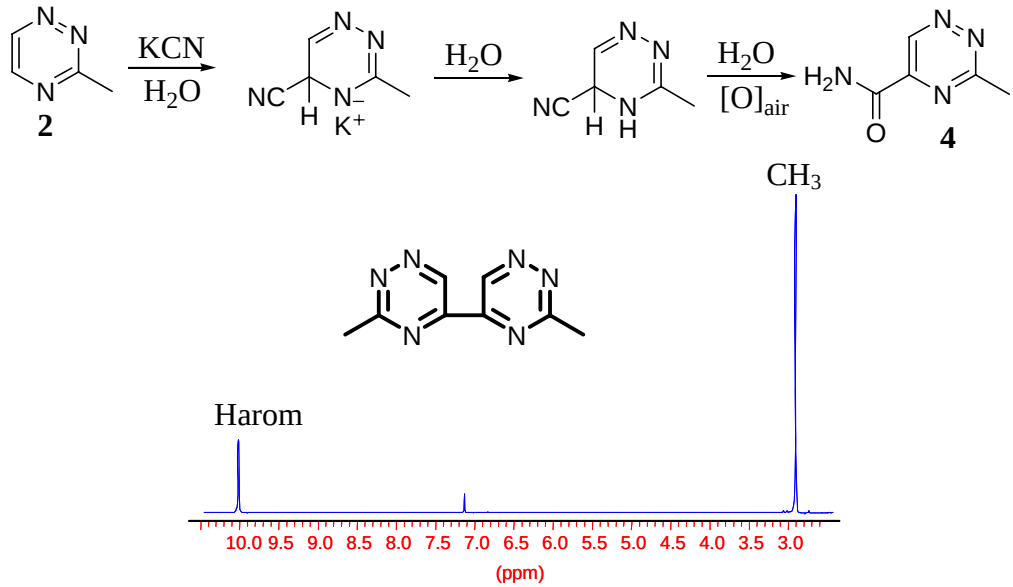


Figure 62. RMN ^{1}H (400 MHz, CDCl3, 25°C) du ligand **3**.

I.2. 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine 5 (cpytrz)

Les réactions de Diels-Alder à demande inverse d'électron, entre un monocycle 1,2,4-triazine et un diènophile riche en électrons sont des outils utiles dans la préparation des noyaux pyridines.[93] Rykowski et *coll.*[94] ont utilisé 1-pyrrolidino-1-cyclopentène comme diènophile et les dérivés de 5,5'-bis-1,2,4-triazine pour former les bipyridines. La réaction est conduite sans solvant à 130°C ou dans le dioxane à reflux. Nous avons réussi à obtenir le produit **5** en utilisant une quantité stoechiométrique de 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** et 1-pyrrolidino-1-cyclopentène à 60°C, sans solvant, pendant 18 heures.

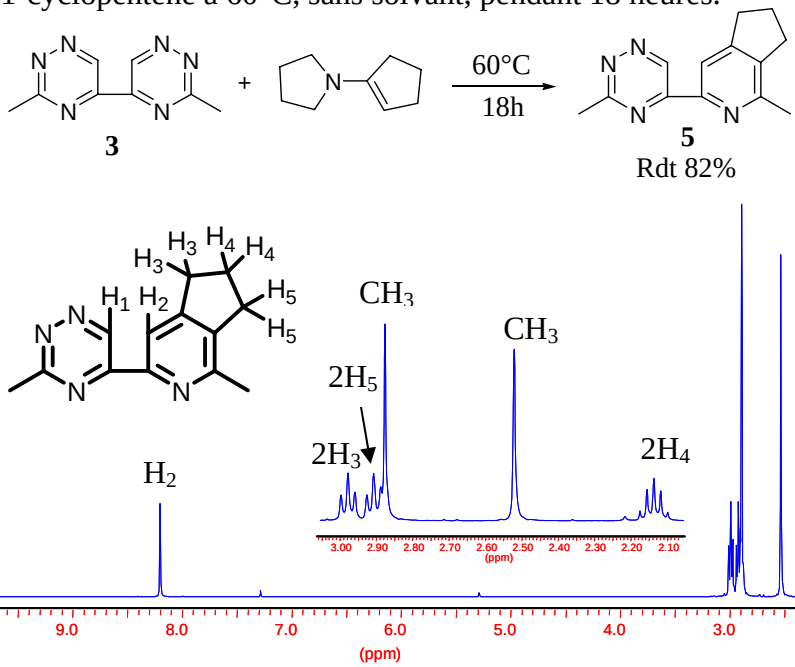
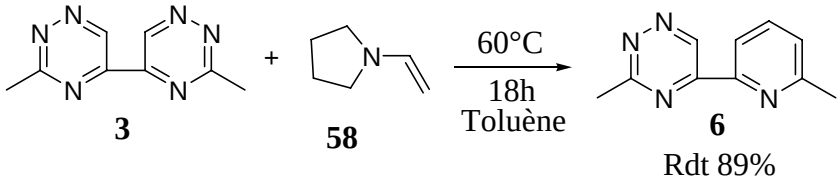


Figure 63. RMN ^{1}H (400 MHz, CDCl3, 25°C) du ligand **5**.

I.3. 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine 6 (pytrz)

Pour obtenir 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6**, nous avons fait la réaction Diels-Alder entre **3** et la N-vinyl-2-pyrrolidone[95], mais le produit désiré n'est pas obtenu dans ces conditions. Alors, nous avons essayé la synthèse utilisant la vinylpyrrolidine[96] qui est obtenue sans peine par la condensation entre la pyrrolidine et l'acétaldéhyde dans le toluène en présence de carbonate de potassium. Dans une seconde étape, **6** est préparé à partir de **3** et de vinylpyrrolidine **58** dans le toluène à 60°C pendant 18h et fournit dans ces conditions le produit attendu avec un excellent rendement.



[93] a) Neunhoeffer, H. Comprehensive Heterocyclic Chemistry; b) Pabst, G. R. *Eur. J. Org. Chem.* **1993**, 313.
[94] Ryskowski, A.; Branowska, D.; Kielak, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3657-3659.
[95] Boyer, D. L.; Panek, J. S.; Yasuda, M. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 8*, p.597 (**1993**); *Vol. 66*, p. 142 (**1988**).
[96] Nagel, M.; Hansen, H. -J. *Synlett. 2002*, **5**, 692-696.

Le mécanisme[96,97,98] de la réaction proposé est le suivant : la cyclo-addition a lieu aux positions C-3 et C-6 de l'unité 1,2,4-triazine, le carbone nucléophile du dienophile attaque C-3; la perte d'une molécule d'azote à partir de l'adduit de DA initial et l'aromatisation finale avec la perte de pyrrolidine fournit le noyau pyridine.

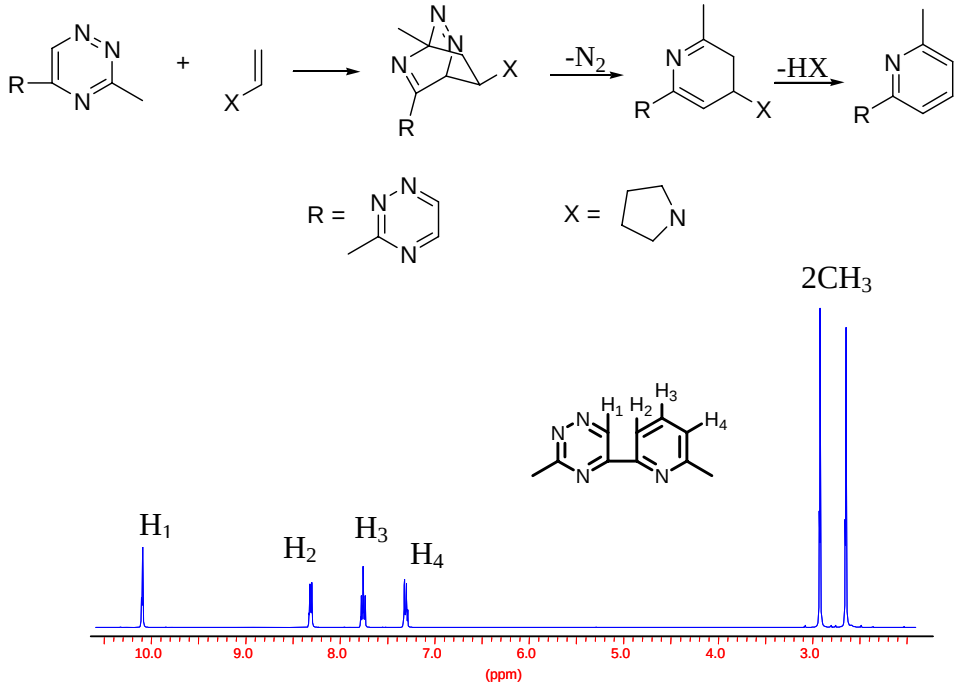


Figure 64. RMN ^{1}H (400 MHz, CDCl3, 25°C) du ligand **6**.

II. FONCTIONNALISATION DES DERIVES TRIAZINES

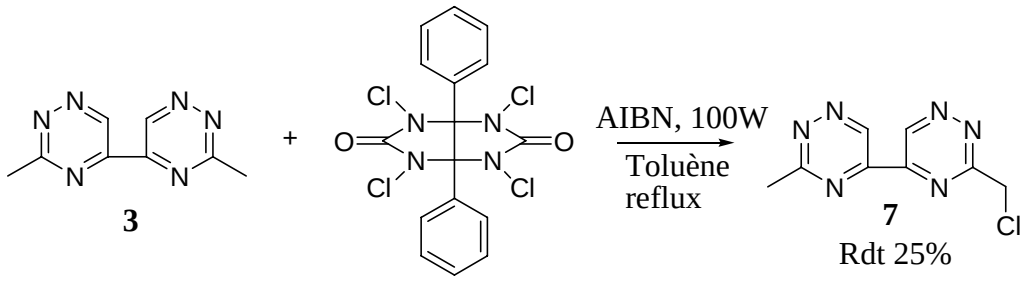
II.1. 3-chlorométhyl-3'-méthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine 7 (btrzCl)

A partir de la 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3**, nous avons réalisé la monobromométhylation par réaction de bromation radicalaire classique utilisant le N-bromosuccinimide (NBS) catalysée par du 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) dans le tétrachlorométhane (CCl_4). Cependant, dans ce cas le rendement de bromation reste extrêmement faible (< 5%). Suite à ces premiers résultats nous avons donc mis au point une nouvelle méthode pour accéder au dérivé **7** par chloration radicalaire de **3** avec un réactif original : le tétrachloro-diphénylglycouril (Iodogen ®) **49** dans le toluène (ce réactif est connu pour être initialement utilisé comme oxydant dans des réactions d'SEAr d'iode sur des cycles phénoliques). Dans des travaux précédents du laboratoire, ce réactif avait été utilisé pour la première fois comme réactif d'halogénation directe d'hétérocycles pour lesquels la bromation s'avérait totalement inefficace (e.g. bipyrazine) empêchant par là même toute possibilité de fonctionnalisation.

Chose plus étonnante est que l'Iodogen s'avère non réactif vis-à-vis de solvants tel que le toluène en effet aucune trace de chlorure de benzyle n'est observée, cette sélectivité particulière envers les hétérocyles méthylés n'avait jamais été mise en évidence. De plus, la

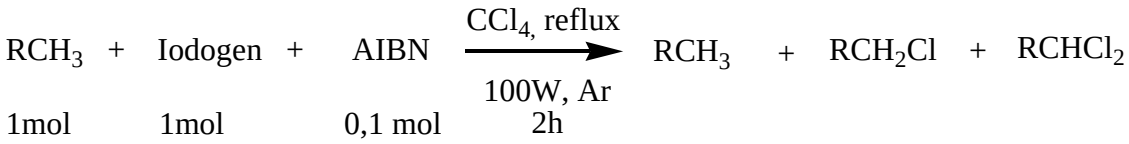
[97] Neunhoeffer, H.; Frühauf, H. W. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *37*, 3151-3154.
[98] Neunhoeffer, H.; Frühauf, H. W. *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *758*, 120-124.

purification du produit monochloro à partir du mélange réactionnel dans Toluène est plus facile que dans tétrachlorométhane.



3 Iodogen **49** **7**

Nous avons également étudié la réaction d'halogénation radicalaire avec l'Iodogen ® en utilisant plusieurs substrats aromatiques méthylés. Toutes les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions. Un mélange équimolaire d'hétérocycle et d'Iodogen est agité et chauffé à reflux sous argon et irradié sous lampe de Tungstène (100W) dans le tétrachlorométhane pendant 2 heures en présence d'AIBN (10%). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.



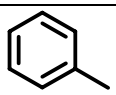
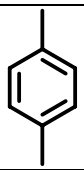
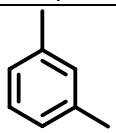
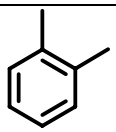
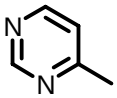
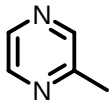
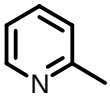
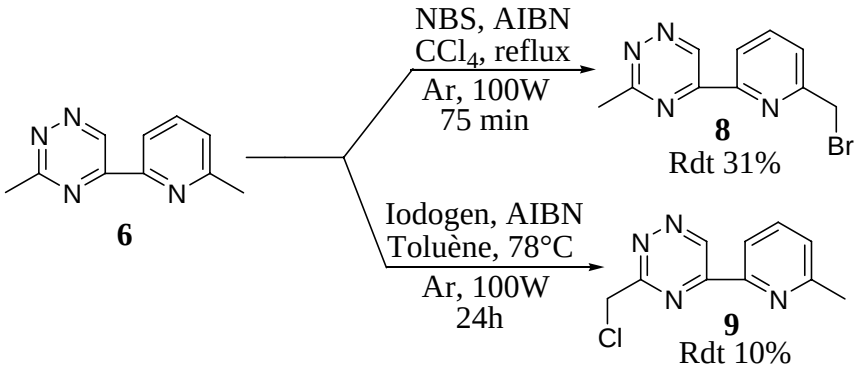
Hétérocycle	Formule	RCH_3	RCH_2Cl	$RCHCl_2$
Toluène		100	-	-
p-Xylène		100	-	-
m-Xylène		66	34	-
o-Xylène		12	60	28
4-méthyl-pyrimidine		87	13	-
2-méthyl-pyrazine		33	60	7
2-picoline		-	60	40

Tableau 1.

Malheureusement, l'étape suivante de substitution nucléophile de l'atome de chlore a échouée. Les réactions de substitution nucléophile de **7** sont mises en échec avec plusieurs réactifs nucléophiles : NaOH, NaN_3, NaOAc, NaOMe, PhSNa, … Ceci a été la raison principale pour laquelle nous n'avons pu obtenir le ruban moléculaire bipyridine-bis-triazine.

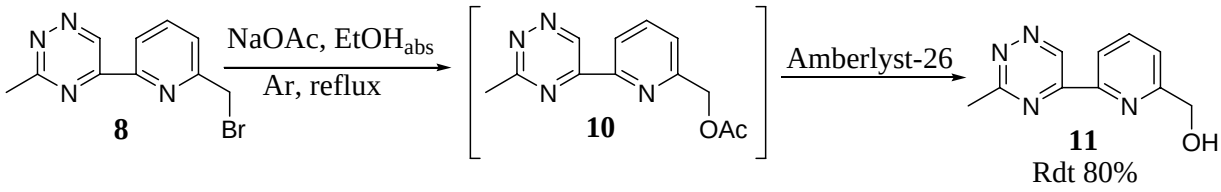
II.2. 5-(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine 8 (pytrzBr) et 3-(chloromethyl)-5-(6-methylpyridin-2-yl)-1,2,4-triazine 9 (pytrzCl)

A partir de la 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6**, nous pouvons contrôler la position de substitution de hydrogène par l'halogène dans la réaction radicalaire en utilisant des conditions réactionnelles différentes. En effet, si NBS est utilisé en présence d'AIBN dans CCl_4, le produit de substitution du noyau pyridine est obtenu. Si l'Iodogen est utilisé en présence d'AIBN dans le toluène, le produit de substitution du noyau triazine est alors formé.



II.3. 5-(6-(hydroxymethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine 11 (pytrzOH)

La transformation du composé **8** en dérivé hydroxyméthyl **11** a été réalisée en passant l'intermédiaire acétate **10** selon le même processus utilisé avec la bipyrazine[67].



III. SYNTHESE DES RUBANS MOLECULAIRES

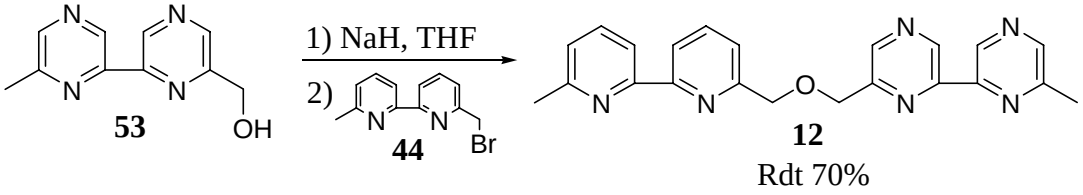
Les ligands ont été préparés suivant une stratégie dévéloppée par Lehn et *coll.*[99-100] dans le cas des oligomères à unité 2,2'-bipyridine. Elle consiste à relier deux unités moléculaires 2,2'-bipyridines fonctionnalisées de manière appropriée dans une réaction de type Williamson intermoléculaire.

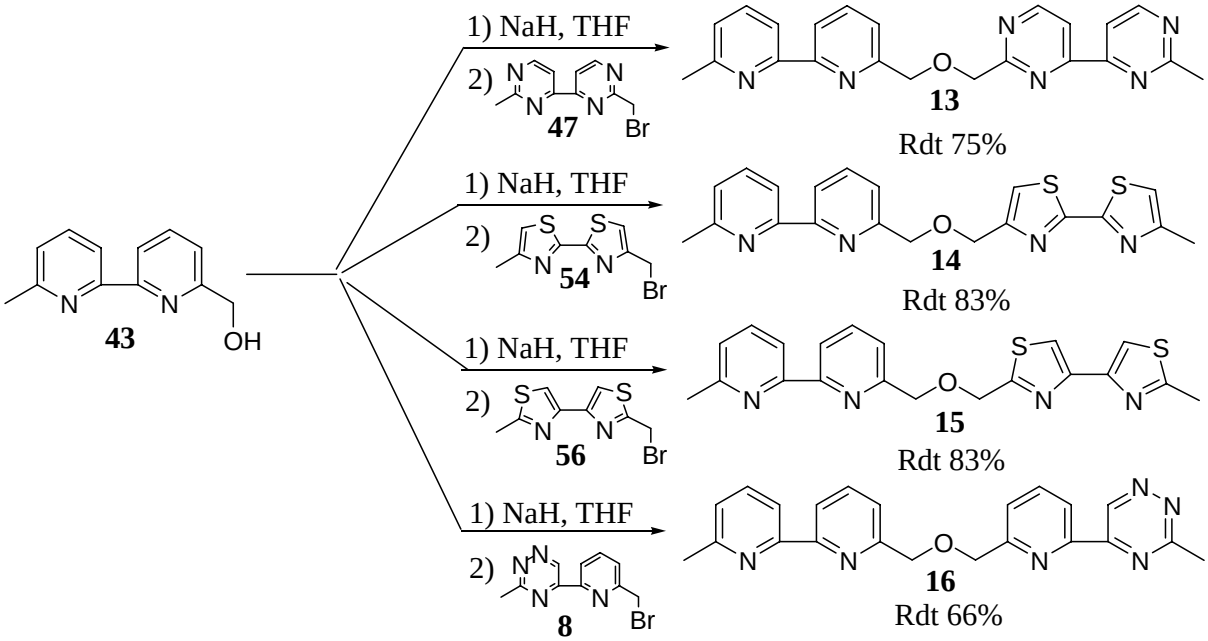
---

[99] Lehn, J. -M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565-2569.
[100] Lehn, J. -M.; Rigault, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 8, 1095-1097.

III.1. <u>Synthèse des ligands hétérotopiques saturés</u>

Les séquences bis-hétérocycliques **12**, **13**, **14**, **15** et **16** ont été préparées par notre équipe[6] suivant les schémas ci-dessous. L'alcoolate de sodium est préparé par réaction de l'alcool sur l'hydrure de sodium dans le THF à 0°C suivit de l'addition du composé bromé. La réaction de substitution nucléophile du bromure par l'alcoolate conduit à la formation des ligands souhaités.





Les ligands **12**, **13**, **14** et **15** ont été purifiés par chromatographie sur alumine. Leur caractérisation par RMN ^{1}H a été effectuée, une expérience RMN ^{1}H COSY LR (corrélation ^{1}H - ^{1}H à plus d'une liaison) a permis l'attribution de tous les signaux.[101]

Le ligand **16** a été purifié par chromatographie sur silice. Les signaux protons et carbones ont été attribués par les expériences de RMN 2D.

[101] Mathieu, J. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, **2003**.

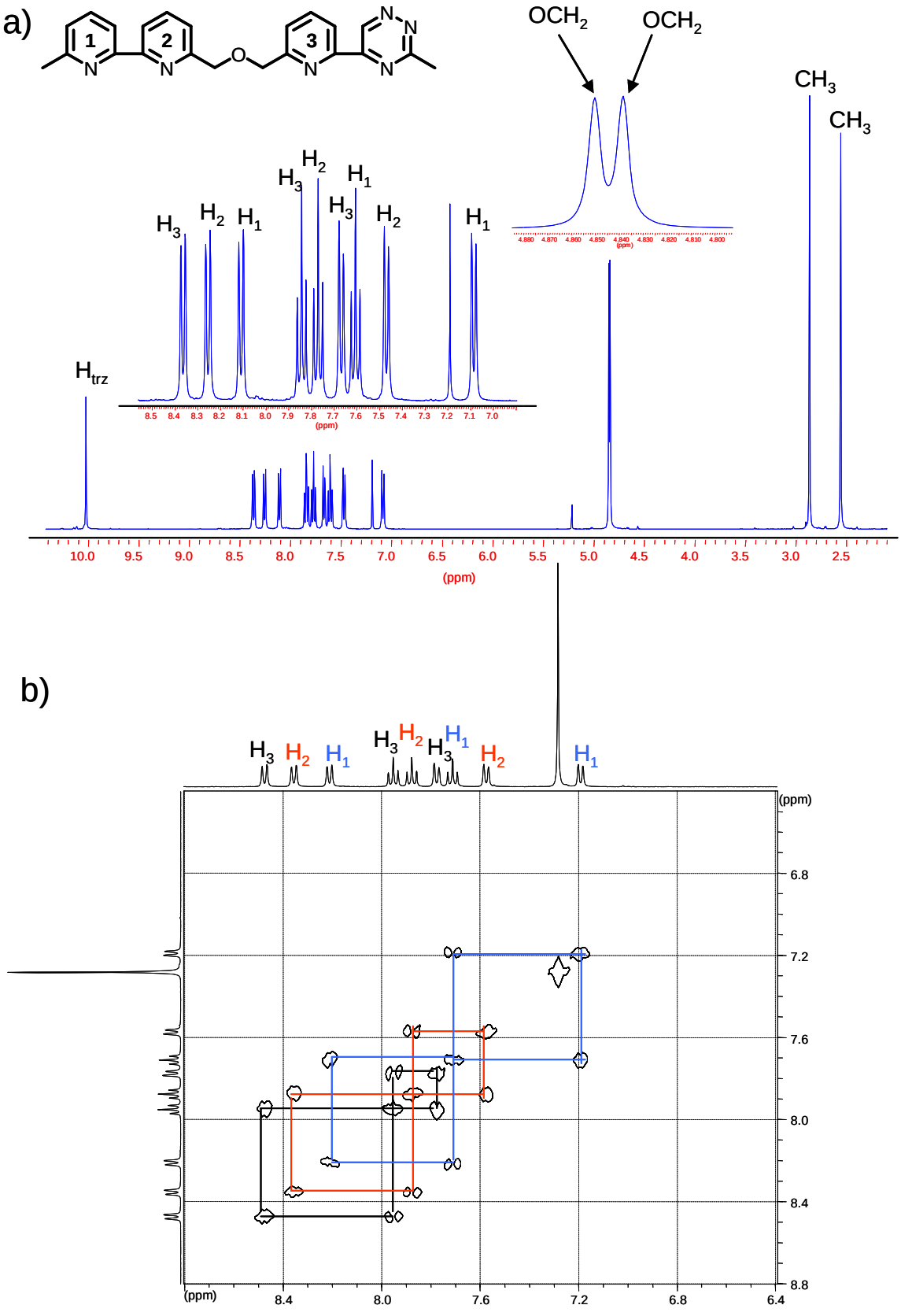
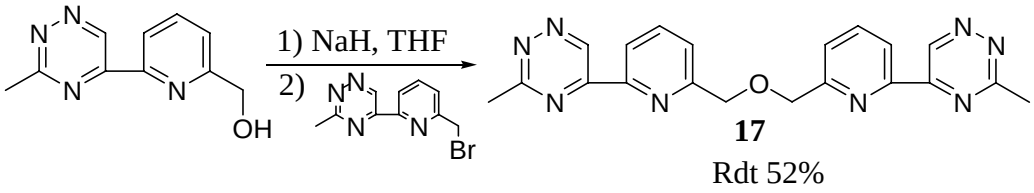


Figure 65. RMN ^{1}H (400 MHz, CDCl3, 25°C) du dimère bipyridine-pyridinetriazine **16**. a) spectre 1H standard. b) spectre COSY 45.

III.2. Synthèse du ligand homotopique

Le ligand homotopique à unité moléculaire pyridine-triazine a également préparé. La stratégie de synthèse utilisée est identique à celle décrite précédemment.



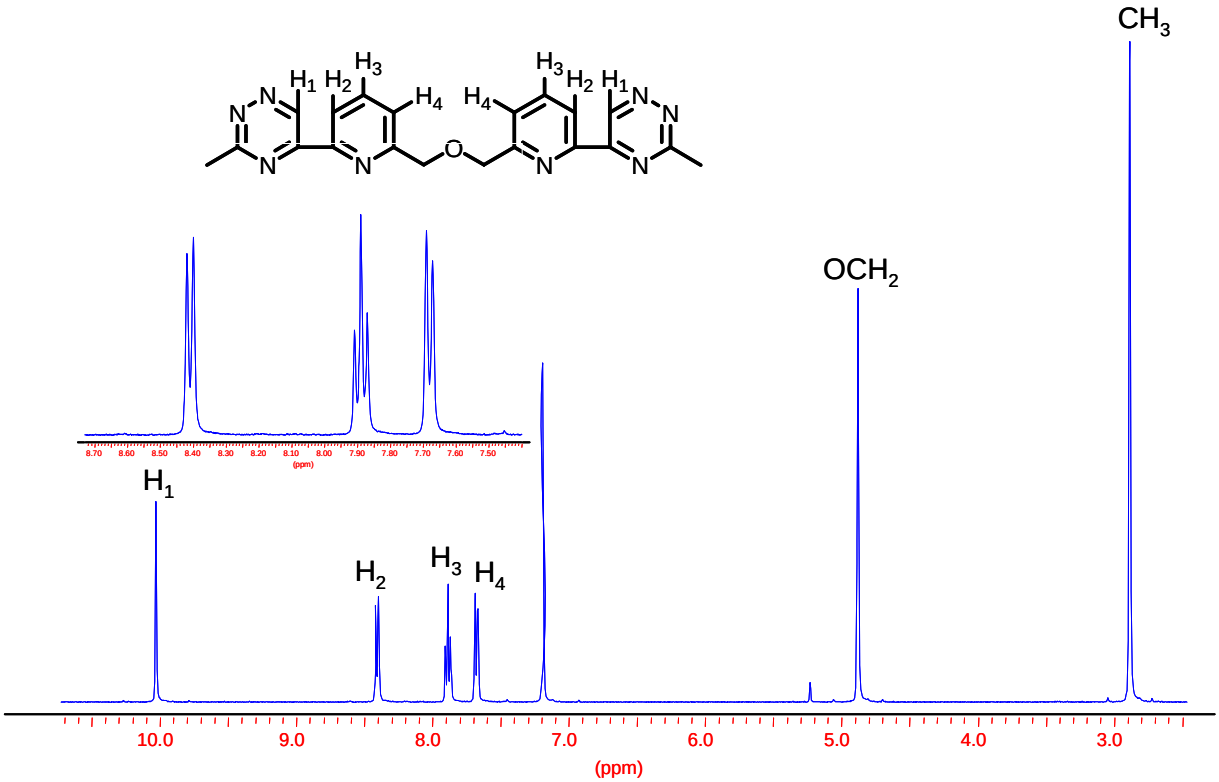


Figure 66. RMN ^{1}H (400 MHz, CDCl3, 25°C) du dimère bipyridine-pyridinetriazine **17**.

IV. SYNTHESE DES COMPLEXES

Dans un premier temps, pour étudier la capacité de complexation de nouveaux hétérocycles polyazotes contenant l'unité 1,2,4-triazine (**3**, **5**, **6** et **16**), nous avons utilisé les ions métalliques transitionnels d^{10} (Cu^{I}, Ag^{I} et Zn^{II}).

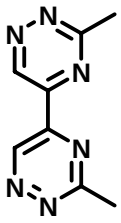
Parallèlement, pour observer les propriétés paramagnétiques des complexes, nous avons formé les métallo-supramolécules des rubans moléculaires hétérotopiques saturés (**12**, **13**, **14**, **15** et **16**) avec des ions métalliques transitionnels $3d^{n}$ (Ni^{II}, Co^{II} et Cu^{II}).

Enfin, nous avons préparé un complexe avec un actinide (Uranium) en utilisant le ligand bipyridine-pyridinetriazine **16**.

IV.1. Synthèse des complexes d'ions métalliques transitionnels d^{10} (Cu^{I}, Ag^{I}, Zn^{II})

Nous avons préparé des complexes des nouveaux ligands hétérocycliques polyazotes obtenus (contenant l'unité 1,2,4-triazine) avec des ions métaux transitionnels de géométrie de coordination tétraédrique. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé les sels d'ions métalliques $Cu(CH_3CN)_4PF_6$,[102] $AgPF_6$ et $Zn(OTf)_2$ ou $ZnCl_2$. Cu^{I}, Ag^{I} et Zn^{II} ont une géométrie de coordination tétraédrique et les contre-ions $PF6^-$ et OTf^- ne sont pas coordinants, par conséquent, ils ne pourront pas être des compétiteurs du ligand lors du processus d'auto-assemblage. De plus, ces métaux sont diamagnétiques, l'analyse des complexes par RMN pourra être aisément réalisée.

Les complexes ont été synthétisés en réalisant le mélange du sel métallique / ligand [1 : 2] pour les ligands **3**, **5** et **6** et [1 : 1] pour le ligand **16** dans le solvant indiqué sur les schémas suivants :

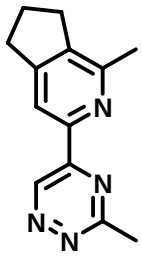


3

$Cu(CH_3CN)_4PF_6$, MeCN, Ar, T.A → $[Cu_2(\mathbf{3})_2](PF_6)_2$ **18**

$AgPF_6$, MeCN, Ar, T.A → $[Ag_2(\mathbf{3})_2](PF_6)_2$ **19**

$Zn(OTf)_2$, MeCN, Ar, T.A → $[Zn_2(\mathbf{3})_2](PF_6)_2$ **20**



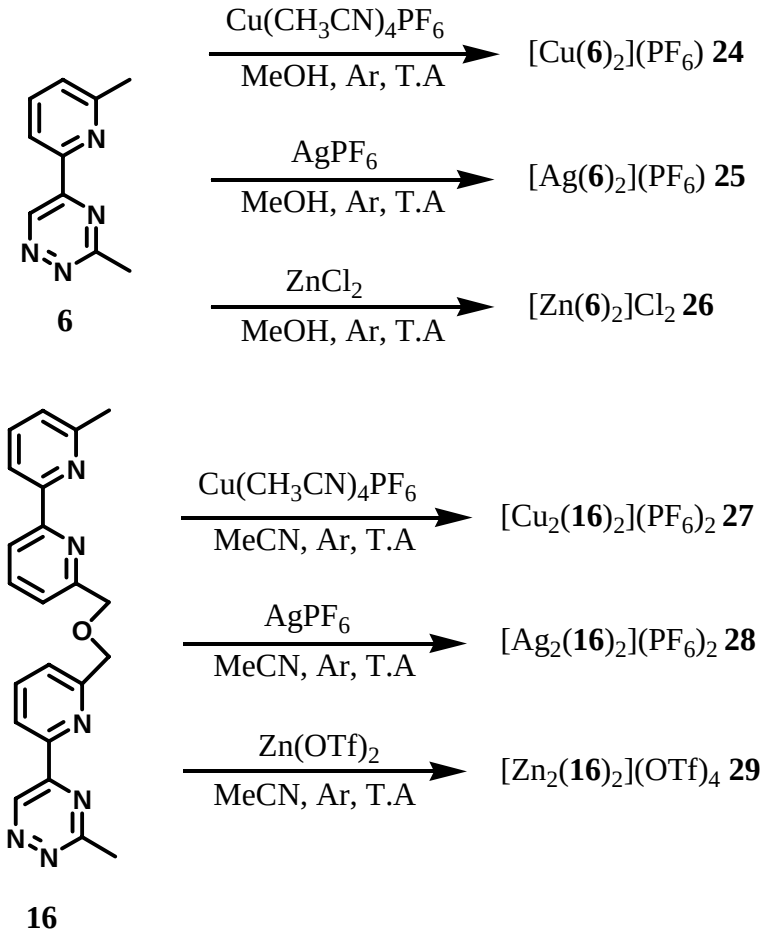
5

$Cu(CH_3CN)_4PF_6$, MeOH, Ar, T.A → $[Cu(\mathbf{5})_2](PF_6)$ **21**

$AgPF_6$, MeOH, Ar, T.A → $[Ag(\mathbf{5})_2](PF_6)$ **22**

$ZnCl_2$, MeOH, Ar, T.A → $[Zn(\mathbf{5})_2]Cl_2$ **23**

[102] Kubas, G. J.; Monzyk, B.; Crumbliss, A. L. *Inorg. Synthesis* **1990**, *28*, 68-70.

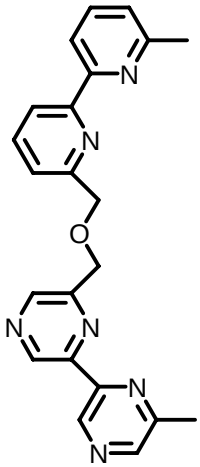


Des monocristaux des complexes du cuivre, de l'argent et du zinc ont été obtenus par la diffusion lente de diéthyléther à travers une solution du complexe ou par recristallisation.

IV.2. Synthèse des complexes d'ions métalliques transitionnels $3d^n$ (Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II})

Nous avons utilisé les rubans moléculaires hétérotopiques saturés bipyridine-bis-diazines pour étudier l'auto-assemblage avec les ions Ni^{II}, Co^{II} et Cu^{II}. Pour préparer les complexes, nous avons utilisé les chlorures correspondants $NiCl_2$, $CoCl_2$ et $CuCl_2$.

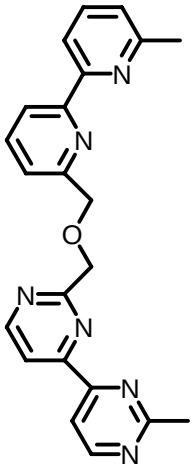
Les complexes ont été préparés en réalisant le mélange du sel métallique / ligand [1 : 1] pour le cas des complexes mononucléaires et [2 : 1] pour le cas des complexes dinucléaires dans le solvant indiqué sur le schéma suivant :



12

$CoCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → [Co(**12**)]Cl_2 **30**

$CuCl_2.2H_20$, MeCN, T. A → [Cu(**12**)]Cl_2 **31**

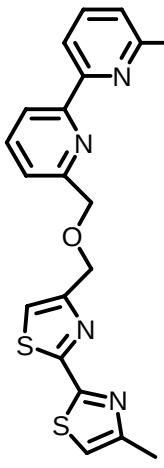


13

$NiCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → [Ni(**13**)]Cl_2 **32**

$CoCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → [Co(**13**)]Cl_2 **33**

$CuCl_2.2H_20$, MeCN, T. A → [Cu(**13**)]Cl_2 **34**



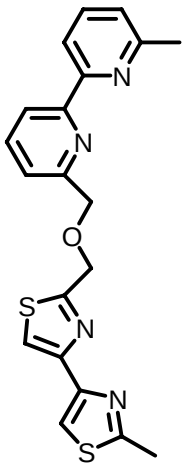
14

$NiCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → [Ni(**14**)]Cl_2 **35**

$NiCl_2.6H_20$, MeOH, T. A → [Ni_2(**14**)]Cl_4 **36**

$CoCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → [Co(**14**)]Cl_2 **37**

$CuCl_2.2H_20$, MeCN, T. A → [Cu(**14**)]Cl_2 **38**



15

$NiCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → $[Ni_2(\mathbf{15})]Cl_4$ **39**

$CoCl_2.6H_20$, MeCN, T. A → $[Co(\mathbf{15})]Cl_2$ **40**

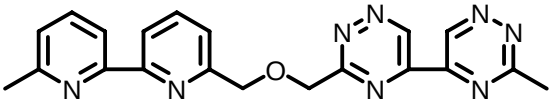
$CuCl_2.2H_20$, MeCN, T. A → $[Cu(\mathbf{15})]Cl_2$ **41**

Des monocristaux des complexes de Ni^{II} et Co^{II} ont été obtenus par diffusion lente solvant/non-solvant (diéthyléther ou acétonitrile) à travers une solution de complexe (mélange dichlorométane + qq gouttes MEOH ou CH_3CN). Le complexe de Cu^{II}, est obtenu par recristallisation dans le DMSO.

IV.3. Synthèse d'un complexe d'Uranium

En 2006, Hudson et *coll.*[9] ont montré la capacité de complexation des ligands contenant l'unité 1,2,4-triazine avec des actinides. Pour vérifier ce résultat, dans notre travail, nous avons essayé de synthétiser le complexe du ligand bipyridine-pyridinetriazine **16** avec l'ion Uranium.

Le complexe a été préparé en réalisant le mélange équimoléculaire du sel métallique et du ligand dans l'acétonitrile selon le schéma suivant :



16

$UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, MeCN, T. A. → $[U(\mathbf{16})]$ **42**

Des monocristaux du complexe **42** ont été obtenus par recristallisation dans le méthanol. La structure RX de ce complexe est en cours de détermination.

V. CONCLUSIONS

Nous avons décrit dans ce chapitre les synthèses réalisées pour accéder aux nouveaux ligands hétérocycliques polyazotés (btrz **3**, cpytrz **5**, pytrz **6**) dont les complexes avec les ions métalliques (Cu^I, Ag^I, Zn^{II}) seront caractérisés dans le chapitre suivant.

Par ailleurs, nous avons mis au point une méthode d'halogénation originale et sélective d'hétérocyles à l'aide de l'iodogen® comme source de radicaux halogénures. Par contre, la fonctionnalisation sélective du noyau 2-chlorométhyl-1,2,4-triazine faute de méthode appropriée reste un challenge dans l'obtention des ligands correspondants.

Le ligand hétérotopique bpy-pytrz **16**, nous a permis de continuer l'étude de l'orientation *H-T* (Head to Tail) ou *H-H* (Head to Head) adoptée par le ligand dans les hélicates hétérotopiques contenant les ions (Cu^{I}, Ag^{I}, Zn^{II}) ainsi que d'évaluer l'importance de la structure électronique de chaque unité bis-hétérocyclique dans le processus d'auto-assemblage. Par ailleurs, sur la base des résultats antérieurs de la littérature nous avons pu mettre en évidence la capacité remarquable de complexation du ligand **16** avec le sel d'uranium $UO_2(NO_3)_2$.

Enfin, parallèlement, nous avons aussi reproduit les synthèses des séquences 2-oxapropylène bipyridine-bis-diazines antérieures (bpy-bpz **12**, bpy-bpm **13**, bpy-btz2,2' **14**, bpy-btz4,4' **15**) observé la formation des complexes avec les ions métalliques de configuration $3d^{n}$ (Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}) et étudié leur structures et leur propriétés magnétiques.

CHAPITRE 3

MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des analyses physico-chimiques Uv – Visible, Masse, RMN et Rx effectués en solution et/ou en phase solide en vue de la caractérisation des différents complexes métallo-supramoléculaires synthétisés.

Dans un certain nombre de cas les structures R_X des complexes ne pourront être présentées soit faute de monocristaux adéquats soit qu'elles sont actuellement en cours de détermination (17 nouvelles structures sont en attente de mesure).

II. AUTO-ASSEMBLAGES DES LIGANDS 3, 5, 6, 16 ET 17 AVEC LES IONS METALLIQUES TETRAEDRIQUE d^{10} Cu^I, Ag^I ET Zn^{II}

II.1. Caractérisation des complexe des ligands 3, 5, 6, 16 et 17 avec Cu^I

II.1.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible

Le titrage des nouveaux ligands hétérocycliques polyazotés **3**, **5**, **6**, **16, 17** par le Cu^I, a été effectué. Ces expériences permettent d'analyser en solution le processus d'auto-assemblage métal/ligand et l'ensemble des spectres obtenus doit permettre de déterminer :

1) La stoechiométrie métal/ligand nécessaire pour atteindre la saturation des sites capables d'intervenir dans la complexation.

2) Les constantes de stabilité[103] des espèces susceptibles de se former pendant le processus d'auto-assemblage.

A priori les équilibres susceptibles d'être mis en jeux (M = métal, L = ligand) sont les suivants :

$$M + L \leftrightarrow ML \ (\log \beta_{11})$$
$$ML + L \leftrightarrow ML_2 \ (\log \beta_{12})$$
$$ML_2 + M \leftrightarrow M_2L_2 \ (\log \beta_{22})$$
$$M_2L_2 + L \leftrightarrow M_2L_3 \ (\log \beta_{23})$$
$$M_2L_3 + M \leftrightarrow M_3L_3 \ (\log \beta_{33})$$

Le titrage des solutions de ligands **3** (Fig. 67), **5** (Fig. 68), **6** (Fig. 69), **16** (Fig. 70), **17** (Fig. 71) dans l'acétonitrile (ACN) ou dans le dichlorométhane (DCM) a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution de $Cu(MeCN)_4PF_6$ dans le méthanol à température ambiante (20°C).

[103] logβ calculé en utilisant le programme SPECFIT® v3.0, Ed. R. A. Binstead, Spectrum Software Associates, 1993-2001.

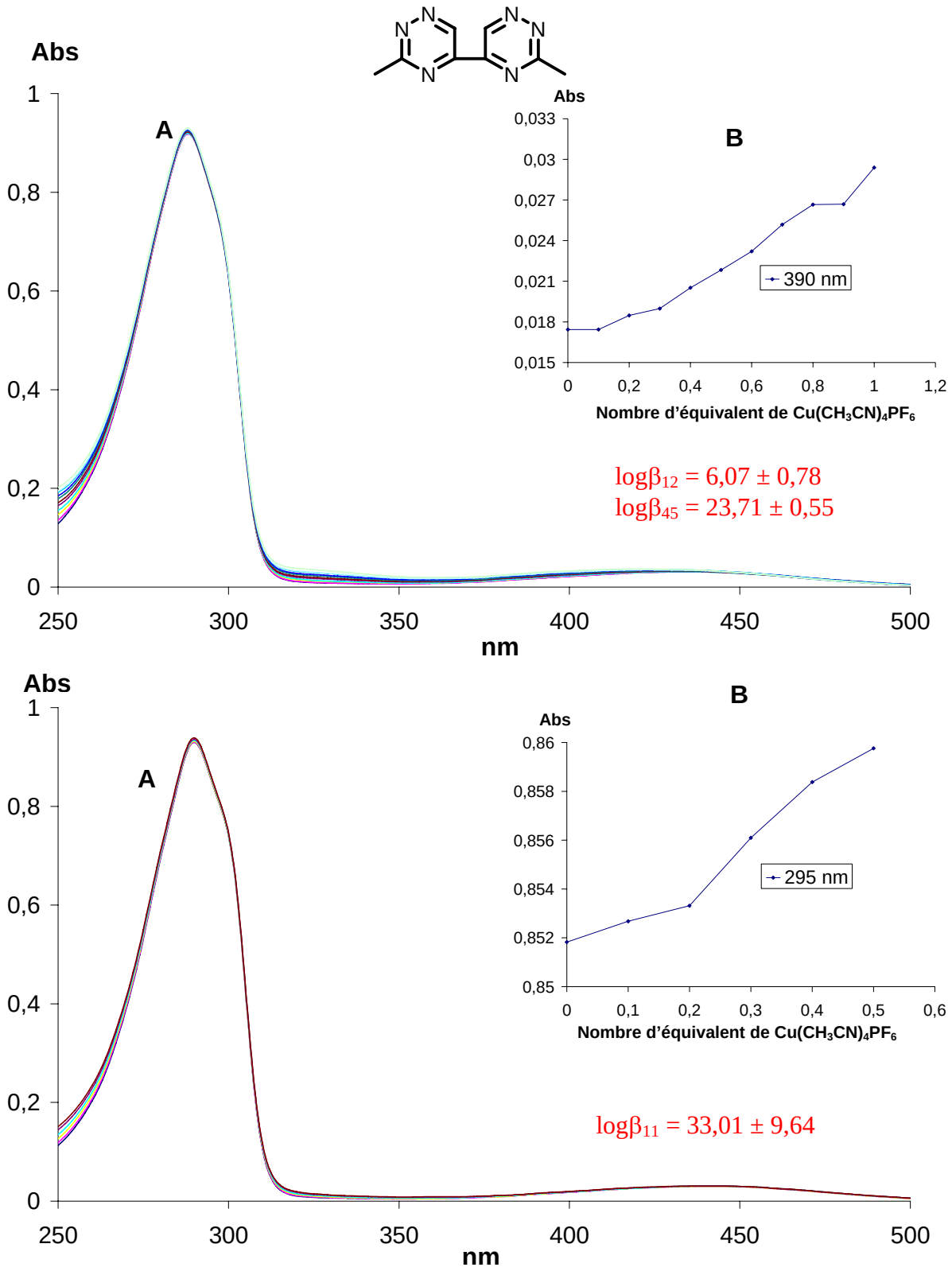


Figure 67. Titrage spectrophotométrique du ligand **3** (10^{-3} mol. L^{-1}) par $Cu(MeCN)_4PF_6$ (5.10^{-2} mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 390 nm et 295 nm.

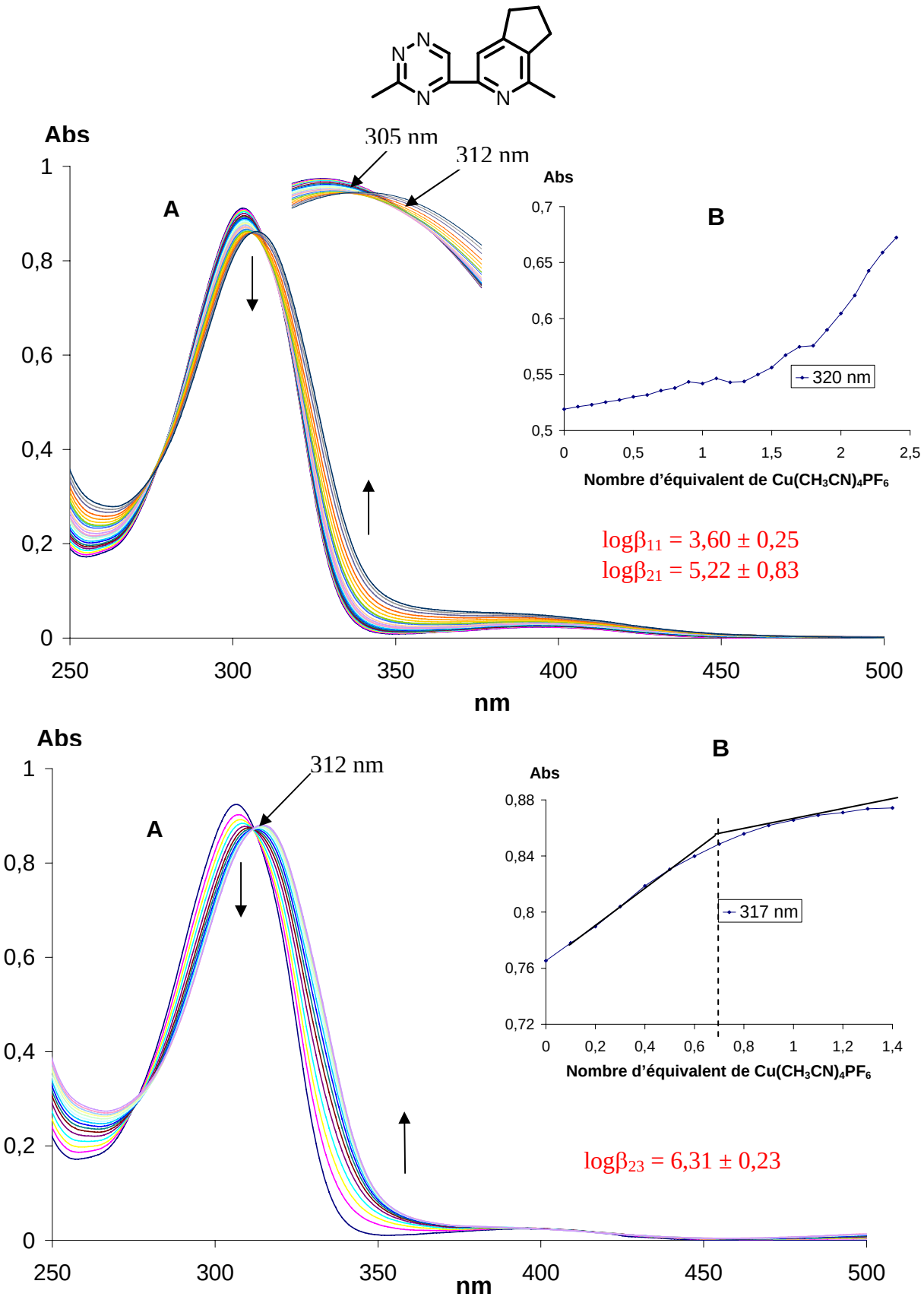


Figure 68. Titrage spectrophotométrique du ligand **5** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Cu(MeCN)_4PF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 320 nm et 317 nm.

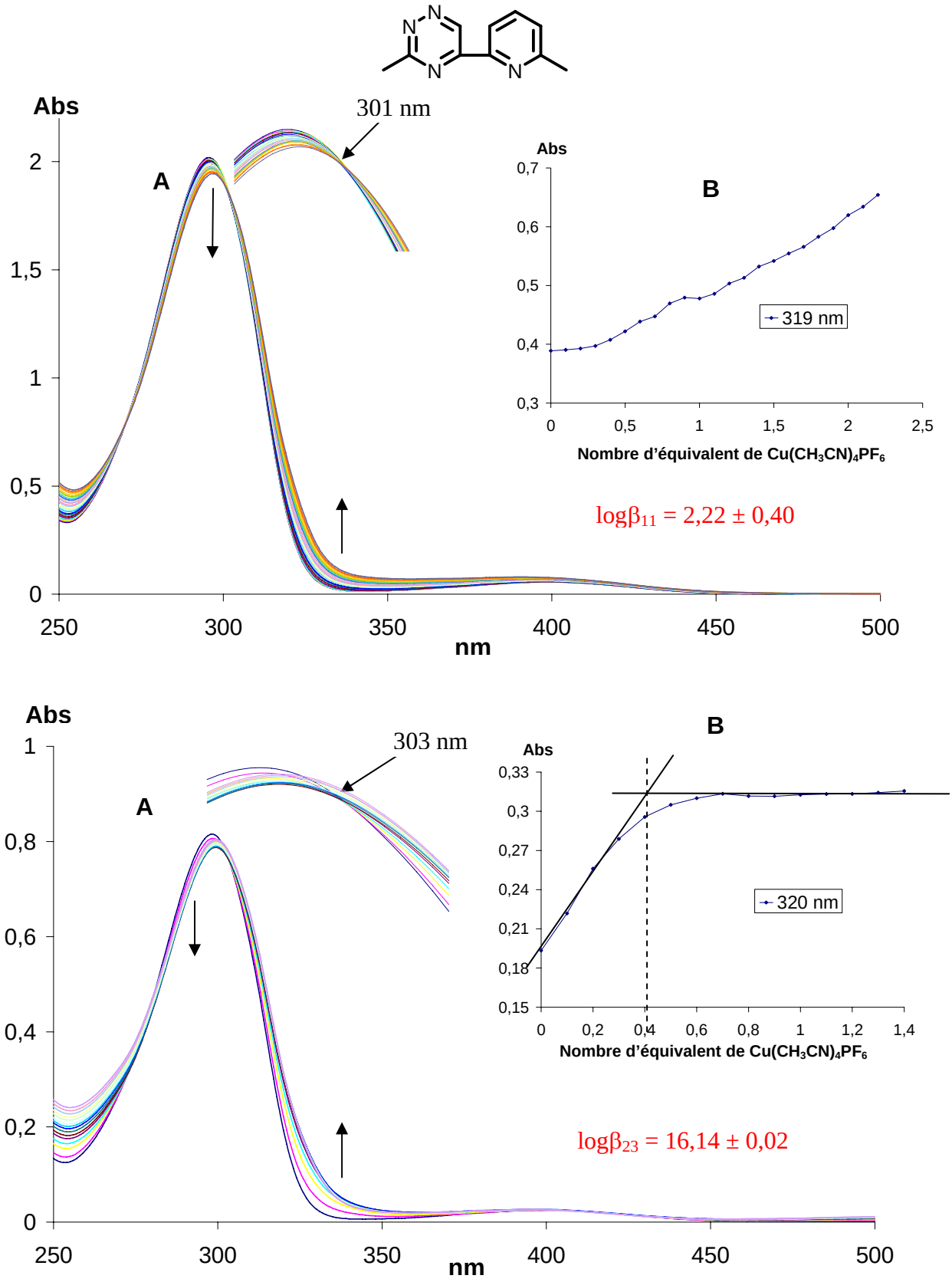


Figure 69. Titrage spectrophotométrique du ligand **6** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Cu(MeCN)_4PF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 319 et 320 nm.

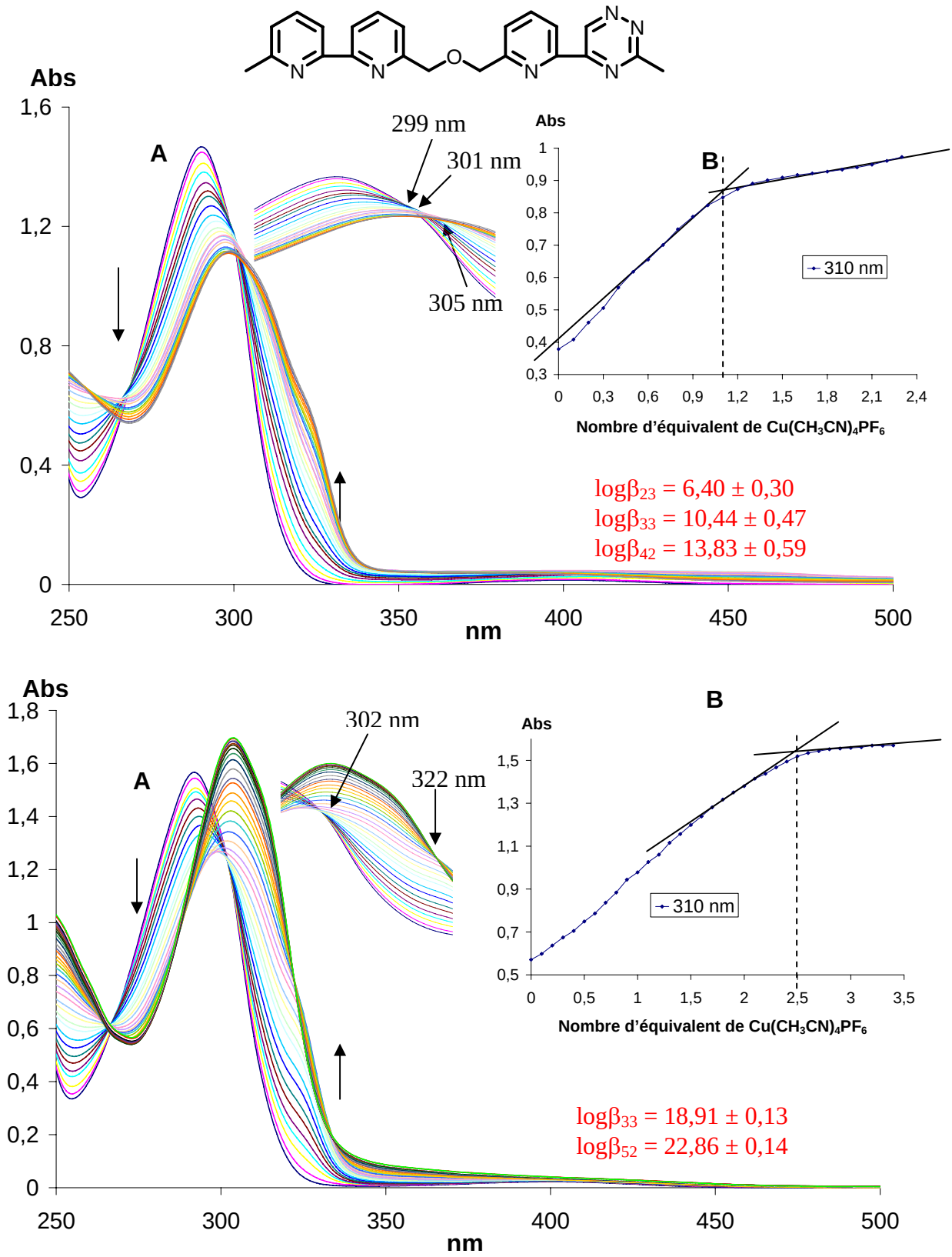


Figure 70. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Cu(MeCN)_4PF_6$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

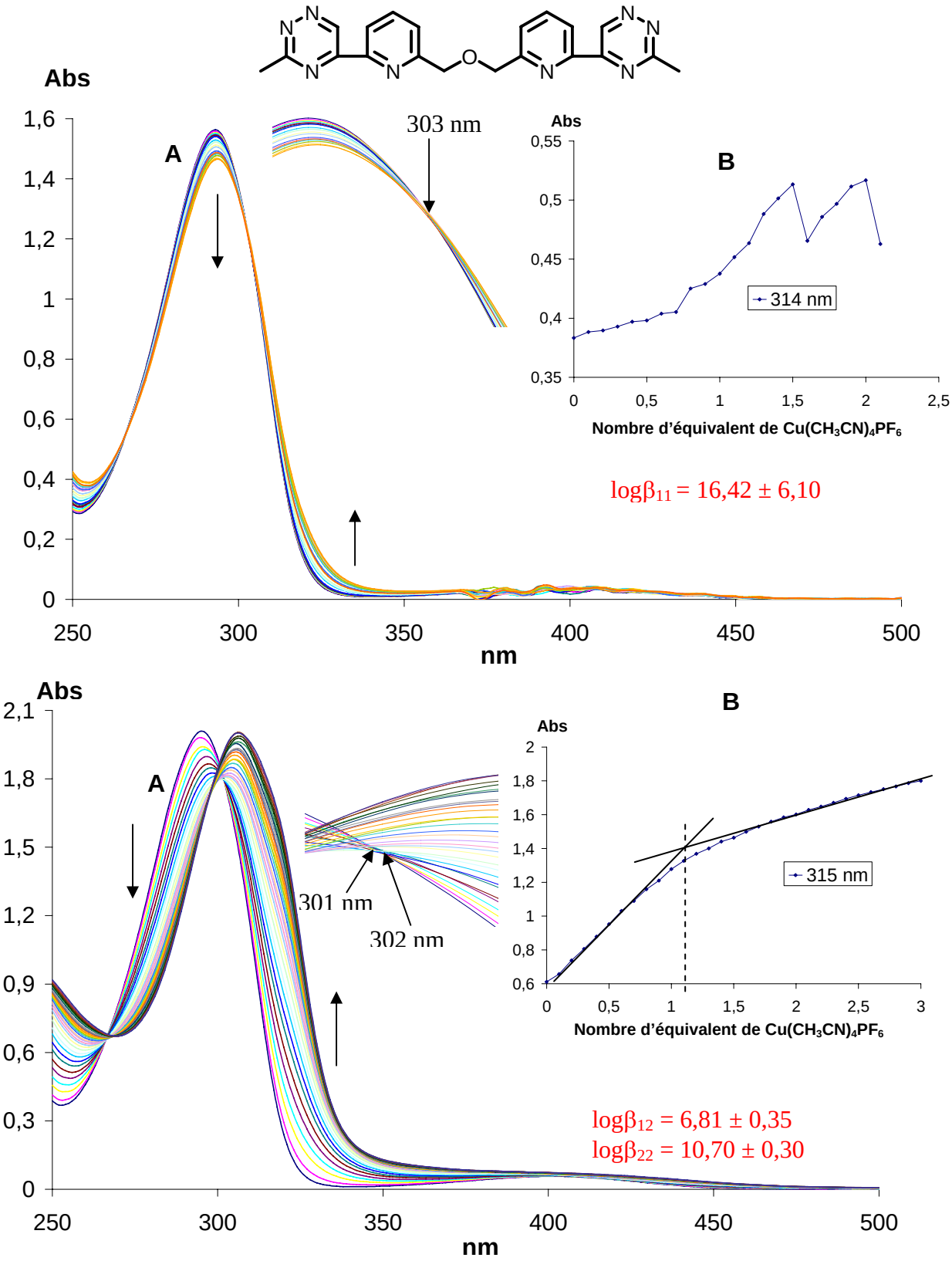


Figure 71. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Cu(MeCN)_4PF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 314 et 315 nm.

Les spectres enregistrés après chaque addition du métal (Fig. 67A, 68A, 69A, 70A et 71A) montrent une complexation du Cu^{I} avec les ligands **3**, **5**, **6**, **16** et **17**. Au fur et à mesure du dosage, nous observons un déplacement de bande d'absorption pour les ligands : **5** (bathochrome de 304 à 307 nm dans ACN et de 307 à 316 nm dans DCM), **6** (hypochrome), **16** (bathochrome de 291 à 299 nm dans ACN et de 291 à 304 nm dans DCM), et **17** (hypochrome dans ACN et bathochrome de 296 à 307 nm dans DCM). L'apparition de points isobestiques indique clairement la formation des nouvelles entités en solution. A l'analyse des différentes courbes de dosage M/L nous voyons dans tous les cas que la détermination graphique du point d'inflexion permettant de déterminer la stœchiométrie du complexe est ici tachée d'une imprécision inhabituelle. Nous avons du utiliser pour une détermination plus précise le point d'intersection des tangentes aux deux axes X et Y de la courbe de titrage.

En résumé, en solution les stœchiométries xM/yL suivantes ont pu être observées : Concernant, le ligand **5** dans le dichlorométhane (DCM) un seul point isobestique existe à 312 nm, la saturation des sites apparaît pour un rapport M/L de [0.7 : 1]. Il existera donc dans ce cas une seule espèce, ce résultat est corroboré par l'unique constante calculée $\log\beta_{23} = 6,31 \pm 0,23$ (Fig.68). C'est à dire une espèce dont la stœchiométrie serait [2M : 3L].

En solution dans l'acétonitrile (ACN) la composition diffère totalement par l'apparition de deux points isobestiques à 305 et 314 nm indiquant la présence de deux espèces différentes avec pour corollaire deux constantes $\log\beta_{11} = 3,60 \pm 0,25$ et $\log\beta_{21} = 5,22 \pm 0,83$ correspondantes aux stœchiométries [1M : 1L] et [2M : 1L]. La courbe de titrage dans ce cas rend compte effectivement de la présence de deux paliers intermédiaires qui correspondent. Cependant l'addition de métal au delà de 2 équivalents montre un accroissement linéaire de la courbe d'absorption sans pouvoir atteindre un plateau. Ceci suggère qu'au delà d'un rapport M/L > 2 une entité probablement polymérique se forme dans l'ACN.

Le cas du ligand **6** peu différent de **5** du point de vue de la structure chimique, montre cependant des différences au niveau du titrage en solution en fonction du solvant. En effet, un seul point isobestique est aussi observé dans le DCM à 303 nm, une saturation des sites pour un rapport M/L de [0.7 : 1] et une constante $\log\beta_{23} = 16,14 \pm 0,02$ indiquant une espèce de stœchiométrie [2M : 3L] comme dans le cas de **5**. Dans l'ACN il apparaît dans ce cas un seul point isobestique à 301 nm et une constante calculée de $\log\beta_{11} = 2,22 \pm 0,40$ au lieu de deux, indiquant la présence d'une seule espèce de stœchiométrie [1M : 1L]. Dans ce cas aussi la courbe de titrage rend compte d'un palier intermédiaire correspondant. De la même façon l'addition de métal au delà de ce point se traduit par un accroissement linéaire de la courbe d'absorption sans pouvoir atteindre un plateau. Ceci suggère qu'au delà d'un rapport M/L > 1 une entité probablement polymérique se forme dans l'ACN.

A l'analyse des résultats, une conclusion provisoire peut être proposée :

a) la présence du noyau 1,2,4-triazine met en jeu un site supplémentaire de coordination au métal sur deux azotes différents dont l'un conduit à la formation secondaire probable de réseaux infinis oligo-métallosupramoléculaire du Cu^{I}.

b) la nature du solvant est déterminante dans le processus d'auto-assemblage notamment entre un solvant non-coordinant comme le DCM et coordinant comme l'ACN.

c) **par ailleurs tous les complexes du Cu^I possèdent une coloration rouge très intense tirant presque au noir ces colorations représentent les témoins visuels d'une géométrie de coordination tétraédrique ou pseudotétraédrique bien connue du Cu^I dans les complexes étudiés.**

Avec les ligands **16** et **17** nous changeons de structure et de catégorie, puisqu'il s'agit de systèmes ayant intrinsèquement deux sites de coordination différents bis-bidentés (brin hétéroditopique **16** ou homoditopique **17**). Nous devons donc nous attendre à une lecture de l'information par le Cu^I différente.

Dans le cas de **16** respectivement trois points isobestiques (299, 301 et 305nm) dans l'ACN et deux points isobestiques (302 et 322nm) dans le DCM sont observés (voir agrandissements) annoncent l'existence en solution de trois et deux espèces en fonction du solvant utilisé. Le calcul des constantes dans les deux solvants convergent pour les stoechiométries suivantes :

Dans l'ACN: $\log\beta_{23} = 6,40 \pm 0,30$ = [2M : 3L]
$\log\beta_{33} = 10,44 \pm 0,47$ = [3M : 3L]
$\log\beta_{42} = 13,83 \pm 0,59$ = [4M : 2L]

Dans le DCM : $\log\beta_{33} = 18,91 \pm 0,13$ = [3M :3L]
$\log\beta_{52} = 22,86 \pm 0,14$ = [5M:2L]

Les espèces présentes sont d'après les résultats de di à pentamétalliques. Les courbes de titrage montrent deux situations très différentes en fonction du solvant puisque le point d'inflexion est atteint pour un rapport équimoléculaire dans l'ACN alors qu'il est de 2.5 pour 1 dans le DCM.

Enfin dans le cas de **17** ligand homoditopique la présence de deux noyaux triazines situés symétriquement montre dans l'ACN un seul point isobestique à 303 nm, une constante $\log\beta_{11} = 16,42 \pm 6,10$ et à nouveau un accroissement important au delà de un équivalent de métal ajouté avec l'impossibilité d'obtenir un plateau indiquant la formation d'une probable entité polymérique.

Dans le DCM la situation est différente, deux points isobestiques et deux constantes $\log\beta_{12} = 6,81 \pm 0,35$; $\log\beta_{22} = 10,70 \pm 0,30$ sont observés. La courbe de titrage montre un point d'inflexion pour un rapport M/L équimoléculaire, situation qui nous rapproche de celle de **16** dans l'ACN.

A l'analyse des résultats ci-dessus une conclusion provisoire également est avancée pour les brins moléculaires 16 et 17 : la position et le nombre de noyaux 1,2,4-triazines au sein du brin moléculaire à une influence importante sur l'auto-assemblage des ligands avec le Cu^I en solution. Par ailleurs les mêmes conclusions peuvent être adoptées en ce qui concerne l'influence du solvant et la géométrie de coordination du Cu^I dans les complexes.

Nous ne possédons pas les structures R_X des différents complexes en dehors de celle du ligand 3 pour lequel la coordination tétraédrique du Cu^I est bien retrouvée ainsi que la structure du réseau métallo-supramoléculaire impliquant deux conformations *s-cis* et *s-trans* de la bis-triazine au sein du réseau. Ce résultat, tend à suggérer a priori

que ces deux paramètres officient probablement aussi dans les cas des ligands 5, 6, 16 et 17.

II.1.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS

Nous avons utilisé ici les cristaux obtenus par diffusion solvant / non-solvant pour réaliser les spectres de masse des complexes.

Le spectre du complexe **21** montre que l'on détecte l'ion monochargé $[Cu(cpytrz)_2]^+$ (m/z = 515,19 u.m.a). Le profil isotopique confirme la présence d'un seul atome de cuivre dans le complexe et l'existence du complexe $[Cu(cpytrz)_2]PF_6$ (Fig. 72) dans le spray.

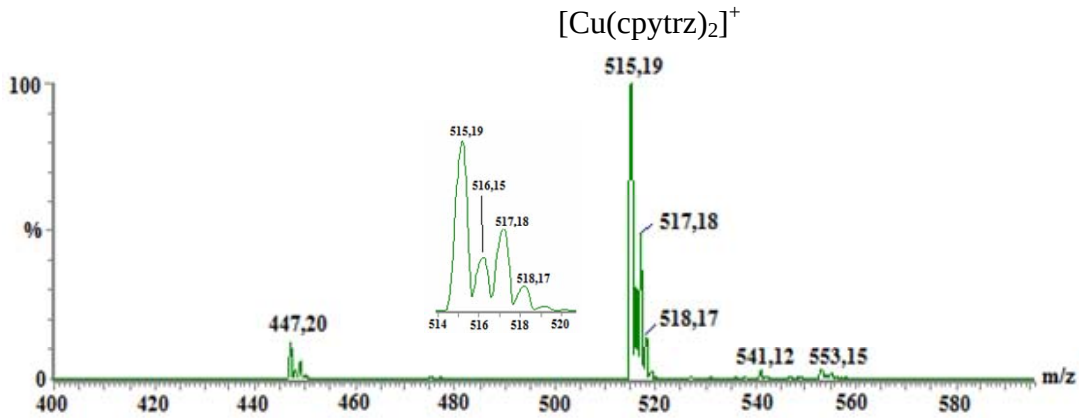


Figure 72. SMIES de $[Cu(cpytrz)_2]PF_6$ **21** dans le methanol avec un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Cu(cpytrz)_2]^+$ (m/z = 515,19 u.m.a).

Le spectre du complexe **24** montre la détection de l'ion monochargé $[Cu(pytrz)_2]^+$ (m/z = 435,16 u.m.a). Cette donné est compatible avec la structure du complexe $[Cu(pytrz)_2]PF_6$ (Fig. 73).

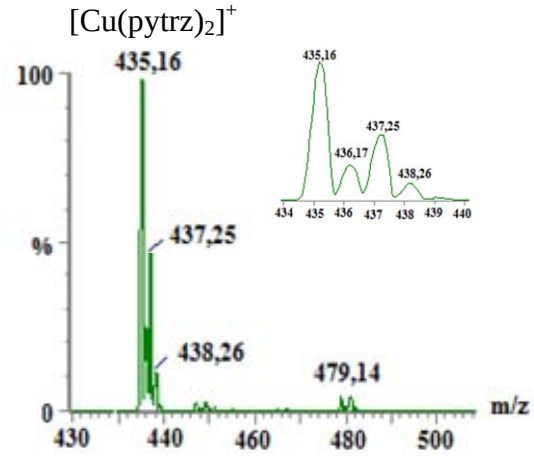


Figure 73. SMIES de $[Cu(pytrz)_2]PF_6$ **24** dans le methanol avec un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Cu(pytrz)_2]^+$ (m/z = 435,16 u.m.a).

Le spectre du complexe **27** montre la détection de l'ion dichargé $[Cu_2(bpy\text{-}pytrz)_2]^{2+}/2$ (m/z = 446,95 u.m.a). L'ion monochargé n'est pas détecté. Ce résultat est compatible avec la structure du complexe $[Cu_2(bpy\text{-}pytrz)_2]$ $(PF_6)_2$ (Fig. 74).

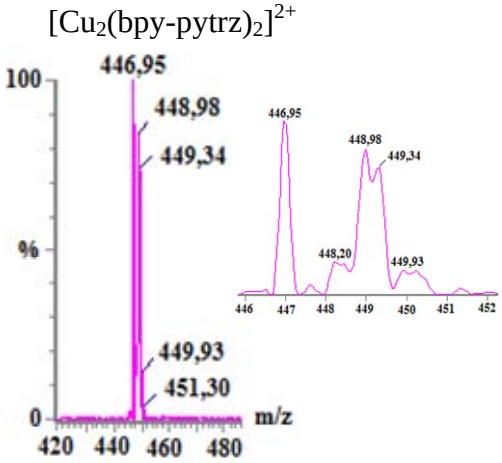


Figure 74. SMIES de [Cu(bpy-pytrz)]PF_6 **27** dans le methanol avec un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Cu_2(bpy\text{-}pytrz)_2]^{2+}/2$ (m/z = 446,95 u.m.a).

II.1.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons effectué le spectre ^{1}H-RMN du complexe Cu^I en dissolvant les cristaux obtenus par diffusion dans CD_3CN.

Pour le ligand **5**, nous observons dans le complexe du Cu^I (Fig. 75) le déplacement des protons suivants : les protons méthylèniques du cycle cyclopentane ; les protons des deux méthyles des deux hétérocycles ainsi que le proton aromatique du cycle pyridine preuve de l'existence et la persistance du complexe de Cuivre en solution.

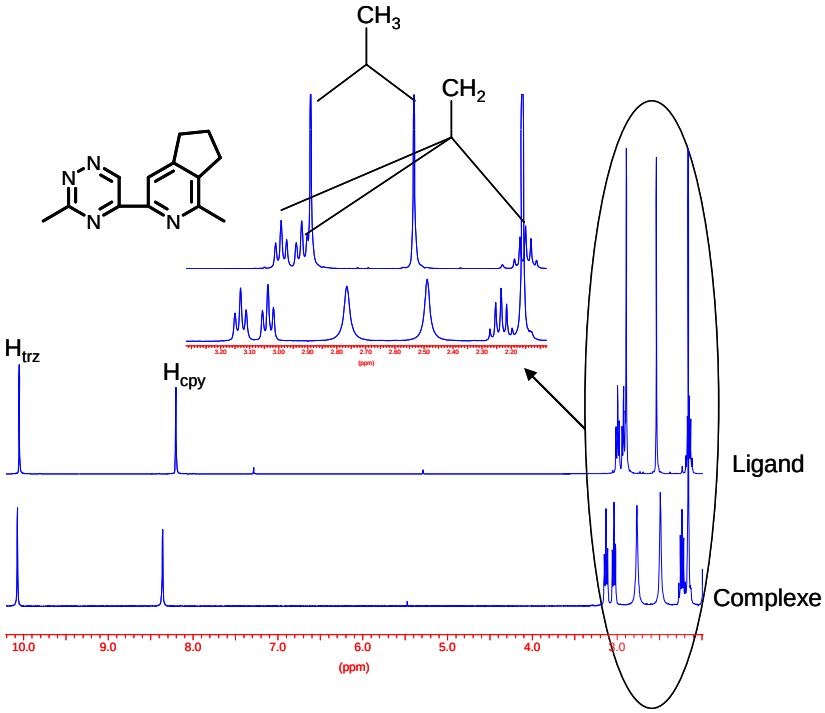


Figure 75. RMN ^{1}H du ligand **5** (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C) et de [Cu(**5**)$_2$]PF_6 **21** (400 MHz, CD_3CN, 25°C) avec un agrandissement des signaux des groupements méthylèniques du cycle cyclopentane .

Le proton du cycle triazine ne subit pratiquement pas de déplacement, ceci indique une position dans la structure du complexe éloignée du centre métallique. Ces déplacements sont accompagnés d'un élargissement des raies des méthyles indiquant une proximité de ceux-ci avec le métal. Ces données semblent aller dans le sens d'un complexe $[L_2M_1]$ de géométrie tétrahédrique ou pseudo-tétrahédrique.

Pour le ligand **6**, la formation du complexe est conclue par la différence de déplacement chimique des protons aromatiques de l'unité pyridine entre les deux spectres ^{1}H-RMN du ligand **6** et du complexe **24** (Fig. 76).

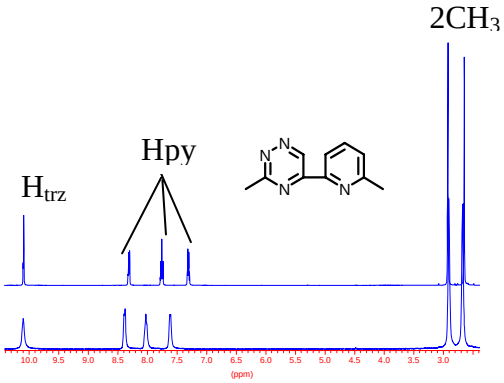


Figure 76. RMN ^{1}H du ligand **6** (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C) et de $[Cu(\mathbf{6})_2]PF_6$ **24** (400 MHz, CD_3CN, 25°C).

Dans le cas du ligand **16**, nous pouvons observer le changement évident des déplacements chimiques de tous les protons aromatiques entre les deux spectres ^{1}H-RMN du ligand **16** et du complexe **27** (Fig. 77). On peut conclure que le complexe entre le ligand **16** et le Cu^I est présent après dissolution des cristaux initiaux dans le solvant.

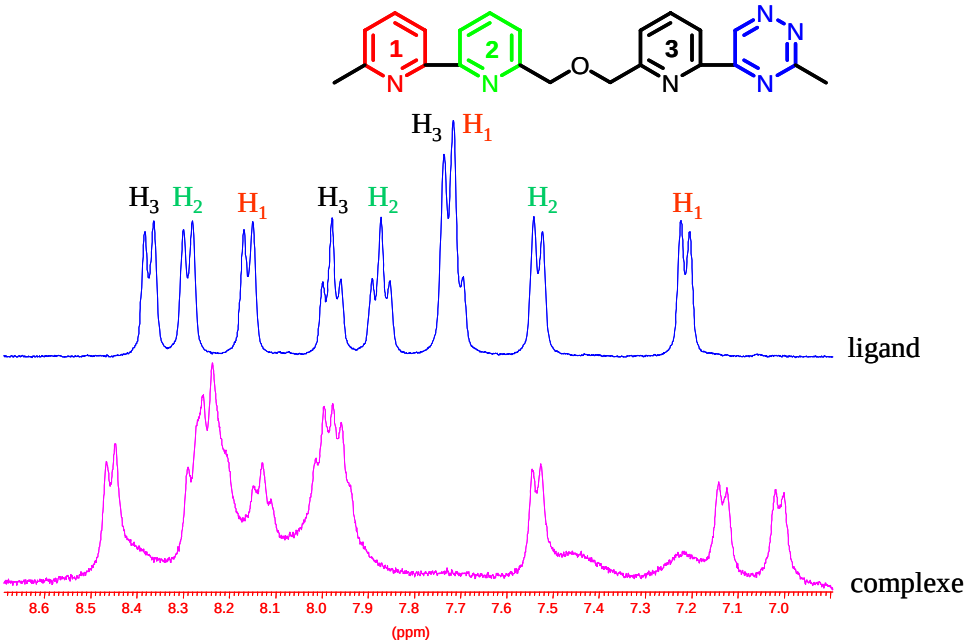


Figure 77. RMN ^{1}H (400 MHz, CD_3CN, 25°C) du ligand bpy-pytrz **16** et du complexe $[Cu_2(\mathbf{16})_2]^{2+}$ **27** (des signaux des groupements CH_{arom}).

Rüttiman et *coll.*[104] ont utilisé les groupements CH_2 comme des sondes permettant d'étudier en RMN ^1H les effets diastéréotopiques intramoléculaires afin d'apprécier la nature hélicoïdale ou non-hélicoïdale d'auto-assemblages double-brins dinucléaires en solution. Ils ont montré que le groupement CH_2 donne un système AB, lorsque la conformation de l'auto-asemblage dans la solution est hélicoïdale et donne un système A_2, lorsque la conformation du complexe en solution est non-hélicoïdale. Ainsi, ils ont pu mettre en évidence que la conformation déterminée par cristallographie aux R_X était conservée en solution. D'ailleurs, une étude RMN de Provent et *coll.*[105] avaient démontré également l'existence d'un échange dynamique au sein d'hélicates d'Ag^I en solution.

Le spectre RMN ^1H du complexe $[Cu_2(\mathbf{16})_2]^{2+}$ **27** dans CD_3CN à 30°C présente des signaux larges et mal résolus (Fig. 78). Ce résultat est dû au phénomène dynamique d'échange entre les formes énantiomériques droite et gauche de l'hélicate qui est visible par rapport à l'échelle des temps RMN. Dans ce type de situation, la solution est de baisser la température de l'échantillon pour ralentir l'interconversion des hélices.[106] Nous avons donc enregistré le spectre à différentes températures.

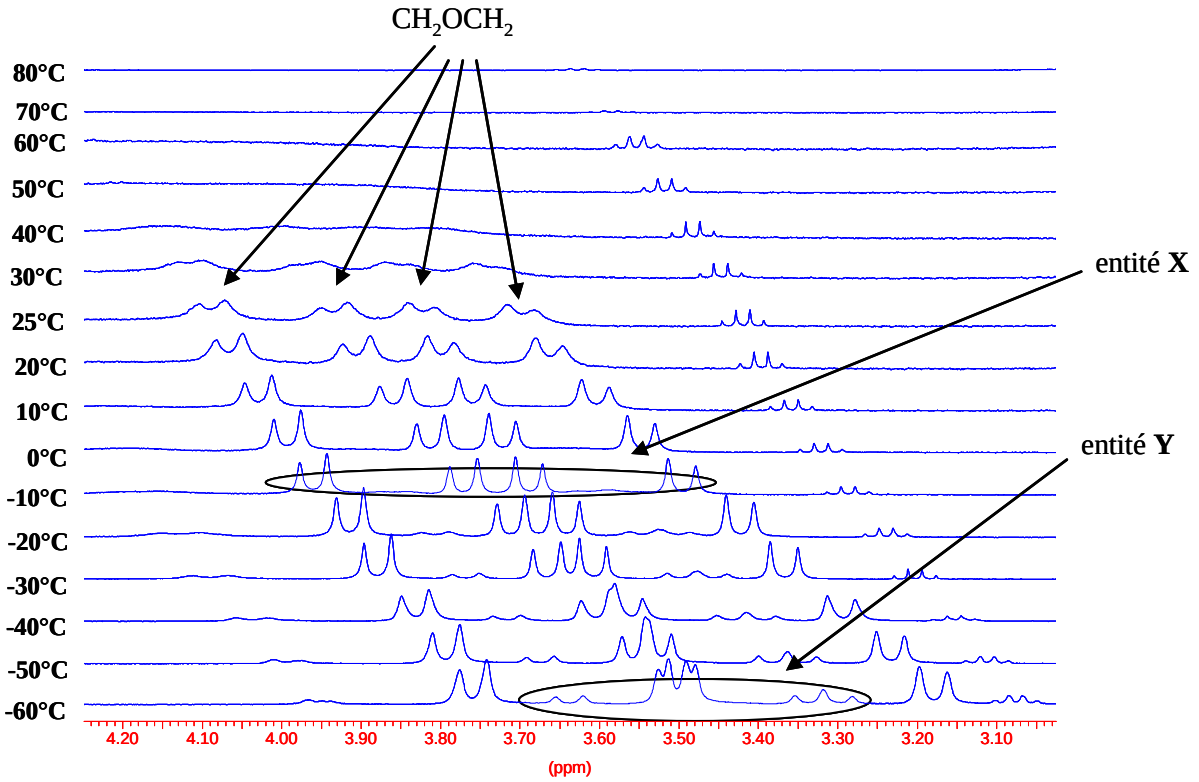


Figure 78. RMN ^1H (CD_3CN, à température variable), partie oxapropylénique du complexe $[Cu_2(\mathbf{16})_2]^{2+}$ **27**.

[104] Rüttimann, S. ; Piguet, C. ; Bernardinelli, G. ; Bocquet, B.; Williams, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230-4237.
[105] Provent, C. ; Rivara-Minten, E. ; Hewage, S.; Brumer, G.; Williams, A. F. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3487-3494.
[106] Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harroowfiel, J.; Chevrier, B.; Moras, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, *84*, 2565-2569.

Lorsque la température de l'échantillon du complexe **27** est abaissée (Fig. 78), nous observons une évolution de la résolution des protons du pont oxapropylène (en échange à 30°C) vers deux systèmes AB parfaitement résolus à 0°C. La présence dans le spectre de deux systèmes AB à 25°C confirme la nature hélicoidale du complexe en solution. Si on descend encore la température il apparaît alors à –20°C une nouvelle espèce en solution.

Ce phénomène est expliqué par l'échange entre deux énantiomères probables droite et gauche de la structure hélicoïdale dont les protons des groupements CH_2 donnent également deux systèmes AB presque résolus à -60°C.

L'augmentation de la température de l'échantillon montre à l'inverse une coalescence des signaux de l'entité **X** avec une forte diminution de l'intensité des signaux. Cependant même à 80°C nous n'atteignons pas un système A_2 témoin du passage à une espèce non hélicoïdale.

Par ailleurs, le spectre RMN ^{1}H a été enregistré à température ambiante après refroidissement de l'échantillon pour vérification, or celui-ci est identique à celui enregistré avant chauffage. Ceci signifie que la structure à l'état solide est maintenue en solution et que nous sommes en présence d'un composé unique.

L'ensemble de ces résultats montrent que nous sommes vraisemblablement en présence d'un hélicate de Cu^I de formule $[Cu_2(\mathbf{16})_2]$.

Bilyk et *coll.*[107] ont également observé par ^{1}H-RMN le mélange de deux entités pour des complexes de coordination formés par auto-assemblage entre des ligands homotopiques constitués de deux unités 2,2'-bipyridines reliées par un pont oxapropylène à un motif naphtalène ou pyrène et Cu^I. Ces auteurs montrent que ces complexes existent en solution sous deux formes diastéréoisomériques à savoir les conformations hélicoïdale et non hélicoïdale (ou méso-hélicate). L'obtention du double de signaux dans le spectre ^{1}H est la conséquence. De plus, le rapport relatif des deux diastéréoisomères dépend du solvant et de la température. Greenwald et *coll.*[54] ont observé le même phénomène en solution dans le cas d'auto-assemblage de rubans moléculaires constitué de deux unités 2,2'-bipyridines reliées par un pont oxapropylène à un motif phénantroline, bithiophène ou biphényl en présence de Cu^I ou de Zn^{II}.

Dans notre cas, il s'agit de ligands hétérotopiques[6, 67, 101], deux hypothèses doivent être envisagées pour expliquer la présence d'un mélange de deux diastéréoisomères **X** et **Y** :

1) Les deux diastéréoisomères sont un mélange de hélicates *H-H* et *H-T*.
2) Les deux diastéréoisomères correspondent aux conformations hélicoïdales d'un hélicate orienté de manière sélective et unique *H-H* ou *H-T*.

La ^{1}H-RMN montre que les deux diastéréoisomères **X** et **Y** sont reliés par un équilibre dépendant de la température, à 0°C un seul diastéréoisomère est détecté et à -30°C deux diastéréoisomères sont détectés (Fig. 78).

La première hypothèse consistera à envisager un équilibre *H-H* ↔ *H-T*. Cet équilibre entraîne automatiquement un passage par une étape de décomplexation totale du ligand. Toutefois, la dissociation du complexe n'est envisageable que par apport d'énergie au

[107] Bilyk, A.; Harding, M. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 77-82.

système, c'est-à-dire lors du chauffage de l'échantillon. Dans le cas du complexe **27**, cette dissociation n'est pas observée même après chauffage du complexe jusqu'à 80°C puisque dans les spectres ^{1}H enregistrés, aucun signal correspondant au ligand libre n'est observé. De plus, la seconde entité apparaît lors de l'abaissement de la température (c'est-à-dire que l'énergie du système diminue), il est donc plus cohérent dans ce cas d'attribuer les signaux supplémentaires obtenus à la présence d'un mélange d'énantiomères en équilibre, c'est à dire la seconde hypothèse qui fait intervenir l'équilibre d'interconversion d'hélice (*P*)↔(*M*). En effet cet équilibre conformationnel ne nécessite à aucun moment une dissociation totale de l'hélicate et ne demande qu'un faible apport d'énergie. Lors de la transformation de l'énantiomère droit en énantiomère gauche et inversement, la formation d'un méso-hélicate (conformation non-hélicoïdale), diastéréoisomère des conformations hélicoïdales du complexe peut être envisagée et correspondrait à l'apparition des signaux supplémentaires.

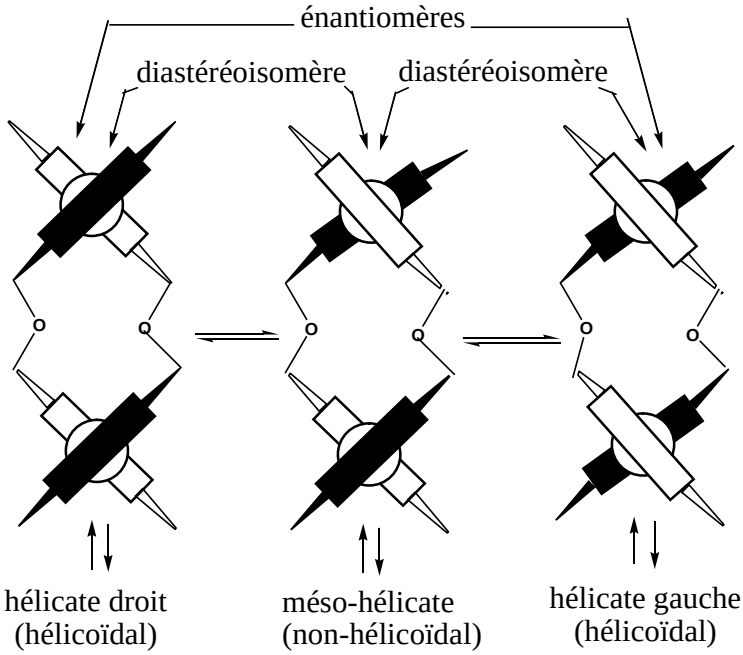


Figure 79. Equilibre d'interconversion d'un hélicate hétérotopique double-brin dinucléaire de conformation antiparallèle.

En conclusion, les mesures RMN du complexe 27 indiquent que nous sommes en présence d'un système hélicoidal type hélicate, mais ne nous renseigne pas sur l'orientation *H-H* ou *H-T* de celui-ci. Seule la structure Rx du composé sera susceptible de donner une réponse définitive sur la structure précise du complexe.

II.1.4. Analyse par Diffraction de Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à partir de monocristaux obtenus. Dans les cas des complexes de Cu^{I} présentés précédemment, seul celui du ligand **3** a été analysé. Par conséquent, nous présentons ici la structure aux rayons X de ligand **3** et de son complexe Cu^{I}.

*II.1.4.1. Le ligand 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (btrz)*

Le ligand **3** est cristallisé dans un mélange CH_3Cl/Hexane et d'acétone. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal du ligand **3** révèle que le groupe spatial est

monoclinique ($P2_1/c$). La molécule est en conformation *trans* à l'état solide et est presque plane (Fig. 80) ; l'angle dièdre C6'-C5'-C5-C6 est 173.63(6)°. Les longueurs de liaisons et les angles caractéristiques du ligand **3** sont présentés dans le tableau **2**.

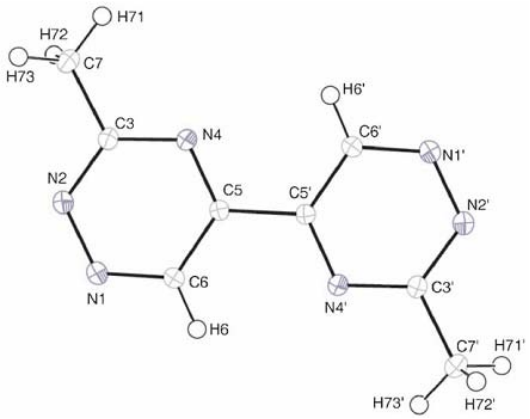


Figure 80. Vue ORTEP du ligand **3**.

C5-C5'	1.4813(7)	N2-N1	1.3399(7)
C5-N4	1.3250(7)	N1-C6	1.3280(8)
N4-C3	1.3468(7)	C6-C5	1.4056(8)
C3-N2	1.3380(8)		
N2-N1-C6	118.9882(5)	N1-N2-C3	118.8194(5)
C3-N4-C5	115.9726(5)		
C6'-C5'-C5-C6	173.63(6)		

Tableau 2. Distances (Å) et angles caractéristiques (°) du ligand **3**.

Aucune liaison hydrogène n'est observé dans l'empilement cristallin. Ceci conduit à l'obtention d'un réseau moléculaire parallèle en zigzag (Fig. 81).

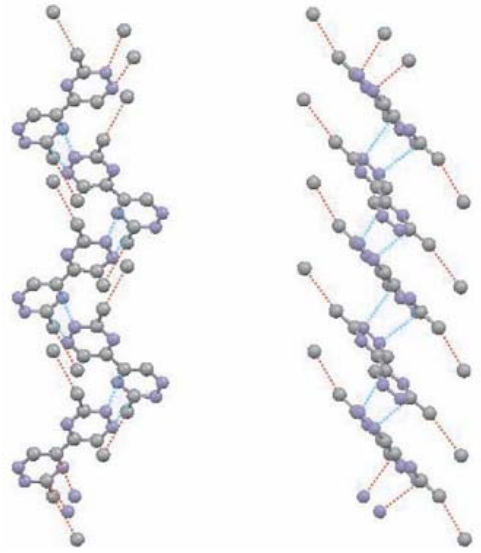


Figure 81. Empilement moléculaire du ligand **3** selon l'axe *b*. Les atomes d'hydrogène ne sont pas présentés. Les lignes rouge et bleue indiquent les proches contacts avec les molécules adjacentes.

*II.1.4.2. Le complexe Cu^I **18** du ligand **3** (btrz)*

Des cristaux rouges très foncés du complexe **18** ont été obtenus par cristallisation dans l'acétone. L'analyse de diffraction des rayons X montre que le complexe est composé de ligand **3**, de Cu^+ et de PF_6^-. Le complexe cristallise dans le réseau monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

Dans cette structure (Fig. 82), les deux isomères *trans* et *cis* co-existent dans un ratio 1:4 à l'état solide. Les deux cations de cuivre, Cu1 et Cu2, adoptent une géométrie de coordination tétraédrique. Chaque cation se coordine avec quatre atomes d'azote, dont deux appartiennent à la même molécule de bis-triazine en conformation *cis*. Pour Cu1, le troisième azote coordiné vient de l'autre ligand *cis* et le quatrième vient de l'isomère *trans*, alors qu'il n'y a aucun isomère *trans* coordiné avec Cu2.

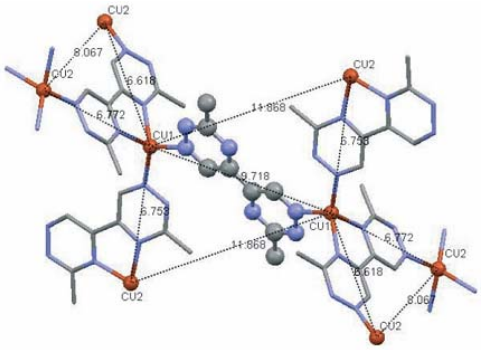


Figure 82. La structure aux rayons X du complexe Cu^I **18**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas présentés ici. Les atomes de cuivre sont rouges et ceux d'azote sont bleus. Les cations de cuivre et les isomères *trans* sont présentés en boules et bâtons.

Seul l'azote N4 de l'isomère *cis* et l'azote N1 des isomères *cis* et *trans* (voir la numérotation des atomes du ligand **3** dans Fig. 80) participent à la complexation. La coexistence des deux isomères *cis* et *trans* correspond à une barrière énergique faible entre deux conformations. L'isomère *trans* de **3** ponte les deux cations de cuivre (Cu1-Cu1 = 9.718 Å) par la coordination des atomes d'azote N1 et N1' aux deux extrémités. L'atome d'azote N2 de deux isomères n'est jamais relié à un atome métallique. Chaque ligand **3** en conformation *cis* se coordine avec trois ions métalliques à travers les atomes N4, N4' (Cu1), N1 (Cu2) et N1' (Cu2'). Les distances des liaisons Cu-N et leurs angles caractéristiques sont présentés dans le tableau 3.

Distances		Angles	
Cu1-N1'A	1.993(8)	N1'A-Cu1-N1'C	110.9(3)
Cu1-N1C	2.018(9)	N1'A-Cu1-N4B	128.2(3)
Cu1-N4B	2.041(9)	N1'C-Cu1-N4B	111.7(4)
Cu1-N4B	2.076(8)	N1'-Cu1-N4'B	119.6(3)
		N1C-Cu1-N4'B	99.4(3)
		N4B-Cu1-N4'B	80.5(3)
Cu2-N1'B#1	1.987(8)	N1'B#1-Cu2-N1B#2	97.2(3)
Cu2-N1B#2	1.991(9)	N1'B#1-Cu2-N4A	124.0(3)
Cu2-N4A	1.991(9)	N1B#2-Cu2-N4A	117.9(4)
Cu2-N4'A	2.055(8)	N1'B#1-Cu2-N4'A	112.2(3)
		N1B#2-Cu2-N4'A	127.2(3)
		N4A-Cu2-N4'A	80.8(3)

Tableau 3. Distances (Å) et angles caractéristiques (°).

L'empilement cristallin des complexes est une structure 'cross-linked' comprenant des chaînes d'atomes Cu1 et Cu2 alternativement. Ces chaînes sont interconnectées à travers une molécule du ligand **3** en conformation *trans* qui se coordine uniquement avec les cations Cu1. En fait, Cu1 et Cu2 jouent les rôles de nœuds de chaînes donnant lieu à une structure polymères 3D (Fig. 83). L'espace vacant est occupé par les contre-anions $PF6^-$ qui sont stabilisés par les liaisons F…H avec les atomes d'hydrogène du groupe méthyle de ligand **3**.

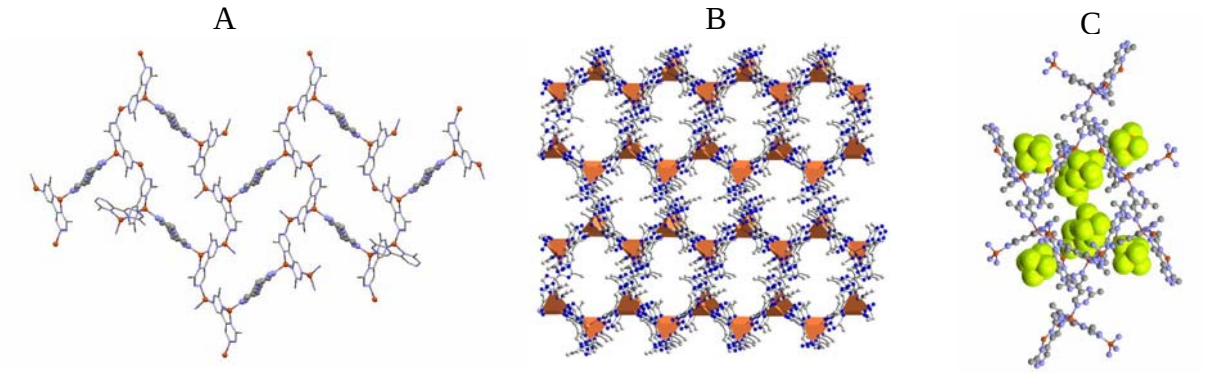


Figure 83. A) L'architecture cristalline du complexe **18**. B) Les tétraèdres de cuivre sont représentés. C) Les contre-anions $PF6^-$ dans l'espace vacant. Les atomes d'hydrogène ne sont pas présentés ici.

II.2. Caractérisation des complexes des ligands 3, 5, 6, 16 et 17 avec Ag^I

II.2.1. Analyses en spectrométrie UV-Visible

Le titrage des solutions des ligands **3** (Fig.84), **5** (Fig. 85), **6** (Fig. 86), **16** (Fig. 87) et **17** (Fig. 88) dans l'acétonitrile (ACN) et dans le dichlorométhane (DCM) a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution d'$AgPF_6$ dans le méthanol à température ambiante.

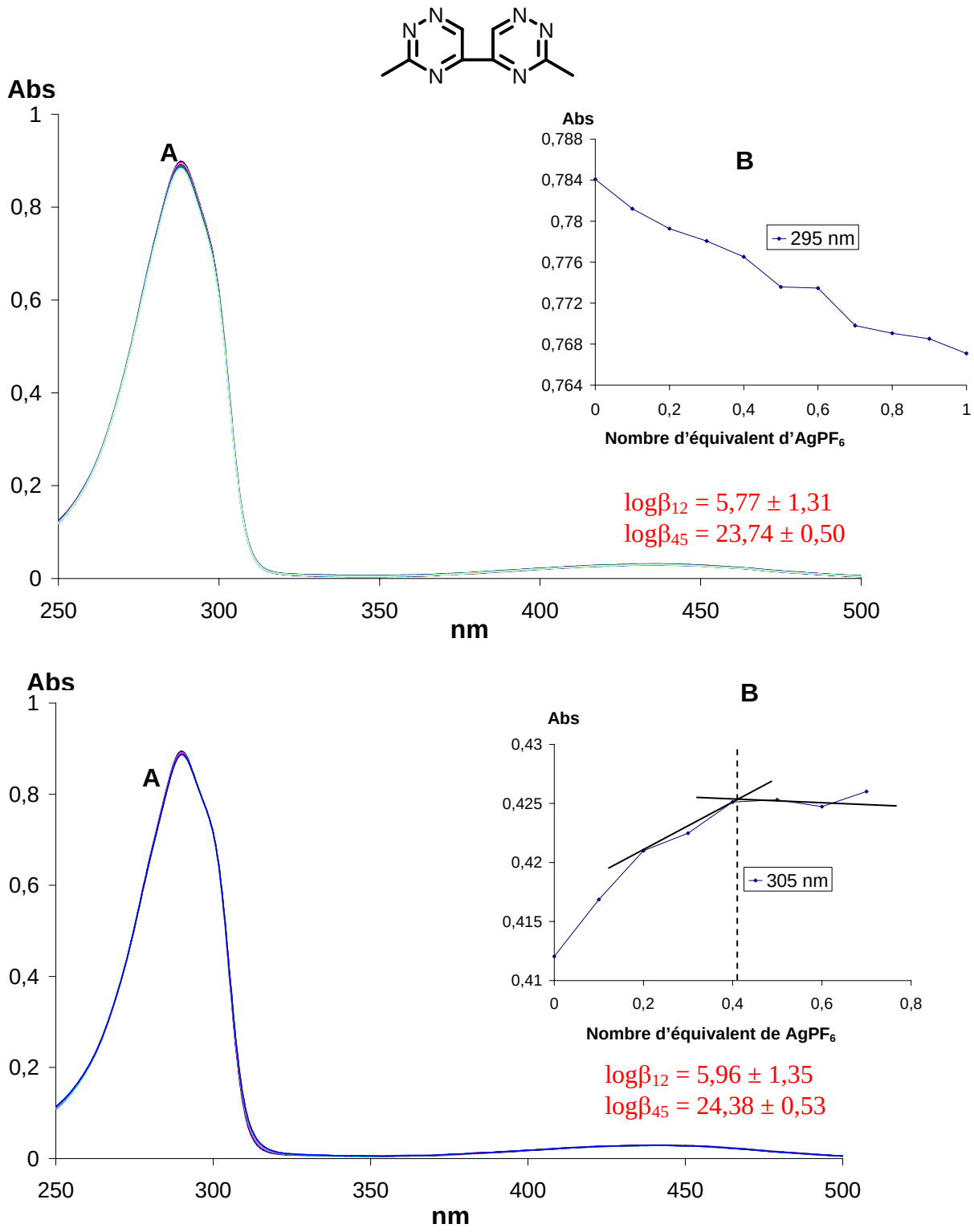


Figure 84. Titrage spectrophotométrique du ligand **3** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $AgPF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 295 et 305 nm.

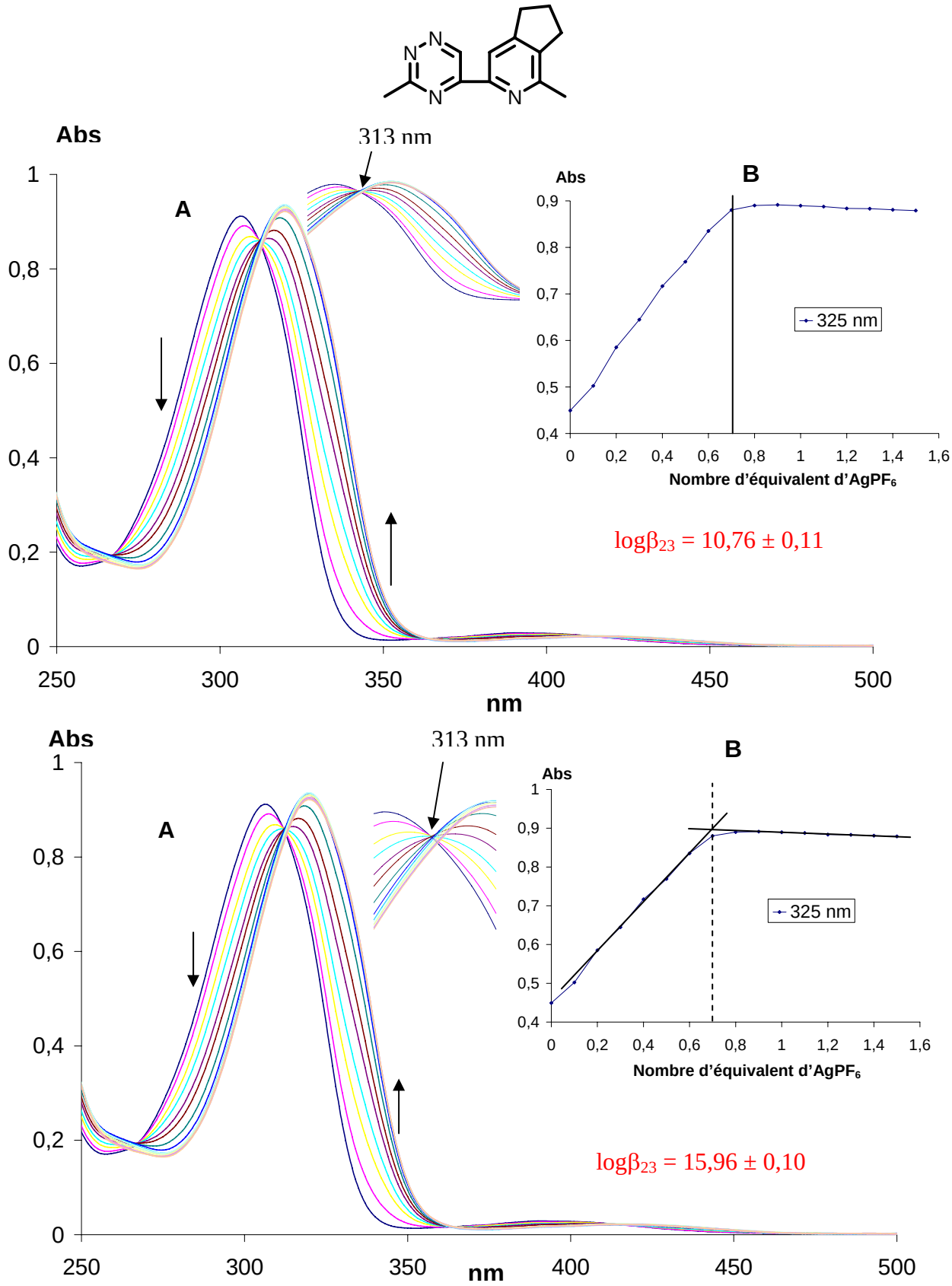


Figure 85. Titrage spectrophotométrique du ligand **5** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $AgPF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 325 nm.

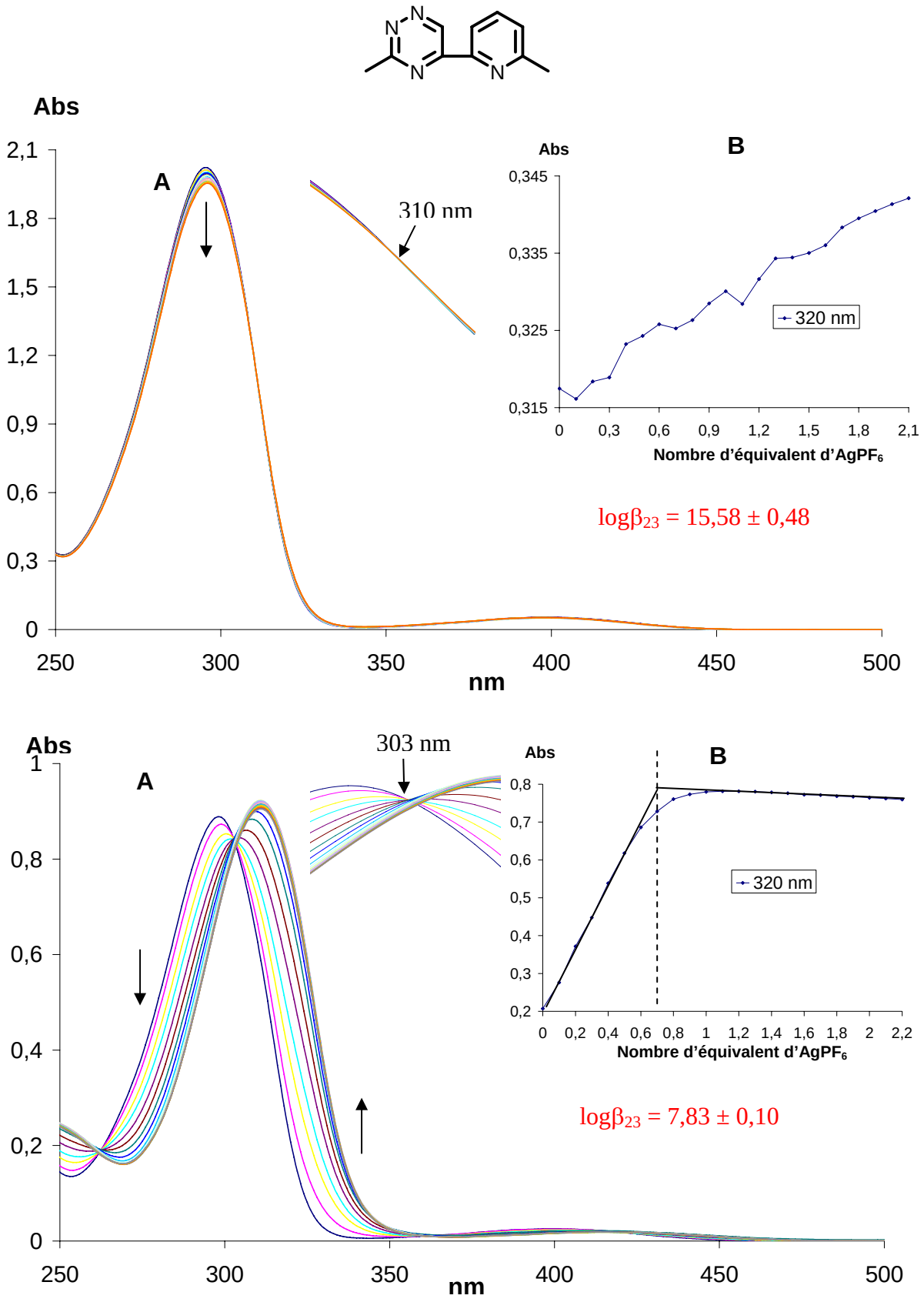


Figure 86. Titrage spectrophotométrique du ligand **6** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $AgPF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 320 nm.

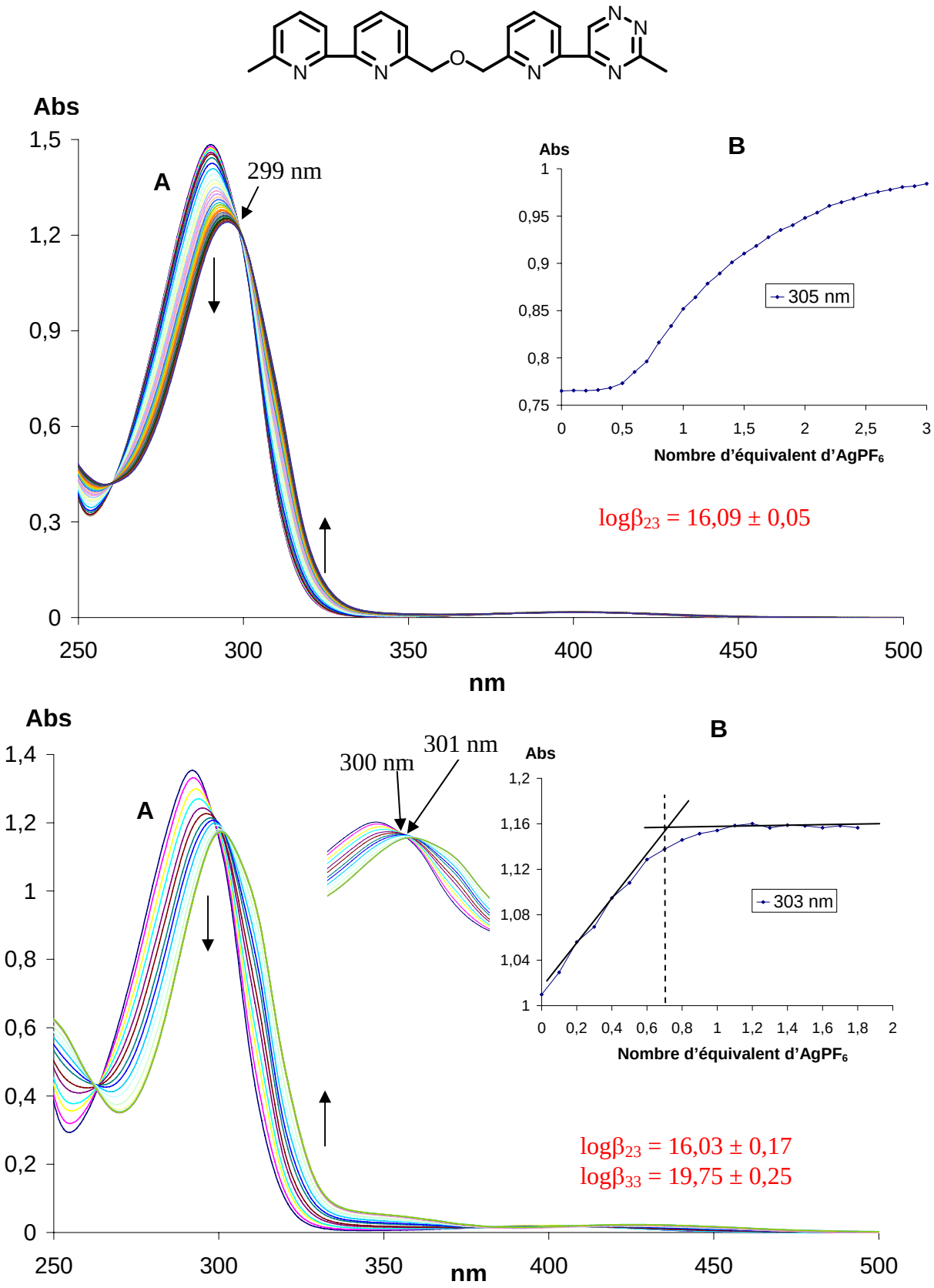


Figure 87. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $AgPF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 305 et 303 nm.

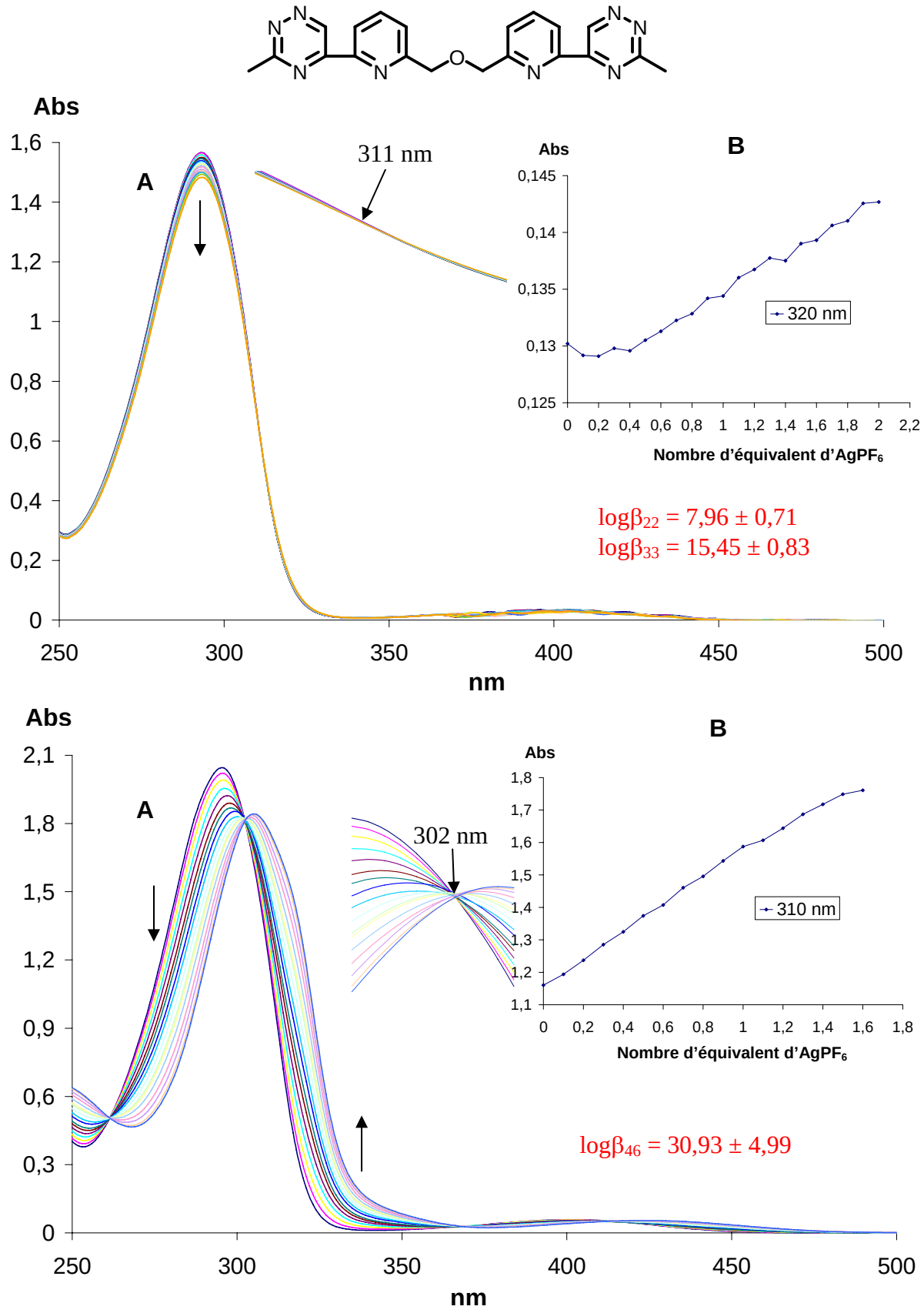


Figure 88. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $AgPF_6$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 320 et 310 nm.

Les spectres enregistrés après chaque addition de métal (Fig. 84, 85, 86, 87 et 88) montrent une complexation de l'Ag^{I} avec les ligands **3**, **5**, **6**, **16** et **17**. La complexation provoque le déplacement de la bande d'absorption du ligand. Celui-ci est bathochrome pour les ligands **5** (de 307 à 321 nm dans ACN et dans DCM), **6** (de 299 à 311 nm dans DCM), **16** (de 290 à 296 nm dans ACN et de 292 à 301 nm dans DCM) et **17** (de 296 à 305 nm dans DCM); hypochrome pour les ligands **3** (dans ACN et dans DCM), **6** (dans ACN) et **17** (dans ACN). En outre, l'apparition de points isobestiques est observée, ce qui indique la formation d'entités nouvelles. Les stœchiométries M/L en solution seront mentionnées pour chaque ligand.

Pour le ligand **3** dans ACN, l'addition de métal montre une diminution linéaire de la courbe d'absorption sans atteindre de plateau. Ceci est en faveur de l'hypothèse de la formation d'une entité polymérique. En solution dans le DCM, la saturation est obtenue pour un rapport M : L de [0,4 : 1], (d'après la courbe de titrage mais avec une détermination difficile du point d'inflexion donc une erreur probable) et une constante de stabilité $\log\beta_{12} = 5,96 \pm 1,35$ pour un complexe de type [1M : 2L]. L'addition supplémentaire de métal au delà de un équivalent montre un accroissement de la courbe d'absorption indiquant très probablement l'apparition d'une entité polymérique.

Dans le cas du ligand **5**, nous obtenons un plateau évident de la courbe d'absorption par rapport à l'addition de métal dans ACN et dans DCM. Alors, la détermination graphique du point d'inflexion permet aussi dans ce cas une estimation assez précise de la stœchiométrie du complexe. La courbe de dosage sature pour un rapport M/L de [0,7 : 1], et une constante calculée $\log\beta_{23} = 10,76 \pm 0,11$ (dans ACN) et $\log\beta_{23} = 15,96 \pm 0,11$ (dans DCM) et à un seul point isobestique à 313 nm dans les deux solvants. Ces résultats tendent à démontrer la présence d'un seul complexe de type [2M : 3L]. On peut remarquer que la détermination du point d'inflexion sur la courbe de dosage dans le complexe du **5** avec Ag^{I} est plus nette moins asymptotique ce qui corrobore la valeur de la constante de stabilité du complexe d'Ag^{I} entre deux et trois fois plus importante que celle du Cu^{I} pour le même ligand.

Avec le ligand **6**, la nature du solvant influence le processus de complexation. En solution dans le DCM, un point isobestique à 303 nm, une constante calculée $\log\beta_{23} = 7,83 \pm 0,10$ et un plateau pour un rapport M/L de [0,7 : 1] indique un complexe de stœchiométrie [2M : 3L]. Toutefois, en solution dans l'ACN, nous obtenons un point isobestique à 310 nm, une constante $\log\beta_{23} = 15,58 \pm 0,48$ et un accroissement linéaire de la courbe d'absorption sans pouvoir atteindre un plateau. Ceci suggère que d'abord une espèce [2M : 3L] se forme, ensuite évolue immédiatement par addition de métal supplémentaire vers une entité polymérique.

Considérons maintenant les ligands bis-bidentés 16 et 17.

Pour le ligand **16** (Fig. 87) dans ACN, un point isobestique est observé à 299 nm, et une constante calculée $\log\beta_{23} = 16,09 \pm 0,05$ indiquant l'existence d'une espèce [2M : 3L] dans la solution. Cependant l'analyse de la courbe de titrage montre un point d'inflexion pour une valeur du rapport M/L de 0,5 sans pouvoir associer par le calcul à celle-ci une valeur de constante. La courbe d'absorption montre à partir de ce point un accroissement continu, de nouveau ici la formation d'une entité probablement polymérique est à considérer. Au contraire, en solution dans le DCM, deux points isobestiques sont observés à 300 nm et 301 nm correspondent effectivement aux deux constantes calculées $\log\beta_{23} = 16,03 \pm 0,17$ et $\log\beta_{33} = 19,75 \pm 0,25$. De surcroît, un plateau est atteint dans la courbe d'absorption pour un rapport M/L de [0,7 : 1], indiquant la stœchiométrie d'un complexe [2M : 3L].

Dans le cas de **17** (Fig. 88), dans les deux solvants, la formation d'une entité polymérique peut être conclue par un accroissement linéaire de la courbe d'absorption lors de l'addition de métal. Dans ACN, un point isobestique est présent à 311 nm et il existe probablement deux espèces [2M : 2L] et [3M : 3L] correspondant et deux constantes calculées $\log\beta_{22} = 7,96 \pm 0,71$ et $\log\beta_{33} = 15,46 \pm 0,83$. Dans DCM, une entité tétramétallique est proposée par l'apparition d'un point isobestique à 302 nm et une constante $\log\beta_{46} = 30,93 \pm 4,99$.

II.2.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS

Nous avons utilisé pour les mesures en masse électrospray les monocristaux des complexes obtenus par diffusion solvant / non solvant.

Pour le complexe d'argent **22**, les ions détectés sont $[Ag(cpytrz)_2]^+$ (m/z = 559,06 u.m.a) et $[Ag(cpytrz)]^+$ (m/z = 333,17 u.m.a). Ces résultats correspondent au complexe $[Ag(cpytrz)_2]PF_6$ (Fig. 89).

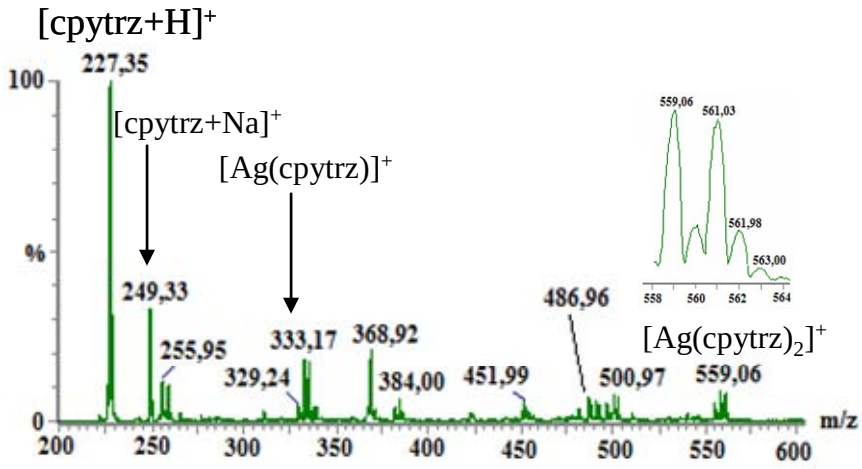


Figure 89. SMIES de $[Ag(cpytrz)_2]PF_6$ **22** dans le methanol avec un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ag(cpytrz)_2]^+$ (m/z = 559,06 u.m.a).

Pour le complexe d'argent **25**, l'ions détecté est $[Ag(pytrz)_2]^+$ (m/z = 479,14 u.m.a). Ce résultat correspond au complexe $[Ag(pytrz)_2]PF_6$ (Fig. 90).

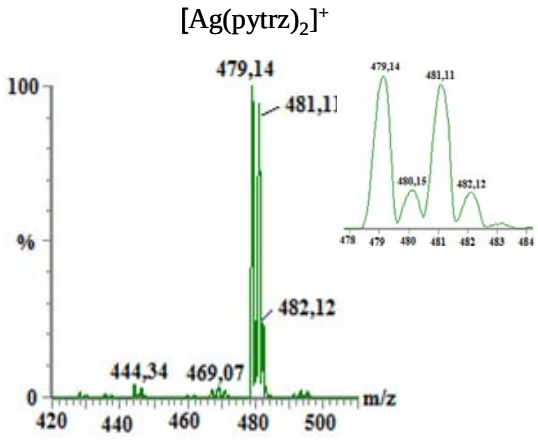


Figure 90. SMIES de $[Ag\ (pytrz)_2]PF_6$ **25** dans le methanol avec un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ag(pytrz)_2]^+$ (m/z = 479,14 u.m.a).

Pour le complexe d'argent **28**, l'ions détecté est $[Ag(bpy\text{-}pytrz)]^+$ (m/z = 491,17 u.m.a). Ce résultat correspond au complexe $[Ag(bpy\text{-}pytrz)]PF_6$ (Fig. 91).

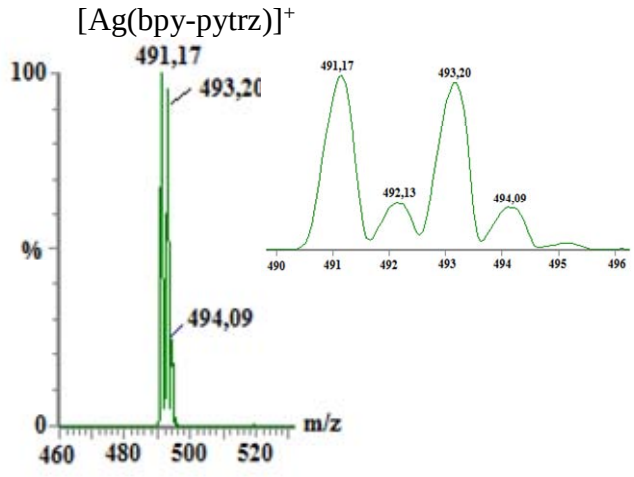


Figure 91. SMIES de $[Ag(bpy\text{-}pytrz)]PF_6$ **28** dans le mélange de l'acétone/methanol avec un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ag(bpy\text{-}pytrz)]^+$ (m/z = 491,17 u.m.a).

L'ensemble des spectres de masse réalisés à partir des monocristaux montre la détection uniquement d'ions monochargés correspondants à des espèces mono-métalliques de l'atome d'Ag^I, de type [M : 2L] pour les ligands 5 et 6 et [M :L] pour le brin moléculaire bipy-pytrz 16.

II.2.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons effectué les spectres ^{1}H-RMN du complexe Ag^I en dissolvant les cristaux obtenus par diffusion solvant / non solvant dans CD_3CN.

Pour le ligand **5**, nous observons pour le complexe de l'Ag^I (Fig. 92) le déplacement des protons suivants : les protons méthylèniques du cycle cyclopentane ; les protons des deux méthyles des deux hétérocycles ainsi que le proton aromatique du cycle pyridine preuve de l'existence et la persistance du complexe d'Ag^I. En combinant le résultat avec celui du spectre de masse, nous pouvons affirmer que le complexe obtenu est une espèce [1M : 2L] dont la géométrie de coordination d'Ag^I est tétraédrique ou pseudo-tétraédrique.

Pour le ligand **6**, la formation du complexe de **6** avec l'Ag^I est observée par le déplacement des protons aromatiques (Fig.93).

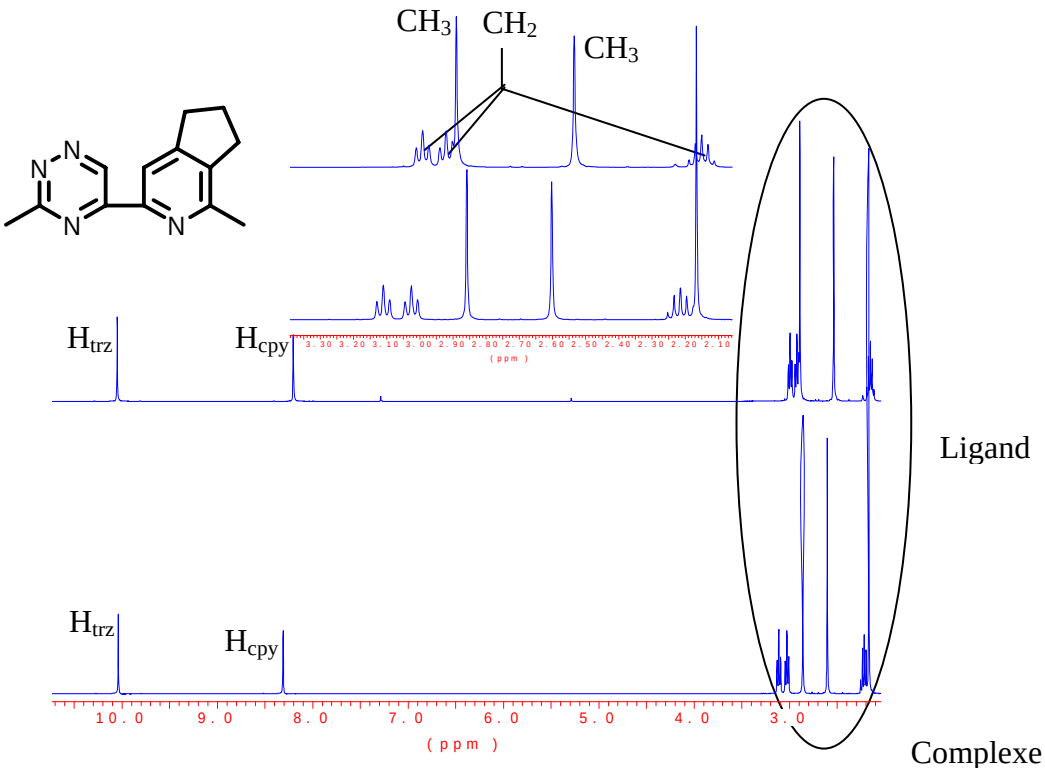


Figure 92. RMN ^{1}H du ligand **5** (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C) et de $[Ag(\mathbf{5})_2]PF_6$ **22** (400 MHz, CD_3CN, 25°C) avec un agrandissement des signaux des groupements CH_2.

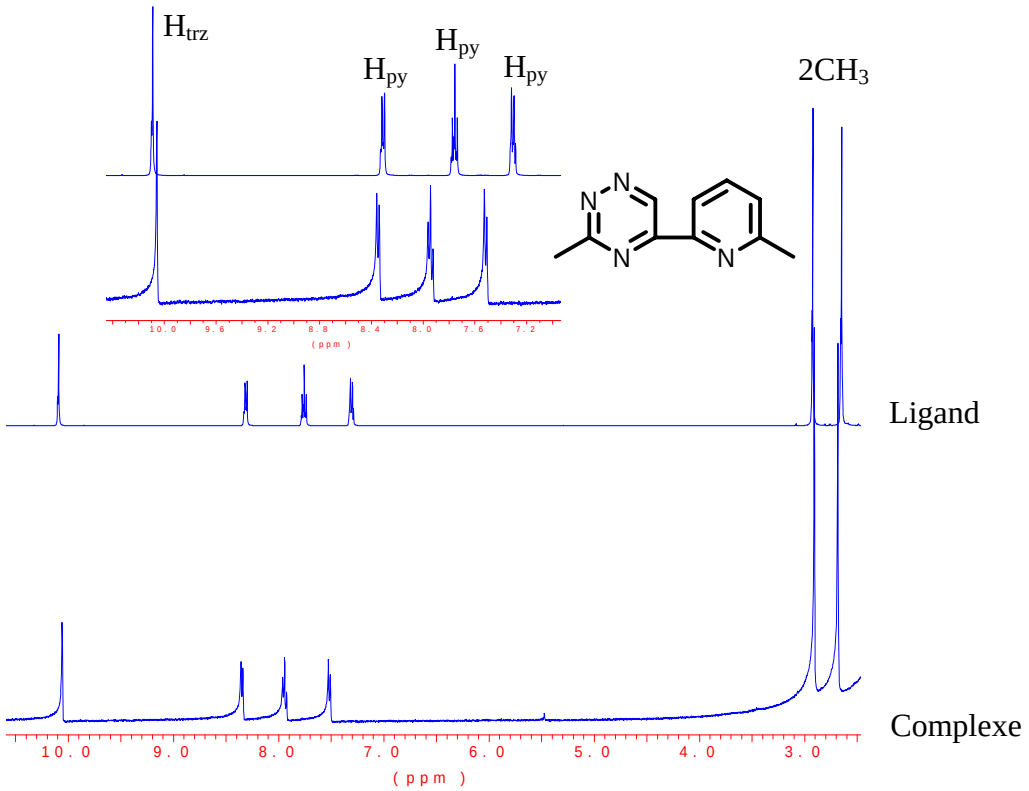


Figure 93. RMN ^{1}H du ligand **6** (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C) et de $[Ag(\mathbf{6})_2]PF_6$ **25** (400 MHz, CD_3CN, 25°C) avec un agrandissement des signaux des groupements CH_{arom}.

Dans le cas du ligand **16** nous observons le déplacement de tous les protons du système confirmant la présence effective d'un complexe et ayant le centre métallique à proximité des protons CH_2 et CH_3 (Fig. 94). En combinant ce résultat avec celui de la spectrométrie de masse on s'oriente vers un complexe de type [M : L] ce qui signifierait une complexation des quatre azotes du ligand avec le même atome d'Ag.

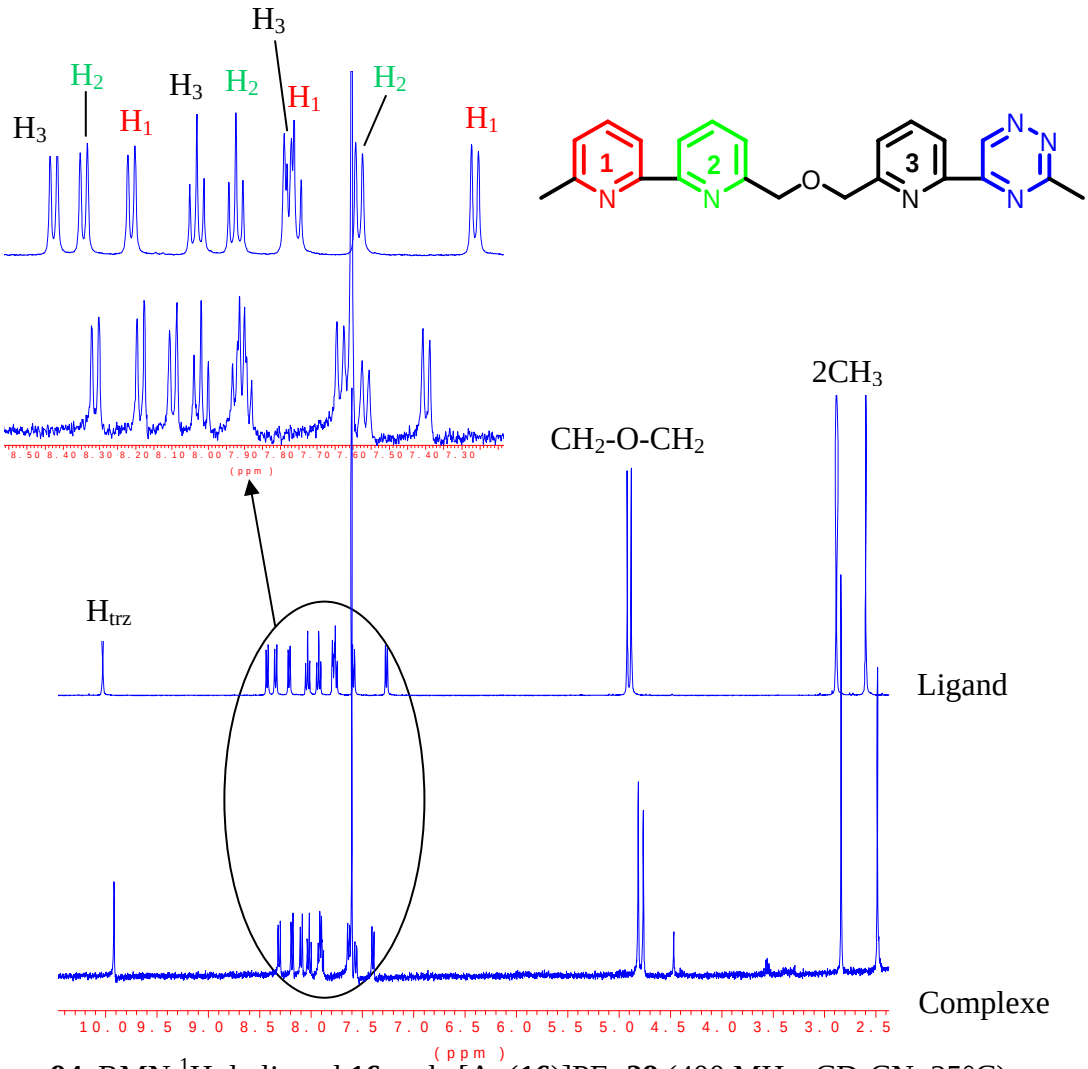


Figure 94. RMN ^{1}H du ligand **16** et de [Ag(**16**)]PF_6 **28** (400 MHz, CD_3CN, 25°C) avec un agrandissement des signaux des groupements CH_{arom}.

II.2.4. Analyse par Diffraction de Rayons X

L'étude de diffraction des rayons X a été réalisée sur le ligand **5** et son complexe Ag^I.

*II.2.4.1. Le ligand 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine **5** (cpytrz)*

Des cristaux du ligand **5** ont été obtenus par cristallisation dans le pentane. La structure aux rayons X montre que le ligand **5** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. La molécule est en conformation *trans* (Fig. 95). L'atome C12 du cyclopentane est désordonné et occupe statistiquement deux positions (C12 et C12').

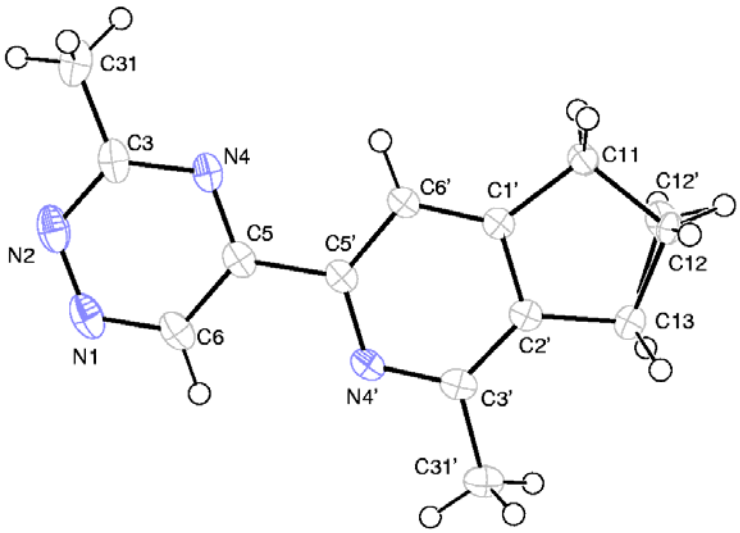


Figure 95. Vue ORTEP du ligand **5**.

Les distances et angles caractéristiques des liaisons atomiques dans la structure du ligand **5** sont présentés dans le tableau 4.

N1-N2	1.3507(29)	C1'-C2'	1.3885(26)
N2-C3	1.3367(26)	C2'-C3'	1.4013(26)
C3-N4	1.3483(26)	C3'-N4'	1.3371(25)
N4-C5	1.3268(25)	N4'-C5'	1.3411(25)
C5-C6	1.4010(26)	C5'-C6'	1.3960(25)
C6-N1	1.3207(28)	C6'-C1'	1.3810(26)
C5'-C5	1.4797(26)	C1'-C11	1.5033(26)
		C11-C12	1.5588(79)
		C11-C12'	1.5228(53)
		C13-C12	1.5551(70)
		C13-C12'	1.5477(63)
N2 –N1-C6	118.75(19)	C5-N4-C3	116.16(17)
N1-N2-C3	118.11(17)	C2'-C1'-C11	110.44(16)
C5'-N4'-C3'	118.90(16)	C1'-C2'-C13	111.29(16)
		C2'-C13-C12	103.45(26)
		C2'-C13-C12'	103.60(22)
		C1'-C11-C12	103.68(26)
		C1'-C11-C12'	104.58(23)
		C11-C12-C13	104.25(35)
		C11-C12'-C13	106.36(30)
C6'-C5'-C5-N4	-1.00(26)		

Tableau 4. Distances (Å) et angles caractéristiques (°).

L’empilement cristallin du ligand **5** est caractérisé par un arrangement antiparallèle (tête-bêche) des molécules en vis-à-vis (Fig. 96).

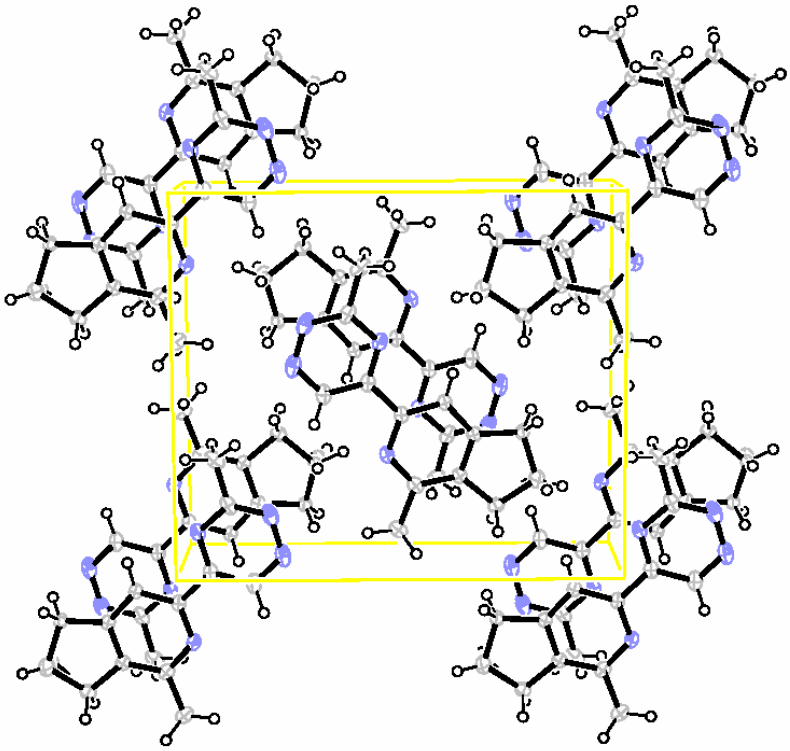


Figure 96. Empilement cristallin du ligand **5**.

*II.2.4.2. Le complexe Ag^{I} **22** du ligand **5***

La diffusion lente du diéthyléther dans la solution du complexe **22** dans le dichlorométhane a conduit à l'obtention de monocristaux. L'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux montre qu'il est composé de ligand **5** et de cations Ag dans un ratio 2/1. Le groupe spatial est triclinique P1 (Fig. 97).

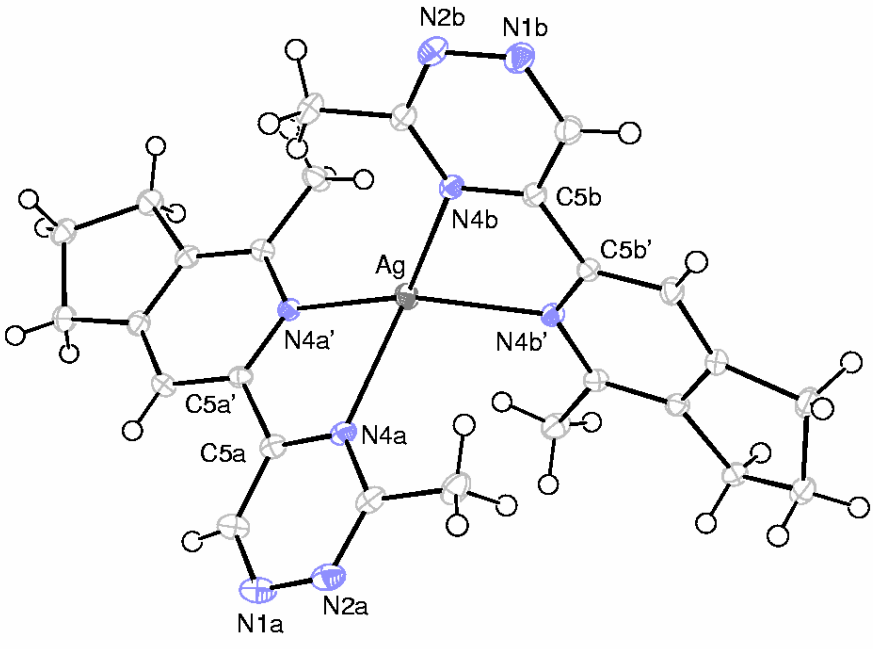


Figure 97. Vue ORTEP du complexe **22**.

Le ligand **5** adopte une conformation *cis* dans le complexe. Deux ligands **5** sont interconnectés entre eux grâce à la coordination d'un cation Ag^+ avec les doublets libres de l'azote. Le cation est tétracoordiné, il adopte une géométrie tétraédrique déformé. Les distances et angles des liaisons Ag-N sont présentés dans le tableau 5.

Ag-N4B	2.3315(16)	Ag-N4B'	2.3255(14)
Ag-N4A	2.4095(17)	Ag-N4A'	2.2543(16)
N4B-Ag-N4A	125.81(05)	N4A-Ag-N4B'	104.31(05)
N4B-Ag-N4B'	71.75(05)	N4A-Ag-N4A'	72.74(05)
N4B-Ag-N4A'	130.76(05)	N4B'-Ag-N4A'	154.97(05)
N4A'-C5A'-C5A-N4A	12.15(24)	N4B'-C5B'-C5B-N4B	9.40(22)

Tableau 5. Distances (Å) et angles caractéristiques (°) du complexe **22**.

Selon l'axe horizontal de la figure 98, l'empilement cristallin est caractérisé par un arrangement linéaire des complexes. Suivant la direction perpendiculaire au plan de la figure, un arrangement parallèle des noyaux et des ligands est observé. L'espace vacant est occupé par les contre-anions PF_6^-.

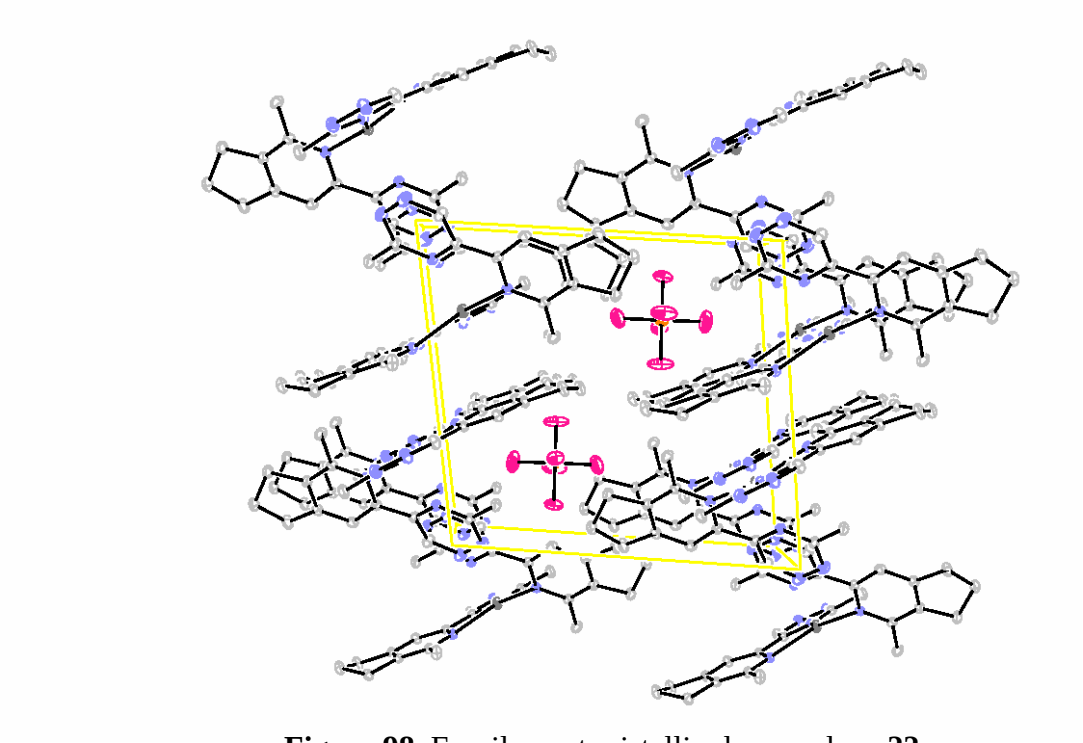


Figure 98. Empilement cristallin du complexe **22**.

II.3. Caractérisation des complexes des ligands 3, 5, 6, 16 et 17 avec le Zn^{II}

II.3.1. Analyses en Spectrophotmétrie Uv-Visible

Le titrage des solutions de ligands **3** (Fig.99), **5** (Fig. 100), **6** (Fig. 101), **16** (Fig. 102) et **17** (Fig. 103) dans l'ACN et dans le DCM a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution de $Zn(OTf)_2$ dans le méthanol à température ambiante.

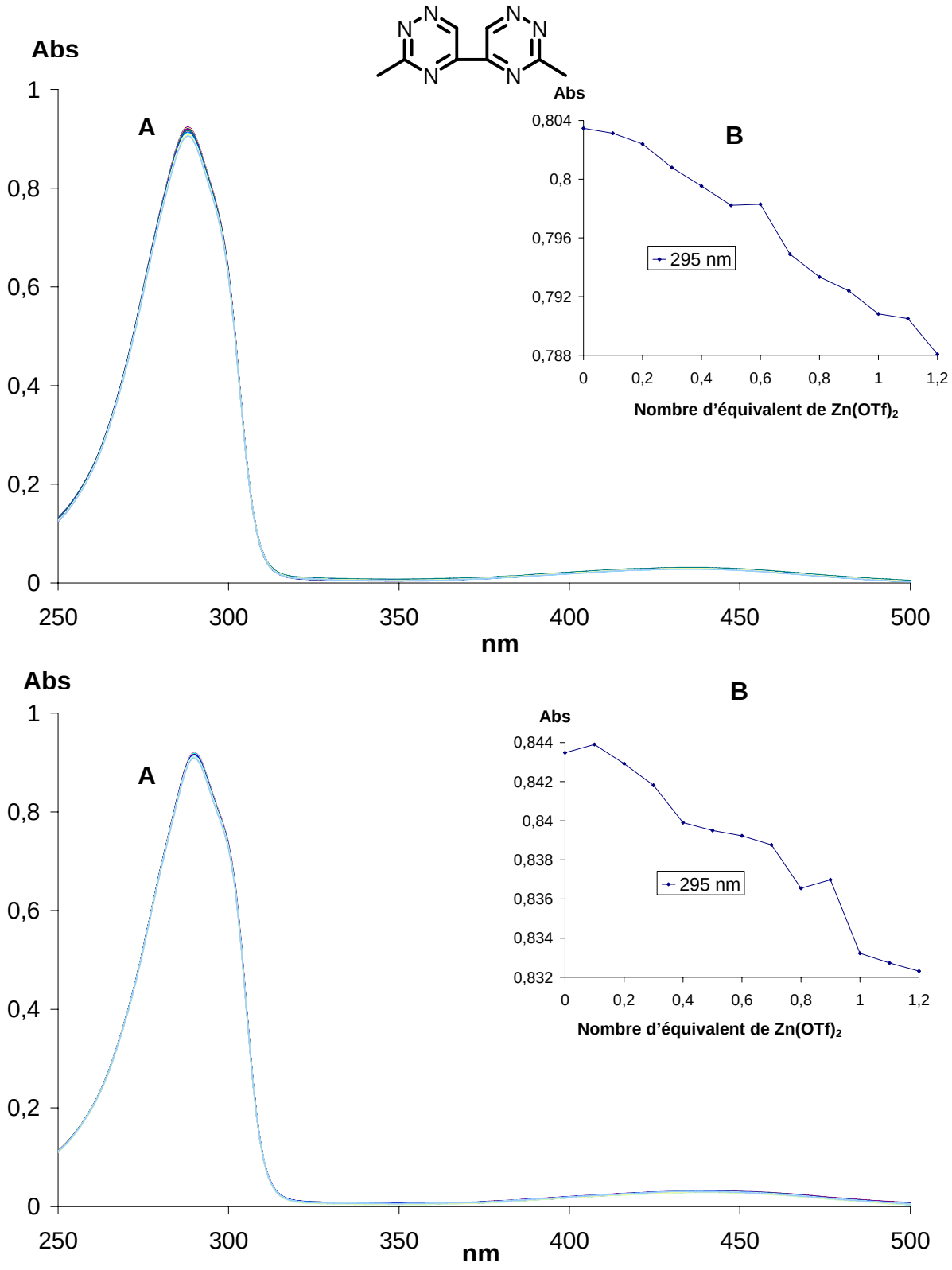


Figure 99. Titrage spectrophotométrique du ligand **3** (10^{-3} mol. L^{-1}) par $Zn(OTf)_2$ (5.10^{-2} mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 295 nm.

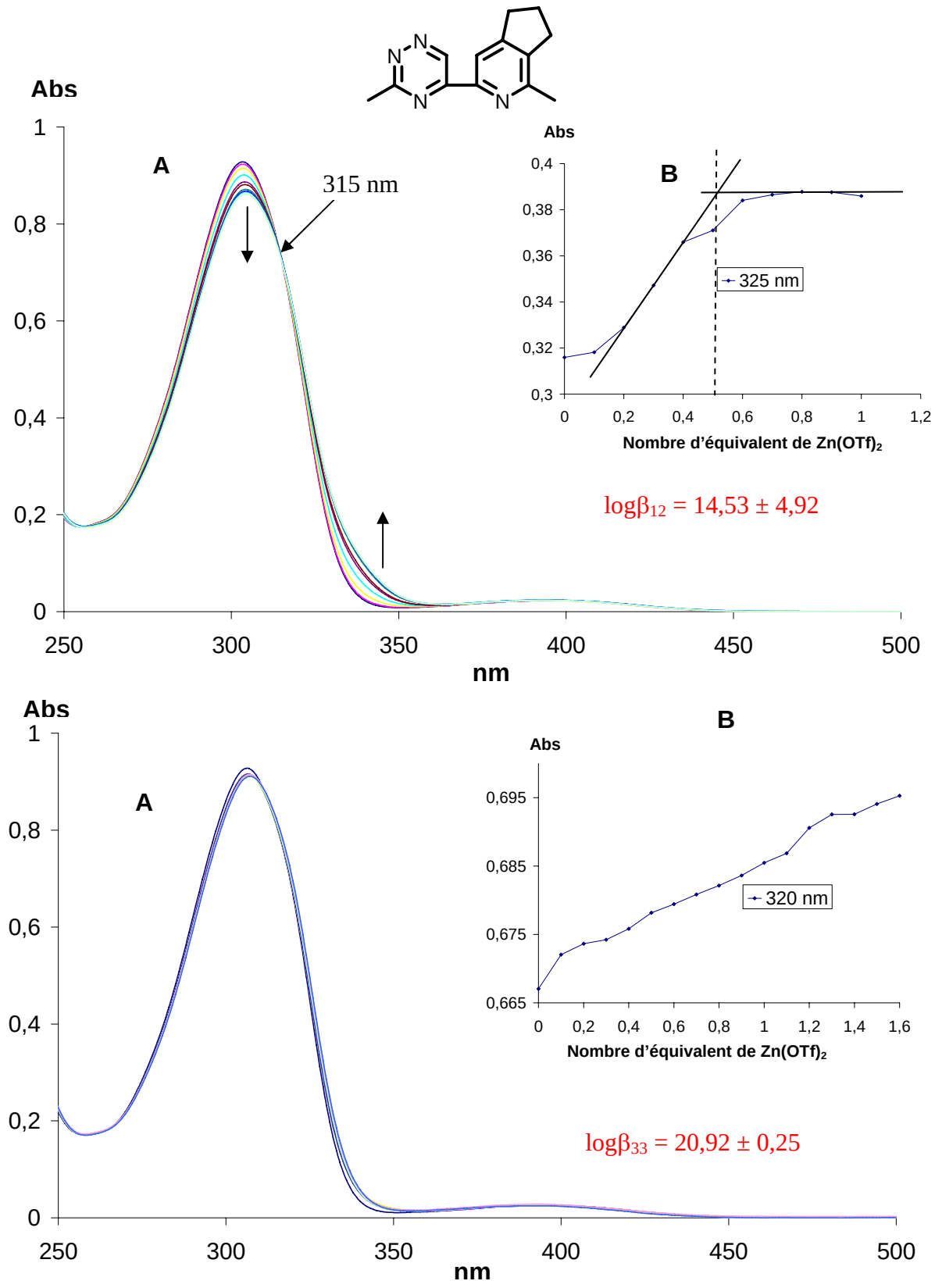


Figure 100. Titrage spectrophotométrique du ligand **5** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Zn(OTf)_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 325 et 320 nm.

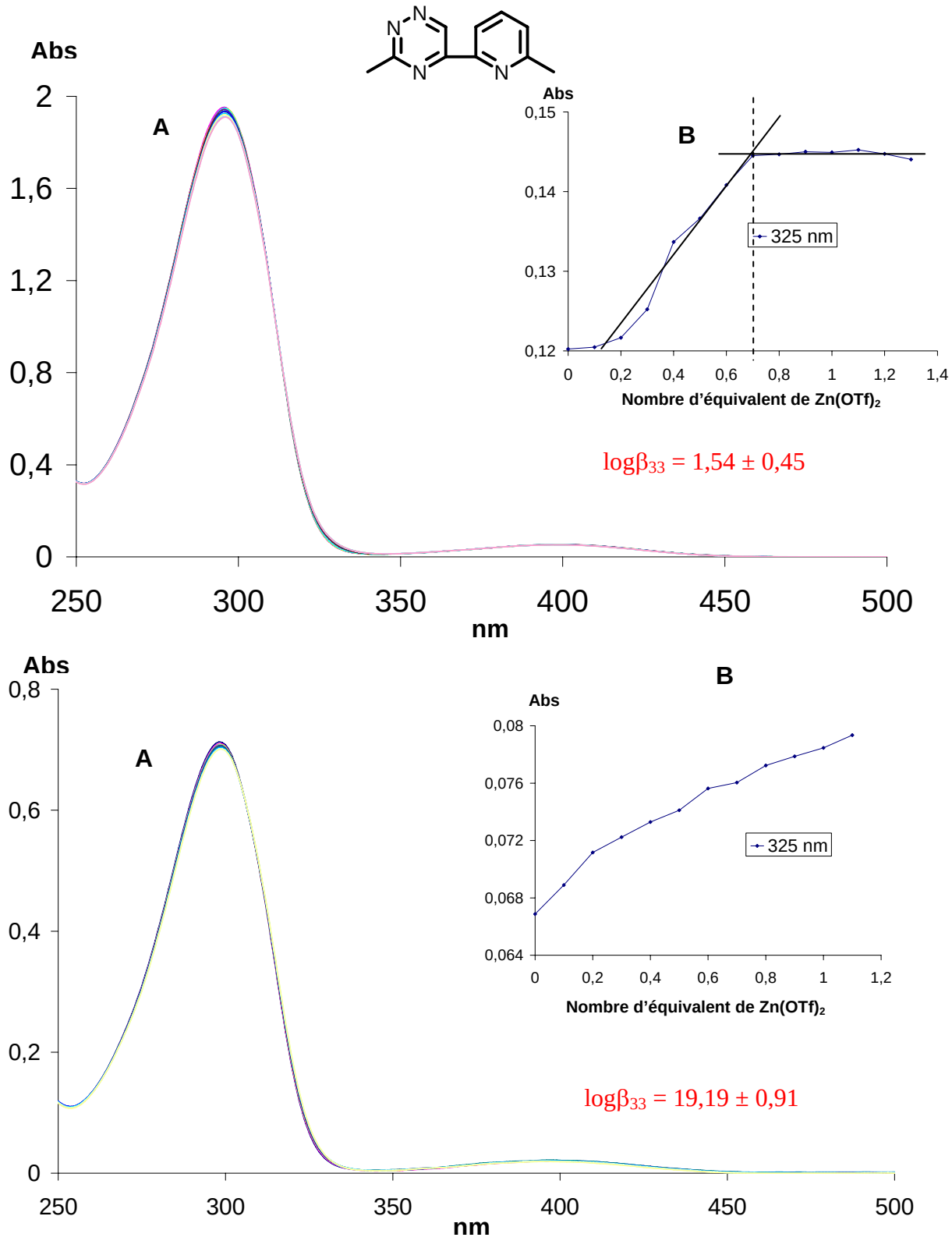


Figure 101. Titrage spectrophotométrique du ligand **6** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Zn(OTf)_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 325 nm.

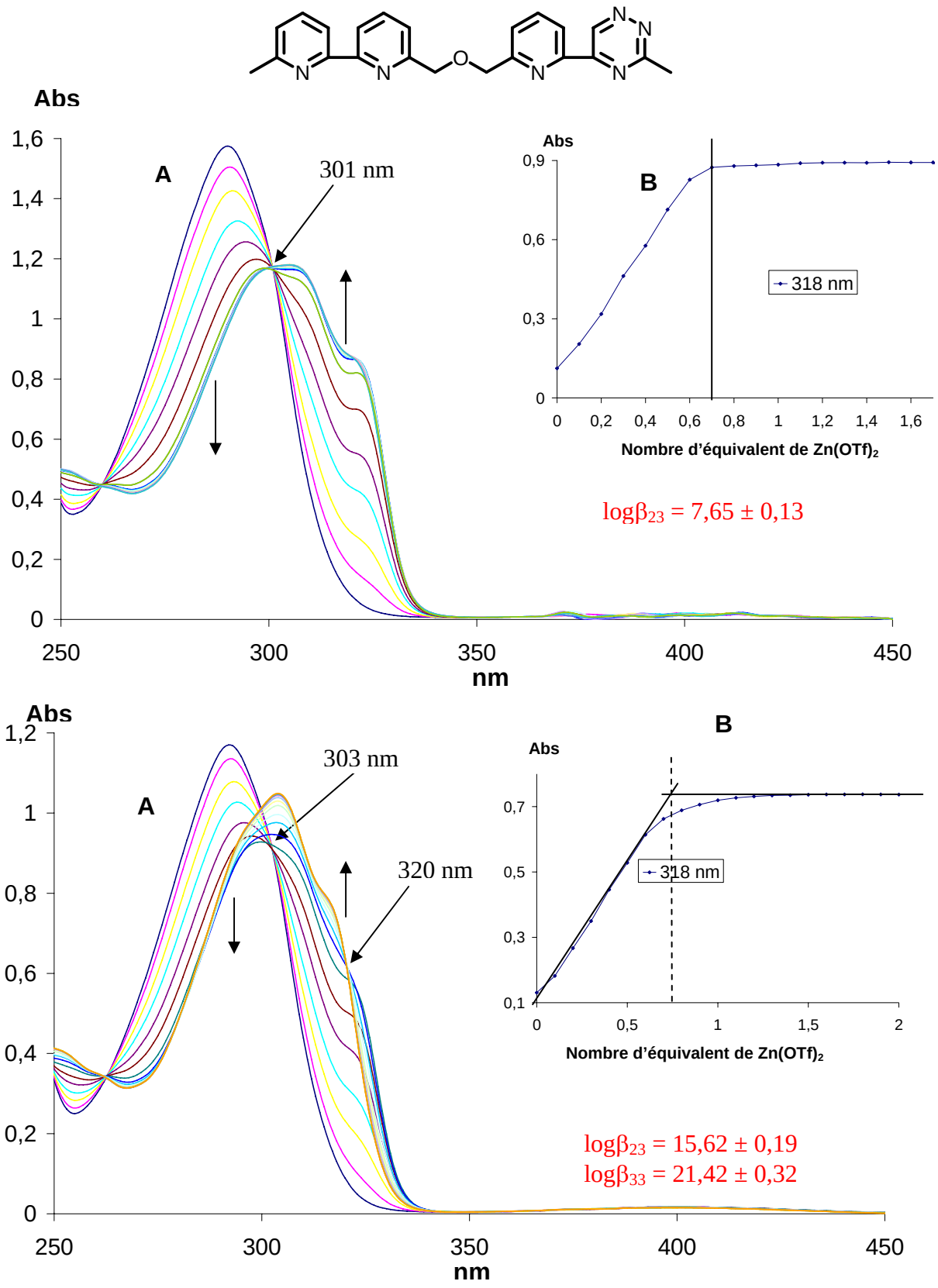


Figure 102. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Zn(OTf)_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 318 nm.

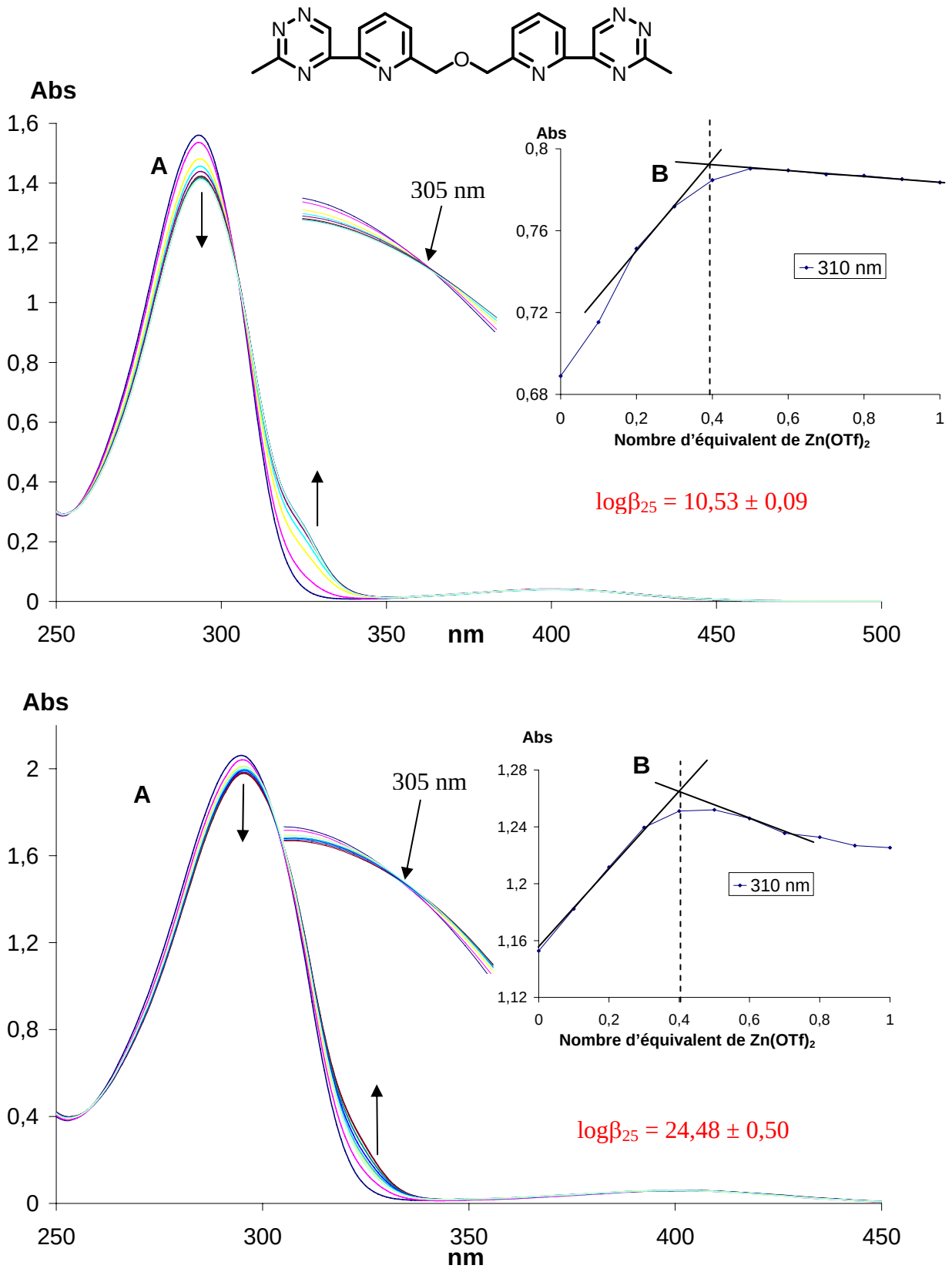


Figure 103. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $Zn(OTf)_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (au-dessus) et dans CH_2Cl_2 (au-dessous) (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

Les spectres enregistrés après chaque addition de triflate de zinc montrent que nous n'avons pas de complexation avec le ligand **3** dans les deux solvants (Fig. 99). Dans les autres cas nous observons des effets hypochromes et bathochromes de la bande d'absorption des ligands **5**, **6**, **16** et **17**.

Les résultats obtenus avec le triflate de Zn^{II} montrent à nouveau une diversité de situation quant aux complexes formés. Avec les ligands **5** (Fig. 100) et **6** (Fig. 101) de structures chimiques très proches (en tous cas du point de vue de la chimie de coordination avec les centres azotés impliqués) nous obtenons une constante calculée $\log\beta_{12} = 14,53 \pm 4,92$ pour le ligand **5** correspondante à la valeur 0,5 du plateau de saturation de la courbe de titrage indiquant clairement la présence d'un complexe [M : 2L]. Dans le DCM, aucun plateau de saturation n'est atteint au cours du dosage et un accroissement linéaire est observé. A nouveau l'effet de solvant joue de façon dramatique sur le processus de complexation et suggère la formation probable d'une entité polymérique.

Dans le cas de **16** (Fig. 102), nous observons un point isobestique à 301 nm dans l'ACN et deux points isobestiques à 303 nm et 320 nm dans DCM. L'apparition des points isobestiques indique clairement la formation de nouvelles entités en solution. Il ressort des expériences l'existence de complexes de stoechiométrie [2M : 3L] dans les deux solvants correspondants aux constantes $\log\beta_{23} = 7,65 \pm 0,13$ et $\log\beta_{23} = 15,62 \pm 0,19$. Dans le DCM, il apparaît une entité supplémentaire de stoechiométrie différente [3M : 3L], ceci est corroboré par le calcul de la constante correspondante $\log\beta_{33} = 21,42 \pm 0,32$.

Dans le cas de **17** (Fig. 103), un point isobestique est observé à 305 nm dans les deux solvants, la saturation des sites apparaît pour un rapport M/L de [0,4 : 1]. Alors, dans ce cas ceci correspondrait à une espèce de stœchiométrie [2M : 5L]. Le calcul converge vers une valeur de constante égale à $\log\beta_{25} = 10,53 \pm 0,09$ dans l'ACN et $\log\beta_{25} = 24,48 \pm 0,50$ dans le DCM. Donc un complexe plus stable dans le DCM. Au delà d'un apport de 0,4 equiv. de métal la saturation est obtenue, cependant nous observons une légère diminution de l'absorbance qui n'était pas présente dans le cas du ligand dissymétrique **16**.

Dans une deuxième série d'expériences avec le Zn^{II}, nous avons substitué le contre anion triflate (peu coordinant) par l'ion chlorure (coordinant). Le titrage des ligands **5**, **6**, **16**, **17** (Fig. 104, 105, 106 et 107) dans le dichlorométhane a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution de $ZnCl_2$ dans le méthanol à température ambiante. En comparant les résultats du dosage avec ceux de $Zn(OTf)_2$ dans le DCM, nous pourrons ici observer l'influence de la nature du contre-ion sur le processus de complexation.

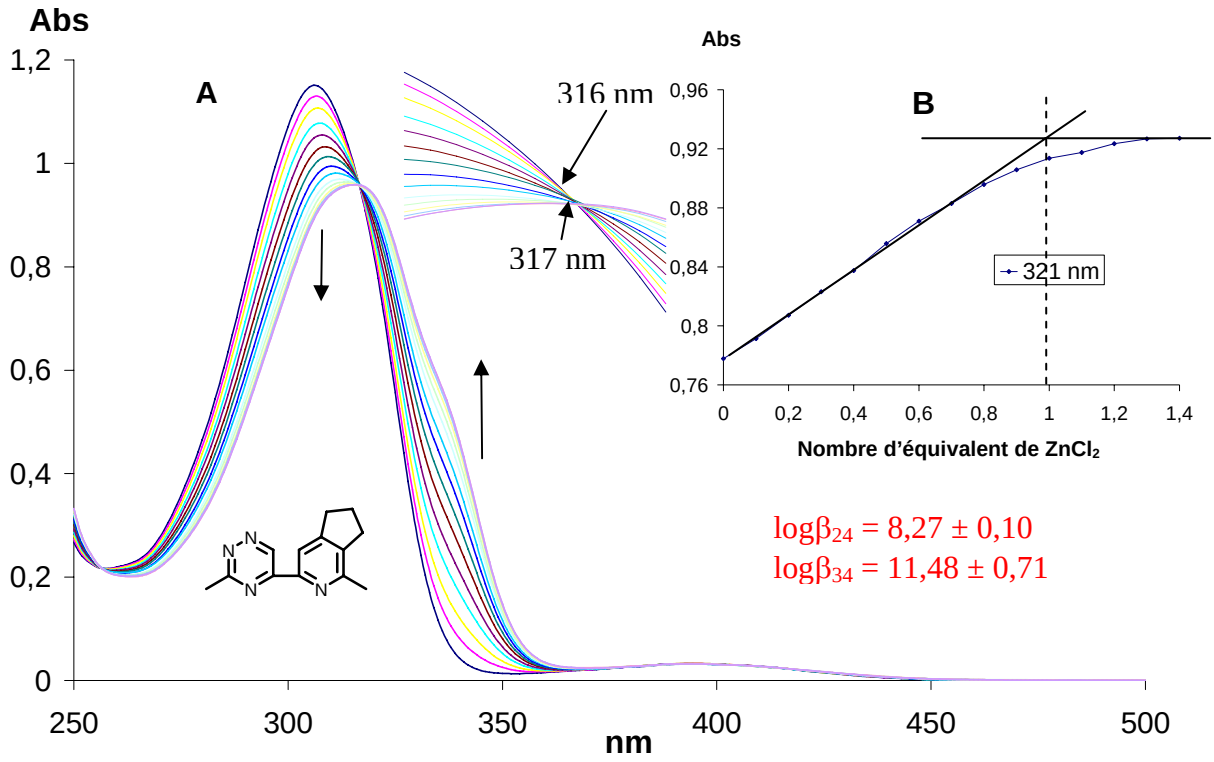


Figure 104. Titrage spectrophotométrique du ligand **5** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $ZnCl_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) et dans DCM (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 321 nm.

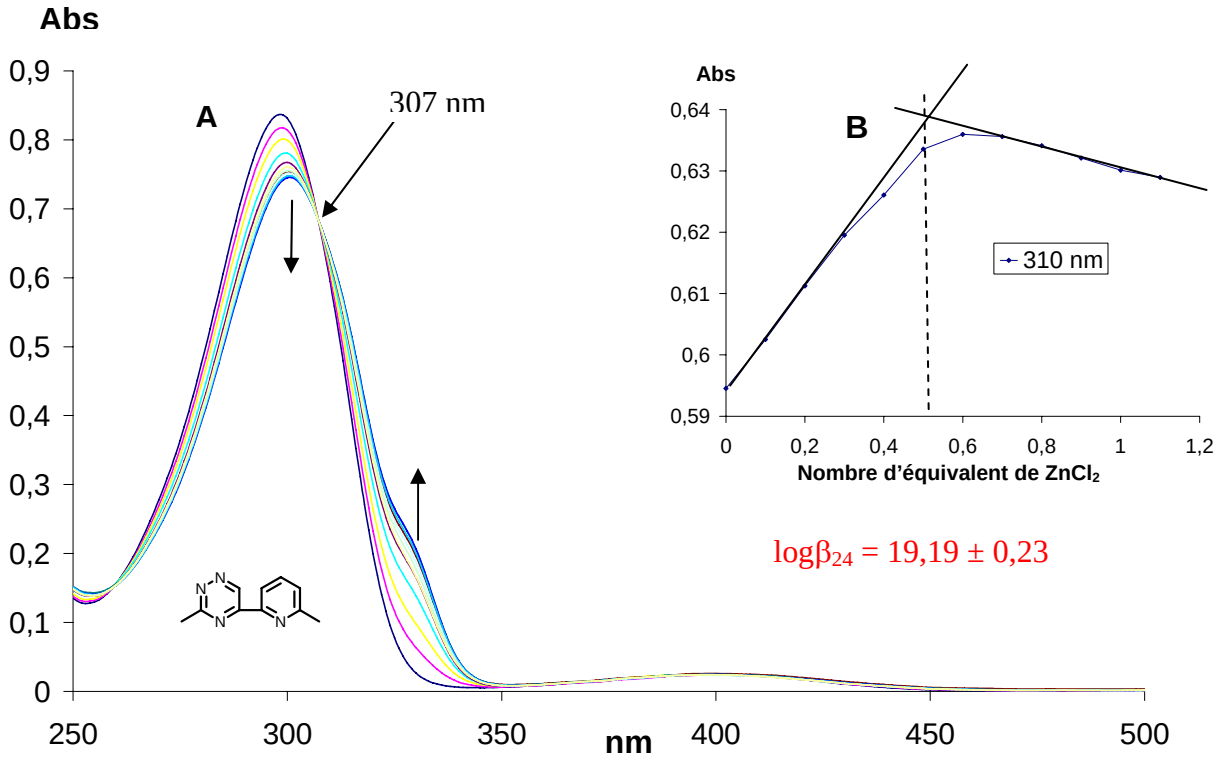


Figure 105. Titrage spectrophotométrique du ligand **6** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $ZnCl_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) et dans DCM (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

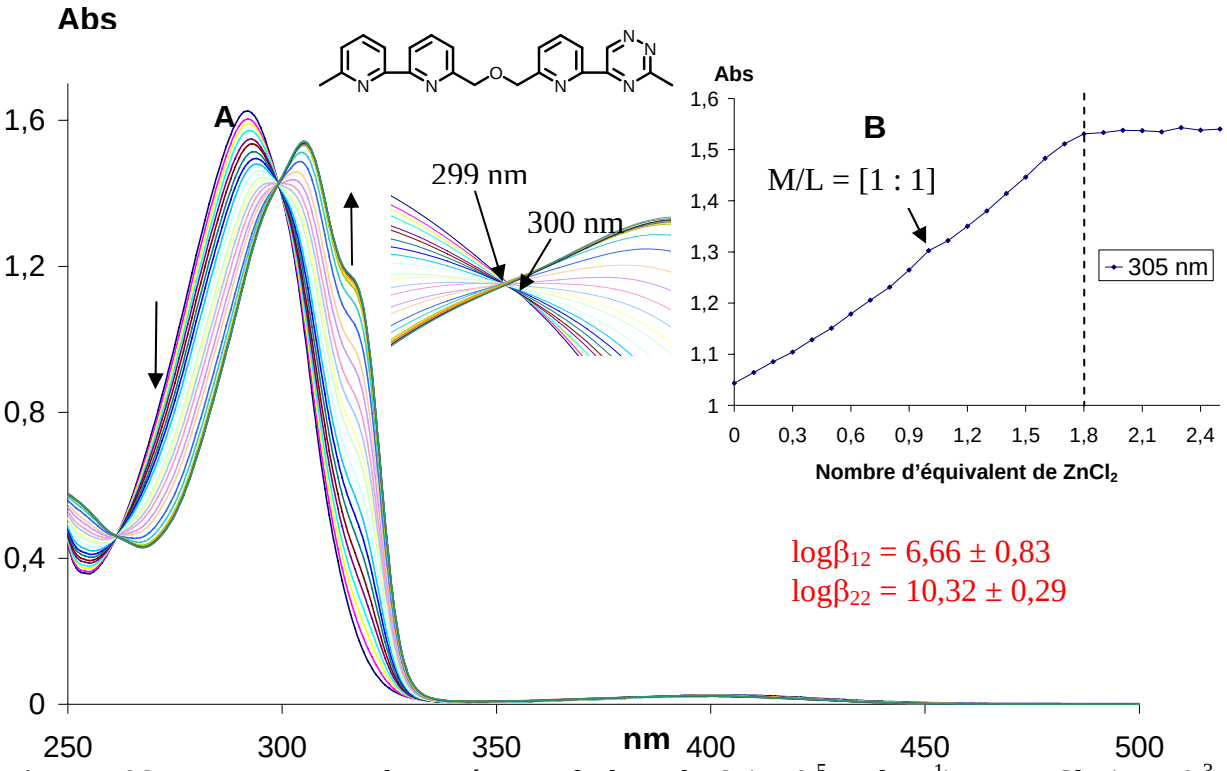


Figure 106. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $ZnCl_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) et dans DCM (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 305 nm.

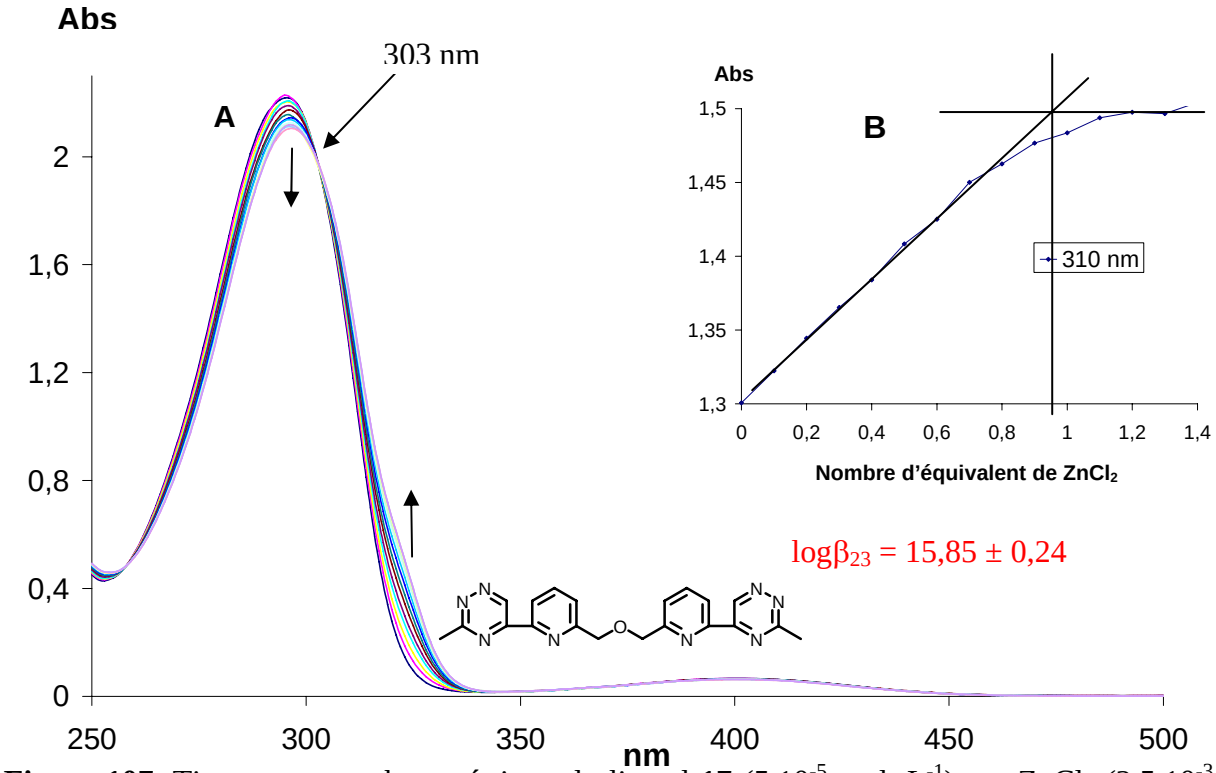


Figure 107. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $ZnCl_2$ ($2,5.10^{-3}$ mol. L^{-1} dans le méthanol) et dans DCM (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

De façon non surprenante les courbes de titrage et les constantes de stabilité avec les mêmes ligands donnent des résultats très différents :

Par exemple, le ligand **5,** deux points isobestiques à 316 et 317 nm correspondant à deux constantes $\log\beta_{24} = 8,27 \pm 0,10$ et $\log\beta_{34} = 11,48 \pm 0,71$ et une saturation au rapport M/L de [0,75 : 1], indiquent l'existence de deux entités [2M : 4L] et [3M : 4L] dans la solution. Situation très différente de celle obtenue avec le triflate de zinc dans le même solvant (pas de plateau).

Dans le cas de **6**, la correspondance entre un point isobestique à 307 nm et un constante $\log\beta_{24} = 19,19 \pm 0,23$ ainsi qu'un point d'intersection des tangentes de la courbe de titrage au rapport de [0,5 : 1] montre l'existence d'un seul complexe [2M : 4L] dans la solution.

Pour le ligand **16**, deux points isobestiques à 299 et 300 nm sont observés correspondant aux deux constantes $\log\beta_{12} = 6,66 \pm 0,83$ et $\log\beta_{22} = 10,32 \pm 0,29$. Ceci indique l'information de deux complexes [1M : 2L] et [2M : 2L] dans la solution à remarquer que la courbe de titrage montre un point intermédiare à l'addition de un équivalent de métal et un plateau atteint à environ 2 équivalents.

Dans le cas de **17**, un point isobestique à 303 nm, une constante $\log\beta_{23} = 15,85 \pm 0,24$ ainsi qu'un point d'intersection des deux tangents au rapport de [0,7 : 1] montrent l'existence d'un seul complexe dans la solution.

En résumé, les espèces obtenues avec le chlorure de zinc diffèrent comme attendu de celles obtenues avec le triflate, ceci est confirmé par l'analyse en masse qui confirme la présence d'espèces dans lesquelles au moins un atome de chlore reste coordiné au métal. De même on retrouve un comportement systématiquement opposé entre le ligand hétéroditopique **16** et homoditopique **17** vis-à-vis de tous les métaux utilisés.

II.3.2. <u>Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS</u>

Nous avons utilisé pour les mesures en masse électrospray les monocristaux des complexes obtenus par diffusion solvant / non solvant. Seule l'analyse du complexe de Zn^{II} ($ZnCl_2$) avec le ligand **5** est présentée, une quantité minime de complexe ayant été obtenue celle-ci a été réservée pour la détermination de structure par R_X.

Pour le complexe de zinc **23** (Fig. 108), les ions détecté sont $[Zn(cpytrz)_2Cl]^+$ (m/z = 550,99 u.m.a), $[Zn(cpytrz)_4]^{2+}/2$ (m/z = 484,26 u.m.a), $[Zn(cpytrz)_3]^{2+}/2$ (m/z = 371,35 u.m.a), $[Zn(cpytrz)Cl]^+$ (m/z = 325,11 u.m.a) et $[Zn(cpytrz)_2]^{2+}/2$ (m/z = 258,37 u.m.a) .

Les résultats montrent que les cristaux obtenus correspondent au complexe $[Zn(cpytrz)_4]Cl_2$ les deux atomes de chlore restant coordinés au métal dans le complexe.

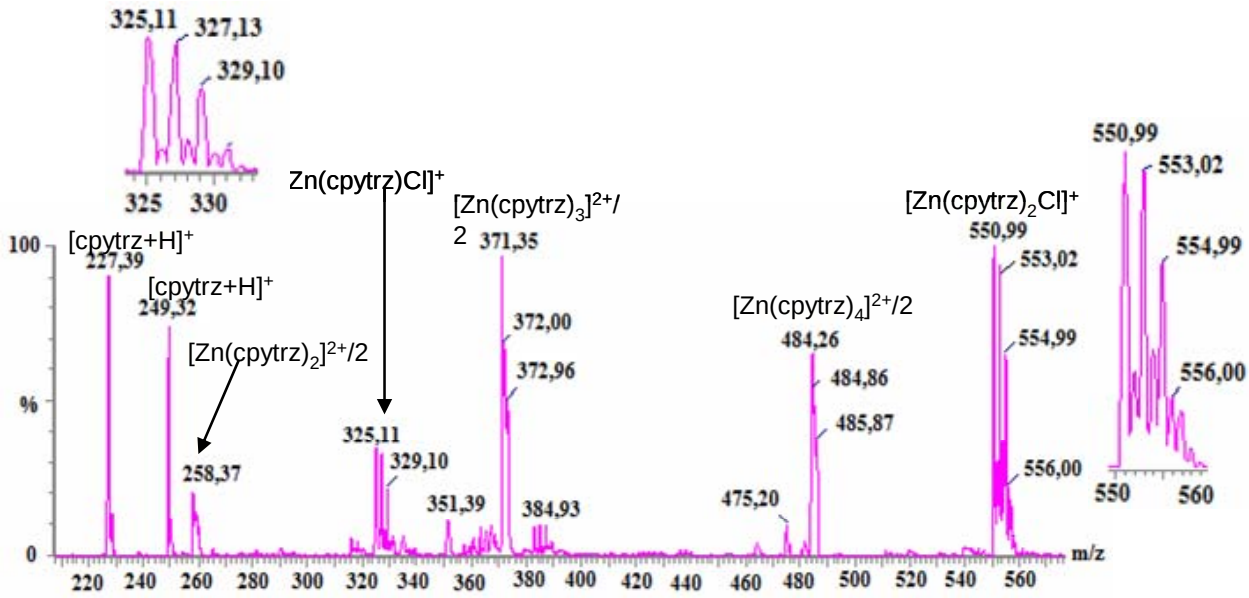


Figure 108. SMIES de $[Zn(cpytrz)_2]Cl_2$ **23** dans le methanol avec un agrandissement des pics de masse de l'ion $[Zn(cpytrz)_2Cl]^+$ (m/z = 550,99 u.m.a) et $[Zn(cpytrz)_2Cl]^+$ (m/z = 325,11 u.m.a).

II.3.3. Analyse par Diffraction de Rayons X

La diffusion lente du diéthyléther à travers de la solution du complexe **20** dans l'acétone a conduit à l'obtention de cristaux jaunes. L'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux montre qu'il est composé de ligand **3**, d'ions Zn^{2+}, des contre-anions $CF_3SO_3^-$ et de molécules d'eau. Le groupe spatial est triclinique P1.

Le ligand **3** adopte une conformation *trans*. Deux ligands sont reliés par la coordination d'ion Zn^{2+} à travers de liaisons Zn-N dont la longueur est de 2.17 Å. La distance Zn-O est plus courte et vaut en moyenne 2.08 Å. Seul l'atome d'azote N1 participe à la complexation. Le zinc est hexacoordiné (2 atomes d'azote de deux ligands, 4 atomes d'oxygène des molécules d'eau), il adopte une géométrie octaédrique parfaite (Fig. 109).

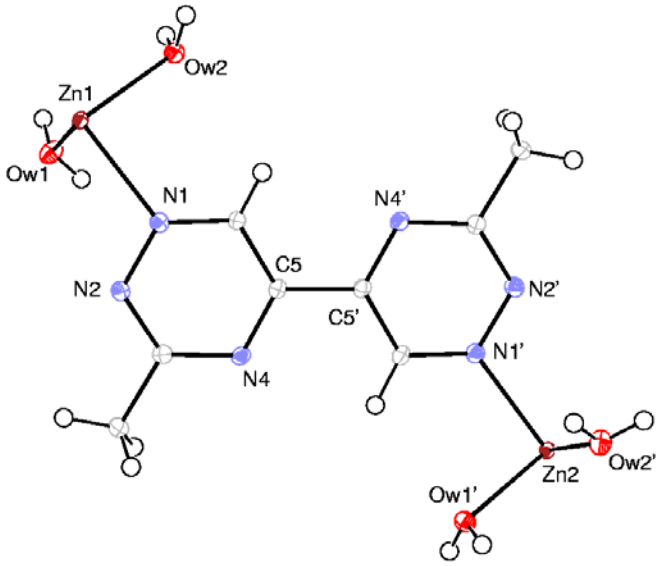


Figure 109. Vue ORTEP du complexe **20**.

Les distances des liaisons et leurs angles caractéristiques sont présentés dans le tableau 6.

Zn1-Ow1	2.0827(23)	Zn2-Ow1’	2.0767(25)
Zn1-Ow2	2.0887(25)	Zn2-Ow2’	2.0936(22)
Zn1-N1	2.1685(21)	Zn2-N1’	2.1716(21)
N4'-C5'-C5-N4	-179.78(23)		

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques.

Ligands et atome de zinc sont reliés de façon consécutive. Ceci conduit à des chaînes polymères infinies (Fig. 110). Les contre-anions $CF_3SO_3^-$ se localisent entre les chaînes.

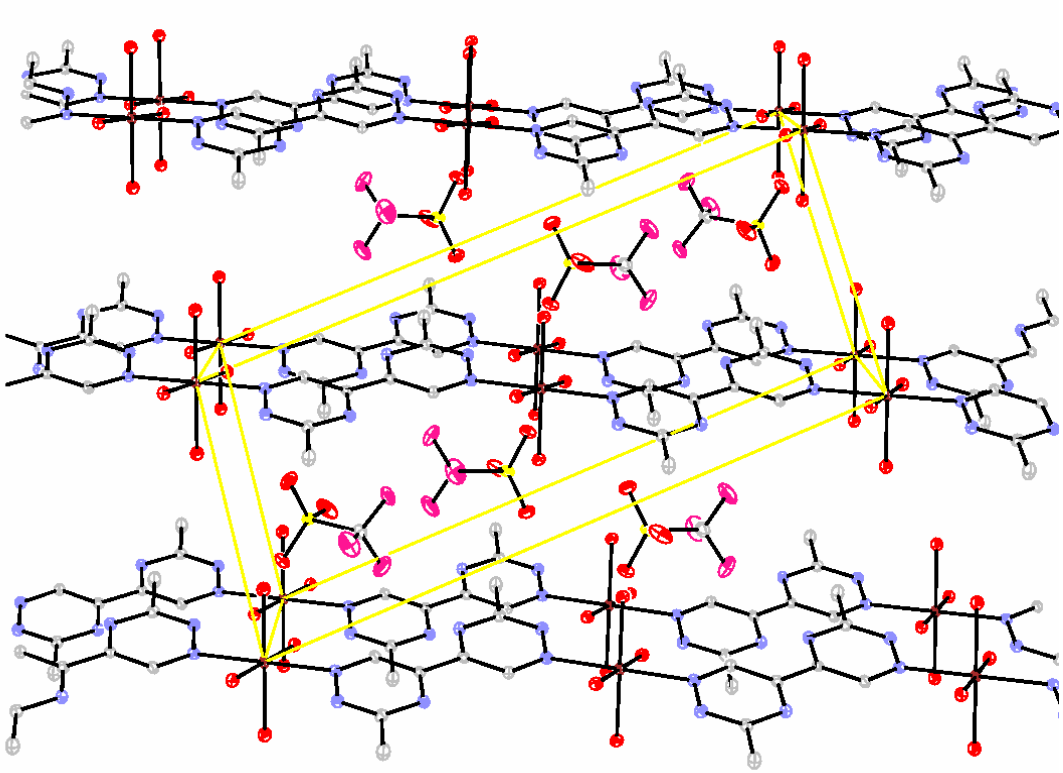


Figure 110. Empilement cristallin du complexe **20**.

Conclusion générale

L’ensemble des résultats acquis ci-dessus nous montre une grande diversité de situations dans les titrages en solution, nous n’avons pas voulu seulement à partir des données acquises en solution, faire d’hypothèses de structures des différentes espèces *a priori*. Il est cependant clair que plusieurs entités polymétalliques et/ou polymèriques se forment dans les conditions utilisées. Il est cependant bien démontré ici l’influence dramatique du solvant et de la nature du contre-anion (cas du zinc) sur le schéma de complexation.

L’obtention d’un certain nombre structures Rx dans le cas des trois métaux devraient apporter quelques éléments de réponse.

III. AUTO-ASSEMBLAGE D'HELICATES HOMO-BRINS HETEROTOPIQUES 12, 13, 14, 15 et 16 ET HOMOTOPIQUE 17 AVEC LES IONS METALLIQUES OCTAHEDRIQUE $3d^n$ (Ni^{II}, Co^{II} ET Cu^{II})

Dans cette partie, nous avons étudié conformément aux objectifs liés à l'application potentielle en magnétisme moléculaire uniquement les capacités de complexation des brins moléculaires bis-bihétérocycliques hétéroditopiques. Sauf le ligand pytrz-pytrz **17** symétrique, les autres ligands étudiés comprennent une unité bipyridine pontant l'oxapropylène aux bis-hétérocycles de structure α,α'-diimine tels que (bpy-bpz **12**, bpy-bpm **13**, bpy-btz2,2' **14** et bpy-btz4,4' **15,** bpy-pytrz **16**)[6,67] et sont confrontés aux ions métalliques de transition Ni^{II}, Co^{II} et Cu^{II}. Dans tous les cas étudiés le contre anion utilisé est un chlorure.

III.1. Caractérisation des complexes de 12, 13, 14, 15 et 16 avec le Ni^{II}

III.1.1. Analyses par spectrophotométrie Uv-visible

Le titrage des solutions de ligands **13** (Fig. 111), **14** (Fig. 112), **15** (Fig. 113) et **16** (Fig. 114) dans l'acétonitrile et le ligand **17** (Fig. 115) dans le dichlorométhane a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution de $NiCl_2.6H_2O$ dans le méthanol à température ambiante.

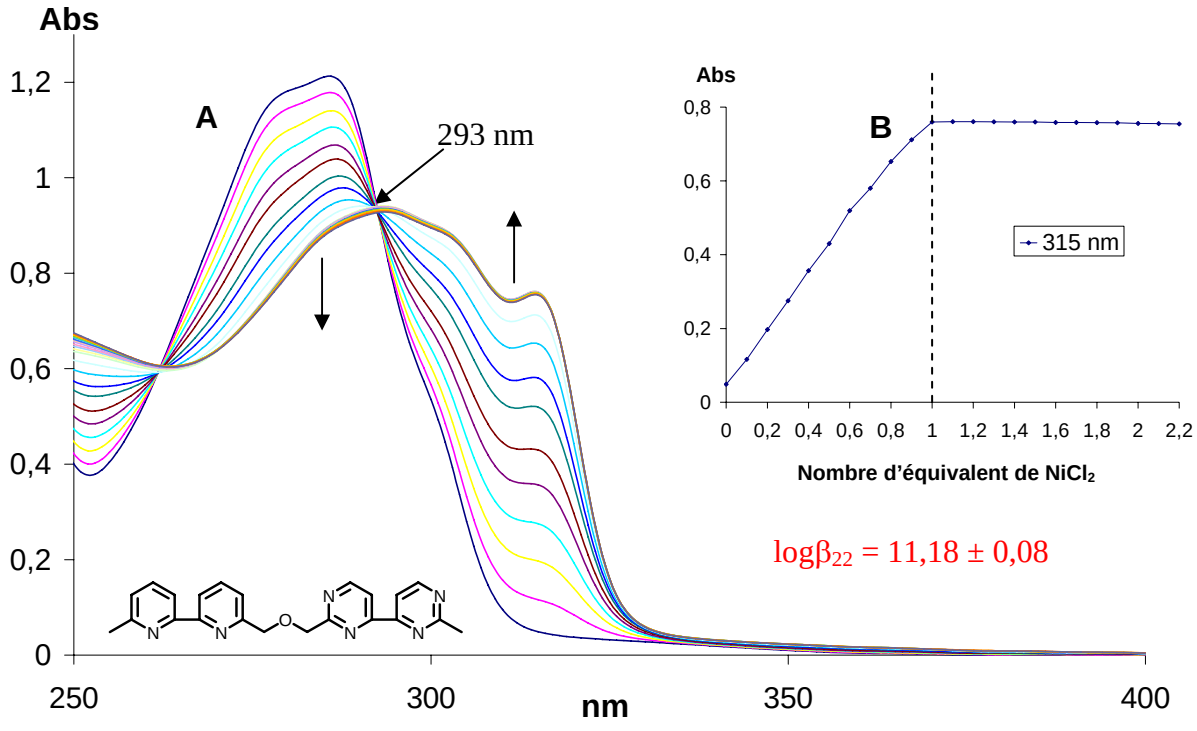


Figure 111. Titrage spectrophotométrique du ligand **13** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $NiCl_2.6H_20$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 315 nm.

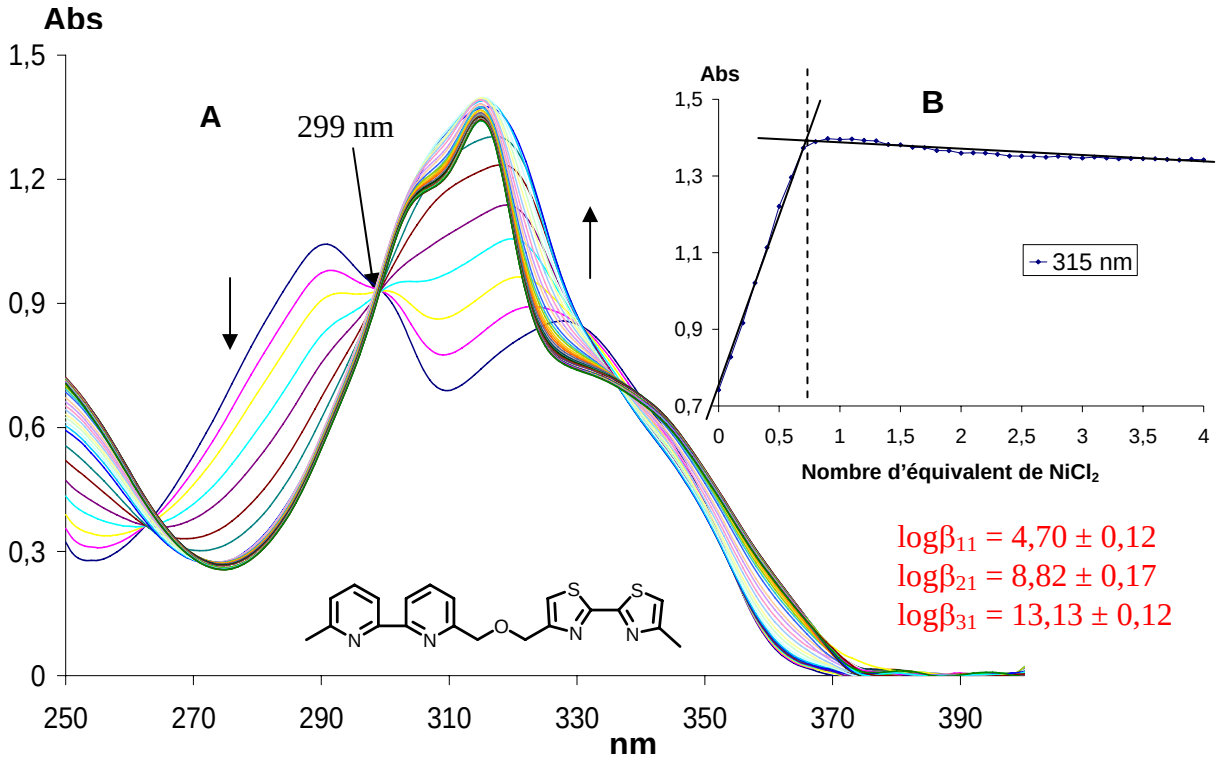


Figure 112. Titrage spectrophotométrique du ligand **14** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $NiCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 315 nm.

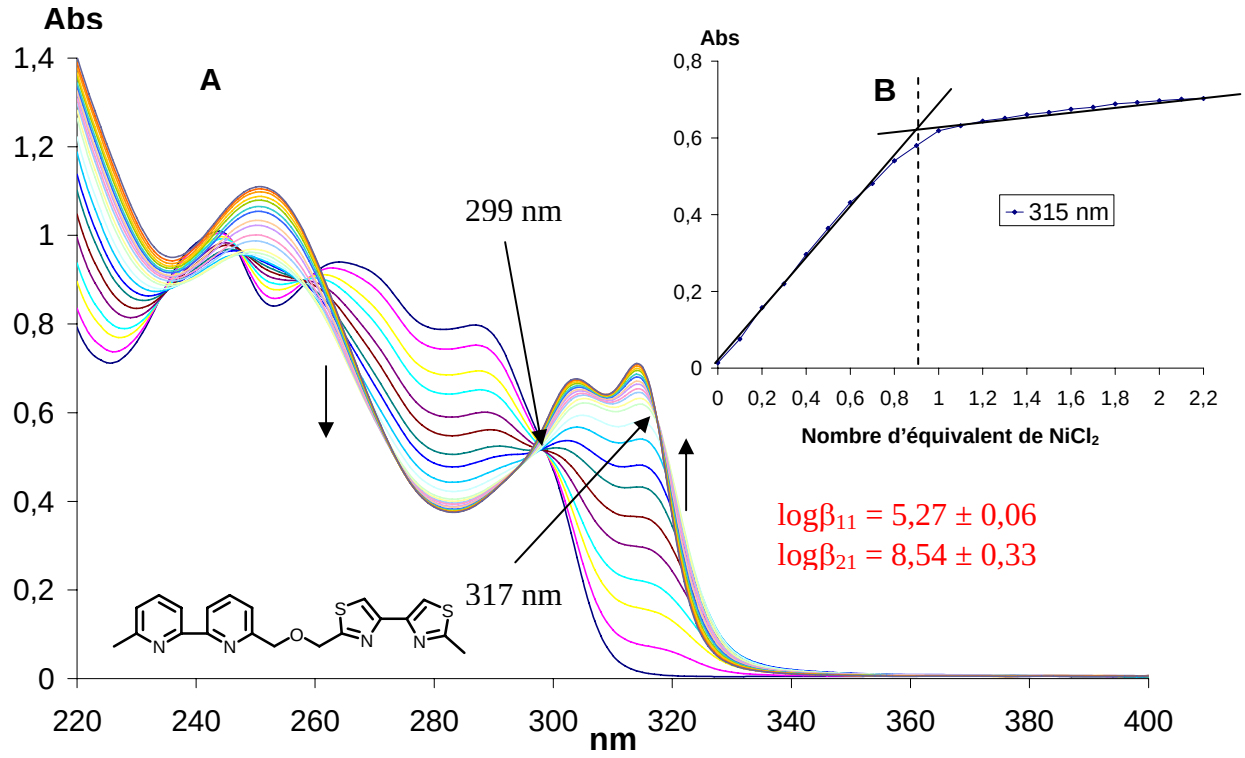


Figure 113. Titrage spectrophotométrique du ligand **15** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $NiCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 315 nm.

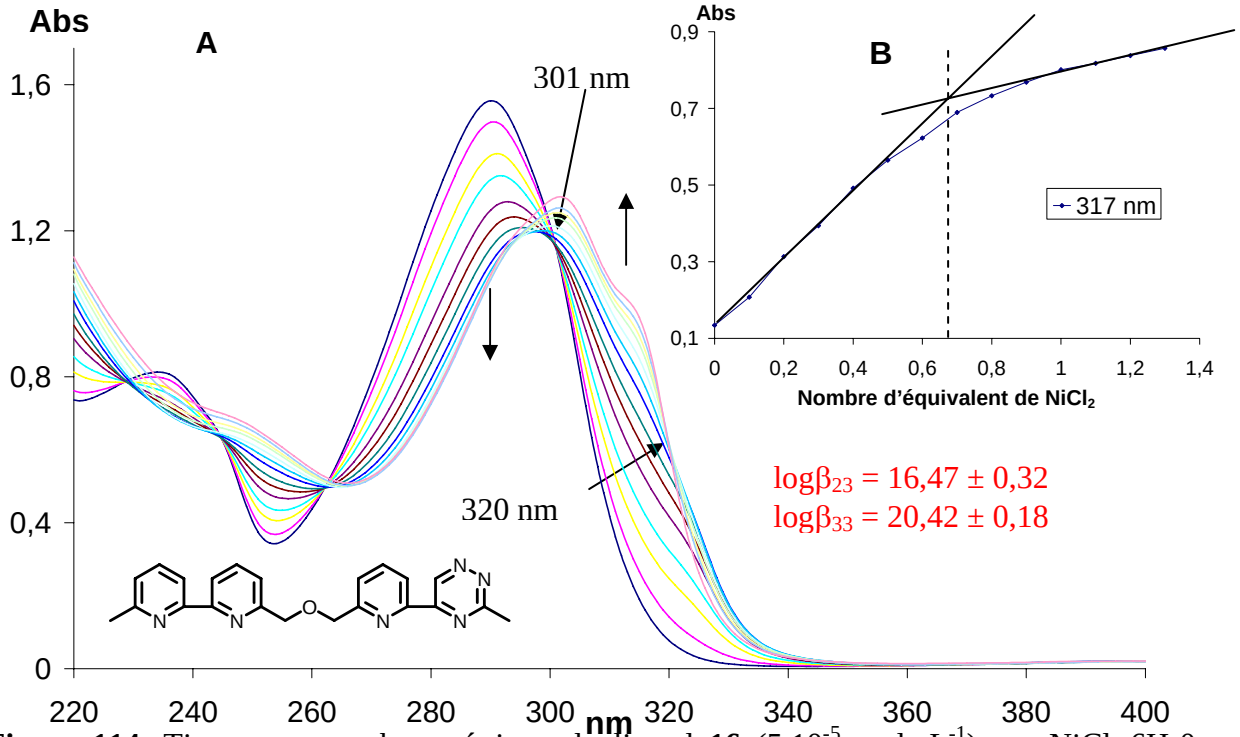


Figure 114. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $NiCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 315 nm.

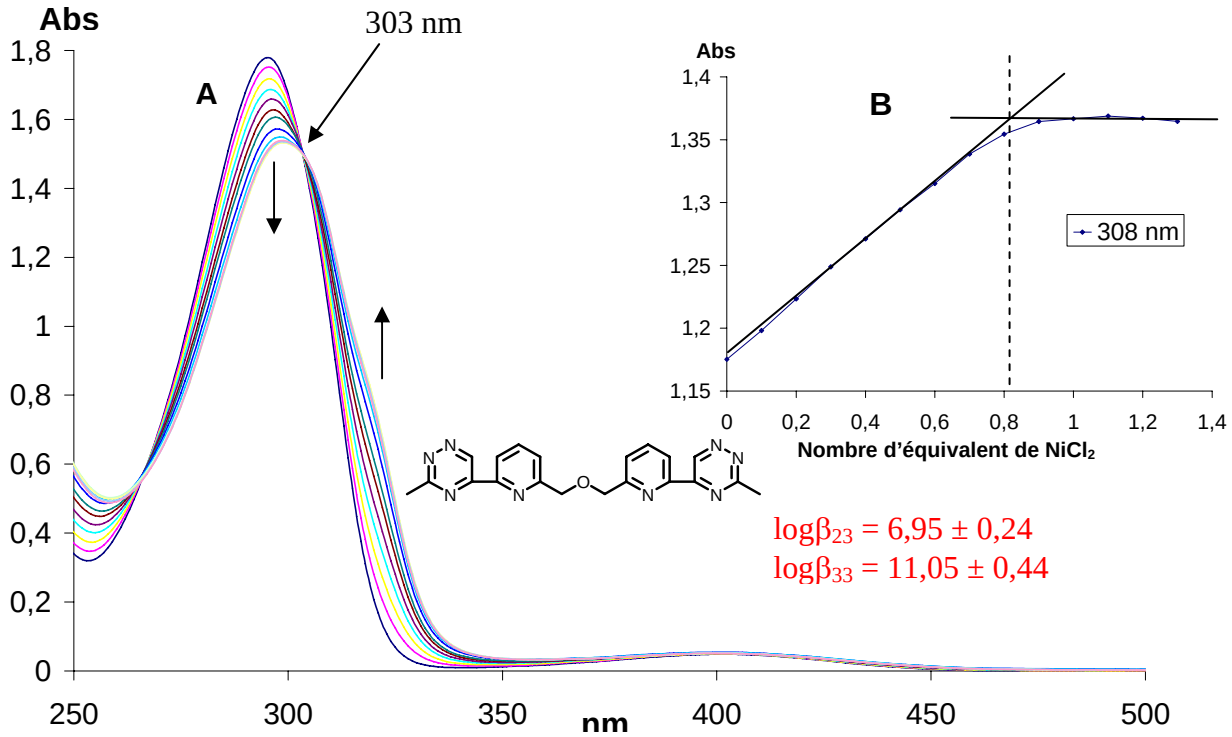


Figure 115. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $NiCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_2Cl_2 (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 315 nm.

La complexation du Ni^{II} avec les ligands **13**, **14**, **15**, **16** et **17** provoque le déplacement de la bande d'absorption du ligand lors de l'addition du métal (Fig. 111, 112, 113, 114 et 115). Le déplacement est bathochrome et hypochrome pour les ligands bpy-bpm **13** (de 286 à 295 nm), bpy-btz4,4' **15** (de 288 à 314 nm), bpy-pytrz **16** (de 290 à 302 nm) et pytrz-pytrz **17** (de 295 à 299 nm), alors qu'il est bathochrome et hyperchrome de 290 à 315 nm pour le ligand bpy-btz2,2' **14**.

L'apparition d'un point isobestique indique clairement la formation d'un complexe. En fait, pour tous les ligands, on a trouvé un point isobestique dans les courbes de dosage : 293 nm pour le ligand **13**, 299 nm pour le ligand **14** et **15**, 301 nm pour le ligand **16**, 303 nm pour le ligand **17**.

Les valeurs des constantes de stabilité (Tableau 7) des espèces susceptibles de se former pendant le processus ont été déterminées à partir des spectres d'absorption Uv-visible.

L		**logβ métal-ligand**				
	$\log\beta_{11}$ $[Ni(\mathbf{L})]^{2+}$	$\log\beta_{21}$ $[Ni_2(\mathbf{L})]^{4+}$	$\log\beta_{22}$ $[Ni_2(\mathbf{L})_2]^{4+}$	$\log\beta_{31}$ $[Ni_3(\mathbf{L})]^{6+}$	$\log\beta_{23}$ $[Ni_2(\mathbf{L})_3]^{4+}$	$\log\beta_{33}$ $[Ni_3(\mathbf{L})_3]^{6+}$
13	-	-	11,18 ± 0,08	-	-	-
14	4,70 ± 0,12	8,82 ± 0,17	-	13,13 ± 0,12	-	-
15	5,27 ± 0,06	8,54 ± 0,33	-	-	-	-
16	-	-	-	-	16,47 ± 0,32	20,42 ± 0,18
17	-	-	-	-	6,95 ± 0,24	11,05 ± 0,44

Tableau 7.

III.1.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS

Nous avons utilisé ici les cristaux obtenus par diffusion solvant / non-solvant pour réaliser les spectres de masse des complexes.

Le spectre du complexe **32** montre la détection de l'ion monochargé $[Ni(bpy\text{-}bpm)Cl]^+$ (m/z = 477,06 u.m.a) et de l'ion dichargé $[Ni(bpy\text{-}bpm)]^{2+}$ (m/z = 221,32 u.m.a). Ces données correspondent à la structure d'un complexe mono-brin mononucléaire **32** (Fig. 116).

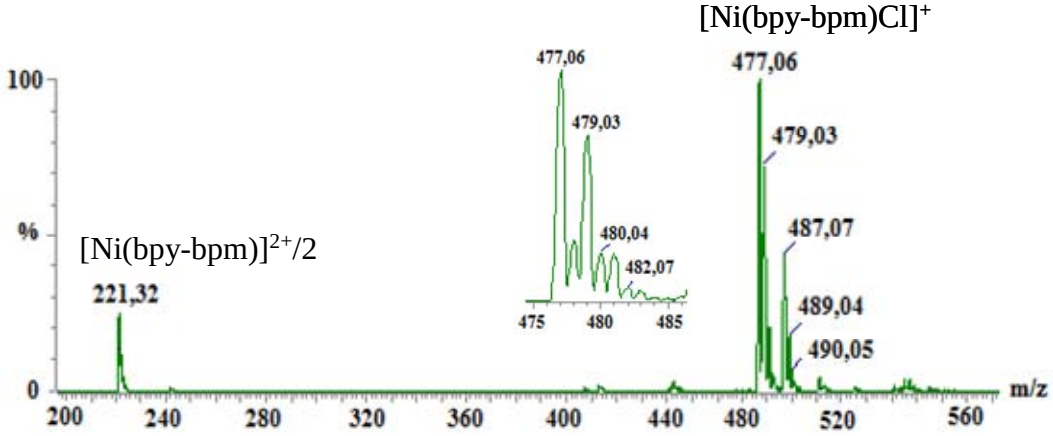


Figure 116. SMIES de $[Ni(bpy\text{-}bpm)]Cl_2$ **32** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ni(bpy\text{-}bpm)Cl]^+$ (m/z = 477,06 u.m.a).

Pour le complexe **35**, les ions détectés sont l'ion monochargé $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$ (m/z = 486,98 u.m.a) et de l'ion dichargé $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')_2]^{2+}/2$ (m/z = 423,22 u.m.a). Ce résultat correspond à la structure d'un complexe mono-brin mononucléaire **35** (Fig. 117).

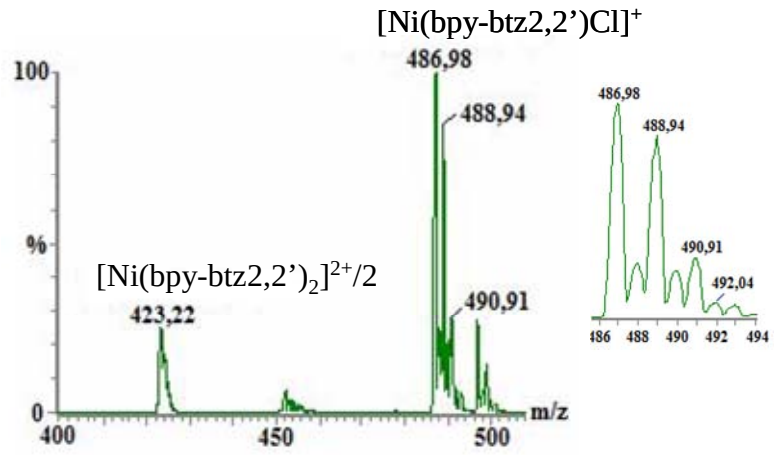


Figure 117. SMIES de $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')]Cl_2$ **35** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$ (m/z = 486,98 u.m.a).

Pour le complexe **36**, les ions détectés sont les ions monochargés $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')Cl_3]^+$ (m/z = 616,68 u.m.a) et $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$ (m/z = 486,96 u.m.a) et les ions dichargés $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')_2]^{2+}/2$ (m/z = 423,21 u.m.a), $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')Cl_2]^{2+}/2$ (m/z = 291,22 u.m.a) et $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')]^{2+}/2$ (m/z = 226,33 u.m.a). Ceux-ci sont en accord avec la structure d'un complexe mono-brin dinucléaire **36** (Fig. 118).

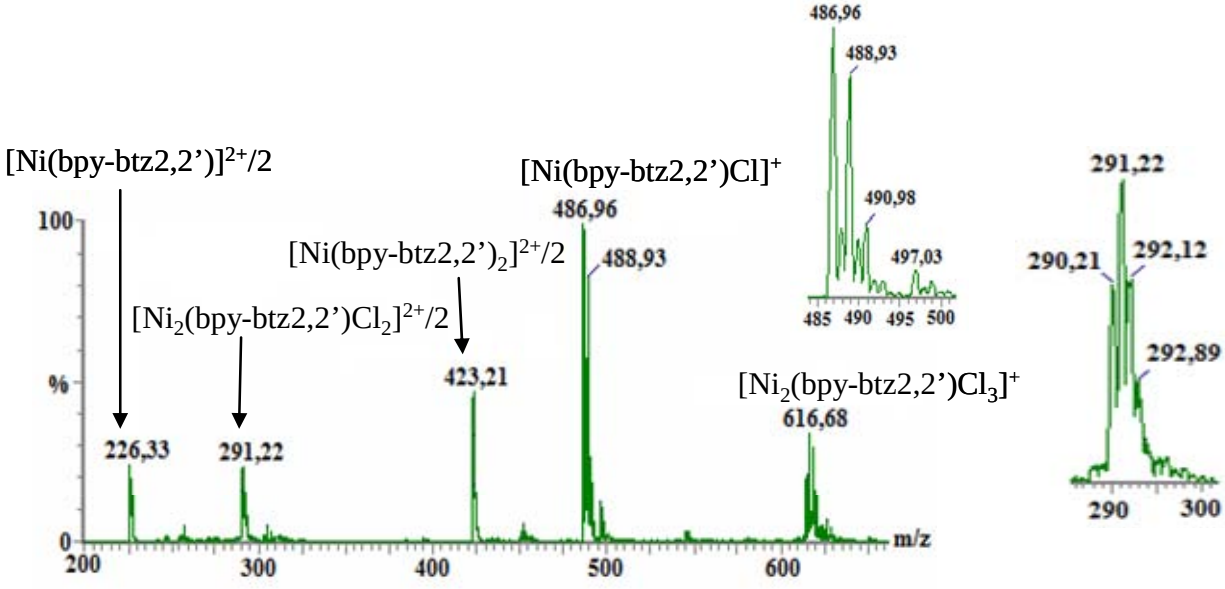


Figure 118. SMIES de $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')]Cl_4$ **36** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$ (m/z = 486,98 u.m.a) et $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')Cl_2]^{2+}/2$ (m/z = 291,22 u.m.a).

Pour le complexe **39**, les ions monochargés $[Ni_2(bpy\text{-}btz4,4')Cl_3]^+$ (m/z = 616,73 u.m.a) et $[Ni(bpy\text{-}btz4,4')Cl]^+$ (m/z = 486,95 u.m.a) et l'ion dichargé $[Ni(bpy\text{-}btz4,4')]^{2+}/2$ (m/z = 226,26 u.m.a). Ces résultats montrent que le complexe **39** est un complexe monobrin dinucléaire (Fig. 119).

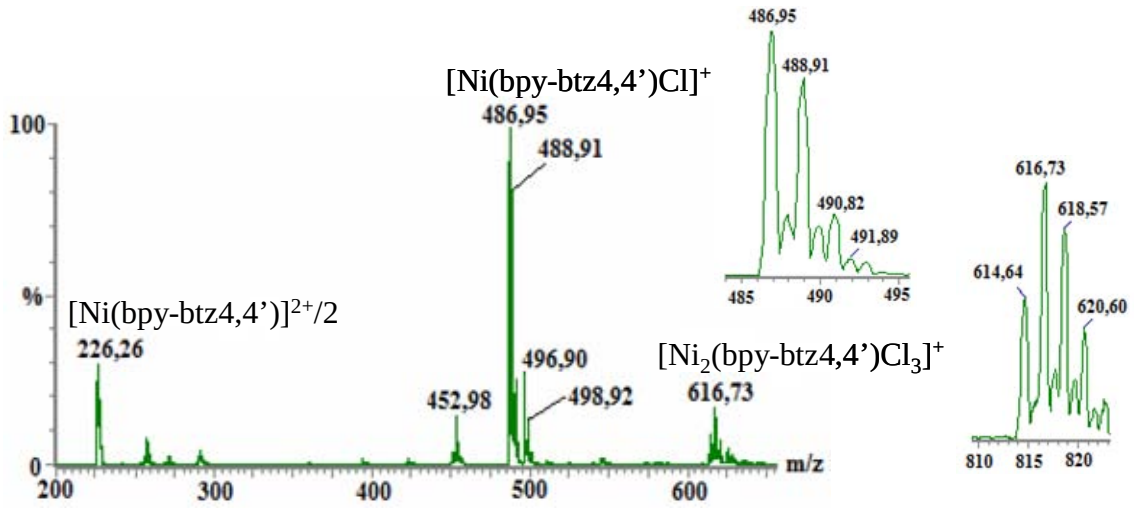


Figure 119. SMIES de $[Ni_2(bpy\text{-}btz4,4')]Cl_4$ **39** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Ni_2(bpy\text{-}btz4,4')Cl_3]^+$ (m/z = 616,73 u.m.a) et l'ion $[Ni(bpy\text{-}btz4,4')Cl]^+$ (m/z = 486,95 u.m.a).

III.1.3. Analyse par diffraction des Rayons X

*III.1.3.1. Le complexe mononucléaire Ni^{II} **35** du ligand **14***

Des cristaux rouges du complexe **35** ont été obtenus par diffusion lente de l'acétonitrile dans une solution du complexe dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol (quelques gouttes). L'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux montre qu'il est composé uniquement de ligand **14** de Ni et de Cl dans un ratio 1/1/2 et que le groupe d'espace est triclinique P1 (Fig. 120).

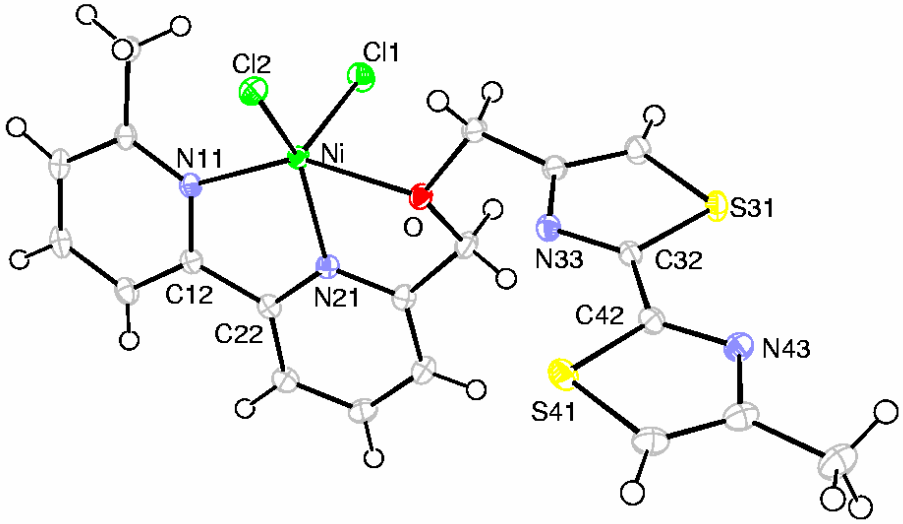


Figure 120. Vue ORTEPdu complexe **35**.

Le nickel est penta-coordiné et la géométrie adoptée est celle d'une pyramide. Ce centre métallique se coordine avec les deux atomes d'azote de l'unité bipyridine en conformation *cis*, avec un atome d'oxygène de l'espaceur, et avec deux contre-anions chlorure. L'unité bithiazole 2,2' ne participe à la complexation est en conformation *trans*. Les distances et angles des liaisons caractéristiques sont présentés dans le tableau 8.

Ni-Cl2	2.2672(5)	Ni-N21	1.9818(15)
Ni-Cl1	2.2769(6)	Ni-N11	2.0833(14)
Ni-O	2.2495(11)		
Cl2-Ni-Cl1	116.68(2)	Cl1-Ni-N21	98.62(5)
Cl2-Ni-O	89.59(4)	Cl1-Ni-N11	100.04(4)
Cl2-Ni-N21	142.42(5)	O-Ni-N21	74.42(6)
Cl2-Ni-N11	105.06(4)	O-Ni-N11	151.65(5)
Cl1-Ni-O	94.52(4)	N21-Ni-N11	79.42(6)
N21-C22-C12-N11	2.40(23)	S41-C42-C32-S31	179.81(10)

Tableau 8. Distances (Å) et angles caractéristiques (°).

L'empilement cristallin est un arrangement antiparallèle des complexes (Fig. 121)

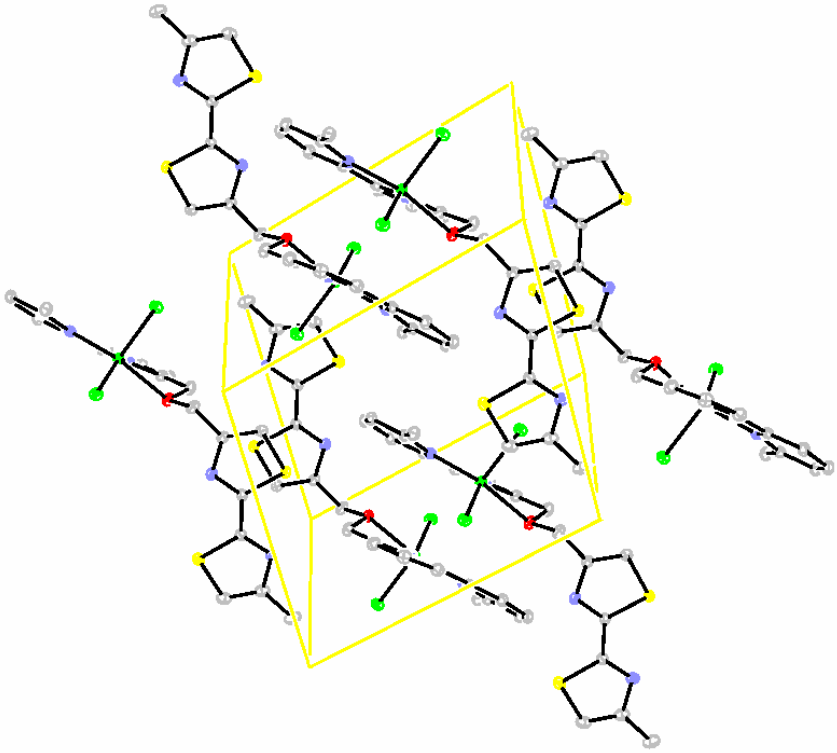


Figure 121. Empilement cristallin du complexe **35**.

III.1.3.1. Le complexe dinucléaire Ni^{II} ***36*** *du ligand* ***14***

Des cristaux verts du complexe **36** ont été obtenus par diffusion lente de l'acétonitrile dans une solution du complexe dans le dichlorométhane avec quelques gouttes de méthanol. L'analyse de diffraction des rayons X de l'un d'entre eux montre que le complexe est composé de ligand **14**, de Ni, de Cl et du solvant CH_3CN, dans un ratio 1/2/1 (Fig.122).

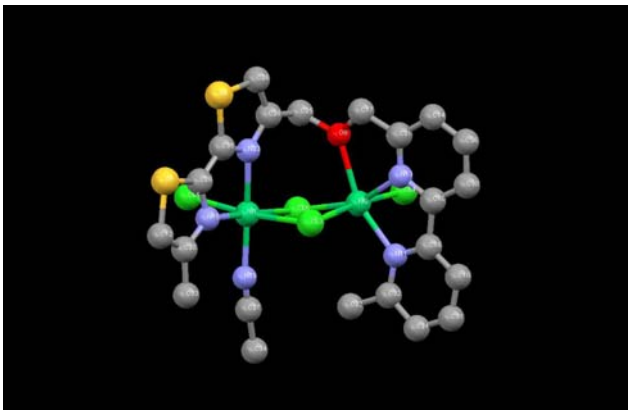


Figure 122. La structure aux rayons X du complexe **36**.

Contrairement au cas du complexe Ni^{II} mononucléaire présenté précédemment, le centre métallique est hexacoordiné et possède une géométrie de type octaédrique grâce à la liaison de di-µ-chloro-dinickel (II). Dans ce cas, les deux unités bipyridine et bithiazole 2,2' participent à la complexation avec les cations. Ceci conduit à la conformation *cis* des deux unités hétérocycliques bidentates (bipyridine et bithiazole 2,2'). Les deux atomes de nickel dans le complexe sont différents du point de vue coordination. L'atome Ni1 est entouré par deux atomes d'azote de l'unité bithiazole 2,2', une molécule d'acétonitrile et deux atomes chlorure (deux ions chlorure pontant dans le plan équatorial). L'atome Ni2 se coordine avec deux atomes d'azote de l'unité bipyridine, un atome d'oxygène de l'espaceur et trois atomes chlorure (un groupe chlorure libre et deux groupes chlorures pontants).

*III.1.3.1. Le complexe dinucléaire Ni^{II} **39** du ligand **15***

La diffusion lente du diéthyléther à travers de la solution du complexe **39** dans le méthanol conduit à l'obtention de cristaux verts. L'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux révèle que le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/a$. Celui-ci est composé du ligand **15**, de $NiCl_2$ et de molécules de solvant (MeOH) dans un ratio 1/2/3 (Fig. 123). Dans ce cas, nous obtenons un complexe bi-métallique.

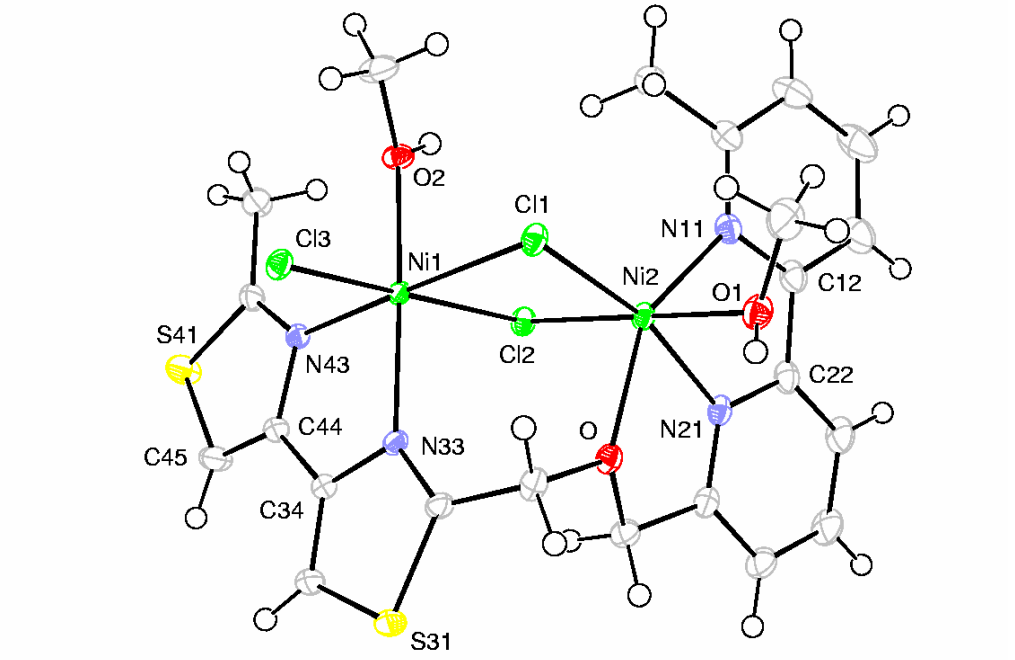


Figure 123. Vue ORTEP du complexe **39**.

Chaque ion nickel se coordine avec deux atomes d'azote de l'unité hétérocyclique bi-dentate (bipyridine ou bithiazole 4,4') et une molécule de méthanol. Ni1 forme une liaison avec le doublet libre de l'anion chlorure alors que Ni2 se coordine avec l'atome d'oxygène de l'espaceur d'oxypropylène. Deux atomes Ni^{II} se trouvent alors reliés par deux ponts formés par des atomes de chlore (Cl1 et Cl2) pour conduire à une entité dinucléaire. Par conséquent, les atomes de nickel sont hexacoordinés et possèdent une géométrie octaédrique (assez régulier pour Ni1 et déformé pour Ni2). La distance entre deux ions Ni^{II} est de 3,44 Å. Les distances et angles des liaisons caractéristiques sont présentés dans le tableau 9.

Ni1-Cl1	2.4724(3)	Ni2-Cl1	2.3320(4)
Ni1-Cl2	2.4368(4)	Ni2-Cl2	2.3825(4)
Ni1-Cl3	2.3530(5)	Ni2-O1	2.0828(12)
Ni1-O2	2.0680(11)	Ni2-N11	2.1140(14)
Ni1-N33	2.1202(13)	Ni2-O	2.2206(11)
Ni1-N43	2.1215(13)	Ni2-N21	2.0051(15)
Cl1- Ni1-Cl2	84.09(1)	Cl1-Ni2-Cl2	88.43(1)
Cl1-Ni1-Cl3	90.88(1)	Cl1-Ni2-O1	91.45(4)
Cl1-Ni1-O2	86.68(4)	Cl1-Ni2-N11	116.65(4)
Cl1-Ni1-N33	100.43(4)	Cl1-Ni2-O	89.00(3)
Cl1-Ni1-N43	176.73(4)	Cl1-Ni2-N21	163.62(4)
Cl2-Ni1-Cl3	174.48(1)	Cl2-Ni2-O1	179.76(4)
Cl2-Ni1-O2	86.89(4)	Cl2-Ni2-N11	94.70(4)
Cl2-Ni1-N33	89.05(4)	Cl2-Ni2-O	95.97(3)
Cl2-Ni1-N43	92.65(4)	Cl2-Ni2-N21	93.35(4)
Cl3-Ni1-O2	95.12(4)	O1-Ni2-N11	85.53(5)
Cl3-Ni1-N33	89.62(4)	O-Ni2-O1	83.83(5)
Cl3-Ni1-N43	92.39(4)	O1-Ni2-N21	86.71(5)
O2-Ni1-N33	171.42(5)	O-Ni2-N11	152.44(5)
O2-Ni1-N43	92.86(5)	N11-Ni2-N21	79.46(5)
N33-Ni1-N43	79.77(5)	O-Ni2-N21	74.62(5)
Ni1-Cl1-Ni2	91.51(1)	Ni1-Cl2-Ni2	91.19(1)
N11-C12-C22-N21	-4.05(22)	N43-C44-C34-N33	-5.18(22)

Tableau 9. Distances (Å) et angles caractéristiques (°).

L'empilement cristallin est un arrangement de chaînes parallèles de complexes dinucléaires (Fig. 124) suivant l'axe vertical de la figure. Entre les chaînes, l'espace vide est rempli par les molécules de solvant MeOH. Perpendiculairement au plan de la figure, on trouve les contre-anions de chlorure à égale distance entre les complexes adjacents.

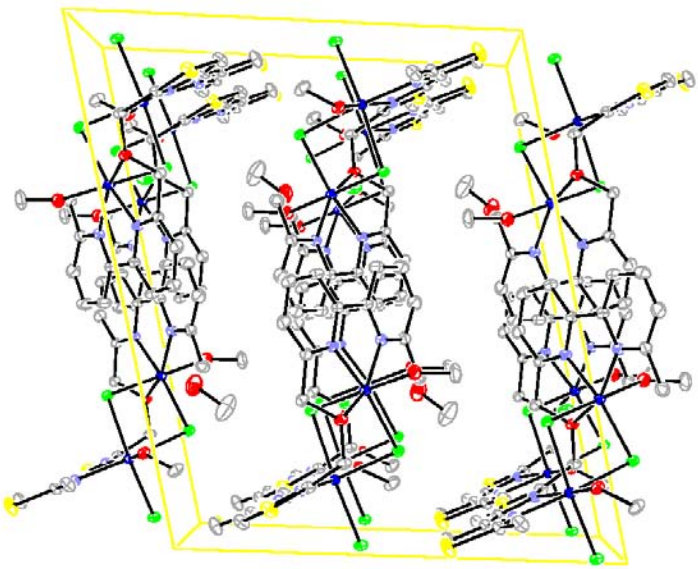


Figure 124. Empilement cristallin du complexe **39**.

III.2. Caractérisation des complexes de 12, 13, 14, 15, 16 et 17 avec le Co^{II}

III.2.1. Analyses par spectrophotométrie Uv-visible

Le titrage des solutions de ligands **12** (Fig.124), **13** (Fig. 125), **14** (Fig. 126), **15** (Fig. 127) et **16** (Fig. 128) dans l'acétonitrile et le ligand **17** (Fig. 129) dans le dichlorométhane a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution de $CoCl_2.6H_2O$ dans le méthanol à température ambiante.

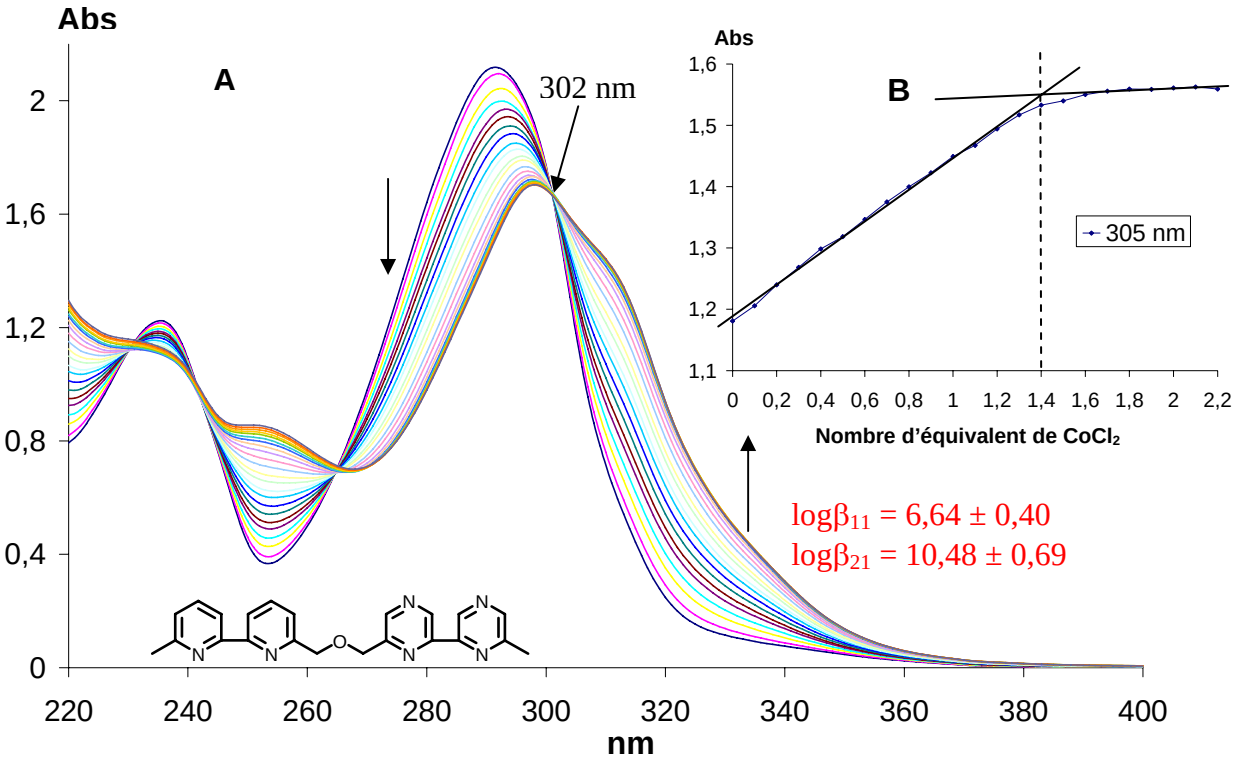


Figure 124. Titrage spectrophotométrique du ligand **12** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CoCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 305 nm.

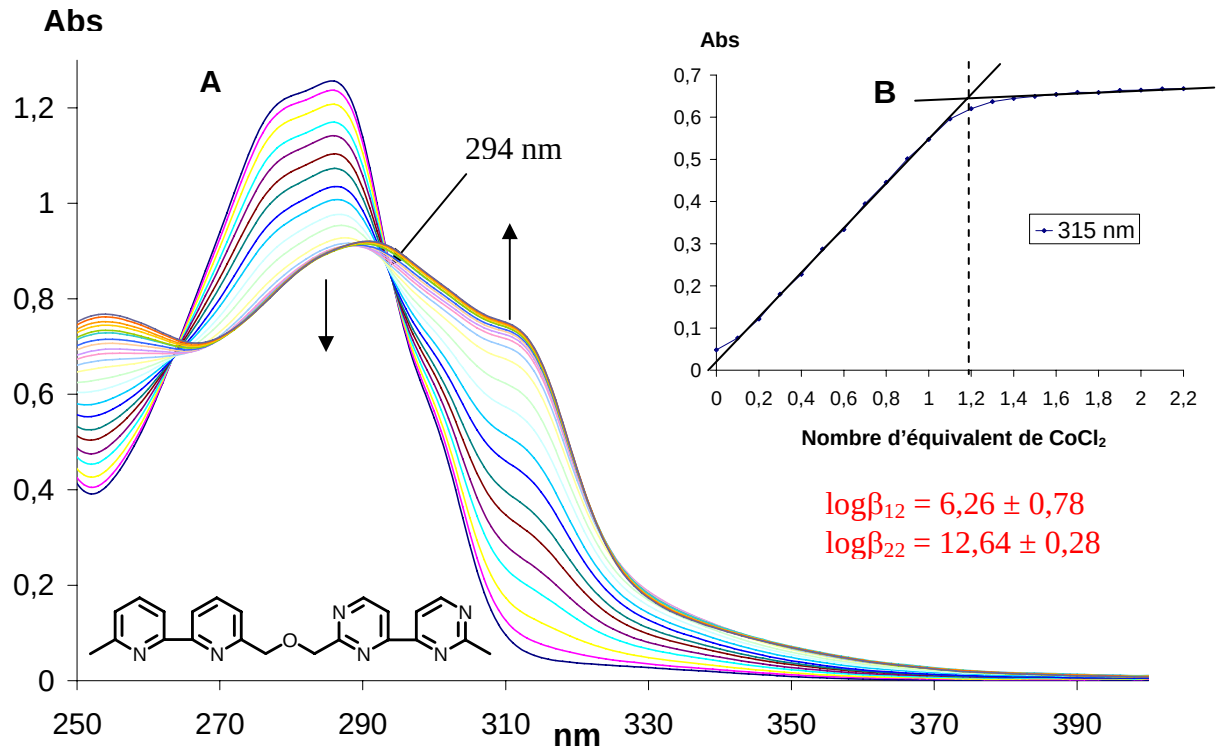


Figure 125. Titrage spectrophotométrique du ligand **13** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CoCl_2.6H_2O$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 315 nm.

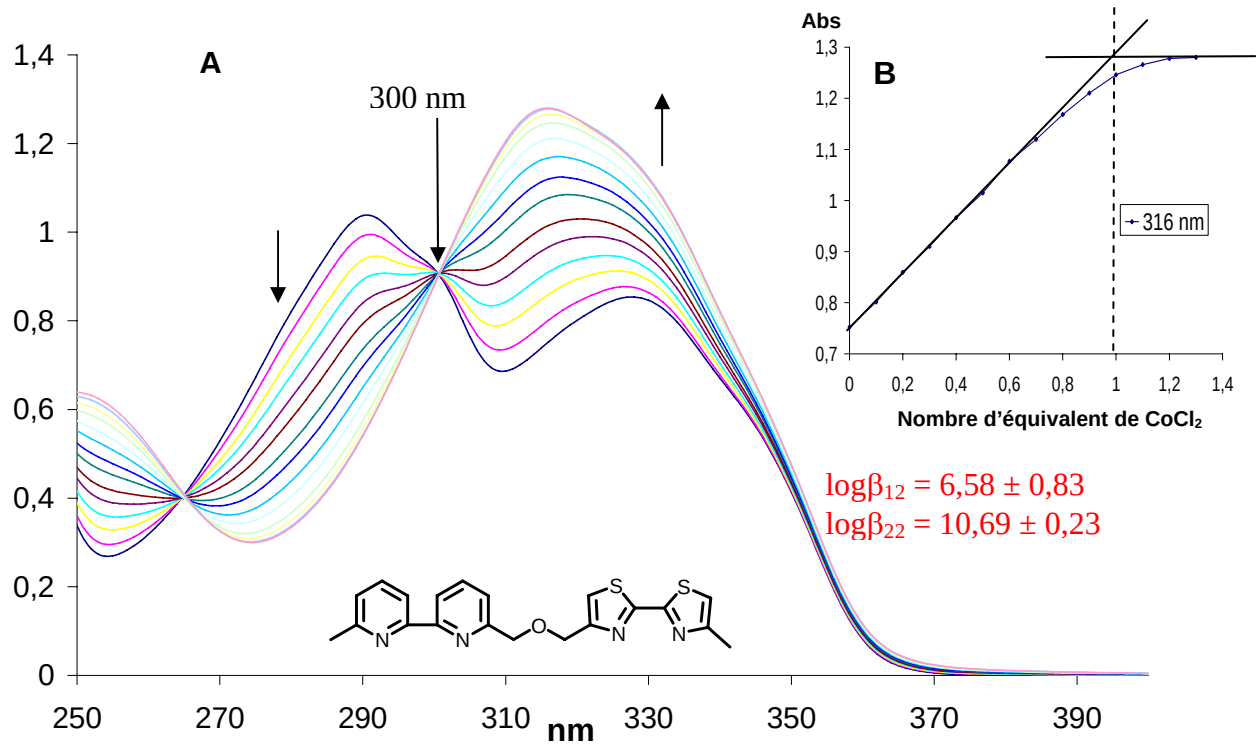


Figure 126. Titrage spectrophotométrique du ligand **14** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CoCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 316 nm.

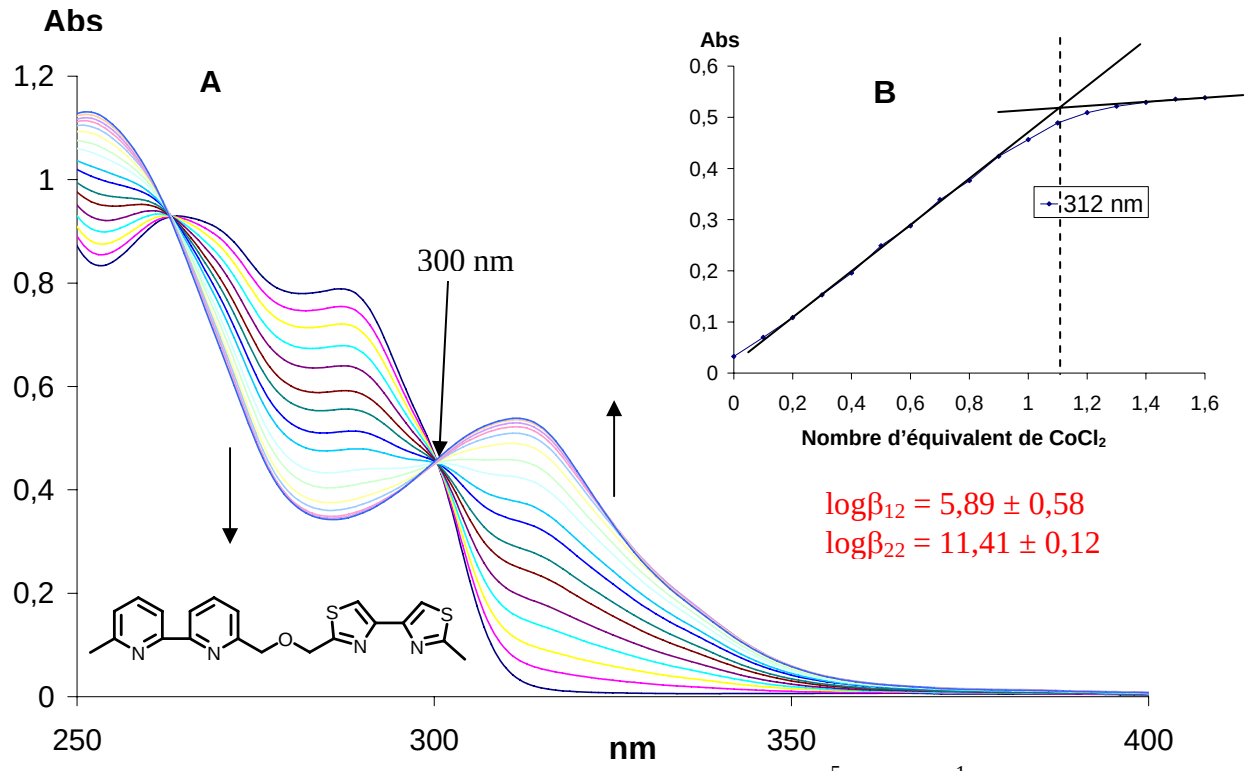


Figure 127. Titrage spectrophotométrique du ligand **15** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CoCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 312 nm.

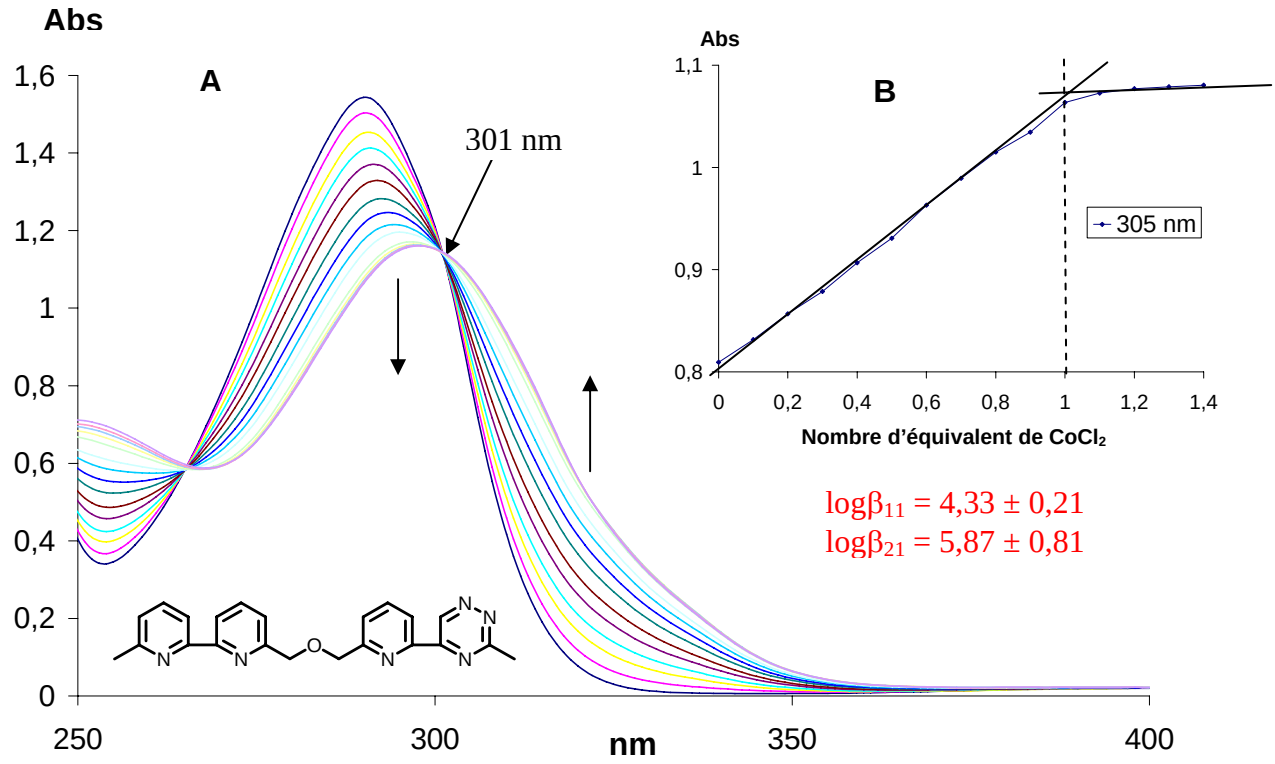


Figure 128. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CoCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 305 nm.

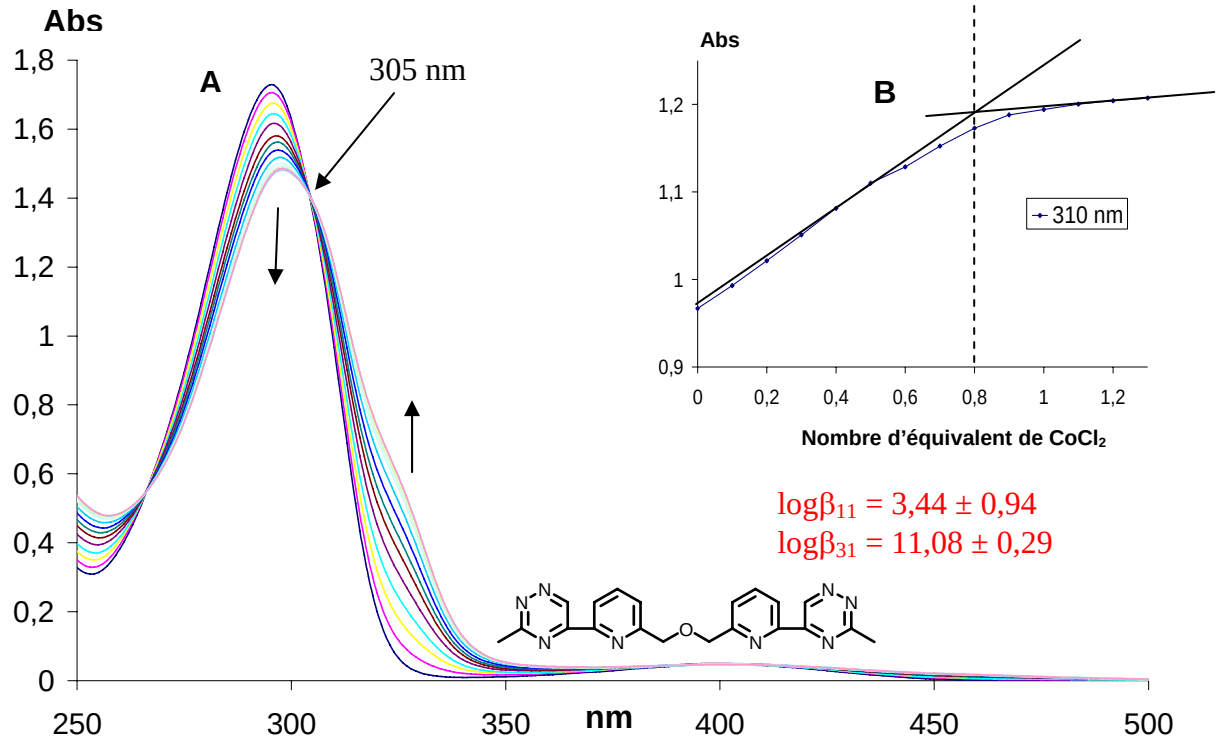


Figure 129. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CoCl_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_2Cl_2 (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

Les spectres enregistrés après chaque addition du métal (Fig. 124, 125, 126, 127, 128 et 129) montrent une complexation du Co^{II} avec les ligands **12**, **13**, **14**, **15**, **16** et **17**. Nous observons un déplacement bathochrome et hypochrome pour les ligands bpy-bpz **12** (de 292 à 298 nm), bpy-bpm **13** (de 285 à 293 nm), bpy-btz4,4' **15** (de 288 à 312 nm), bpy-pytrz **16** (de 290 à 298 nm) et pytrz-pytrz **17** (de 296 à 299 nm); et un déplacement bathochrome et hyperchrome pour le ligand bpy-btz2,2' **14** (de 290 à 316 nm).

L'apparition d'un point isobestique dans tous les cas montre la formation de nouvelles entités dans la solution : 302 nm pour le ligand **12**, 294 nm pour le ligand **13**, 300 nm pour le ligand **14** et **15**, 301 nm pour le ligand **16** et 305 nm pour le ligand **17**.

Les valeurs des constantes de stabilité (Tableau 10) des espèces susceptibles de se former pendant le processus ont été déterminées à partir des spectres d'absorption Uv-visible.

Ligand	**$\log\beta_{métal\text{-}ligand}$**				
	$\log\beta_{12}$ $[Co(\mathbf{L})_2]^{2+}$	$\log\beta_{11}$ $[Co(\mathbf{L})]^{2+}$	$\log\beta_{22}$ $[Co_2(\mathbf{L})_2]^{4+}$	$\log\beta_{21}$ $[Co_2(\mathbf{L})_1]^{4+}$	$Log\beta_{31}$ $[Co_3(\mathbf{L})_1]^{6+}$
12	-	6,64 ± 0,40	-	10,48 ± 0,69	-
13	6,26 ± 0,78	-	12,64 ± 0,28	-	-
14	6,58 ± 0,83	-	10,69 ± 0,23	-	-
15	5,89 ± 0,58	-	11,41 ± 0,12	-	-
16	-	4,33 ± 0,21	-	5,87 ± 0,81	-
17	-	3,44 ± 0,94	-	-	11,08 ± 0,29

Tableau 10.

III.2.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS

Dans le cas de l'ion Co^{II}, nous avons obtenu un seul cristal du complexe de bpy-bpz et bpy-btz2,2' par la diffusion non solvant/solvant pour réaliser les spectres de masse.

Le spectre du complexe **30** montre la détection de l'ion monochargé $[Co(bpy\text{-}bpz)Cl]^+$ (m/z = 478,00 u.m.a) et de l'ion dichargé $[Co(bpy\text{-}bpz)]^{2+}/2$ (m/z = 221,80 u.m.a). Ces données sont uniquement compatibles avec la structure d'un complexe mono-brin mononucléaire **30** (Fig. 130).

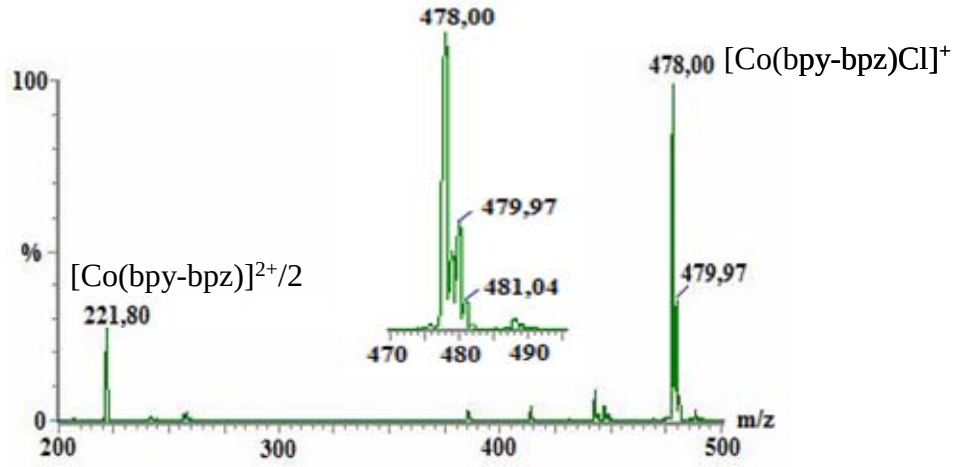


Figure 130. SMIES de $[Co(bpy\text{-}bpz)]Cl_2$ **30** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Co(bpy\text{-}bpz)Cl]^+$ (m/z = 478,00 u.m.a).

Le spectre du complexe **37** montre la détection de l'ion monochargé $[Co(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$ (m/z = 487,90 u.m.a) et de l'ion dichargé $[Co(bpy\text{-}btz2,2')]^{2+}/2$ (m/z = 226,86 u.m.a). Ces données correspondent à la formation d'un complexe mono-brin mononucléaire **37** (Fig. 131).

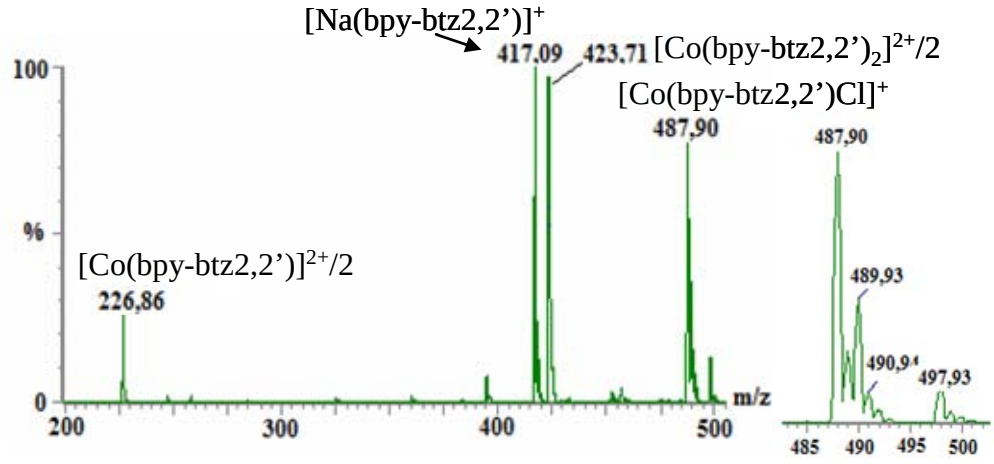


Figure 131. SMIES de $[Co(bpy\text{-}btz2,2')]Cl_2$ **37** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion $[Co(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$ (m/z = 487,90 u.m.a).

III.2.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons effectué le spectre ^{1}H-RMN du complexe Co^{II} en dissolvant les cristaux obtenus par diffusion solvant/non-solvant dans CD_2Cl_2. Parmi des ligands hétérocycliques hérérotopiques utilisés, nous n'obtenons que les cristaux des complexes Co^{II} **30** du ligand

bpy-bpz **12** et **37** du ligand bpy-btz2,2' **14**. Nous présentons ici, les spectres ^{1}H-RMN des deux complexes **30** (Fig. 132) et **37** (Fig. 133).

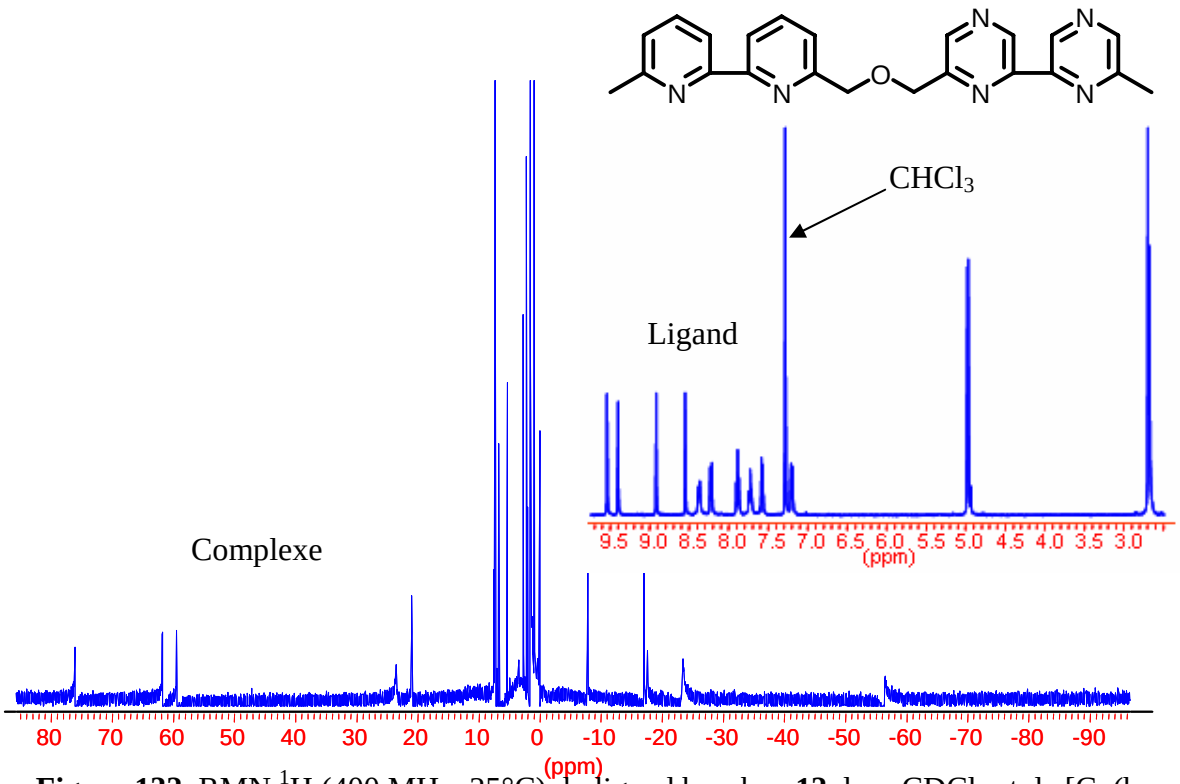


Figure 132. RMN ^{1}H (400 MHz, 25°C) du ligand bpy-bpz **12** dans $CDCl_3$ et de [Co(bpy-bpz)]Cl_2 **30** dans CD_2Cl_2.

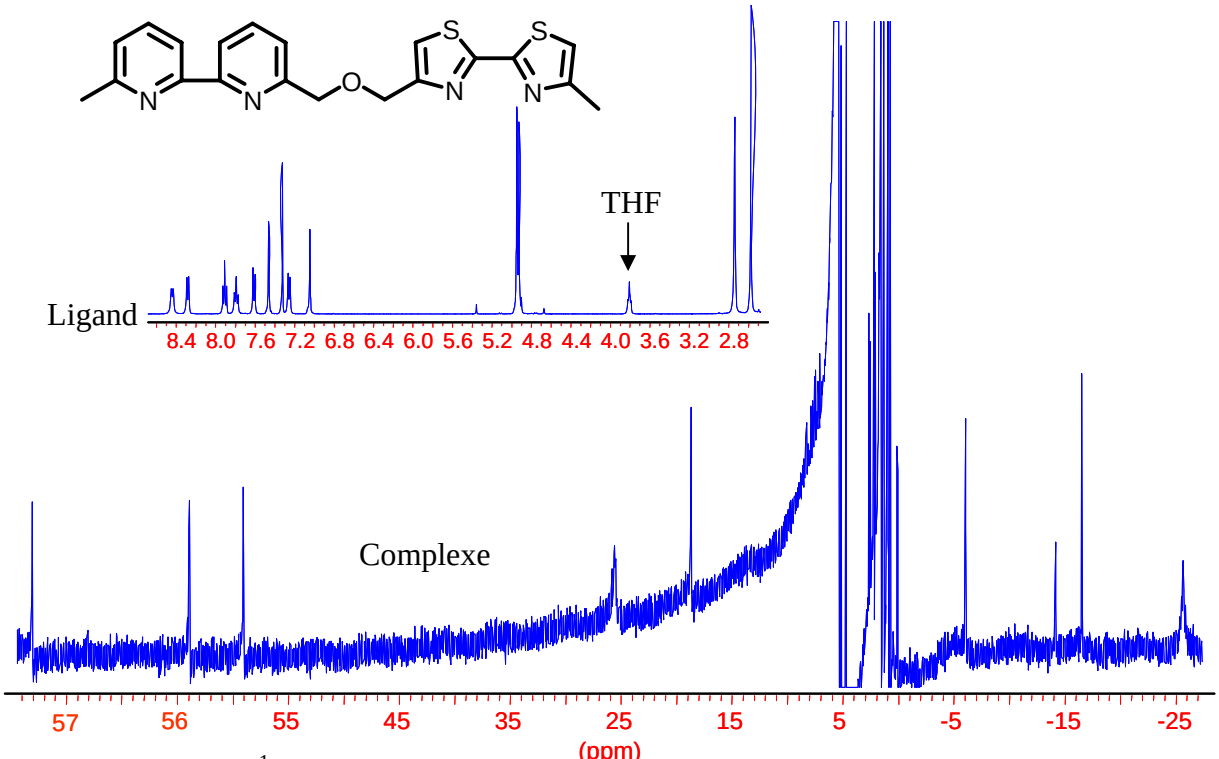


Figure 133. RMN ^{1}H (400 MHz, 25°C) du ligand bpy-btz2,2' **14** dans $CDCl_3$ et de [Co(bpy-btz2,2')]Cl_2 **37** dans CD_2Cl_2.

Le déplacement des protons indique l'existence des complexes. En fait, nous avons observé des protons de -60 à 80 ppm pour le complexe **30** et de -25 à 60 ppm pour le complexe **37**. Ceci est expliqué par la propriété paramagnétique d'ion Co^{II} qui provoque le déplacement intense des protons dans l'environnement immédiat du métal.

III.2.4. Analyse par diffraction des Rayons X

La diffraction des Rayons X est réalisée sur un monocristal bleu du complexe **30** qui a été obtenu par diffusion du diéthyléther dans la solution du complexe dans MeOH. La structure aux rayons X révèle que le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/a$. La figure suivante (Fig. 134) montre la structure du complexe.

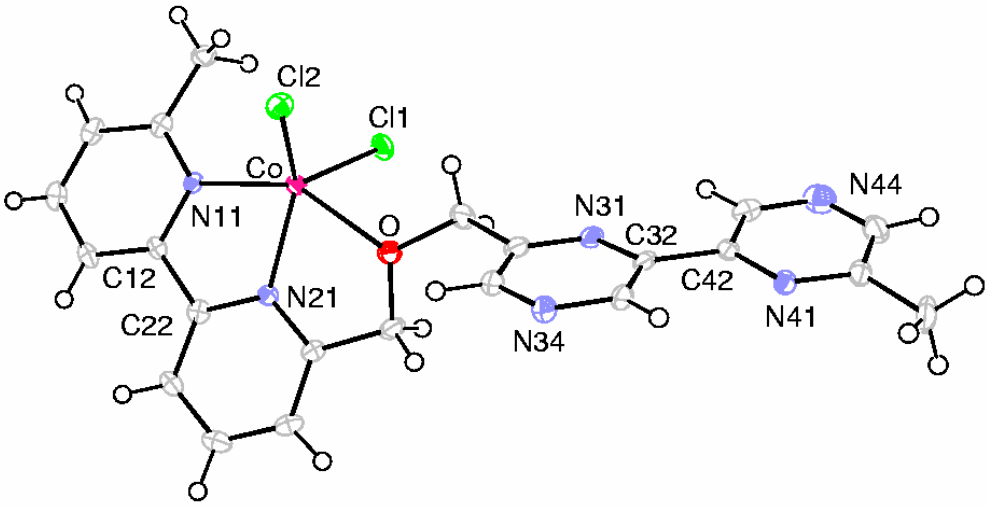


Figure 134. Vue ORTEP du complexe **30**.

Le cobalt est pentacoordiné : deux atomes d'azote de l'unité bipyridine en conformation *cis* (Co-N = 2.1124(22) et 2.0487(20) Å), un atome d'oxygène de l'espaceur d'oxapropylène (Co-O = 2.3957(20) Å et deux contre-anions chlorure (Co-Cl = 2.2600(9) et 2.2745(8) Å). Il adopte une géométrie de coordination pyramidale. L'unité bipyrazine non coordinante est en conformation *trans*. Les distances et angles des liaisons caractéristiques sont présentés dans le tableau 11.

Co-Cl1	2.2600(9)	Co-N11	2.1124(22)
Co-Cl2	2.2745(8)	Co-N21	2.0487(20)
Co-O	2.3957(20)		
Cl1-Co-Cl2	114.05(3)	Cl2-Co-N21	122.80(7)
Cl1-Co-N11	108.68(7)	Cl2-Co-O	87.72(5)
Cl1-Co-N21	118.90(7)	N11-Co-N21	78.66(9)
Cl1-Co-O	91.12(5)	N11-Co-O	149.67(7)
Cl2-Co-N11	103.89(6)	N21-Co-O	71.59(8)
N21-C22-C12-N11	0.59(36)	N31-C32-C42-N41	-172.27(25)

Tableau 11. Distances (Å) et angles caractéristiques (°).

L'empilement cristallin est linéaire avec une alternance d'une paire de complexes en vis-à-vis et de molécules de bipyrazine. La bipyrazine occupe l'espace libre entre deux complexes latéraux.

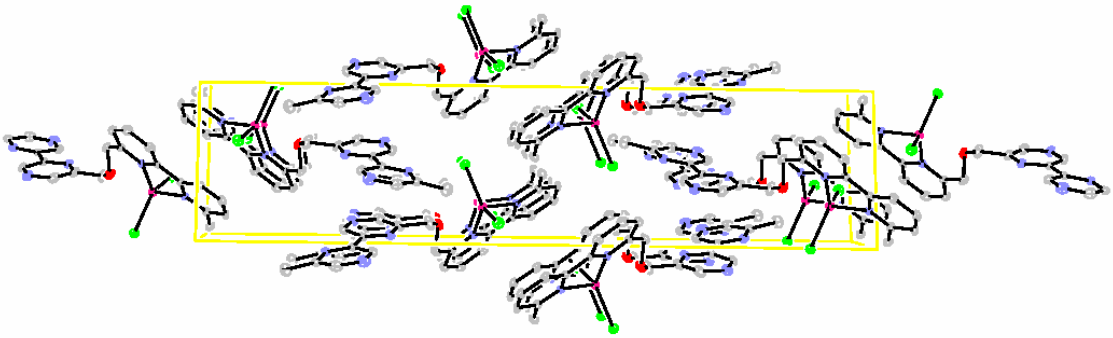


Figure 135. Empilement cristallin du complexe **30**.

III.3. Caractérisation des complexes de 12, 13, 14, 15, 16 et 17 avec le Cu^{II}

III.3.1. Analyses par spectrophotométrie Uv-visible

Le titrage des solutions de ligands **12** (Fig. 136), **13** (Fig. 137), **14** (Fig. 138), **15** (Fig. 139) et **16** (Fig. 140) dans l'acétonitrile et le ligand **17** (Fig. 141) dans le dichlorométhane a été effectué par addition d'aliquotes d'une solution de $CuCl_2.6H_2O$ dans le méthanol à température ambiante.

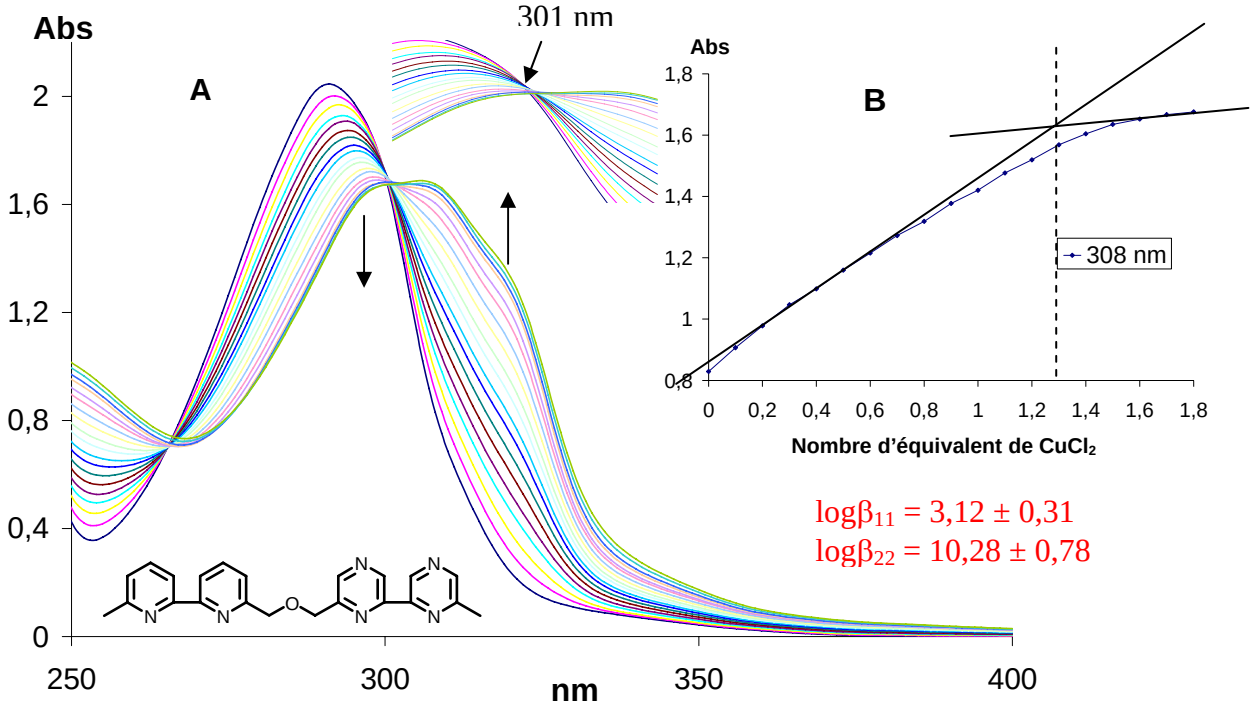


Figure 136. Titrage spectrophotométrique du ligand **12** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CuCl_2.2H_20$ ($2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 308 nm.

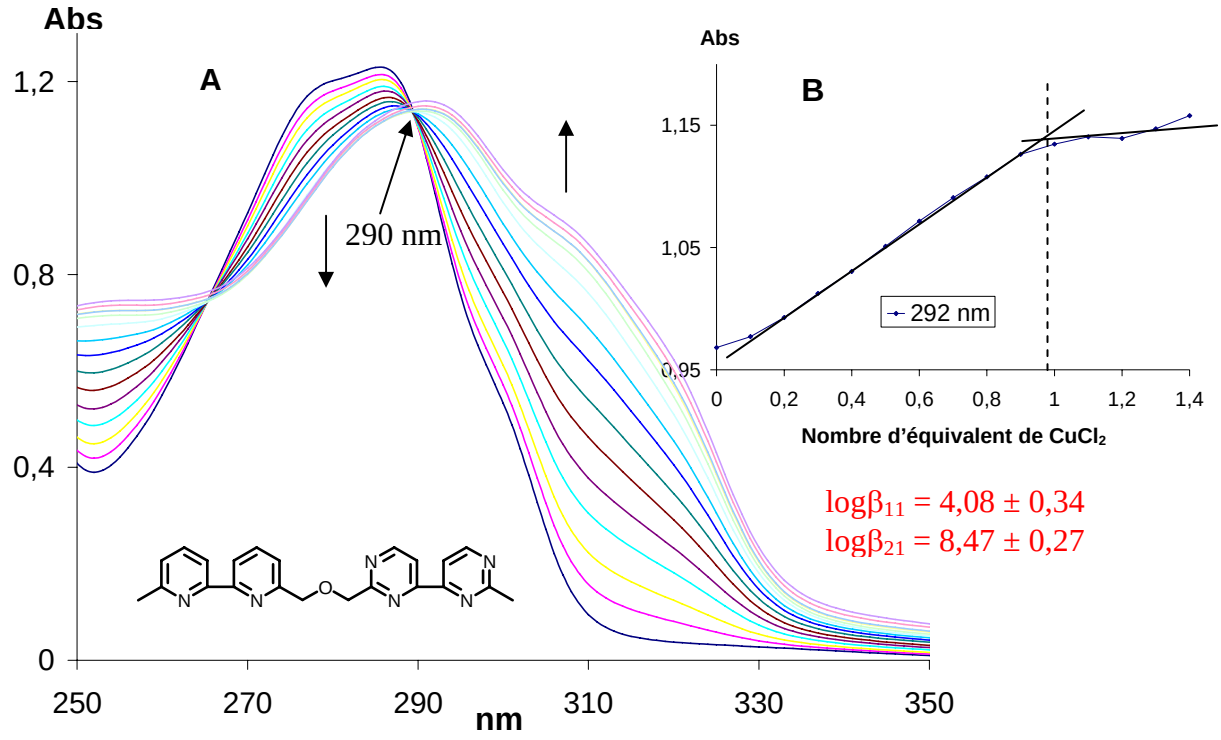


Figure 137. Titrage spectrophotométrique du ligand **13** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CuCl_2.2H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 292 nm.

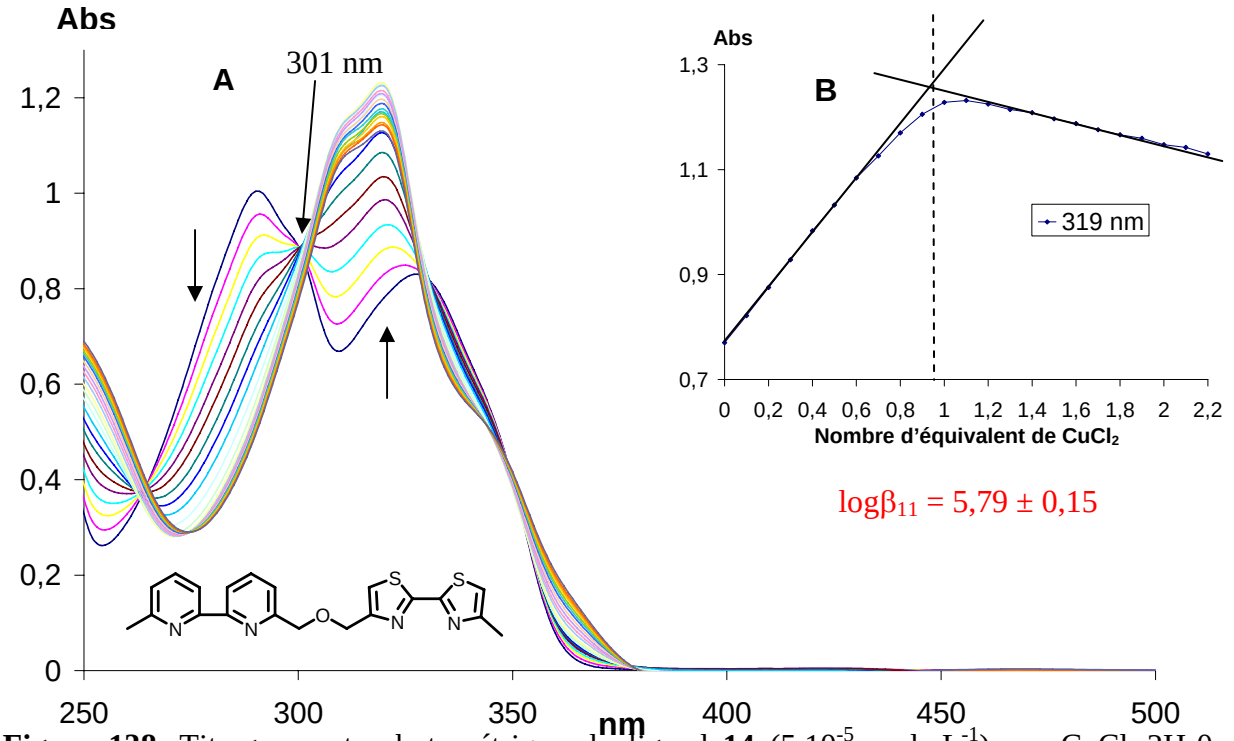


Figure 138. Titrage spectrophotométrique du ligand **14** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CuCl_2.2H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 319 nm.

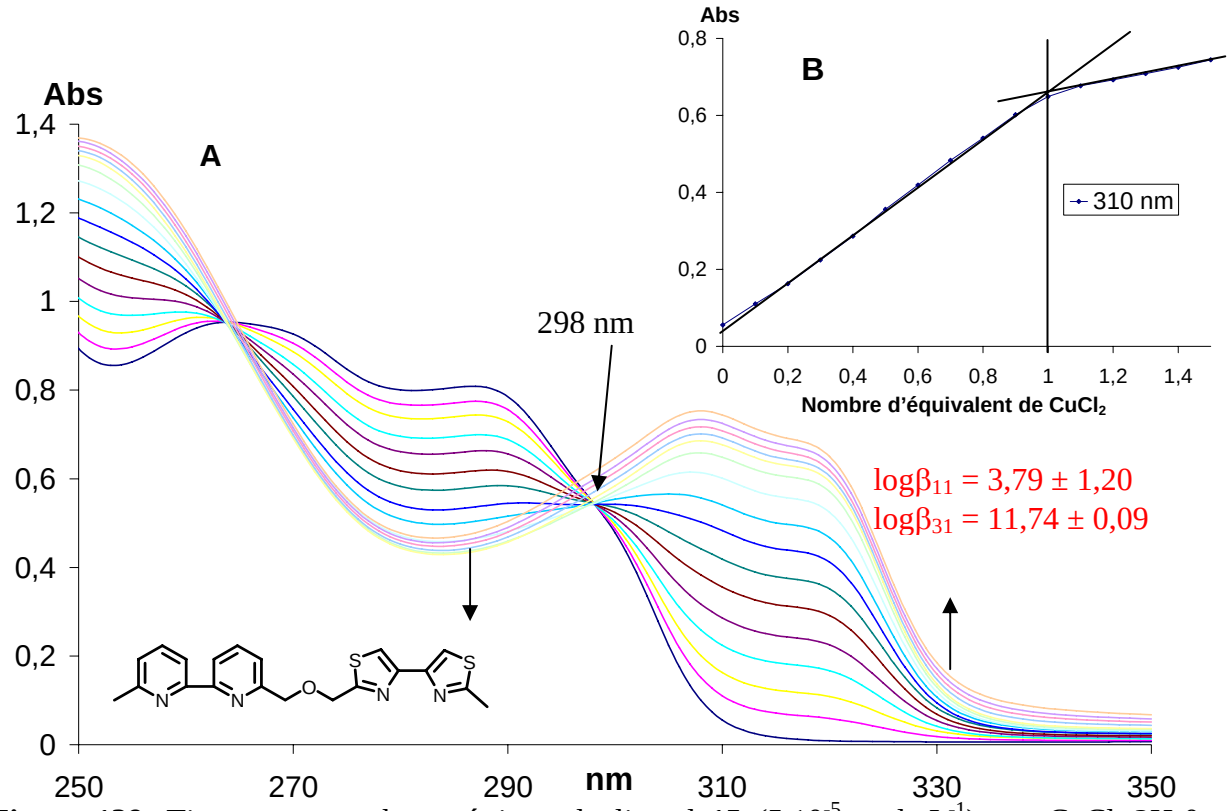


Figure 139. Titrage spectrophotométrique du ligand **15** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CuCl_2.2H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

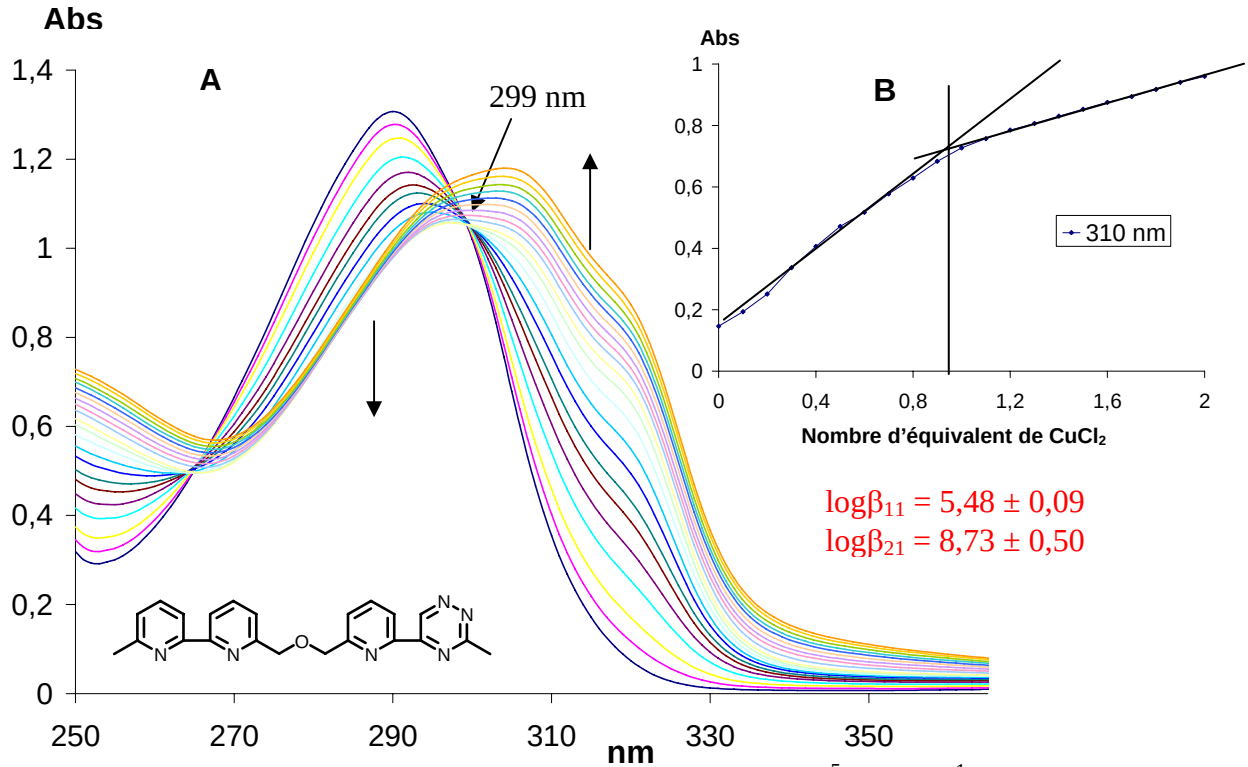


Figure 140. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CuCl_2.2H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

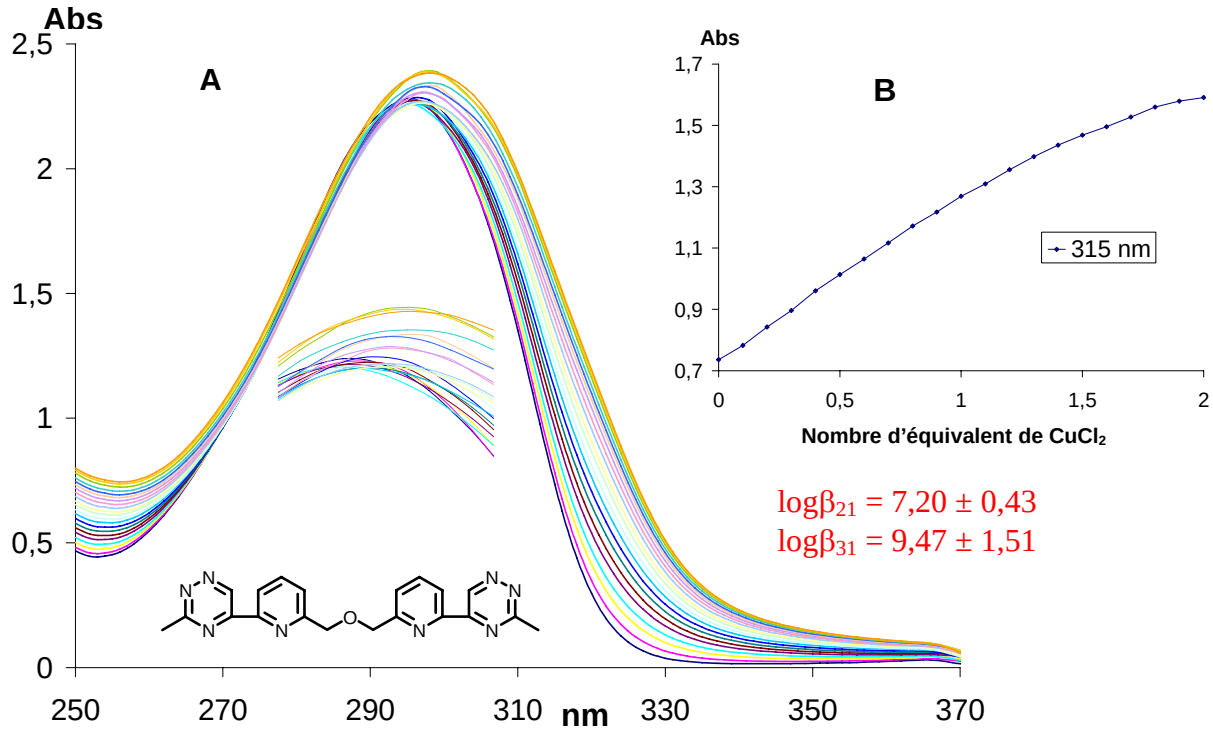


Figure 141. Titrage spectrophotométrique du ligand **17** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $CuCl_2.2H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le méthanol) dans CH_2Cl_2 (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 310 nm.

Au fur à mesure de l'addition de métal dans la solution du ligand, nous observons le déplacement bathochrome de bande d'absorption des courbes de dosage de tous les ligands : de 291 à 307 nm pour le ligand **12**, de 286 à 292 nm pour **13**, de 291 à 330 nm pour **14**, de 289 à 308 nm pour **15**, de 290 à 305 nm pour **16** et de 295 à 299 nm pour **17**. L'apparition de point isobestique prouve la formation d'un complexe : à 301 nm pour **12**, 290 nm pour **13**, 301 nm pour **14**, 298 nm pour **15** et 299 nm pour **16**.

Les constantes de stabilité des complexes sont résumées dans le tableau 12.

Ligand	**$\log\beta_{métal\text{-}ligand}$**			
	$\log\beta_{11}$ $[Cu(\mathbf{L})]^{2+}$	$\log\beta_{22}$ $[Cu_2(\mathbf{L})_2]^{4+}$	$\log\beta_{21}$ $[Cu_2(\mathbf{L})]^{4+}$	$\log\beta_{31}$ $[Cu_3(\mathbf{L})]^{6+}$
12	3,12 ± 0,31	10,28 ± 0,78	-	-
13	4,08 ± 0,34	-	8,47 ± 0,27	-
14	5,79 ± 0,15	-	-	-
15	3,79 ± 1,20	-	-	11,74 ± 0,09
16	5,48 ± 0,09	-	8,73 ± 0,50	-
17	-	-	7,20 ± 0,43	9,47 ± 1,51

Tableau 12.

III.3.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS

Pour ce cas d'ion Cu^{II}, nous avons obtenu un seul cristal du complexe **38** de bpy-btz2,2' par cristallisation dans le diméthyle sulfoxide pour réaliser le spectre de masse.

Le spectre du complexe **38** montre la détection de l'ion monochargé [Cu(bpy-btz2,2')Cl]$^{+}$ (m/z = 491,98 u.m.a) et de l'ion dichargé [Cu(bpy-btz2,2')]$^{2+}$/2 (m/z = 229,02 u.m.a). Ces données correspondent à la structure d'un complexe mono-brin mononucléaire **38** (Fig. 142).

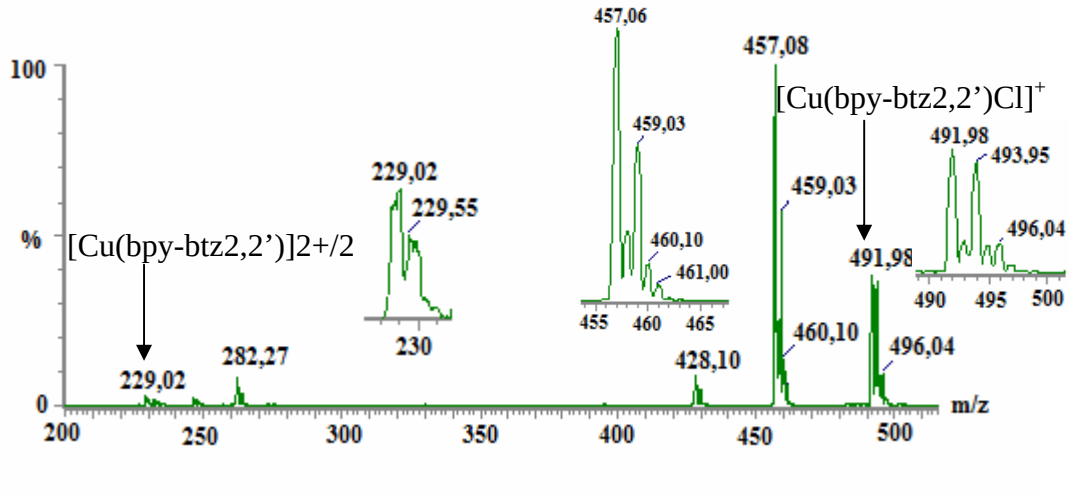


Figure 142. SMIES de [Cu(bpy-btz2,2')]Cl_2 **38** dans le méthanol et un agrandissement du pic de masse de l'ion [Cu(bpy-btz2,2')Cl]$^{+}$ (m/z = 491,98 u.m.a) et de l'ion [Cu(bpy-btz2,2')]$^{2+}$ (m/z = 229,02 u.m.a).

III.3.3. Analyse par diffraction des Rayons X

Des cristaux jaunes du complexe **38** ont été obtenus par cristallisation dans le diméthyle sulfoxyde. L'étude par diffraction des Rayons X de l'un d'entre eux révèle que le complexe cristallise dans un réseau triclinique et que le groupe spatial est P-1. Celui-ci est composé de ligand **14**, de sel $CuCl_2$ et solvant DMSO (Fig. 143).

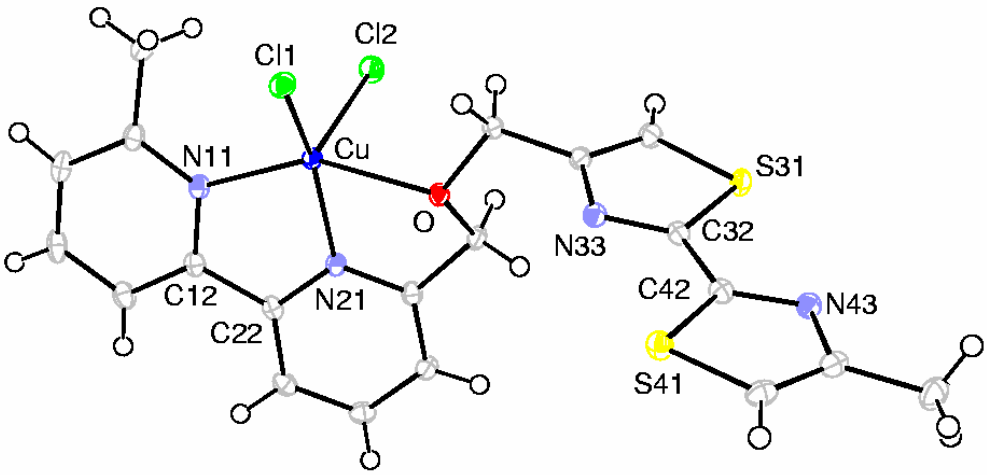


Figure 143. Vue ORTEP du complexe **38**.

Pareillement aux deux cas des complexes Ni^{II}, Co^{II} mononucléaires décrits précédemment, l'atome de cuivre est pentacoordiné conduisant à une géométrie pyramidale et ne coordine que l'unité bipyridine. L'unité bisthiazole 2,2' n'est pas liée au centre métallique

et est toujours en conformation *trans*. L'atome de cuivre se coordine avec deux atomes d'azote de l'unité bypiridine en conformation *cis*, et un atome d'oxygène de l'espaceur et deux contre-anions chlorure. Les distances et angles des liaisons caractéristiques sont présentés dans le tableau 13.

Cu-Cl1	2.2316(4)	Cu-N11	2.0455(18)
Cu-Cl2	2.3738(4)	Cu-N21	1.9502(15)
Cu-O	2.2503(15)		
Cl1-Cu-Cl2	108.40(2)	Cl2-Cu-N11	106.21(5)
Cl1-Cu-O	90.91(4)	Cl2 - Cu-N21	102.12(5)
Cl1-Cu-N11	103.57(5)	O- Cu-N11	152.05(6)
Cl1-Cu-N21	146.54(5)	O- Cu-N21	74.80(6)
Cl2-Cu-O	91.24(3)	N11-Cu-N21	80.20(6)
N21-C22-C12-N11	0.95(23)	N43-C42-C32-N33	-177.44(18)

Tableau 13. Distances (Å) et angles caractéristiques (°).

L'espace vacant est occupé par deux molécule de solvant (DMSO), ceux-ci n'ont aucune interaction avec le reste du composé.

L'empilement cristallin est un arrangement antiparallèle des complexes qui se regroupent par paire (Fig. 144). Chaque paire est séparée par une région occupée par le solvant DMSO.

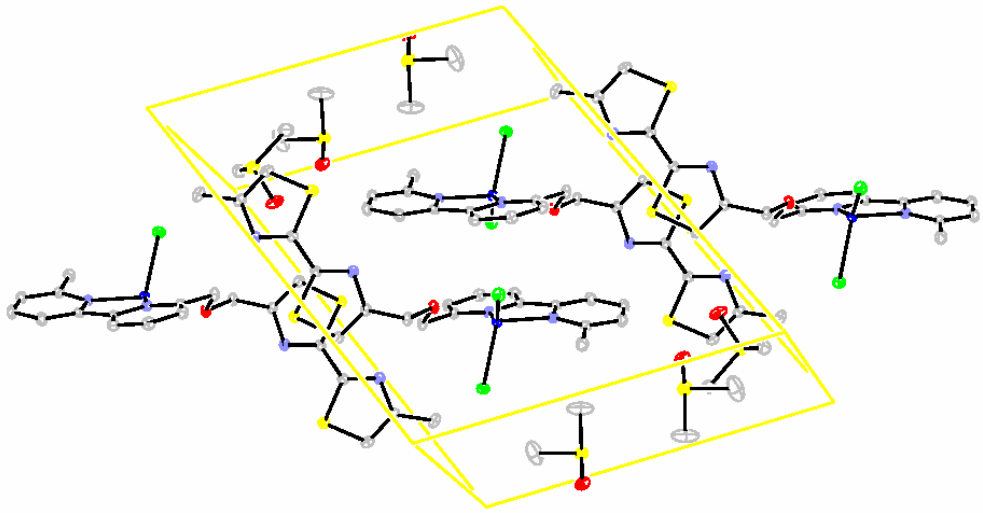


Figure 144. Empilement cristallin du complexe **38**.

IV. AUTO-ASSEMBLAGE DE LA SEQUENCE BIPYRIDINE-PYRIDINETRIAZINE 16 (bpy-pytrz) ET $UO_2(NO_3)_2$

Nous présentons dans cette partie la capacité de complexation d'un nouveau ligand bpy-pytrz **16** avec l'ion Uranyle. Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus concernant l'étude de l'auto-assemblage de ce ligand avec le sel $UO_2(NO_3)_2$.

IV.1. Caractérisation par spectrophotométrie Uv-visible

Le titrage du ligand **16** par $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ a été effectué dans l'acétonitrile à la température ambiante (Fig. 145).

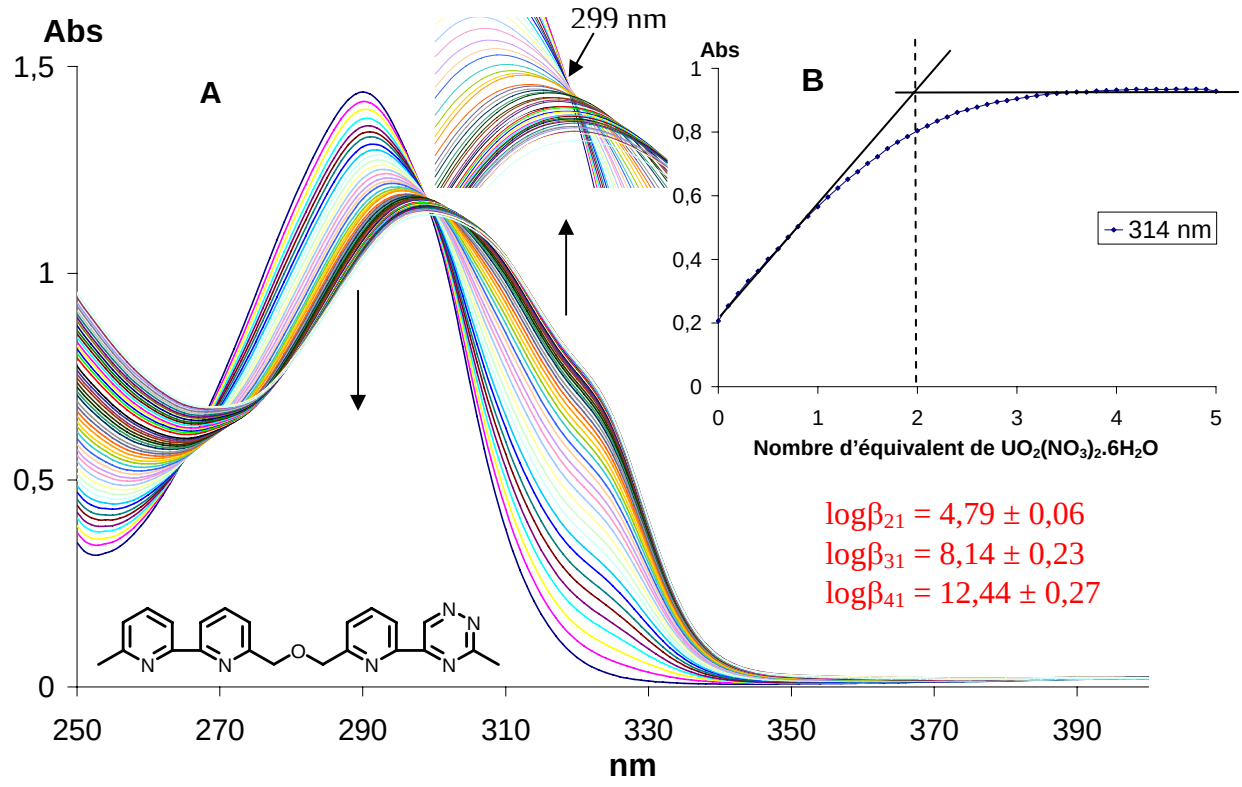


Figure 145. Titrage spectrophotométrique du ligand **16** (5.10^{-5} mol. L^{-1}) par $UO_2(NO_3)_2.6H_20$ ($2,5.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans l'acétonitrile) dans CH_3CN (un aliquote de 5µL correspond à 0,1 équivalent de métal par rapport au ligand). A) Spectres d'absorption Uv-Visible. B) Courbe de dosage à 314 nm.

Les courbes de dosages présentent un déplacement bathochrome et hypochrome de 290 à 300 nm. Nous observons un point isobestique à 299 nm. Ceci prouve la formation et l'existence d'entités nouvelles dans la solution. Une saturation de la courbe d'absorption à M/L = 2/1 correspond à un complexe [U_2(**L**)]. Les constantes calculées sont : $\log\beta_{21}$ = 4,79 ± 0,06 = [U_2(**L**)], $\log\beta_{31}$ = 8,14 ± 0,23 = [U_3(**L**)] et $\log\beta_{41}$ = 12,44 ± 0,27 = [U_4(**L**)].

IV.2. Analyse en Spectrométrie de Masse ESIMS

Des cristaux du complexe **42** sont obtenus par cristallisation dans le méthanol d'un mélange M/L équimolaire et sont utilisés pour l'analyse en spectrométrie de masse (Fig.146).

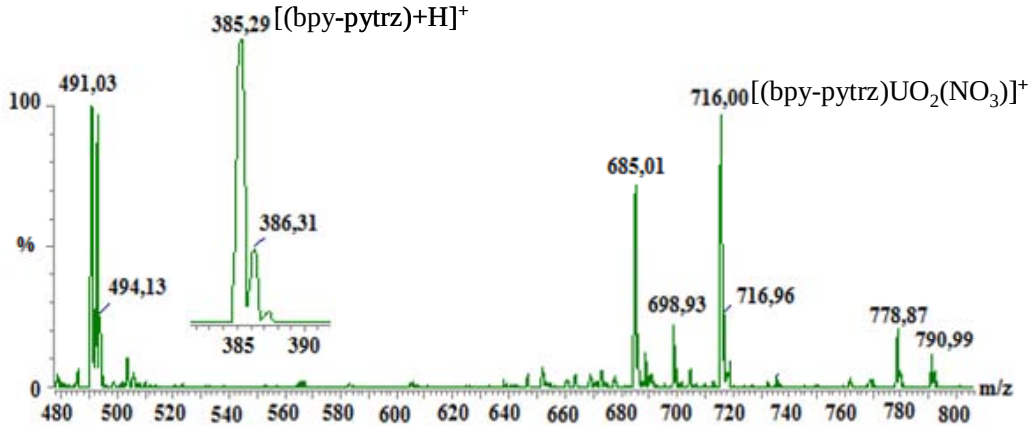


Figure 146. SMIES du complexe **42** dans le méthanol.

Le spectre du complexe **42** montre la détection de l'ion monochargé $[(bpy\text{-}pytrz)UO_2(NO_3)]^+$ (m/z = 716,00 u.m.a). Ceci correspond à la structure d'un complexe monobrin mononucléaire $[(bpy\text{-}pytrz)UO_2(NO_3)_2]$.

IV.3. Caractérisation par Résonance Magnétique Moléculaire

Le spectre ^{1}H-RMN du complexe **42** (Fig. 147 et 148) est parfaitement résolu à température ambiante à partir des cristaux obtenus par cristallisation dans le méthanol. Une seule entité est détectée.

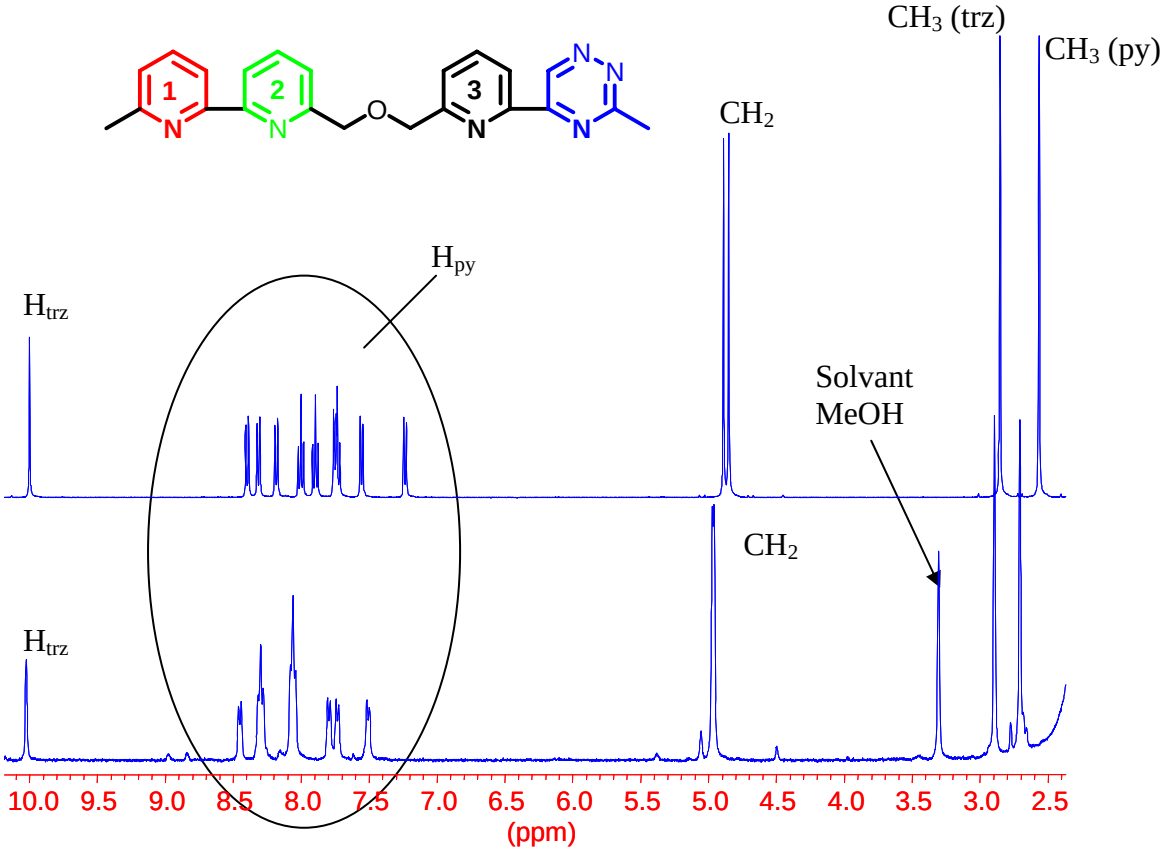


Figure 147. RMN ^{1}H (400 MHz, CD_3CN, 25°C) du ligand **16** et son complexe **42** avec $UO_2(NO_3)_2$.

Nous trouvons le déplacement des protons aromatiques des hétérocycles pyridine, des protons méthylène de l'espaceur oxapropylène et des protons du groupe méthyle du cycle pyridine 1. Ceux-ci indiquent clairement la formation du complexe **42**.

Il est remarquable de constater que le proton aromatique de l'hétérocycle triazine soit dans la même position dans le complexe et le ligand et que les protons du groupe méthyle du cycle triazine ne soient pratiquement pas déplacés par la complexation. Ceci signifie probablement que la triazine ne participe pas à l'association avec l'ion Uranium. Cette hypothèse est confortée par l'absence de complexation de $UO_2(NO_3)_2$ dans le cas de la séquence homotopique symétrique pytrz-pytrz **17** (le cycle pyridine 1 est remplacé par triazine).

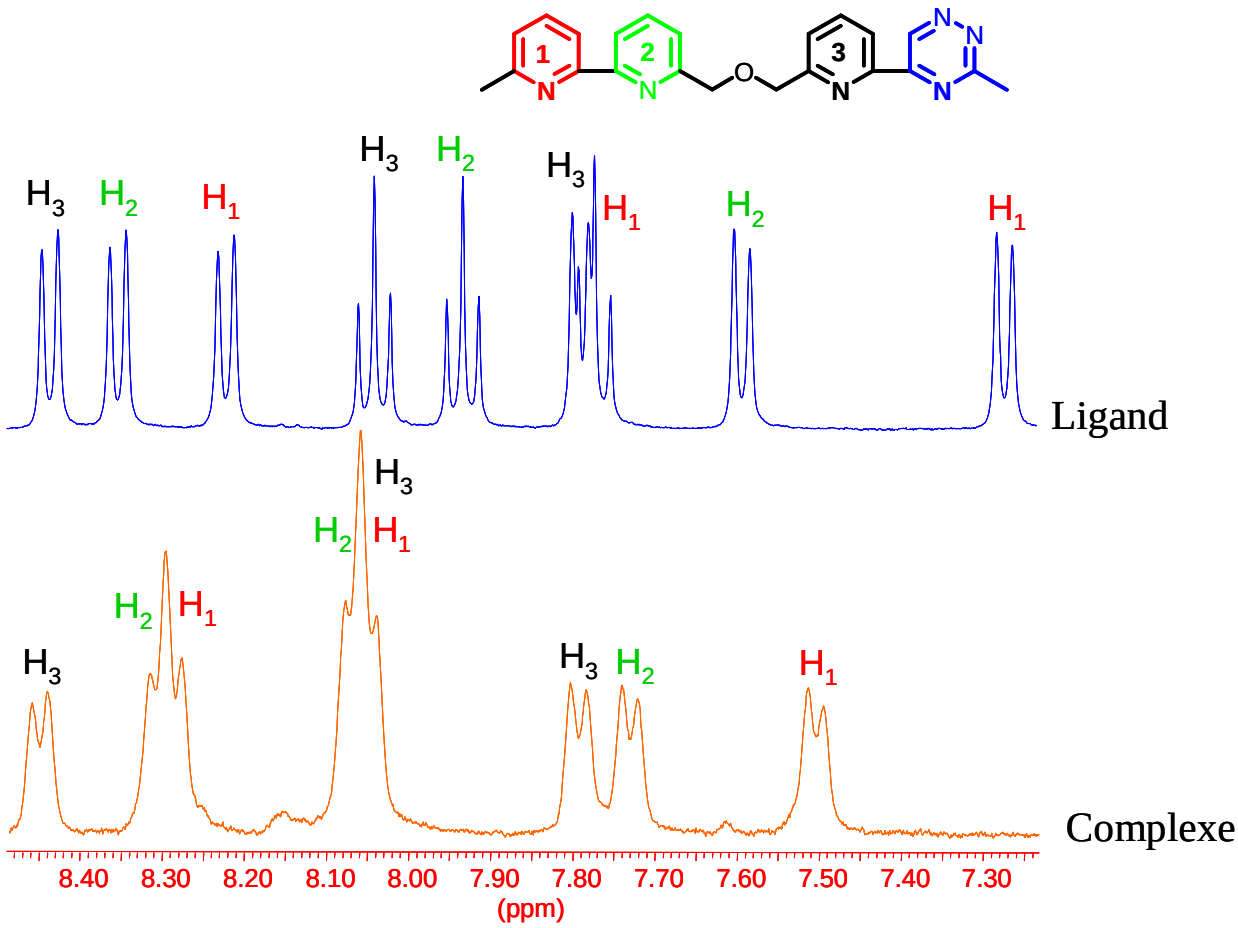


Figure 148. RMN ^{1}H (400 MHz, CD_3CN, 25°C) du ligand bpy-pytrz **16** et du complexe [UO_2(**16**)] **42** (des signaux des groupements CH_{arom}).

Trois protons triplets des cycles pyridine ont le même déplacement chimique après la complexation. Ceci conduit à la coordination de trois atomes d'azote de trois cycles pyridine avec le métal.

En résumé, l'analyse en solution et en phase solide révèlent la formation du complexe [UO_2(**16**)]. Pour la compréhension plus détaillée des caractéristiques structurales de ce complexe, il faut attendre les résultats de l'analyse par diffraction Rx (en cours).

CHAPITRE 4

PROPRIETES MAGNETIQUES

Les propriétés d'un certain nombre des complexes présentés dans les chapitres précédents ont pu être mesurées. Un bref rappel concernant les propriétés magnétiques des ions de métaux de transitions sera effectué avant de présenter quelques résultats de la littérature concernant les complexes contenant deux ions Ni. Nos résultats concernant les complexes contenant un seul ion puis deux ions Ni seront enfin présentés et analysés.

I. PROPRIETES MAGNETIQUES DES IONS DE METAUX DE TRANSITIONS ET DE LEURS COMPLEXES

I.1. Configurations électroniques et moments de spin

Les ions de métaux de transition se caractérisent par une couche d incomplètement remplie et des propriétés magnétiques spécifiques.

Au sein d'un complexe, le moment orbital de ces ions est généralement "bloqué". Les propriétés magnétiques sont donc directement reliées au moment de spin et donc au nombre d'électrons célibataires.

Lorsque, comme pour l'ion isolé, les orbitales d sont dégénérées (même énergie), la structure électronique est donnée par les règles empiriques de Hund et permet de déterminer le moment de spin. Le tableau ci-dessous rappelle les distributions électroniques pour quelques ions de métaux de transition :

Ion	Structure électronique	Distribution					Moment de spin
		d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	
Cr^{III}	$[Ar].3d^3$	↑	↑	↑			S=3/2
Mn^{III}	$[Ar].3d^4$	↑	↑	↑	↑		S=2
Fe^{III}	$[Ar].3d^5$	↑	↑	↑	↑	↑	S=5/2
Co^{III}, Fe^{II}	$[Ar].3d^6$	↑↓	↑	↑	↑	↑	S=2
Co^{II}	$[Ar].3d^7$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	S=3/2
Ni^{II}	$[Ar].3d^8$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	S=1
Cu^{II}	$[Ar].3d^9$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	S=1/2
Zn^{II}	$[Ar].3d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	S=0

Dans un complexe, la nature des liaisons et la structure peuvent entrainer une levée de dégénérescence des états d et une modification de la répartition électronique. Ainsi par exemple dans un environnement octaédrique, les orbitales dites t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) sont stabilisées alors que les orbitales dites e_g (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$) sont déstabilisées. Pour certains ions, il existe alors deux configurations possibles selon l'écart énergétique. Ainsi pour l'ion Co^{II}, si l'écart énergétique est faible, les règles de Hund s'appliquent et la configuration est la même que précédemment. En revanche, si l'écart est plus important, il peut être plus avantageux de remplir complètement les orbitales t_{2g} avant d'occuper les orbitales e_g. Le moment de spin résultant est donc réduit, c'est la configuration de spin faible.

Ion	Structure électronique	Distribution					Moment de spin
		t_{2g}			e_{2g}		
		d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	
Co^{II}	Spin fort	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	S=3/2
	Spin faible	↑↓	↑↓	↑↓	↑		S=1/2

Pour la plupart des matériaux, l'orientation des moments magnétiques est aléatoire et l'aimantation moyenne est nulle. Ce n'est qu'en présence d'un champ magnétique appliqué qu'on observe l'apparition d'une aimantation non nulle. Ce champ a deux effets opposés : la perturbation des orbitales électroniques à l'origine du diamagnétisme et l'alignement des éventuels moments orbitaux et de spin donnant lieu au paramagnétisme.

I.2. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété inhérente de la matière. La substance diamagnétique est repoussée par le champ magnétique. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ appliqué et de la température, est négative et de l'ordre de 10^{-5}.

La susceptibilité diamagnétique de chaque type d'atome est constante. Mais quand ces atomes se sont liés par les liaisons chimiques pour former une molécule, la susceptibilité de cette dernière diffère légèrement de la somme de celle de tous ses atomes. En 1940, Pascal a construit une table de susceptibilité diamagnétique des atomes et des liaisons chimiques.[108]

Atomes		**Liaisons**	
H	-2,9	C=C	5,5
C	-6,0	C=N	0,8
N (cycle)	-4,6	**Ions métalliques**	
O (ether)	-4,6	Ni^{II}	-10
S	-15,0	Co^{II}	-12
		Cu^{II}	-11

Tableau 13. Susceptibilités diamagnétiques de quelques atomes, liaisons et ions métalliques (dans 10^{-6} cm^3mol^{-1}).

Nous présentons quelques exemples de susceptibilité diamagnétique (χ_{dia}) des complexes obtenus (Tableau 14). Par exemple, le complexe dinucléaire Ni^{II} de bpy-btz2,2' **14** comprend 20 atomes C, 18 atomes H, 4 atomes N, 1 atome O, 2 atomes S, 6 liaisons C=C, 4 liaisons C=N et 2 ions Ni^{II}. C'est pourquoi sa susceptibilité diamagnétique est -209 (10^{-6} cm^3mol^{-1}).

χ_{dia} = 20×(-6,0)+18×(-2,9)+4×(-4,6)+1×(-4,6)+2×(-15)+6×(5,5)+4×(0,8)+2×(-10) = -209

	Ni^{II}	$2Ni^{II}$	Co^{II}	Cu^{II}
bpy-btz2,2' **14**	-199	-209	-201	-201
bpy-btz4,4' **15**	-	-209	-	-
bpy-bpz **12**	-194,4	-	-196,4	-
bpy-bpm **13**	-194,4	-204,4	-	-

Tableau 14. Susceptibilité diamagnétique (χ_{dia}) des complexes obtenus.

I.3. Paramagnétisme de Curie

Classiquement, l'aimantation est reliée à la variation d'énergie en présence d'un champ magnétique ($M = -\partial E/\partial H$). Il est possible d'affecter une aimantation microscopique à chaque niveau d'un système quantique ($\mu_n = -\partial E_n/\partial H$) et l'aimantation totale est donnée en considérant les probabilités d'occupation des différents niveaux par :

[108] Kahn, O. *Molecular Magnetisme* **1992**

$$M = \frac{N\sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial H}\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}$$

Cette aimantation peut être calculée aisément dans le cas d'un état fondamental $2S+1$ fois dégénéré sans couplage avec les autres niveaux. En présence d'un champ magnétique, la dégénérescence est levée et l'énergie des $2S+1$ niveaux s'écrit :

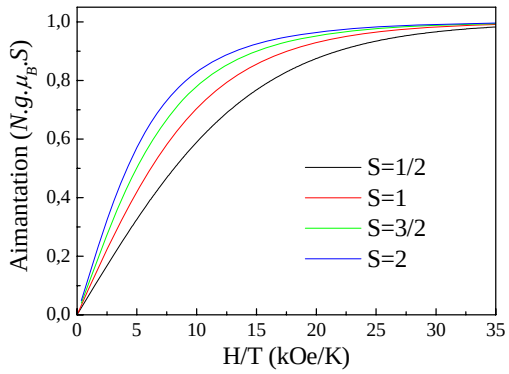
$$E_n = M_n.g.\mu_B.H$$

où g est le facteur gyromagnétique, μ_B le magnéton de Bohr et M_n un entier variant de $-S$ à S.

Le calcul de M donne alors le résultat suivant :

$$M = N.g.\mu_B.S\left(\frac{2S+1}{2S}\coth\left(\frac{2S+1}{2S}\frac{g.\mu_B.S.H}{k.T}\right)-\frac{1}{2S}\coth\left(\frac{1}{2S}\frac{g.\mu_B.S.H}{k.T}\right)\right)$$

Le terme dans la parenthèse est la fonction de Brillouin. Il est remarquable que l'aimantation ne dépend alors que du rapport H/T. La figure ci-contre représente l'évolution de l'aimantation pour plusieurs valeurs de S pour g=2. Aux champs forts (ou température faible), on observer une saturation correspondant à l'alignement complet des moments avec le champ. Aux champs faibles (ou température élevée), on a une évolution linéaire de l'aimantation avec le champ. Un développement limité au deuxième ordre en H/T de l'expression ci-dessus donne : $M = \frac{1}{3}N.g^2.\mu_B{}^2.S(S+1)\frac{H}{k.T}$.



On retrouve alors la loi de Curie avec une aimantation inversement proportionnelle à la température. Par la suite dans le régime des faibles champs, on travaillera plutôt avec le produit de la susceptibilité par la température :

$$\chi.T = \frac{1}{3}\frac{N.g^2.\mu_B{}^2}{k}S(S+1)$$

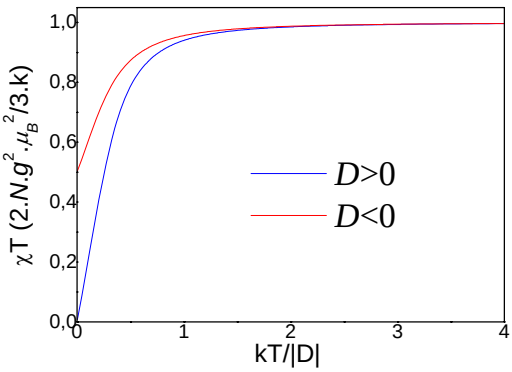
$$\chi.T\left(cm^3.mol^{-1}.K\right) = 0{,}12505\,g^2.S(S+1)$$

I.4. Zero field splitting

Lorsqu'on ne peut plus considérer uniquement un seul niveau d'énergie dégénéré, il n'est plus possible de calculer analytiquement l'évolution en champ de l'aimantation. Dans un certain nombre de cas, il est toutefois possible d'obtenir une valeur de la susceptibilité à champ faible grâce à la formule de Van Vleck.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, l'"environnement" de l'ion peut entrainer une levée de dégénérescence des bandes d. L'existence de différents niveaux d'énergie va affecter les propriétés magnétiques, effet connu sous le nom de *zero field splitting*. Cet effet se manifeste en particulier par une anisotropie des propriétés magnétiques. Comme nos mesures sont effectués sur des poudres, elles ne permettront pas d'étudier la dépendance angulaire des

propriétés magnétiques mais donnerons une réponse moyenne sur toute les directions. Le *zero field splitting* peut être caractérisé par deux paramètres D et E caractérisant les directions axiales et rhombiques. La figure ci-contre reproduit cet effet dans le cas d'un spin 1 dans un environnement octaédrique. Pour des températures élevées par rapport à D ($k.T>>D$), le *splitting* devient négligeable et on retrouve le comportement d'états dégénérés. Pour des $k.T$ inférieurs à D en revanche, on observe une diminution significative du produit $\chi.T$. Notons que de manière générale, le signe de D n'influence pas drastiquement le résultat et qu'il est particulièrement délicat de l'identifier avec certitude à partir de mesures sur poudres.



I.5. Interactions

Lors des mesures magnétiques, les molécules sont caractérisées à l'état solide et les distances entre ions métalliques sont faibles. Il peut donc y avoir des interactions entre les différents centres magnétiques. Lorsqu'il s'agit d'interactions faibles, elles peuvent être traitées dans l'approximation du champ moyen. On considère alors que l'ensemble des moments crée un champ magnétique homogène qui agit en retour sur chaque moment.

D'un point de vue classique, si on écrit χ_0 la susceptibilité en l'absence de couplage et le champ magnétique comme la somme du champ appliqué et d'une valeur proportionnelle à l'aimantation ($H = H_0 + \alpha.M$), on a alors $M = \chi_0.H = \chi_0(H_0 + \alpha.M)$ et donc :

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \alpha.\chi_0}$$

D'un point de vue quantique, on retrouve le même résultat en ajoutant un terme perturbatif de la forme $-z.J.\langle S_z \rangle S_z$ à l'Hamiltonien (J représente l'énergie de couplage entre voisins, z le nombre de voisins). On retrouve alors l'expression précédente avec $\alpha = z.J/N.g^2.\mu_B^2$.

Si χ_0 suit la loi de Curie ($\chi_0 = C/T$), on a alors la loi de Curie-Weiss $\chi = C/(T - \Theta)$ où Θ est appelée température de Weiss. La représentation de $1/\chi$ est alors linéaire en température.

Dans le cas d'une interaction forte, l'approche de champ moyen n'est plus valable et l'Hamiltonien doit tenir compte explicitement des couplages. Nous verrons ce cas plus bas dans le cas des complexes contenant deux ions Ni^{II}.

II. METHODE EXPERIMENTALE

Un magnétomètre SQUID commercial (quantum design) a été utilisé pour mesurer les propriétés magnétiques des complexes obtenus. Cet appareil fait partie du service commun de magnétisme de l'Université Henri Poincaré. Les complexes étudiés sont les complexes monobrins hétérotopiques mononucléaires ou dinucléaires qui sont caractérisés dans le chapitre 3 (partie III). Les ions métalliques de transition $3d^n$ sont utilisés : Ni^{II}, Co^{II} et Cu^{II}. Les ligands sont les séquences de 2,2'-bipyridine relié avec bis-hétérocyclique par le pontant oxapropylène : bipyridine-bipyrazine **12** (bpy-bpz), bipyridine-biprimidine **13** (bpy-bpm), bipyridine-bithiazole 2,2' **14** (bpy-btz2,2'), bipyridine-bithiazole 4,4' **15** (bpy-btz4,4').

La préparation des complexes est réalisée par le mélange du ligand et de sels chlorures de Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II} à la température ambiante dans l'acétonitrile ou le méthanol. Les cristaux sont formés par la diffusion lente de diéthylether ou l'acétonitrile à travers de la solution des complexes dans le dichlorométhane ou/et le méthanol. Seuls les cristaux du complexe Cu^{II} sont obtenus par cristallisation dans le DMSO.

Pour la manipulation physique, le cristal dont la masse est précisée est mis entre deux pailles, ensuite cet échantillon est introduit dans l'appareil à champ nul et à température ambiante. Le moment magnétique est mesuré dans une gamme de température 2 K à 300 K et de champ magnétique de 0 Oe à 70000 Oe.

Le programme de mesure établi comporte deux processus différents présentés au-dessous. A chaque point, la projection du champ magnétique M (emu) le long de la direction d'application du champ est mesurée.

- Le champ magnétique H (Oe) est balayé de 70000 Oe à 0 Oe avec un incrément de -5000 Oe à chaque température fixée (2 K, 5 K, 10 K, 20 K, 30 K, 50 K, 100 K, 200 K, 300 K).

- La température T (K) est augmentée de 2 K à 300 K en fixant le champ magnétique à 1000 Oe ou 10000 Oe.

III. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPLEXES MONONUCLEAIRES

III.1. Complexe monnucléaire du Cu^{II} : $[Cu(bpy\text{-}btz2,2')Cl_2]$ 38

Ce complexe contient un unique ion Cu^{II} qui doit donc avoir un moment de spin 1/2. Les caractéristiques $M(H/T)$ sont alors indépendantes de la température comme l'indique la figure ci-dessous. Ce comportement est celui attendu dans le cas d'un paramagnétisme de Curie "idéal". Ces caractéristiques s'ajustent très bien avec la fonction de Brillouin pour un spin 1/2 ($M = N.g.\mu_B.\frac{1}{2}\tanh\left(\frac{1}{2}\frac{g.\mu_B.H}{k.T}\right)$) en considérant un facteur g de 2. Un tel "cas d'école" est effectivement attendu pour l'ion Cu^{II} puisque qu'un seul état des orbitales d est occupé et n'est donc pas sensible à une éventuelle levée de dégénérescence.

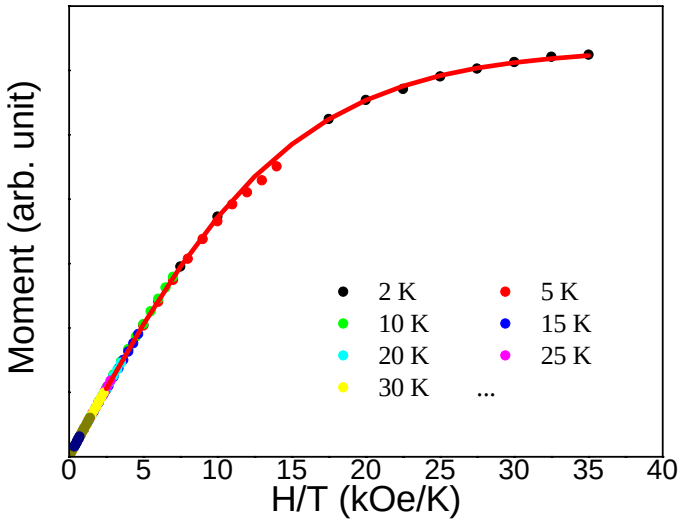


Figure 149. Graphique du moment magnétique par rapport à H/T pour le complexe bpy-btz2,2'.Cu^{II} **38**.

Notons que les très faibles quantités de matière mesurées (de l'ordre de 40 µg dans le cas présent) ne permettent pas une détermination précise de la masse et donc du moment magnétique par molécule. L'ajustement ci-dessus a donc été obtenu à un coefficient multiplicatif près.

III.2. Complexes mononucléaires du Co^{II}

Nous présentons ici la propriété magnétique de deux complexes mononucléaire du Co^{II} avec les ligands bpy-btz2,2' **14** et bpy-bpz **12**.

Tout d'abord, nous observons les structures R_X de deux complexes. Celle du complexe [Co(bpy-bpz)Cl_2] **30** a été décrite en détail dans le chapitre précédent (p. 129). L'ion Co^{II} dans ce complexe est pentacoordiné (deux atomes d'azote de la bipyridine, un atome d'oxygène de l'espaceur d'oxapropylène et deux contre-anions chlorure). Celle du complexe [Co(bpy-btz2,2')Cl_2] n'est pas encore analysée.

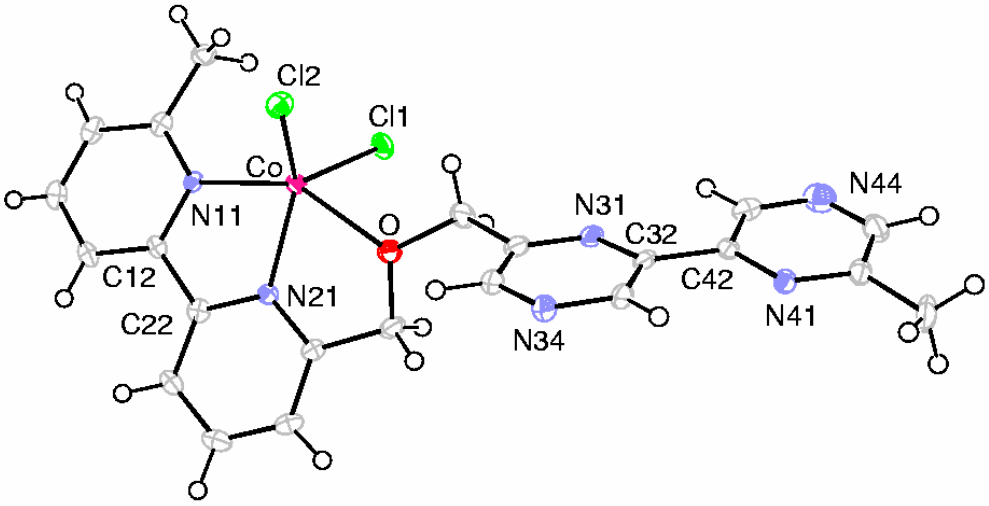


Figure 134. Vue ORTEP du complexe bpy-bpz.$CoCl_2$ **30**.

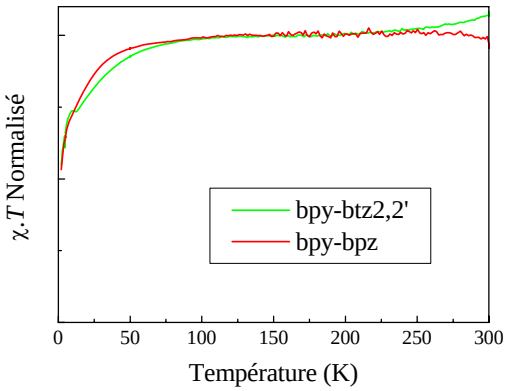


Figure 150. La dépendance de température du produit χT pour le complexe mononucléaire du Co^{II} avec bpy-btz2,2' **14** (vert) et bpy-bpz **12** (rouge).

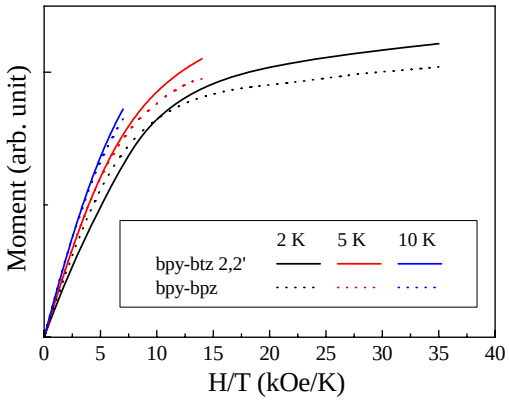


Figure 151. Graphique du moment magnétique par rapport à H/T pour le complexe mononucléaire du Co^{II} avec bpy-btz2,2' **14** (trait continu) et du bpy-bpz **12** (trait pointillé).

Les figures ci-dessus représentent les caractéristiques pour deux complexes mononucléaires de Co^{II}. Même si une fois encore les faibles quantités mesurées ne permettent pas une détermination précise des susceptibilités molaires, les valeurs obtenues sont relativement proches de celles attendues pour un spin 3/2 (configuration fort spin pour Co^{II}) et incompatibles[109] avec un spin 1/2 (configuration faible spin pour Co^{II}).

Dans ce cas, les caractéristiques $M(H/T)$ dépendent de la température et la caractéristique $\chi.T$ présente une importante décroissance aux basses températures. Cette décroissance pourrait être expliquée par un couplage antiferromagnétique intermoléculaire. Toutefois l'évolution de la susceptibilité en température ne peut être reproduite en considérant une loi en champ moyen de type $\chi = C/(T-\Theta)$. Ainsi l'influence du couplage intermoléculaire ne semble pas prépondérante, ce qui n'est guère étonnant compte tenu de l'absence de liaison intermoléculaire et de la taille importante des molécules considérées (pour le complexe mononucléaire $[Co(bpy\text{-}bpz)Cl_2]$, la distance entre deux ions Co^{II} les plus proches dans le réseau cristallin (Fig. 152) est de 8,532 Å).

[109] Pour le complexe bpy-btz (mesure d'un échantillon de 112 µg), la susceptibilité molaire mesurée à haute température (2,37 $cm^3.K.mol^{-1}$) correspond à un g de 2,25 pour un spin 3/2 mais à un g de 5,03 pour un spin 1/2.

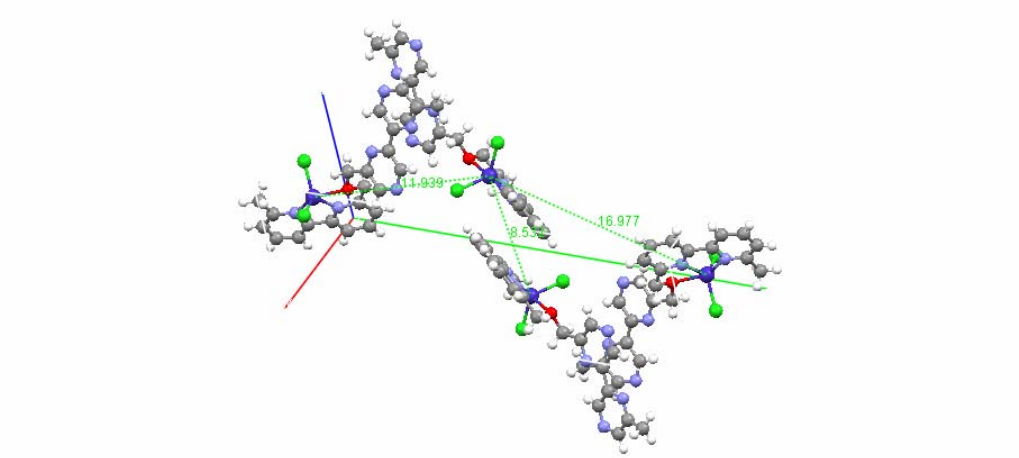


Figure 152. Les distances Co^{II}-Co^{II} intermoléculaires dans le réseau cristallin du complexe mononucléaire bpy-bpz.$CoCl_2$ **30**.

Le comportement à basse température doit donc être principalement attribué au *zero field splitting*. Il est notable que pour les deux complexes les réponses (tant $\chi.T$ que $M(H/T)$) sont relativement semblables et indiquent donc un environnement semblable de l'ion Co^{II} pour les deux ligands. Mais, malheureusement, faute du résultat de l'analyse cristallographique du complexe [Co(bpy-btz2,2')Cl_2] **37**, nous n'avons pas une conclusion définitive à ce sujet. Cependant, nous pouvons donc supposer une similitude des structures.

III.3. Complexe mononucléaire du Ni^{II}

Pour étudier la propriété magnétique des complexes mononucléaires du Ni^{II}, nous avons utilisés deux ligands bpy-btz2,2' **14** et bpy-bpm **13**.

La structure R_X détaillées du complexe mononucléaire [Ni(bpy-btz2,2')Cl_2] **35** est présentée dans le chapitre précédent (p. 119). L'ion Ni^{II} est pentacoordiné (deux atomes d'azote de la bipyridine, un atome d'oxygène de l'espaceur d'oxapropylène et deux contre-anions chlorure). La structure du complexe mononucléaire [Ni(bpy-bpm)Cl_2] **32** n'a pas encore été déterminée.

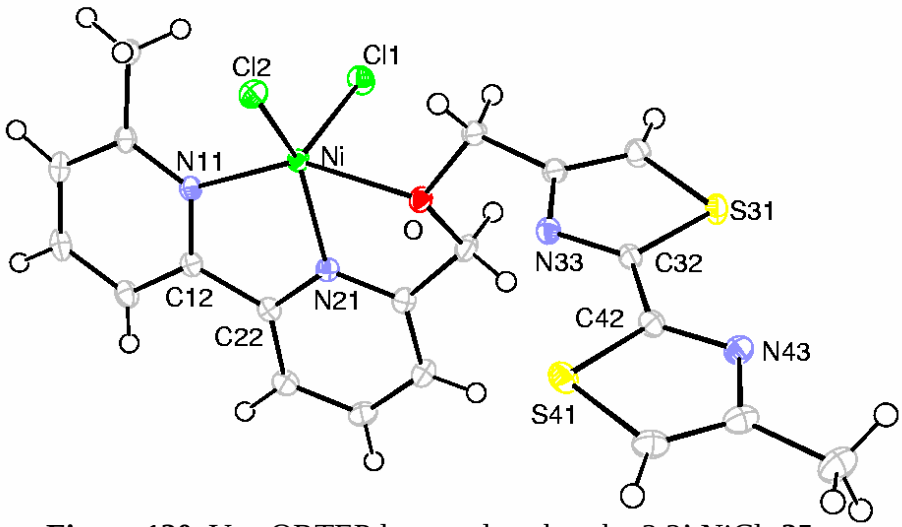


Figure 120. Vue ORTEPdu complexe bpy-btz2,2'.$NiCl_2$ **35**.

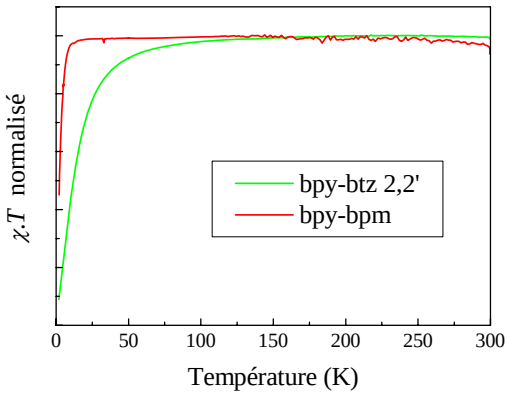


Figure 153. La dépendance de température du produit χT pour le complexe mononucléaire du Ni^{II} avec bpy-btz2,2' **14** (vert) et bpy-bpm **13** (rouge).

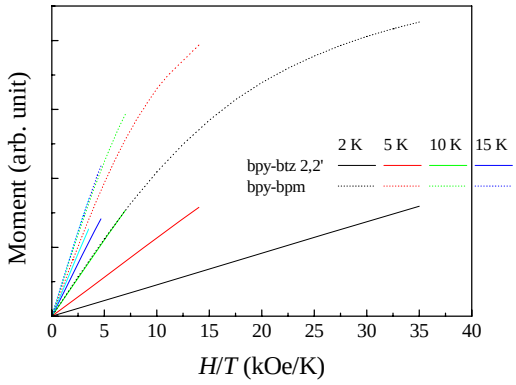


Figure 154. Graphique du moment magnétique par rapport à H/T pour le complexe mononucléaire du Ni^{II} avec bpy-btz2,2' **14** (trait continu) et bpy-bpm **13** (trait pointillé).

Le comportement magnétique des mononucléaires de Ni^{II} est semblable à celui des monomères de Co^{II}. Les susceptibilités magnétiques, compatibles à haute température avec des spins 1, décroissent lors du refroidissement. Ce comportement peut être reproduit simplement par la loi de Curie-Weiss. Cependant la très grande distance intermoléculaire dans ces systèmes (16,415 Å) indique que cette décroissance est majoritairement due à l'éclatement en champ nul des ions Ni^{II}.

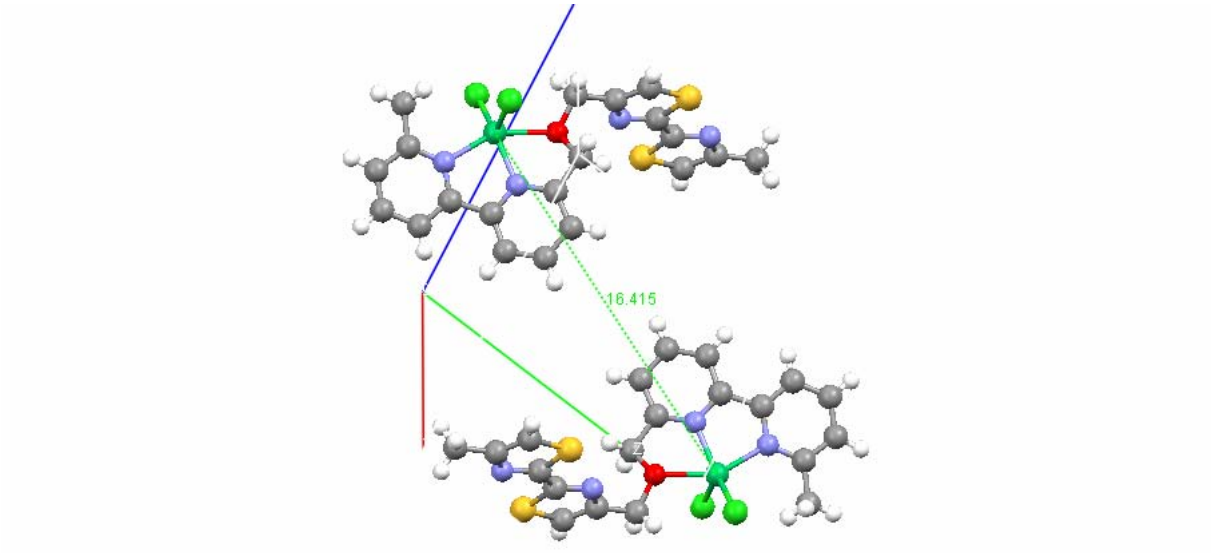


Figure 155. La distance Ni^{II}-Ni^{II} intermoléculaire dans le réseau cristallin du complexe mononucléaire bpy-btz2,2'.$NiCl_2$ **35**.

En revanche cette fois ci, on note une différence très importante de comportement entre les deux complexes. C'est-à-dire que les structures de deux complexes sont probablement différentes. Il faut attendre le résultat de l'analyse cristallographique du complexe [Ni(bpy-bpm)Cl_2] **32** pour avoir une conclusion définitive à ce sujet.

IV. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPLEXES DINUCLEAIRES DU Ni^{II}

Lorsque l'on a affaire à des complexes polynucléaires, il faut tenir compte des couplages magnétiques directs entre deux ions. Il est donc nécessaire d'inclure ces couplages dans le calcul de la susceptibilité magnétique. Nous décrirons donc l'Hamiltonien de spin permettant d'introduire ces interactions. De plus, nous avons vu que les monomères de Ni^{II} semblent présenter une forte anisotropie. Il sera donc primordial d'en tenir compte dans l'expression de l'Hamiltonien et dans celle de la susceptibilité que nous utiliserons pour simuler nos données expérimentales. Nos résultats seront comparés à ceux de la littérature que nous citerons.

IV.1. <u>Modélisation</u>

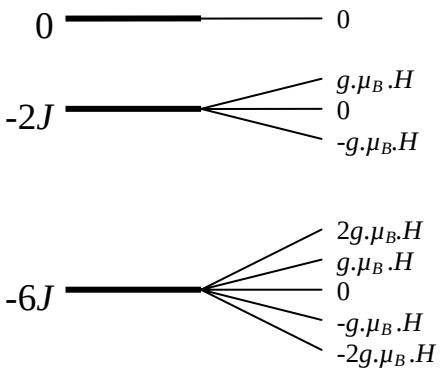
Le couplage électronique (à travers le ligand) entraine un couplage magnétique entre les ions du complexe. Nous considérerons ici une interaction isotrope et symétrique entre deux centres magnétiques A et B. Phénoménologiquement (sans tenir compte du mécanisme exact du couplage), l'Hamiltonien s'écrit alors en champ nul :

$$\mathbf{H} = -2J.\mathbf{S_A}.\mathbf{S_B} = -J\left(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S_A}^2 - \mathbf{S_B}^2\right) \text{ où } \mathbf{S} = \mathbf{S_A} + \mathbf{S_B}$$

Avec une référence d'énergie appropriée, les valeurs propres de l'énergie sont :

$$E(S) = -J.S(S+1)$$

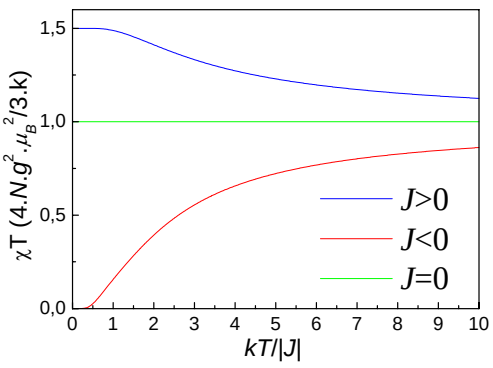
En présence de champ magnétique, la dégénérescence des 2S+1 états pour chaque niveau est levée. Dans le cas qui nous intéresse de deux ions Ni^{II} de spin S_A=S_B=1, on a S=0, 1 ou 2. Les énergies correspondantes sont représentées sur le diagramme ci-contre pour une constante de couplage J positive.



La formule de Van-Vleck permet de déterminer la susceptibilité à champs faibles :

$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT}\frac{\exp\frac{2J}{k.T} + 5\exp\frac{6J}{k.T}}{1 + 3\exp\frac{2J}{k.T} + 5\exp\frac{6J}{k.T}}$$

Le graphique ci-dessous représente le produit $\chi.T$ en fonction de la température réduite pour des valeurs positives et négatives du couplage. Pour des valeurs négatives (couplage antiferromagnétique) la susceptibilité chute très vite à basse température (beaucoup plus vite que la chute due au *zero field splitting* par exemple). Dans ce cas, la susceptibilité elle-même chute à basse température. Dans le cas contraire (couplage ferromagnétique), le produit $\chi.T$ augmente à basse température. Aux basse températures, il tend vers $\chi.T = \frac{6}{3}N.g^2.\mu_B^2/k$, valeur



correspondant à un seul centre magnétique de spin 2.

L'approche ci-dessus ne prend évidement pas en compte les effets de *zero field splitting* qui sont prépondérants aux basses températures comme l'ont montré les résultats expérimentaux précédents sur les complexes mono-nucléaires.

Ginsberg et *coll.*[110] ont calculé la susceptibilité à faibles champs en considérant une symétrie axiale et un Hamiltonien de la forme $\mathbf{H} = -2J.\mathbf{S_A}.\mathbf{S_B} - D\left(\mathbf{S}_{\mathbf{A},z}{}^2 + \mathbf{S}_{\mathbf{B},z}{}^2\right)$:

$$\chi = \frac{2N.\mu_B{}^2.g^2}{3\alpha}\left(\frac{F_1}{kT} + \frac{2F_2}{D} + \frac{6a^2.F_3}{3J-\Delta} + \frac{6b^2.F_4}{3J+\Delta}\right)$$

avec les notations suivantes

$$\Delta = \sqrt{(3J+D)^2 - 8J.D}$$

$$x = J/kT \quad y = D/kT \quad z = \Delta/kT$$

$$\alpha = 2 + e^{y} + e^{x-z} + e^{x+z} + 2e^{4x} + 2e^{4x+y}$$

$$F_1 = 1 + e^{4x} + 4e^{4x+y} \quad F_2 = -1 + 2e^{4x+y} - 2e^{4x} + e^{y}$$

$$F_3 = e^{4x} - e^{x+z} \qquad F_4 = e^{4x} - e^{x-z}$$

$$a = \frac{9J - D + 3\Delta}{\sqrt{(9J - D + 3\Delta)^2 + 8D^2}} \quad b = \frac{2\sqrt{2}D}{\sqrt{(9J - D + 3\Delta)^2 + 8D^2}}$$

C'est cette dernière expression incluant à la fois le couplage magnétique et l'anisotropie des ions Ni^{II} que nous utiliserons pour traiter nos données expérimentales.

IV.2. Bibliographie

En 1993, De Munno et *coll.*[111] ont présenté la préparation, la détermination structurale et la caractérisation spectroscopique et magnétique de deux complexes de Ni^{II} avec le pondant 2,2'-bipyrimidine : $[Ni_2(H_2O)_8(bpm)][NO_3]_4$ **80** et $[Ni_2(H_2O)_8(bpm)][SO_4]_2.2H_2O$ **81**. La géométrie moléculaire du cation des **80** et **81** est illustrée dans la figure 156.

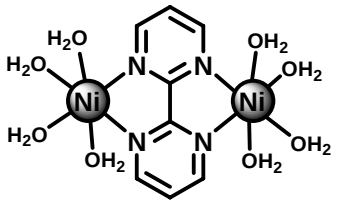


Figure 156. Cation $[Ni_2(H_2O)_8(bpm)]^{4+}$.

Les informations cristallographiques donnent respectivement la distance entre deux Ni^{II} : 5,569 Å dans le complexe **80** et 5,660 Å dans le complexe **81**. La dépendance thermique de la susceptibilité magnétique moléculaire χ_M des complexes **80** et **81** est caractéristique

[110] Ginsberg, A. P.; Martin, R. L.; Brookes, R. W.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2884.

[111] De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Derory, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1179-1184.

d'une interaction antiferromagnétique entre les deux états de single-ion triplet. Après avoir analysé tous les données de ces complexes, ils ont obtenu J = -7 cm^{-1}, g = 2,11 et D = -1,7 cm^{-1} pour le complexe **80** et J = -6 cm^{-1}, g = 2,10 et D = -14 cm^{-1}pour le complexe **81**.

En même temps, Vicente et *coll.*[112] ont montré l'interaction de couplage ferromagnétique forte dans les complexes $(\mu\text{-}N_3)_2[NiL^1]_2[ClO_4]_2.2H_2O$ **82** et $(\mu\text{-}N_3)_2[NiL^2]_2[ClO_4]_2$ **83** dans lesquels l'anion azide joue un rôle comme le ligand pontant entre les deux ions métaux Ni^{II} par la mode de liaison end-on (Fig. 157). Toutefois, quand l'anion azide est un ligand complexant comme dans le complexe $(\mu\text{-}N_3)_2[NiL^3]_2[ClO_4]_2.H_2O$ **84**, l'interaction de couplage antiferromagnétique forte est observée.

L^1 = 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ène

L^2 = N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine

L^3 = dérivé 9-méthyle de L^1

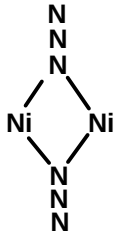


Figure 157. La mode de liaison end-on de l'anion azide.

Après avoir traité les données, ils obtiennent les paramètres J = 43,9 cm^{-1}, D = -13,4 cm^{-1} et z'J' = -1,0 cm^{-1} pour le complexe **82**, J = 33,8 cm^{-1}, D = -21,5 cm^{-1} et z'J' = -0,08 cm^{-1} pour le complexe **83**) et J = -84,4 cm^{-1}, D = -15,7 cm^{-1} et z'J' = 0,9 cm^{-1} pour le complexe **84**.

Li et *coll.*[113] ont synthétisé un nouveau ligand 1-(benzimidazolyl-2-méthyl)-1,4,7-triazacyclononane **85** et son complexe avec Ni^{II} **86** dont la structure cristalline montre que deux atomes Ni^{II} sont reliés par deux anions Cl^- (Fig. 158). La distance entre les deux métaux Ni^{II} est 3,161 Å. Un couplage ferromagnétique et un effet zero-field splitting sont observés dans le complexe **86**. En ajustant l'équation de l'expression de Ginsberg modifiée, les paramètres J = 8,90 cm^{-1}, D = -7,52 cm^{-1}, Z'J' = 0,031 cm^{-1} sont obtenus.

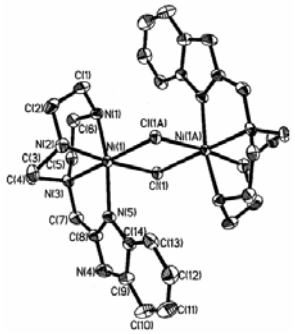


Figure 158. La structure cristalline du complexe $[Ni_2(\mathbf{85})_2Cl_2]^{2+}$.

[112] Vicente, R. ; Escuer, A. ; Ribas, J. ; Salah el Fallah, M.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920-1924.

[113] Li, Q.-X.; Luo, Q.-H.; Li, Y.-Z.; Duan, C.-Y.; Tu, Q.-Y. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 504-512.

Mathieu et *coll.*[114] dans notre laboratoire a préparé le complexe Ni^{II} **87** avec le ligand hétérotopique saturé méthylbipyrazyl-méthylbipyridyl **12**. La structure cristalline du complexe montre la distance entre les deux métaux Ni^{II} intramoléculaire égal à 6,9 Å (Fig. 159). Une interaction ferromagnétique faible Ni^{II}-Ni^{II} est observée au-dessous de 10 K.

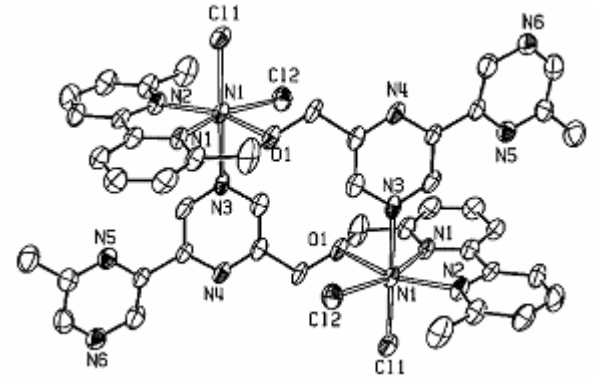


Figure 159. La structure R_X du complexe **87** $[Ni_2(\mathbf{12})_2Cl_4]$.

Le complexe $[(bpy)_2Ni_2(\mu\text{-}Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2]$ **88**[115] est préparé d'un mélange 1 : 1 de $NiCl_2.6H_2O$ et de 2,2'-bipyridine (bpy) sous les conditions ambiantes dans le diméthyle sulfoxide en présence de l'acétylacétone et est cristallisé par la diffusion lente de l'acétonitrile à travers de la solution méthanolique du complexe. La structure cristalline de **88** se compose un système dimère Ni^{II} avec chaque atome métallique à géométrie de coordination octaédrique (Fig. 160). La distance Ni^{II}-Ni^{II} est 3,441 Å. Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la variation de température démontrent que le complexe a une interaction ferromagnétique la plus forte connue jusqu'à maintenant dans ce type de complexe (les complexes Ni^{II} avec des ponts Cl_2). Ils ont obtenu les paramètres J_P = +8,4 cm^{-1}, g_P = 2,09, D = 3,5 cm^{-1} et j_{eff} = +0,37 cm^{-1}.

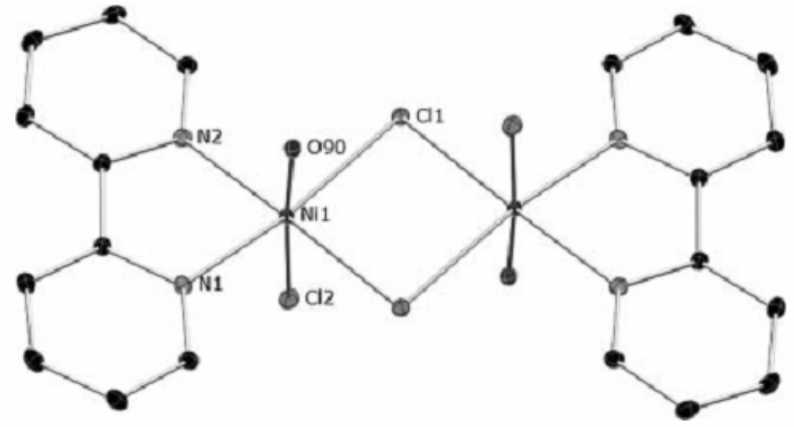


Figure 160. Le complexe $[(bpy)_2Ni_2(\mu\text{-}Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2]$ **94**.

[114] Mathieu, J.; Fraisse, B.; Lacour, D.; Ghermani, N.; Montaigne, F.; Marsura, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 133-136.
[115] Ikotun, O. F. ; Ouellette, W. ; Lloret, F. ; Julve, M. ; Doyle, R. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2083-2088.

Le résumé des propriétés magnétiques des complexes dans la littérature (au-dessus) est présenté dans le tableau 15.

Référence	Complexe	d (Å)	J (cm^{-1})	g	D (cm^{-1})
111	**80**	5,569	-7	2,11	-1,7
	81	5,660	-6	2,10	-14
112	**82**	3,273	43,9	2,31	-13,4
	83		-84,4	2,47	-15,7
	84	3,434	33,8	2,27	-21,5
113	**86**	3,161	8,90		-7,52
114	**87**	6,9		2,57	
115	**88**	3,441	8,4	2,09	3,5

Tableau 15. Le résumé des propriétés magnétiques des complexes dans la littérature.

IV.3. Résultats expérimentaux

Considérons d'abord le cas du complexe de [**Ni**$_2$(bpy-btz4,4')Cl_3(MeOH)$_2$]Cl.MeOH dont le produit $\chi.T$ est représenté ci-dessous. A température élevée, la valeur de ce produit, 2,44 cm^3.K.mol^{-1}, est compatible avec la présence de deux spins 1 (avec g=2,21). L'augmentation de ce produit à basses températures est caractéristique d'un couplage ferromagnétique entre les deux centres magnétiques. Cette valeur continue à augmenter lors du refroidissement et arrive au maximum 3,14 $cm^3mol^{-1}K$ à 10 K et puis diminue 2,18 $cm^3mol^{-1}K$ à 2 K. La forme de la courbe est typique pour le couplage ferromagnétique intramoléculaire important entre les deux ions Ni^{II} qui entraîne un état de spin S = 2. Ceci est en accord avec la valeur $\chi.T$ maximum attendue pour un état S = 2 (3,66 $cm^3mol^{-1}K$ avec g = 2,21). La réduction de $\chi.T$ à baisse température est peut-être attribuée aux effets de zéro field splitting et/ou des interactions intermoléculaires.

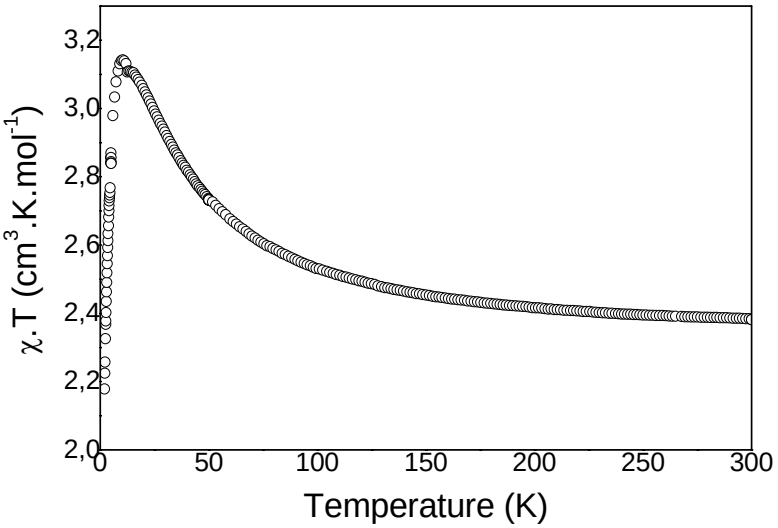


Figure 161. L'attitude thermique du produit χ_MT.

L'analyse quantitative de ces caractéristiques a été effectuée en collaboration avec Guillaume Chastanet de l'UMR CNRS 5615 LMI Lyon. Quatre complexes contenant deux ions Ni^{II} ont été caractérisés. Les structures R_X des complexes sont présentés dans le chapitre précédent (les complexes dinucléaires du Ni^{II} de bpy-btz2,2' **14** (p.120), bpy-btz4,4' **15** (p. 121) et bpy-bpz **12** [113]). Le complexe dinucléaire du Ni^{II} avec bpy-bpm **13** n'est pas encore réalisée.

Pour trois d'entre eux (ligands bpy-btz2,2', bpy-btz4,4' et bpy-bpz), la caractéristique $\chi.T$ est particulière. En effet, elle présente une remontée à basse température avant de redescendre à nouveau. Cette augmentation de la susceptibilité (plus importante que celle prévue par la loi de Curie) est caractéristique d'un couplage ferromagnétique. Comme le montre la figure ci-dessous, les caractéristiques ont pu être ajustées avec le modèle présenté ci-dessus. Notons que les valeurs déterminées ne dépendent pas de la quantité de produit mesurée.

Complexe	J (cm^{-1})	D (cm^{-1})
bpy-btz4,4' **15**	11,8	-11,0
bpy-btz2,2' **14**	5,3	-7,6
bpy-bpz **12**	1,9	-7,8
bpy-bpm **13**	-1,9	-3,1

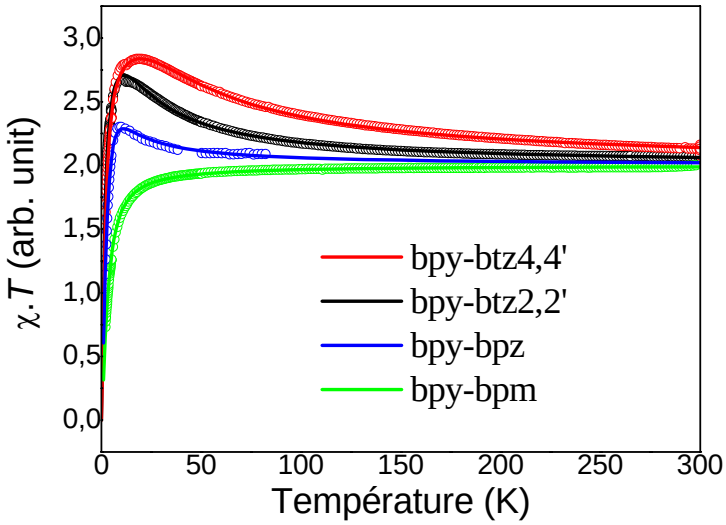


Figure 162. La dépendance de température du produit χT pour les complexes dinucléaires du Ni^{II} avec bpy-btz4,4' **15** (rouge), bpy-btz2,2' **14** (noir), bpy-bpm **12** (bleu) et bpy-bpm **13** (vert).

En conclusion, nous avons mesuré un certain nombre de composés dinucléaires Ni^{II}. Ces complexes sont extrêmement fascinants car ils sont ferromagnétiques. Ils possèdent une forte anisotropie qu'il est nécessaire de mieux caractériser compte tenu de la forte dissymétrie présent entre les deux ions dans les complexes. En plus, l'obtention de toutes les structures R_X permettra d'établir une discussion magnéto-structurale importante pour complexes de type Ni_2Cl_2 qui sont peu fréquents.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, la formation de nouvelles architectures métallo-supramoléculaires par auto-assemblage a été envisagée et réalisée. La conception des complexes est basée sur le processus de reconnaissance moléculaire via les liaisons de coordination entre :

- les ligands organiques contenant au moins une unité de 1,2,4-triazine et les ions métalliques de transition d^{10} (Cu^{I}, Ag^{I} et Zn^{II}).
- les bis-bihétérocycles de structures α,α'-diimine contenant une unité invariante (6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine) et des ions métalliques de transition $3d^{n}$ (Co^{II}, Ni^{II} et Cu^{II}).

Concernant la partie synthèse des ligands, nous avons présenté la préparation de nouveaux hétérocycles azotés à savoir , les briques moléculaires : bistriazine, cyclopyridinetriazine, pyridinetriazine, bipyridine-pyridinetriazine et pyridinetriazine-pyridinetriazine. Par ailleurs, nous avons également re synthétisé les séquences bipyridine-bipyrazine, bipyridine-bipyrimidine, bipyridine-thiazole2,2' et bipyridine-thiazole4,4' afin de compléter une étude antérieure commencée au laboratoire (thèse de J. Mathieu) et ceci dans l'objectif d'étudier la formation des complexes avec les ions métalliques de transition $3d^{n}$. Sur le plan méthodologie de synthèse nous avons pu montrer une propriété inattendue concernant la réaction d'halogénation radicalaire avec l'IODOGEN, restera à comprendre le mécanisme de cette réactivité particulière vis-à-vis des composés aromatiques et hétéro-aromatiques méthylés.

Le troisième chapitre est consacré aux analyses, physico-chimiques des complexes en solution et à l'état solide. L'analyse des résultats obtenus montre que dans la grande majorité des cas, de nouveaux complexes métallo-supramoléculaires sont obtenus. Nous avons pu montrer dans une première approche que la position et le nombre de noyaux 1,2,4-triazines au sein des brins moléculaires a une influence importante sur l'auto-assemblage des ligands avec les ions métalliques utilisés. Bien que dans un certain nombre de situations (notamment en solution) nous n'avons pas pu donner une structure précise de tous les complexes détectés faute d'informations capitales, notamment par l'absence de confirmation en phase solide, nous pouvons cependant tirer une conclusion provisoire.

En effet comme il avait été démontré dans une précédente thèse du laboratoire, le facteur configuration électronique du noyau 1,2,4-triazine joue comme pour les autres hétérocycles un rôle fondamental qu'il faut prendre en compte dans la prévision du schéma de complexation du ligand avec le métal et ceci au même titre que les éléments déjà connus : stéréochimie des ligands, nature du contre-anion, nature du solvant... (aussi rencontrés ici). Enfin un certain nombre de nouveaux complexes de structures originales ont été obtenus et une étude des propriétés magnétiques de ces complexes en phase solide a pu être réalisée.

Enfin, nous avons réalisé des mesures physiques sur les complexes mononucléaires et dinucléaires des ions métalliques de transition $3d^{n}$ pour observer leurs propriétés magnétiques. Les propriétés magnétiques des complexes mononucléaires (Cu^{II}, Ni^{II} et Co^{II}) sont celles attendues pour des complexes d'ions métalliques de transitions en l'absence de couplage. Une analyse quantitative de ces propriétés pourra être effectuée lorsque la totalité des structures aura été déterminée. Plusieurs complexes dinucléaires de Ni^{II} ont également été caractérisés. Trois structures présentent un couplage ferromagnétique relativement original. Là encore, une corrélation avec les analyses structurales devrait permettre de comprendre les mécanismes du couplage dans ces structures.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PARTIE GENERALE

Les réactifs et les solvants que nous avons utilisé sont commerciaux et fournis par les sociétés Aldrich, Acros et Lancaster. Les réactifs ont été utilisés directement sans purification particulière. Les solvants de type technique ont été distillés, les solvants de type réactifs ont été utilisés directement. Le THF pour les réactions de type Williamson a été fraîchement distillé sur sodium et benzophénone sous l'atmosphère d'Argon.

Les unités moléculaires bpy,[1] bpz,[2] bpm,[3-4] btz2,2',[5] btz4,4',[6] les composés 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **43**,[7] 4-bromométhyl-4'-méthyl-2,2'-bithiazole **55**[8] et le sel $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$[9] ont été préparés suivants les protocoles expérimentaux de la littérature.

Purification par chromatographie : les purifications par chromatographie ont été réalisées sur silice (Merck 60 silica, 0.04-0,063 mm) ou sur alumine (Merck 90 aluminium oxide, activity II-III, 0.063-0.200 mm). Les CCM ont été réalisées sur des plaques de silice (Merck, silica gel 60 F_{254}) ou l'alumine (Merck, 60 F_{254}).

Résonance magnétique nucléaire : les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DRX 400. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au signal du solvant non deutéré pris comme référence interne (spectre ^1H : $CDCl_3$: 7,28 ppm; CD_3CN : 1,96 ppm, CD_3OD : 3,33 ppm et acétone-d_6 : 2,00 ppm; spectre ^{13}C : $CDCl_3$: 77,0 ppm, CD_3CN : 0,0 ppm et 117,2 ppm et CD_3OD : 48,1 ppm).

Spectrophotométrie Uv-visible : les spectres Uv-vis ont été enregistrés sur un spectromètre UVmC^2 Safas.

Spectrométrie de Masse : les spectres de masse électrospray (SMIES) ont été obtenus avec un spectromètre Micromass Platform par Mme S. Adach et M. F. Dupire au service commun de spectrométrie de Masse de l'UHP de Nancy I.

Analyse élémentaire : les analyses élémentaires ont été obtenues avec un analyseur Perkin Elmer 240C CHN-O-S par Mme S. Adach au service d'analyse élémentaire de l'UMR 7565.

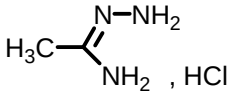
---

[1] Regnouf de Vains, J.-B. Résultats non publiés.
[2] Regnouf de Vains, J.-B.; Lehn, J.-M.; Ghermani, N.E.; Dussausoy, O.; Dussausoy, Y.; Papet, A.-L.; Marsura, A. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 701-708.
[3] Effenberger, F. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2260-2265.
[4] Janiak, C.; Uehlin, L.; Wu, H.-P.; Klüfers, P.; Piotrowski, H.; Scharmann, T. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3121-3131.
[5] Karrer, P.; Leiser, P.; Graf, W. *Hel. Chim. Act.* **1944**, *27*, 624-625.
[6] Brevet; Gen. Aniline & Film corp.; US 2553502; **1950**.
[7] Newkome, G. R.; Puckett, W. E.; Kiefer, G. E.; Gupta, V. K.; Xia, Y.; Coreil, M.; Hackney, M. A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4116-4120.
[8] Pellet-Rostaing, S.; Regnouf de Vains, J.-B.; Lamartine, R. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 5889-5892.
[9] Kubas, G. J.; Monzyk, B.; Crumbliss, A. L. *Inorg. Synthesis*, **1990**, *28*, 68-70.

Analyse cristallographique : les structures cristallographiques ont été résolues au Laboratoire de Physique Pharmaceutique UMR 8612 Université Paris XI, Faculté de Pharmacie par le Pr. N.-E. Ghermani.

II. SYNTHESE DES LIGANDS ORGANIQUES OU BRIQUES MOLECULAIRES

Acétamidrazone 1



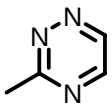
Méthode A:

Le complexe [hydrazine : hydroquinone] (1:1) **57** (12g; 84,4 mmol) est ajouté dans 100 mL de MeOH contenant du chlorhydrate d'acétamidine (8g; 84,4 mmol) à 0-5°C. L'agitation est maintenue sous atmosphère d'argon pendant 4 heures. La solution devient au rouge. Le méthanol est évaporé et le résidu est recristallisé à 0°C dans du n-propanol (25 mL) pendant une nuit. Les cristaux sont filtrés sur verre fritté et lavés au n-propanol préalablement refroidi. Rdt = 60% (5,61 g).

Méthode B:

Dans 100 mL de MeOH, du monohydrate d'hydrazine (5,00 g; 0,1 mol) et $MgSO_4$ anhydre (3g) sont agités pendant 15 minutes. Du chlorhydrate d'acétamidine (9,45 g; 0,1 mol) est alors ajouté dans la solution à 0-5°C. L'agitation est maintenue à la même température sous atmosphère d'argon pendant 4 heures. La solution devient rose puis rouge. Après filtration et évaporation, le produit pur est obtenu et utilisé directement dans l'étape suivante. Le produit pur est une poudre rouge. Rdt quantitaif.
Formule brute : $C_2H_8ClN_3$
Masse moléculaire : 109,04 g/mol
IR (KBr, ν cm^{-1}) = 3356-3169 (NH), 1697 (C=NH).

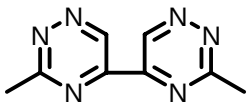
3-méthyl-1,2,4-triazine 2



A une solution d'acétamidrazone (5 g; 45,6 mmol) dans 80 mL d'Et_2O à température ambiante, $NaHCO_3$ (3,83 g; 45,6 mmol) est ajouté. Après 15 min d'agitation, le glyoxal (7,85 mL; 68,4 mmol) est ajouté au mélange ce dernier devient jaune. L'agitation est poursuivie pendant 3 heures. La solution est saturée par la solution de NaCl saturée. Les deux phases sont séparées. La phase aqueuse est lavée 3 fois avec de l'Et_2O. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur $MgSO_4$. L'éther est évaporé à température ambiante.
Aspect : liquide jaune
Rendement : 79% (3,43 g)

Formule brute : $C_4H_5N_3$
Masse moléculaire : 95,05 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,12 (s, 1H); 8,55 (s, 1H); 2,91 (s, 3H).
ESIMS: m/z : 96,4 $[M+H]^+$

3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine 3



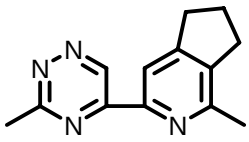
Méthode A :

A une solution de 3-méthyl-1,2,4-triazine **2** (200 mg; 2,10 mmol) dans l'eau (15mL) à 40°C, est ajouté du KCN (500 mg). Le mélange devient rapidement rouge, passe au noir et précipite. Après 90 minutes, le produit est extrait de la phase aqueuse avec 250 mL d'Et_2O (agiter fortement). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, puis évaporée. Le produit est chromatographié sur gel de silice, éluant Diéthylether/Hexane (7 :3). Rdt = 40% (0,08 g).

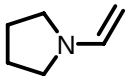
Méthode B :

A une solution d'acétamidrazone (5 g; 45,6 mmol) dans 30 mL d'H_2O, sont ajoutés KOH (2,3 g; 41,04 mmol) et du glyoxal (5,5 mL; 47,88 mmol). 15 minutes plus tard, on ajoute à la réaction du $KHCO_3$ (457 mg; 4.56 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures, puis chauffé à 40°C sous argon. KCN (2,0 g; 30,8 mmol) est alors ajouté dans le mélange réactionnel. La solution devient rouge et la réaction est poursuivie sous agitation pendant 1,5 heure. La réaction est alors mise en contact avec l'oxygène de l'air pour permettre l'oxydation de l'intermédiaire d'addition, le mélange réactionnel devient noir et l'agitation est poursuivie encore 1,5 heure. Après extraction au diéthyléther (6×0,5 L), la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 Le produit pur est obtenu sous forme d'une poudre orange. Rdt = 55% (2,34 g).
Formule brute : $C_8H_8N_6$
Masse moléculaire : 188,08 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 51,06; H : 4,25; N : 44,68
* Mesurée : C : 51,11; H : 4,15; N : 44,21
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,08 (s, 2H); 2,97 (s, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,8 (q); 151,1 (q); 144,7 (CH); 24,2 (CH_3).
IR (KBr, ν cm^{-1}) : 3036 ($CH_{arom.}$); 2926 (CH_3); 2926 (CH_3); 1537 (C=N); 1500 (C=C).
UV/Vis (MeOH, λ_{max} ε) = 360 (9000); 290 nm (25000 $mol^{-1}m^3cm^{-1}$).
MS (70eV, m/z %): 188,2 $[M]^+$; 160 $[M-N2]^+$; 91 $[C_4HN_3]^+$.

6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine 5

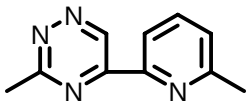


Du 1-pyrrolidino-1-cyclopentène (73 mg; 0,53 mmol; 78 µL) est ajouté dans 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (100 mg; 0,53 mmol). Le mélange est chauffé à 60°C pendant 18 heures. Le résidu obtenu après évaporation est chromatographié sur gel de Silice, éluant CH_2Cl_2 : Et_2O (8 :2).
Aspect : poudre jaune
Rendement : 82% (99 mg)
Formule brute : $C_{13}H_{14}N_4$
Masse moléculaire : 226,28 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 69,00; H : 6,24; N : 24,76
* Mesurée : C : 68,79; H : 6,27; N : 24,83
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,05 (s, 1H); 8,20 (s, 1H); 2,99 (t, J^3 = 7,6 Hz, 2H); 2,92 (t, J^3 = 7,6 Hz, 2H); 2,89 (s, 3H); 2,53 (s, 3H); 2,15 (m, 2H).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 166,9 (q trz); 155,1 (q); 154,9 (q); 154,7 (q); 149,7 (q trz); 145,2 (CH trz); 142,3 (q); 117,2 (CH); 33,3 (CH_2); 31,2 (CH_2); 24,6 (CH_2); 24,3 (CH_3); 22,6 (CH_3).
MS (EI, 70eV, m/z %): 227 $[M+H]^+$.
1-vinylpyrrolidine 58



La poudre sèche du K_2CO_3 (18,45 g; 0,13 mol) et pyrrolidine (12,67 g; 0,18mol; 14,74 mL) sont ajoutées dans Toluène (50mL). Le mélange est agité et refroidi à 0-5°C. La solution de l'acétaldéhyde (3,93 g; 0,089 mol; 5mL) dans Toluène (39 mL) est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel sous l'argon à la même température. La suspension est agitée pendant 12 heures. Après la filtration, la solution jaune est utilisée sans purification et conservée dans le frigo.

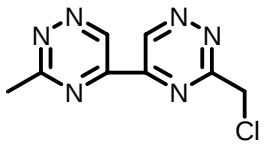
3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine 6



A une solution de vinylpyrrolidine (2,064 g ; 10,63 mmol) dans du toluène (10,5 mL), est ajoutée la 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (2g ; 5,32 mmol). La solution est agitée à 60°C pendant 18 heures. Le résidu obtenu après évaporation est chromatographié sur gel de silice, éluant Hexane : Acétate d'éthyle (4 : 6).
Aspect : poudre jaune
Rendement : 89% (1,85 g)

Formule brute : $C_{10}H_{10}N_4$
Masse moléculaire : 186,21 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 64,50; H : 5,41; N : 30,09
* Mesurée : C : 64,78; H : 5,20; N : 30,19
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,05 (s, 1H); 8,27 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,71 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,26 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 2,87 (s, 3H); 2,60 (s, 3H).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,1 (q); 159,4 (q); 154,3 (q); 151,7 (q); 144,9 (CH); 137,7 (CH); 126,4 (CH); 120,2 (CH); 24,9 (CH_3); 24,3 (CH_3).
MS (EI, m/z): 186 $[M]^{\cdot+}$; 158 $[M\text{-}N_2]^{\cdot+}$; 117 $[M\text{-}N_2\text{-}CH_3CN]^{\cdot+}$
ESMS : 187 $[M+H]^+$.

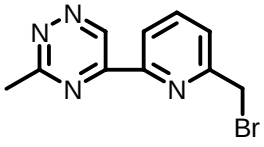
3-chlorométhyl-3'-méthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine 7



Un mélange de 3,3'-diméthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (200 mg ; 1,06 mmol), d'Iodogen **49** (460 mg ; 1,06 mmol) et d'AIBN (9 mg ; 0,05 mmol) est agité dans du toluène dégazé (5 mL) sous argon et sous irradiation par une lampe 100W à la température de 78°C pendant 18 heures. Le précipité est filtré à chaud et lavé plusieurs fois avec du toluène. Le filtrat est évaporé et le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : Et_2O (9 : 1).

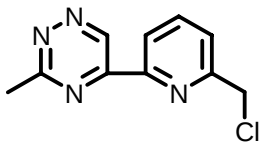
Le produit obtenu est sous forme d'une huile jaune qui cristallise au froid (réfrigérateur) à 4°C. Le produit obtenu est sensible, il est conservé au réfrigérateur et à l'abri de la lumière. Le produit pur est obtenu sous forme d'une poudre jaune.
Rendement : 25% (54 mg)
Formule brute : $C_8H_7ClN_6$
Masse moléculaire : 222,63 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 43,16; H : 3,14; N : 37,75; Cl : 15,92
* Mesurée : C : 43,60; H : 3,41; N : 36,44
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,20 (s, 1H); 10,13 (s, 1H); 4,99 (s, 2H); 2,99 (s, 3H).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,9 (q); 165,9 (q); 152,2 (q); 150,4 (q); 145,2 (CH); 144,7 (CH); 44,93 (CH_2); 24,23 (CH_3).
MS (EI, 70eV, m/z %): 222 $[M]^+$

5-(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine 8



A une solution de 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6** (1 g; 5,37 mmol) dans CCl_4 (50 mL) sous l'Argon on ajoute du NBS (870 mg; 4,89 mmol) et de l'AIBN (81 mg; 0,49 mmol). Le mélange est agité et chauffé à reflux sous une lampe Tungstène (100W) pendant 75 min. Le mélange est filtré, le solide est lavé avec CCl_4 et le filtrat est évaporé. Le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : Et_2O (9 : 1).
Aspect : poudre jaune
Rendement : 31% (436 mg)
Formule brute : $C_{10}H_9BrN_4$
Masse moléculaire : 265,11 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 45,30; H : 3,42; Br : 30,14 ; N : 21,13
* Mesurée : C : 45,05; H : 3,67; N : 20,88
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,05 (s, 1H); 8,39 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,84 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,57 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 4,57 (s, 2H, CH_2Br); 2,88 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,2 (q); 157,8 (q); 153,6 (q); 152,2 (q); 144,9 (CH); 138,8 (CH); 126,6 (CH); 122,2 (CH); 33,6 (CH_2Br); 24,3 (CH_3).
MS (CI, m/z): 267 et 265 $[M]^{\cdot +}$; 185 $[M\text{-}Br]^+$; 116 $[M\text{-}Br\text{-}N_2]^{\cdot +}$

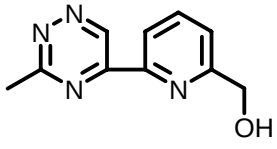
3-(chloromethyl)-5-(6-methylpyridin-2-yl)-1,2,4-triazine 9



Un mélange de 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6** (20 mg ; 0,11 mmol), d'Iodogen **49** (46 mg ; 0,11 mmol) et d'AIBN (1 mg ; 0,005 mmol) est agité dans du toluène dégazé (1 mL) à l'argon, sous une lampe 100W à 78°C pendant 24 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec du toluène. Le filtrat est évaporé pour obtenir un résidu qui est ensuite chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2.

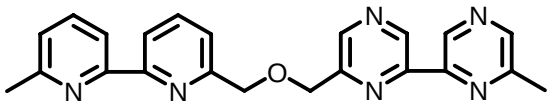
Le produit pur est obtenu sous forme d'une huile jaune qui se solidifie au réfrigérateur à 4°C Produit sensible à la lumière et à la température conservé à l'abri de la lumière.
Aspect : poudre jaune
Rendement : 10% (2,4 mg)
Formule brute : $C_{10}H_9ClN_4$
Masse moléculaire : 220,66 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,16 (s, 1H); 8,33 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,73 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,28 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 4,90 (s, 2H, CH_2Cl); 2,60 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 165,3 (q); 159,6 (q); 155,2 (q); 151,1 (q); 146,2 (CH); 137,9 (CH); 126,9 (CH); 120,7 (CH); 45,5 (CH_2); 24,9 (CH_3).

5-(6-(hydroxymethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine 11



A une suspension d'acétate de sodium (1,36 g; 16,6 mmol) dans l'éthanol anhydre (5 mL) sous argon, est ajouté de la 5-(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine **8** (100 mg; 0,38 mmol). Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 18 heures puis filtré. De la résine Amberlyst-A26 fraîchement activée (200 mg) est alors ajoutée au filtrat pour l'étape de désacétylation. Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis filtré, le filtrat est évaporé. Le résidu est repris au CH_2Cl_2, filtré et évaporé. Le produit brut est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : MeOH (9,7 : 0,3).
Aspect : poudre jaune
Rendement : 80% (61 mg)
Formule brute : $C_{10}H_{10}N_4O$
Masse moléculaire : 202,21 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 59,40; H : 4,98; N : 27,71; O : 7,91
* Mesurée : C : 59,31; H : 3,78; N : 27,30
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,06 (s, 1H); 8,43 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,91 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,52 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 4,89 (s, 2H, CH_2O); 3,90 (s, 1H, OH); 2,93 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,3 (q); 160,6 (q); 153,8 (q); 151,3 (q); 144,6 (CH); 138,4 (CH); 123,8 (CH); 121,8 (CH); 64,8 (CH_2OH); 24,2 (CH_3).
MS (EI, m/z): 202 $[M]^{\cdot+}$

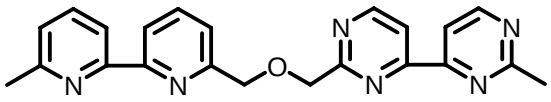
6',6'''-diméthyl-6,6''-[oxybis(méthylène)][2,2'-bipyrazine][2,2'-bipyridine] 12



De la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyrazine **53** (165 mg; 0,82 mmol) est ajoutée à une suspension de NaH (33 mg; 1,4 mmol) dans du THF anhydre (30 mL) à 0°C, sous argon. Le mélange est ensuite agité à 0°C pendant 45 min, est ensuite ramené à température ambiante. La 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **44** (215 mg; 0,82 mmol) est alors ajoutée et le mélange chauffé à 40°C sous agitation pendant 24h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé avec 5mL d'H_2O. La solution est extraite au CH_2Cl_2 (3x10 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est chromatogaphié sur alumine, éluant CH_2Cl_2.
Aspect : poudre blanche
Rendement : 73% (299 mg)
Formule brute : $C_{22}H_{20}N_6O$
Masse moléculaire : 384,43 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,52 (s, 1H, bpz); 9,39 (s, 1H, bpz); 8,90 (s, 1H, bpz); 8,53 (s, 1H, bpz); 8,35 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 8,20 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,86 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,70 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,55 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy); 7,17 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy); 4,96 (s, 2H, OCH_2 bpz); 4,94 (s, 2H, OCH_2 bpy); 2,67 (s, 3H, CH_3 bpz) ; 2,64 (s, 3H, CH_3 bpy).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 157,9 (q bpz); 157,1 (q bpz); 155,9 (q, bpz); 155,4 (q bpz); 153,0 (q bpy); 152,5 (q, bpy); 148,3 (q bpy); 148,1 (q bpy); 145,0 (CH bpz); 143,7 (CH bpz); 142,0 (CH bpz); 140,2 (CH bpz); 137,5 (CH bpy); 137,0 (CH bpy); 123,2

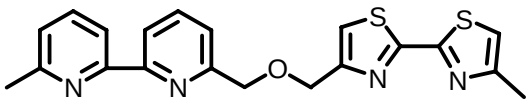
(CH bpy); 121,2 (CH bpy); 120,0 (CH bpy); 118,2 (CH bpy); 74,2 (OCH_2 bpy); 71,8 (OCH_2 bpz); 24,6 (CH3 bpy); 21,6 (CH3 bpz).

6',2'''-diméthyl-6,2''-[oxybis(méthylène)][4,4'-bipyrimidine][2,2'-bipyridine] 13



A une suspension de NaH (140 mg; 3,50 mmol) dans du THF anhydre (30 mL) à 0°C sous Argon, on ajoute de la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **43** (350 mg; 1,73 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 45 min, puis ramené à température ambiante. De la 2-bromométhyl-2'-méthyl-4,4'-bipyrimidine **47** (459 mg; 1,73 mmol) est alors ajoutée. Le mélange réactionnel est chauffé à 40°C, sous agitation pendant 2 heures. La solution résultante est hydrolysée par H_2O (3 mL), puis extraite au CH_2Cl_2 (3x30 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur gel d'alumine, éluant CH_2Cl_2 : Et_2O (8 : 2).
Aspect : poudre blanche
Rendement : 88% (586 mg)
Formule brute : $C_{22}H_{20}N_6O$
Masse moléculaire : 384,43 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,99 (d, J^3 = 5,0 Hz, 1H, bpm); 8,82 (d, J^3 = 5,0 Hz, 1H, bpm); 8,36 (d, J^3 = 5,0 Hz, 1H, bpm); 8,33 (d, J^3 = 8,0 Hz, 1H, bpy); 8,24 (d, J^3 = 5,0 Hz, 1H, bpm); 8,20 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,86 (t, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy); 7,69 (t, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy); 7,65 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,18 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy) ; 5,04 (s, 4H) ; 2,85 (s, 3H, CH_3 bpm); 2,66 (s, 3H, CH_3 bpy).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 168,8 (q, bpm); 167,7 (q bpm); 161,8 (q bpm); 161,2 (q bpm); 159,4 (CH bpm); 159,1 (CH bpm); 158,3 (q bpy); 158,1 (q bpy); 156,3 (q bpy); 155,9 (q bpy); 137,9 (CH bpy); 137,4 (CH bpy); 123,6 (CH bpy); 121,8 (CH bpy); 120,3 (CH bpy); 118,6 (CH bpy); 116,5 (CH bpm); 115,2 (CH bpm); 74,9 (OCH_2 bpy); 73,9 (OCH_2 bpm); 26,5 (CH_3 bpm); 25,1 (CH_3 bpy).

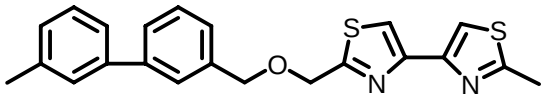
6',4'''-diméthyl-6,4''-[oxybis(méthylène)][2,2'-bithiazole][2,2'-bipyridine] 14



A une suspension de NaH (72 mg; 3,00 mmol) dans du THF anhydre (30 mL) à 0°C sous Argon, on ajouté de la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **43** (300 mg; 1,50 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 45 min. puis ramené à la température ambiante. On ajoute alors le 4-bromométhyl-4'-méthyl-2,2'-bithiazole **54** (411 mg; 1,50 mmol). Le mélange est chauffé à 40°C pendant 20 heures. Après retour à la température ambiante, la solution est hydrolysée par H_2O, (5 mL) puis extraite au CH_2Cl_2 (3x30 mL). Les phases organique sont séchées sur $MgSO_4$, filtrées et évaporées. Le résidu est chromatographié sur gel d'alumine, éluant CH_2Cl_2.
Aspect : poudre blanche

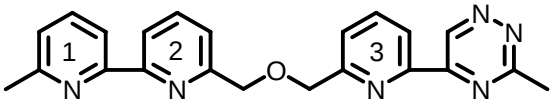
Rendement : 86% (504 mg)
Formule brute : $C_{20}H_{18}N_4OS_2$
Masse moléculaire : 394,51 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,40 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy); 8,24 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,87 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,75 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,57 (d, J^3 = 7,5 Hz, 1H, bpy); 7,42 (s, 1H, btz); 7,22 (d, J^3 = 7,5 Hz, 1H, bpy); 7,00 (s, 1H, btz); 4,91 (s, 2H, OCH_2 bpy); 4,89 (s, 2H, OCH_2 btz); 2,70 (s, 3H, CH_3 bpy); 2,53 (s, 3H, CH_3 btz).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 161,6 (q bpy); 160,4 (q bpy); 157,8 (q bpy); 157,5 (q bpy); 155,8 (q btz); 155,5 (q btz); 155,0 (q btz); 154,1 (q btz); 137,4 (CH bpy); 137,0 (CH bpy); 123,2 (CH bpy); 121,1 (CH bpy); 119,8 (CH bpy); 118,1 (CH bpy); 117,6 (CH btz); 115,7 (CH btz); 73,8 (OCH_2 bpy); 68,6 (OCH_2 btz); 24,6 (CH_3 bpy); 17,1 (CH_3 btz).

6',2'''-diméthyl-6,2''-[oxybis(méthylène)][4,4'-bithiazole][2,2'-bipyridine] 15



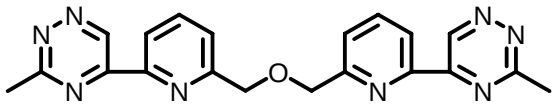
A une suspension de NaH (72 mg; 3,00 mmol) dans du THF anhydre (30 mL) à 0°C sous atmosphère d'Argon, on ajoute de la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **43** (300 mg; 1,50 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 45 min. Le mélange est ensuite ramené à la température ambiante, et du 2-bromométhyl-2'-méthyl-4,4'-bithiazole **56** (411 mg; 1,50 mmol) est alors additionné. Le mélange est agité et chauffé à 40°C pendant 20 heures. Après refroisdissement, la solution est hydrolysée par H_2O 5 mL, puis extraite au CH_2Cl_2 (3x30 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur gel d'alumine, éluant CH_2Cl_2.
Aspect : poudre blanche
Rendement : 86% (504 mg)
Formule brute : $C_{20}H_{18}N_4OS_2$
Masse moléculaire : 394,51 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,39 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H, bpy); 8,23 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,87 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,78 (s, 1H, btz); 7,73 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H, bpy); 7,61 (s, 1H, btz); 7,55 (d, J^3 = 7,5 Hz, 1H, bpy); 7,21 (d, J^3 = 7,6 Hz,1H, bpy); 5,04 (s, 2H, OCH_2 btz); 4,94 (s, 2H, OCH_2 bpy); 2,79 (s, 3H, CH_3 btz); 2,68 (s, 3H, CH_3 btz).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 169,4 (q btz); 166,8 (q btz); 158,3 (q bpy); 157,5 (q bpy); 156,3 (q bpy); 155,9 (q bpy); 151,0 (q btz); 150,6 (q btz); 138,0 (CH bpy); 137,5 (CH bpy); 123,7 (CH bpy); 121,6 (CH bpy); 120,4 (CH bpy); 118,7 (CH bpy); 115,7 (CH btz); 115,1 (CH btz); 74,6 (OCH_2 bpy); 70,2 (OCH_2 btz); 25,1 (CH_3 bpy); 19,7 (CH_3 btz).

5-(6-(((6-(6-méthylpyridin-2-yl)pyridin-2-yl)méthoxy)méthyl)pyridin-2-yl)-3-méthyl-1,2,4-triazine 16



A une suspension de NaH (400 mg; 10,00 mmol) dans du THF anhydre (10 mL) à 0°C sous Argon, on ajoute de la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **43** (200 mg; 1,00 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 45 min. puis ramené à température ambiante. De la 5-(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine (264 mg; 1,00 mmol) est alors ajoutée. Le mélange est agité et chauffé à 40°C pendant 3 heures. Après refroidissement la réaction est hydrolysée par H_2O (3 mL), puis extraite au CH_2Cl_2 (3x30 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : MeOH (9,5 : 0,5), puis CH_2Cl_2 : Et_2O (5 : 5).
Aspect : poudre jaune
Rendement : 66% (251 mg)
Formule brute : $C_{22}H_{20}N_6O$
Masse moléculaire : 384,41 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 68,73; H : 5,24; N : 21,86
* Mesurée : C : 68,41; H : 5,17; N : 21,56
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,02 (s, 1H); 8,36 (d, J^3 = 7,6 Hz, $1H_3$); 8,26 (d, J^3 = 7,8 Hz, $1H_2$); 8,11 (d, J^3 = 7,8 Hz, $1H_1$); 7,84 (t, J^3 = 7,6 Hz, $1H_3$); 7,77 (t, J^3 = 7,8 Hz, $1H_2$); 7,67 (d, J^3 = 7,6 Hz, $1H_3$); 7,61 (t, J^3 = 7,6 Hz, $1H_1$); 7,47 (d, J^3 = 7,5 Hz, $1H_2$); 7,09 (d, J^3 = 7,6 Hz, $1H_1$); 4,85 (s, 2H, OCH_2-pytrz); 4,84 (s, 2H, OCH_2-bpy); 2,87 (s, 3H, pytrz); 2,56 (s, 3H, bpy).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,2 (q); 159,5 (q); 158,3 (q); 157,9 (q); 156,3 (q); 155,8 (q); 154,0 (q); 151,7 (q); 144,9 (CH, trz); 138,4 (CH, 3); 138,0 (CH, 2); 137,5 (CH, 1); 124,5 (CH, 3); 123,8 (CH, 1); 121,8 (CH, 3); 121,6 (CH, 2); 120,0 (CH, 2); 118,7 (CH, 1); 74,6 (OCH_2-bpy); 73,9 (OCH_2-pytrz); 25,0 (CH_3, trz); 24,3 (CH_3, 1).
ESMS: 385 $[M+H]^+$.

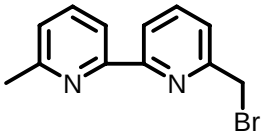
5-(6-(((6-(3-méthyl-1,2,4-triazin-5-yl)pyridin-2-yl)méthoxy)méthyl)pyridin-2-yl)-3-méthyl-1,2,4-triazine 17



A une suspension de NaH (95 mg; 3,96 mmol) dans du THF anhydre (6 mL) à 0°C sous argon, est ajouté de la 5-(6-(hydroxymethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine **11** (80 mg; 0,40 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 45 min. Le mélange est ensuite ramené à la température ambiante. De la 5-(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)-3-methyl-1,2,4-triazine **8** (105 mg; 0,40 mmol) est ajoutée au mélange, agité et chauffé à 40°C pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution est hydrolysée par 5 mL d'H_2O, puis extraite au CH_2Cl_2 (3x30 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur gel d'alumine, éluant CH_2Cl_2 : AcOEt (5 :5).
Aspect : poudre jaune
Rendement : 52% (80 mg)
Formule brute : $C_{20}H_{18}N_8O$
Masse moléculaire : 386,41 g/mol
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 62,17; H : 4,70; N : 29,00
* Mesurée : C : 61,91; H : 4,78; N : 28,94

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,03 (s, 1H); 8,41 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,89 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,00 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H); 4,88 (s, 2H, CH_2O); 2,89(s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 167,2 (q); 159,1 (q); 153,9 (q); 151,9 (q); 144,9 (CH); 138,4 (CH); 124,5 (CH); 121,9 (CH); 74,1 (CH_2-O); 24,3 (CH_3).
ESMS : 409 $[M+Na]^+$; 387 $[M+H]^+$.

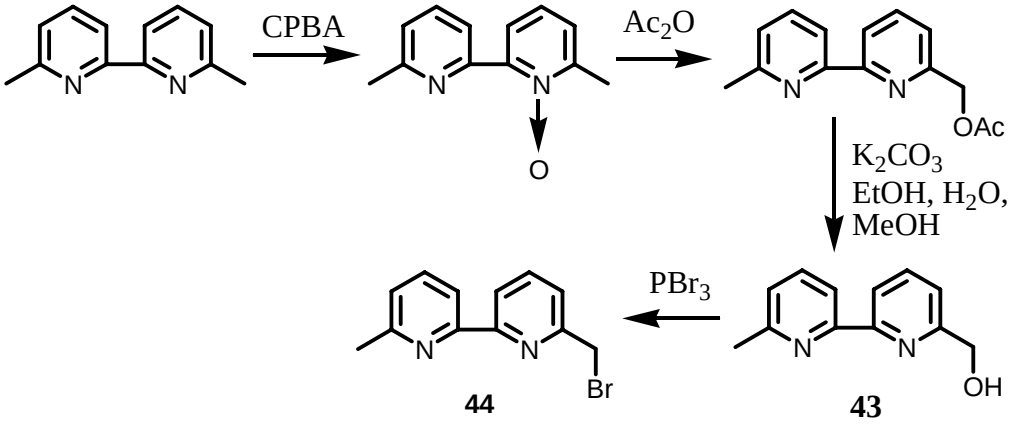
6-Bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine 44



Méthode 1 :

A une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (1 g; 5,43 mmol) dans CCl_4 (100 mL) sous atmosphère d'argon, sont ajoutés NBS (483 mg; 2,72 mmol) et une quantité catalytique d'AIBN (5%). Le mélange sous agitation est chauffé à reflux et irradié par une lampe tungstène (100 W) pendant 1 heure. Le mélange est filtré à chaud, le solide est lavé avec CH_2Cl_2 et le filtrat est évaporé. Le résidu est chromatographié sur gel de Silice avec l'éluant CH_2Cl_2. Rendement : 18% (256 mg).

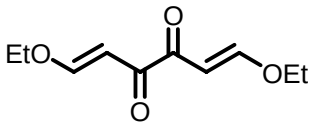
Méthode 2 :



A la solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (1g; 5,4 mmol) dans CH_2Cl_2 anhydre (15 mL) à -20°C, est ajoutée goutte à goutte la solution de m-chloroperbenzoïque (0,93 g; 5,4 mmol) dans CH_2Cl_2 anhydre (7 mL). Après 2 heures, le mélange est évaporé sous vide. L'étape d'acétylation du mono-N-oxyde est effectuée dans la foulée dans l'anhydride acétique (10 mL) par chauffage du brut de réaction à 110°C sous Argon. Après contrôle CCM de la consommation totale du mono-N-oxyde, le mélange est évaporé. L'acétate brut est sous la forme d'une huile marron. L'acétate brut est ajouté à 50 mL EtOH absolu, K_2CO_3 (4g) et H_2O (20 mL) est ajouté dans la solution. Ensuite, ajouter EtOH (30 mL) et MeOH (25 mL). Agiter la solution pendant 20 min. Le mélange est évaporé. Le résidu est repris dans un mélange H_2O : CH_2Cl_2 et la phase aqueuse est extraite par CH_2Cl_2 (3 fois). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et évaporées. Le produit brut est chromatographié sur gel d'aluminium, éluant CH_2Cl_2 : MeOH.

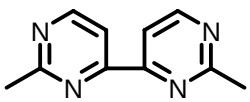
Un mélange de mono-hydroxyméthyl-bipyridine **43** en solution dans $CHCl_3$ (30 mL) et de PBr_3 (2,5 mL) est chauffé à reflux sous agitation et sous Argon pendant 60 min. Après retour à température ambiante, le mélange est lavé avec une solution saturée de $NaHCO_3$ (150 mL) à 0°C. La phase aqueuse est alors extraite par du $CHCl_3$ (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées puis lavées par H_2O (3 x 30 mL), séchées sur $MgSO_4$, filtrées et évaporées. Le produit brut est chromatographié sur gel d'aluminium, éluant CH_2Cl_2 : Hexane (8 : 2).
Aspect : poudre blanche
Rendement : 48% (690 mg).
Formule brute : $C_{12}H_{11}BrN_2$
Masse moléculaire : 263,13 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,35 (d, J^3 = 8,0 Hz, 1H); 8,26 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,81 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,71 (t, J^3 = 7,6 Hz, 1H); 7,46 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H); 7,18 (d, J^3 = 7,6 Hz, 1H); 4,65 (s, 2H, CH_2Br); 2,64 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 158,1 (q);156,7 (q); 154,8 (q); 154,1 (q); 138,4 (CH); 137,9 (CH); 123,7 (CH); 121,9 (CH); 121,5 (CH); 41,8 (CH_2Br); 29,6 (CH_3).

1,6-diethoxy-hexa-1,5-diène-3,4-dione 45



Une solution de chlorure d'oxalyle (0,1 mol; 8,6 mL) dans 25 mL diéthyle éther anhydre est ajouté goutte à goutte à une solution de vinylethyle d'éther (0,225 mol; 21,54 mL) dans 125 mL d'ether anhydre à 20°C pendant 1 heure. Après une agitation pendant 14 heures, de la triéthylamine (28 mL; 0,2 mol) est ajoutée goutte à goutte dans le mélange réactionnel. Après une agitation pendant 4 heures, le mélange est filtré, le filtrat est évaporé jusqu'à la moitié du volume initial et laissé au réfrigérateur pour cristallisation.
Aspect : cristaux blancs
Rendement : 19 % (3,8 g)
Formule brute : $C_{10}H_{14}O_4$
Masse moléculaire : 198,22 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 7,71 (d, J^3 = 12,6 Hz, 2H); 6,10 (d, J^3 = 12,6 Hz, 2H); 3,96 (q, 4H, OCH_2), 1,28 (t, 6H, CH_3).

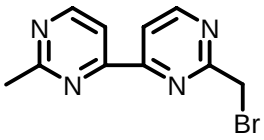
2,2'-diméthyl-4,4'-bipyrimidine 46



(1,15 g; 50 mmol) de sodium est dissous dans l'éthanol absolu (30 mL) sous Argon. A cette solution d'éthanolate on ajoute l'hydrochlorure d'acétamidinium (4,60 g; 48 mmol) à 0°C. La solution est agitée pendant 1 heure, puis refroidie à -10°C. Une solution de 1,6-diethoxy-hexa-1,5-diène-3,4-dione **45** (3,20 g; 16 mmol) est alors ajoutée goutte à goutte. Le

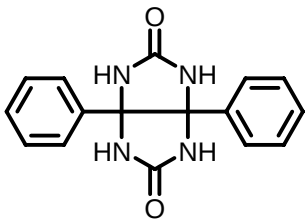
mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à -10°C, puis à température ambiante pendant 4 jours. Le solvant est évaporé. Le résidu est repris par un mélange CH_2Cl_2 : H_2O. Le produit est extrait plusieurs fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées.
Aspect : aiguilles crème
Rendement : 67% (2 g)
Formule brute : $C_{10}H_{10}O_4$
Masse moléculaire : 186,21 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,77 (d, J^3 = 5,3 Hz, 2H); 8,15 (d, J^3 = 5,0 Hz, 2H); 2,76 (s, 6H, CH_3).

2-bromométhyl-2'-méthyl-4,4'-bipyrimidine 47



NBS (1,37 g; 7,74 mmol) et AIBN (106 mg; 0,65 mmol) sont ajoutés à une solution de 2,2'-diméthyl-4,4'-bipyrimidine **46** (2,4 g; 12,88 mmol) dans CCl_4 (100 mL) sous Argon. Le mélange est agité et chauffé à reflux sous une lampe Tungstène (100W) pendant 4 heures. Le mélange est filtré à chaud, le solide est lavé avec CCl_4 et le filtrat est évaporé. Le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : Et_2O (8 : 2).
Aspect : poudre blanche
Rendement : 25% (855 mg)
Formule brute : $C_{10}H_9BrN_4$
Masse moléculaire : 265,11 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,94 (d, J^3 = 5,1 Hz, 1H); 8,85 (d, J^3 = 4,9 Hz, 1H); 8,32 (d, J^3 = 5,1 Hz, 1H); 8,24 (d, J^3 = 5,2 Hz, 1H); 4,69 (s, 2H, CH_2Br); 2,83 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 168,5 (q); 161,9 (q); 159,3 (CH); 158,7 (CH); 161,1 (CH) ; 114,8 (CH) ; 33,6 (CH_2Br); 26,1 (CH_3).

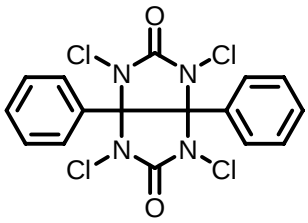
3,6-diphényl glycoluril 48



Un mélange de benzile (52,56 g; 0,25 mol), de l'urée (15 g; 0,25 mol) et HCl concentré (12,5 mL) dans l'éthanol 95° (500 mL) est chauffé à reflux pendant 9 heures. L'urée (15 g; 0,25 mol) est ajoutée toutes les 3 heures jusqu'à une quantité de 60 g. Ensuite, de l'éthanol à 95° (500 mL) et de l' HCl concentré (12,5 mL) sont ajoutés au mélange qui est

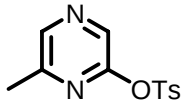
chauffé à reflux pendant 8 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur Büchner. Le résidu est lavé avec de l'éthanol et de l'ether éthylique.
Aspect : poudre blanche
Rendement : quantitatif
Formule brute : $C_{16}H_{14}N_4O_2$
Masse moléculaire : 294,31 g/mol

1,3,4,6-tétrachloro-3,6-diphényl glycoluril (Iodogen ®) 49



Un mélange de 3,6-diphényl glycoluril **48** (15g; 0,05 mol), l'acétate de sodium (18,8g ; 0,23 mol), 250 mL d'H_2O et 1mL de la solution 5% de di-*n*-octyl sulfosuccinate de sodium (AOT) est chauffé à 55°C. 15 g de gaz Cl_2 est bullé dans le mélange pendant 6 heurs. Le mélange est encore agité à la même température pendant une nuit. Le mélange est filtré sur fritté, le résidu solide est lavé par le dichlorométhane. Le filtrat est ensuite séché sur $MgSO_4$, et le solvant est évaporé. Le produit est séché et conservé à 0-4°C.
Aspect : poudre blanche
Rendement : 81 %
Formule brute : $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_2$
Masse moléculaire : 432,09 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 7,27 (d, J^3 = 7,8 Hz, 2H); 7,21 (d, J^3 = 7,8 Hz, 4H); 6,98 (d, J^3 = 7,8 Hz, 4H).

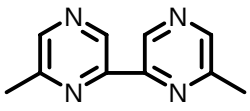
2-p-toluènesulfonyl-6-méthylpyrazine 50



A une solution de triéthylamine (88 mL; 0,63 mol) et de 2-hydroxy-6-méthylpyrazine (23,25 g; 0,211 mol) dans le CH_2Cl_2 (350 mL), est ajoutée goutte à goutte la solution de chlorure de tosyle (44,36 g; 0,233 mol) dans CH_2Cl_2 (150 mL). Après 3 heures, ajouter 400 mL d'eau. La phase aqueuse est lavée avec du CH_2Cl_2 (3 fois). Les phases organiques rassemblées sont évaporées à chaud pour éliminer les traces Et_3N (~70°C). Le produit brut est sous la forme d'un liquide qui cristallise après une nuit au réfrigérateur (-18°C). Le solide obtenu est filtré et alors lavé avec une quantité minimum de l'éther.
Aspect : poudre blanche
Rendement : 46% (1,85 g)
Formule brute : $C_{12}H_{12}N_2O_3S$
Masse moléculaire : 264,3 g/mol

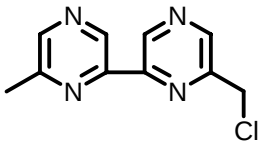
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 8,38 (s, 1H); 8,26 (s, 1H) ; 7,93 (d, J^3 = 8,3 Hz, 2H); 7,38 (t, J^3 = 8,3 Hz, 2H); 2,49 (s, 6H).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 153,5 (q); 152,9 (q); 146,2 (q); 142,9 (CH); 134,9 (CH); 133,7 (q); 130,2 (CH); 129,2 (CH); 22,2 (CH_3); 21,3 (CH_3).

6,6'-diméthyl-2,2'-bipyrazine 51



A une solution de triphénylphosphine (46,86 g; 0,179 mol) dans du DMF (40 mL) à 50°C sous argon et sous agitation, sont ajoutés du chlorure de nickel (II) hexahydrate (10,8 g; 45,8 mmol) et de la poudre de zinc (3 g; 45,8 mmol). Lorsque la solution devient rouge foncée et homogène, une solution de 2-*p*-toluènesulfonyl-6-méthylpyrazine **50** (10 g; 37,9 mmol) dans du DMF (18 mL) est ajoutée par petites portions au milieu réactionnel. Après 4 heures à 50°C, la solution est refroidie à la température ambiante. 14 mL d'une solution d'ammoniaque à 28% et 75 mL d'eau sont ajoutés au mélange. La suspension est alors traitée par un courant d'air comprimé sous agitation pendant une nuit, puis filtrée, le résidu solide (sels de nickel + triphenylphosphine oxyde) est lavé au CH_2Cl_2 et le filtrat est extrait au CH_2Cl_2. Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau, séchées sur $MgSO_4$. Le résidu obtenu après évaporation est chromatographié sur gel de silice avec l'éluant hexane/ dichlorométhane en augmentant progressivement le gradient du dichlorométhane (de 50% à 80%).
Aspect : poudre blanche
Rendement : 57% (1,989 g)
Formule brute : $C_{10}H_{10}N_4$
Masse moléculaire : 186,09 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,40 (s, 2H); 8,54 (s, 2H); 2,68 (s, 6H).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 153,5 (q); 149,0 (q); 145,3 (CH); 140,6 (CH); 22,1 (CH_3).

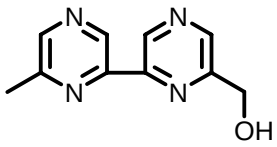
6-chlorométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyrazine 52



A une solution de 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyrazine **51** (1g; 5,37 mmol) dans CCl_4 (100ml), sont ajoutés l'Iodogen® **49** (1,16g; 2,69mmol) et de l'AIBN (44mg; 0,269 mmol). Le mélange est agité et chauffé à reflux sous argon pendant 24 heures. Le mélange est filtré immédiatement à chaud, et le solide est lavé avec CCl_4. Le filtrat est évaporé. Le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : Et_2O (gradient d'Et_2O de 1 à 5%).
Aspect : poudre blanche
Rendement : 31% (366 mg)

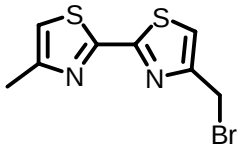
Formule brute : $C_{10}H_9ClN_4$
Masse moléculaire : 220,05 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,54 (s, 1H); 9,38 (s, 1H); 8,81 (s, 1H); 8,53 (s, 1H); 4,78 (s, 2H, CH_2Cl); 2,66 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 153,1 (q); 151,0 (q); 148,5 (q); 147,7 (q); 145,2 (CH); 144,4 (CH); 143,1 (CH); 142,4 (CH); 43,9 (CH_2Cl); 21,6 (CH_3).

6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyrazine 53



A une solution de 6-chlorométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyrazine **52** (366 mg; 1,66 mmol) dans l'éthanol absolu (20 ml), est ajouté de l'acétate de sodium (1,36 g; 16,6 mmol) sous argon. Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 40 heures. Le mélange est filtré. De la résine Amberlyst-A26 fraîchement activée (500 mg) est ajoutée au filtrat. Le mélange est agité pendant 10 minutes, puis filtré, le filtrat est évaporé. Le résidu est repris au CH_2Cl_2 et lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée.
Aspect : poudre jaune pâle
Rendement : 94% (316 mg)
Formule brute : $C_{10}H_{10}N_4O$
Masse moléculaire : 202,09 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 25°C) : δ (ppm) = 9,50 (s, 1H); 9,36 (s, 1H); 8,73 (s, 1H); 8,52 (s, 1H); 4,95 (d, J^3 = 4,2 Hz, 2H, CH_2OH); 3,66 (s, 1H,OH); 2,67 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 25°C) : δ (ppm) = 153,9 (q); 153,3 (q); 148,1 (q); 148,0 (q); 145,0 (CH); 143,0 (CH); 141,8 (CH); 140,0 (CH); 63,0 (CH_2OH); 21,6 (CH_3).

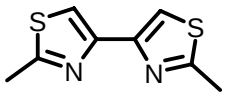
4-bromométhyl-4'-méthyl-2,2'-bithiazole 54



A un mélange de 4,4'-diméthyl-2,2'-bithiazole (1 g; 5,10 mmol) et de NBS (830 mg; 4,66 mmol) dans CCl_4 (75 mL), est ajouté du peroxyde de benzoyle (100 mg). La solution est agitée, chauffée à reflux sous une lampe au Tungstène (100W) pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré et le filtrat est évaporé. Le résidu est chromatographié sur gel d'aluminium, éluant CH_2Cl_2 : Hexane (1 : 1) pour éliminer le succinimide. Le produit brut est chromatographié une seconde fois sur gel de silice, éluant CH_2Cl_2 : hexane avec un gradient de CH_2Cl_2 de 70% à 100%.
Aspect : poudre blanche
Rendement : 35% (500 mg)
Formule brute : $C_8H_7BrN_2S_2$

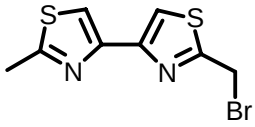
Masse moléculaire : 275,19 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 7,41 (s, 1H); 7,04 (s, 1H); 4,64 (s, 2H, CH_2Br) ; 2,54 (s, 3H, CH_3).

2,2'-diméthyl-4,4'-bithiazole 55



A une solution de 1,4-dibromo-2,3-butanedione(12,19 g; 50 mmol) dans MeOH (200 mL), est ajouté du thioacétamide (7,51 g; 100 mmol). La solution devient rouge, est agité et chauffée à reflux pendant 15 min. Le mélange encore chaud est ajouté dans 300 mL d'H_2O. Le mélange est neutralisé par une solution de $NaHCO_3$ saturée jusqu'à pH = 7. Le précipité est filtré et séché.
Aspect : poudre brune
Rendement : 43% (3,84 g)
Formule brute : $C_8H_8N_2S_2$
Masse moléculaire : 196,29 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 7,62 (s, 2H); 2,78 (s, 6H).

2-bromométhyl-2'-méthyl-4,4'-bithiazole 56



A une solution de 2,2'-diméthyl-4,4'-bithiazole **55** (1 g; 5,10 mmol) dans CCl_4 (100 mL), est ajouté du NBS (992 mg; 5,61 mmol). Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 30 min. A la solution peroxyde de benzoyle (85 mg) est ajouté et le mélange est chauffé à reflux sous une lampe Tungstène (100W) pendant 45 min. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis filtré. Le solide est lavé avec CCl_4, puis le filtrat est évaporé. Le résidu d'évaporation est chromatographié sur gel de silice, éluant : CH_2Cl_2.
Aspect : poudre crème
Rendement : 31% (429 mg)
Formule brute : $C_8H_7BrN_2S_2$
Masse moléculaire : 275,19 g/mol
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 7,82 (s, 1H); 7,64 (s, 1H); 4,79 (s, 2H, CH_2Br) ; 2,79 (s, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 166,4 (q); 165,8 (q); 150,8 (q); 149,7 (q); 116,9 (CH); 115,2 (CH); 26,6 (CH_2Br); 19,2 (CH_3).

Complexe [hydrazine : hydroquinone] (1 :1) 57
De l'hydroquinone (12,11 g; 0,11 mol) est ajoutée dans H_2O 10 mL contenant du monohydrate d'hydrazine (11 g; 0,22 mol). La suspension est chauffée, agitée et de l'eau (environ 20 mL au total) est ajoutée par petites portions jusqu'à la dissolution complète de l'hydroquinone. Après retour à la température ambiante, des cristaux apparaissent rapidement. La cristallisation est terminée au froid à 0°C. La suspension de cristaux est filtrée sur verre fritté, le précipité lavé avec de l'eau glacée, puis placé au dessicateur. Rdt = 81% (12,67 g).

III. AUTO-ASSEMBLAGES AVEC LES METAUX DE TRANSITION

$[Ag(btrz)_2]PF_6$ 19

A une solution de 3,3'-méthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (15 mg; 0,08 mmol) dans l'acétone (5 mL), est ajouté AgPF6 (10,1 mg; 0,04 mmol). La solution est agitée sous l'Argon à la température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'acétone. Après plusieurs jours, des cristaux feuillés jaunes se forment sur les parois.
RMN ^{1}H (Acétone-d6, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,98 (s, 1H); 2,90 (s, 3H).
SMIES (CH_3CN, *m/z*) : 517,15 [monochargé composé Ag ?]$^+$; 487.12 $[Ag(btrz)_2]^+$.

$[Ag(btrz)_2]SbF_6$ 19B

A une solution de 3,3'-méthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (20 mg; 0,11 mmol) dans l'acétone (5 mL), est ajouté $AgSbF_6$ (18,3 mg; 0,05 mmol). La solution est agitée sous argon à la température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé par évaporation lente d'une solution de complexe dans le mélange acétonitrile / diéthyléther. Après plusieurs jours, de grands cristaux jaunes se forment sur les parois.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,08 (s, 1H); 2,97 (s, 3H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 189,3 $[btrz+H]^+$; 235 $[SbF6]^-$.

$[Zn(btrz)_2](CF_3SO_3)_2$ 20

A une solution de 3,3'-méthyl-5,5'-bis-1,2,4-triazine **3** (20 mg; 0,11 mmol) dans l'acétone (5 mL), est ajouté $Zn(OTf)_2$ (19,3 mg; 0,05 mmol). La solution est agitée sous argon à la température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant : acétone /diéthyléther. Après plusieurs jours, des cristaux en feuillets jaunes se forment sur les parois.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,08 (s, 1H); 2,98 (s, 3H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 401,0 $[Zn(btrz)(CF_3SO_3)]^+$; 221,4 $[Zn(btrz)]^{2+}/2$; 190,3 $[btrz+H]^+$.
Formule : $[Zn(btrz)(H_2O)_4](CF_3SO_3)_2$
Masse moléculaire : 623,78 (monomère)

$[Cu(cpytrz)_2]PF_6$ 21

A une solution de 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine **5** (50 mg; 0,22mmol) dans du méthanol (10 mL), est ajouté $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ (41,1 mg; 0,11 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant : CH_2Cl_2 / Et_2O. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment sur les parois à l'interface.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,07 (s, 1H); 8,36 (s, 1H); 3,13 (t, J^3 = 7,8 Hz, 2H); 3,04 (t, J^3 = 7,8 Hz, 2H); 2,76 (s, 3H); 2,49 (s, 3H); 2,23 (m, 2H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 515,2 $[Cu(cpytrz)_2]^+$.
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 47,24; H : 4,27; N : 16,95
* Mesurée : C : 46,62; H : 4,37; N : 16,51

$[Ag(cpytrz)_2]PF_6$ 22

A une solution de 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine **5** (50 mg; 0,22mmol) dans du méthanol (10 mL), est ajouté $AgPF_6$ (28 mg; 0,11 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant : CH_2Cl_2 / Et_2O. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment sur les parois à l'interface.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,04 (s, 1H); 8,31 (s, 1H); 3,11 (t, J^3 = 7,8 Hz, 2H); 3,03 (t, J^3 = 7,8 Hz, 2H); 2,86 (s, 3H); 2,60 (s, 3H); 2,21 (m, 2H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 559,0 $[Ag(cpytrz)_2]^+$; 333,2 $[Ag(cpytrz)]^+$; 227,3 $[cpytrz+H]^+$.
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 44,27; H : 4,00; N : 15,89
* Mesurée : C : 44,58; H : 4,34; N : 15,91

$[Ag(cpytrz)_2]SbF_6$ 22B

A une solution de 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine **5** (20 mg; 0,09mmol) dans méthanol (4 mL), est ajouté $AgSbF_6$ (15 mg; 0,04 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu jaune obtenu est recristallisé par évaporation lente dans l'acétone. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment.
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,03 (s, 1H); 8,29 (s, 1H); 3,09 (t, J^3 = 7,3 Hz, 2H); 3,01 (t, J^3 = 7,3 Hz, 2H); 2,87 (s, 3H); 2,60 (s, 1H); 2,22 (m, 2H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 559,0 $[Ag(cpytrz)_2]^+$.

$[Zn(cpytrz)_2]Cl_2$ 23

A une solution de 6,7-dihydro-1-méthyl-3-(3-méthyl-1,2,4-triazine-5-yl)-5H-cyclopenta[c]pyridine **5** (50 mg; 0,22mmol) dans du méthanol (10 mL), est ajouté $ZnCl_2$ anhydre (15 mg; 0,11 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans le méthanol. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment sur les parois.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,18 (s, 1H); 8,46 (s, 1H); 3,21 (t large, 2H); 3,14 (t large, 5H); 2,84 (s, 3H); 2,28 (m, 2H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 550,9 $[Zn(cpytrz)_2Cl]^+$; 484,3 $[Zn(cpytrz)_3]^{2+}/2$; 371,4 $[Zn(cpytrz)_4]^{2+}/2$; 325,0 $[Zncpytrz)Cl]^+$; 258,4 $[Zn(cpytrz)_2]^{2+}/2$; 227,4 $[cpytrz+H]^+$.

$[Cu(pytrz)_2]PF_6$ 24

A la solution de 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6** (50 mg; 0,27 mmol) dans méthanol (10 mL), est ajouté $[Cu(CH_3CN)]PF_6$ (50 mg; 0,13 mmol). La solution est agitée sous l'Argon à la température ambiante et devient rouge noire. Après une nuit, le solvant est évaporé. Le résidu noir obtenu est recristallisé dans un tube d'essai bouché par diffusion lente de vapeur de Et_2O à travers une solution de complexe dans MeOH. Après plusieurs jours, des cristaux noirs se forment sur les parois.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,10 (s, 1H); 8,38 (d large, J^3 = 6,6 Hz, 1H); 8,02 (t large, 1H); 7,61 (d large, J^3 = 5,8 Hz, 1H); 2,90 (s, 3H); 2,67 (s, 3H).
SMIES (CH_3OH, 80°C, m/z) : 435,1 $[Cu(pytrz)_2]^+$.

$[Ag(pytrz)_2]PF_6$ 25

A une solution de 3-méthyl-5(6-méthylpyridine-2-yl)-1,2,4-triazine **6** (50 mg; 0,27 mmol) dans du méthanol (10 mL), est ajouté $AgPF_6$ (34 mg; 0,13 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu jaune obtenu est recristallisé dans un tube d'essai bouché par diffusion lente de vapeur de Et_2O à travers une solution de complexe dans CH_2Cl_2 (et quelques gouttes MeOH). Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment sur les parois.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,06 (s, 1H); 8,35 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,94 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,52 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 2,91 (s, 3H); 2,68 (s, 3H).
SMIES (CH_3OH, 80°C, m/z) : 479,1 $[Ag(pytrz)_2]^+$.

$[Cu(bpy\text{-}pytrz)]PF_6$ 27

A une solution de 5-(6-(((6-(6-méthylpyridin-2-yl)pyridin-2-yl)méthoxy)méthyl)pyridin-2-yl)-3-méthyl-1,2,4-triazine **16** (20 mg; 0,05 mmol) dans l'acétonitrile (4 mL), est ajouté du $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ (19,4 mg; 0,05 mmol). Le mélange rouge foncé presque noir est chauffé jusqu'à dissolution du $Cu(CH_3CN)_4PF_6$. La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu noir obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant :

CH_3CN / Et_2O. Après plusieurs jours, des cristaux rouges noirs se forment sur les parois à l'interface.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,21 (s, 1H); 8,46 (d, J^3 = 8,0 Hz, 1H); 8,28 (m, 2H); 8,14 (t, J^3 = 8,0 Hz, 1H); 8,00 (m, 2H); 7,54 (d, J^3 = 7,5 Hz, 1H); 7,14 (d, J^3 = 7,2 Hz, 1H); 7,02 (d, J^3 = 7,2 Hz, 1H); 4,09 (d, J^3 = 12,7 Hz, 1H, CH-O); 3,94 (d, J^3 = 12,4 Hz, 1H, CH-O); 3,83 (d, J^3 = 13,7 Hz, 1H, CH-O); 3,71 (d, J^3 = 14,0 Hz, 1H); 2,55 (s, 3H); 2,06 (s, 3H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 446,9 $[Cu(bpy\text{-}pytrz)]^+$.
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 44,56; H : 3,40; N : 14,17
* Mesurée : C : 44,84; H : 3,59; N : 14,32

[Ag(bpy-pytrz)]PF_6 28

A une solution de 5-(6-(((6-(6-méthylpyridin-2-yl)pyridin-2-yl)méthoxy)méthyl)pyridin-2-yl)-3-méthyl-1,2,4-triazine **16** (20 mg; 0,05 mmol) dans l'acétonitrile (4 mL), est ajouté du $AgPF_6$ (13,2 mg; 0,05 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu jaune obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant : CH_3CN / Et_2O. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment sur les parois à l'interface.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,93 (s, 1H); 8,32 (d, J^3 = 8,3 Hz, 1H); 8,19 (d J^3 = 7,8 Hz, 1H); 8,10 (d, J^3 = 8,3 Hz, 1H); 8,03 (t, J^3 = 8,3 Hz, 1H); 7,92 (t, J^3 = 7,3 Hz, 1H); 7,91 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,64 (d, J^3 = 7,8Hz, 1H); 7,57 (d, J^3 = 7,8Hz, 1H); 7,41 (d, J^3 = 7,3 Hz, 1H); 4,82 (s, 2H, OCH_2-pytrz); 4,77 (s, 2H, OCH_2-bpytrz); 2,84 (s, 3H, pytrz); 2,49 (s, 3H, bpy).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 491,2 $[Ag(bpy\text{-}pytrz)]^+$.

[Ag(bpy-pytrz)]SbF_6 28B

A une solution de 5-(6-(((6-(6-méthylpyridin-2-yl)pyridin-2-yl)méthoxy)méthyl)pyridin-2-yl)-3-méthyl-1,2,4-triazine **16** (20 mg; 0,05 mmol) dans l'acétonitrile (4 mL), est ajouté du $AgSbF_6$ (18 mg; 0,05 mmol). La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu jaune obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant : CH_3CN / Et_2O. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment sur les parois à l'interface.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 9,72 (s, 1H); 8,11 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,96 (d J^3 = 8,3 Hz, 1H); 7,89 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,81 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,74 (t, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,72 (t, J^3 = 8,3 Hz, 1H); 7,39 (d, J^3 = 7,8Hz, 1H); 7,31 (d, J^3 = 7,8Hz, 1H); 7,24 (d, J^3 = 7,3 Hz, 1H); 4,56 (s, 2H, OCH_2-pytrz); 4,51 (s, 2H, OCH_2-bpytrz); 2,61 (s, 3H, pytrz); 2,58 (s, 3H, bpy).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 491,1 $[Ag(bpy\text{-}pytrz)]^+$.
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 41,46; H : 3,16; N : 13,19
* Mesurée : C : 41,42; H : 3,23; N : 13,2

[Co-(bpy-bpz)]Cl_2 30

A une solution de 6',6'''-diméthyl-6,6''-[oxa-bis(méthylène)][2,2'-bipyrazine][2,2'-bipyridine] **12** (50 mg; 0,13 mmol) dans l'acétonitrile (10 mL), est ajouté du $CoCl_2.6H_2O$ (34 mg; 0,14 mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à la dissolution de $CoCl_2$. La solution est agitée pendant une nuit sous argon à température ambiante. Le solvant est évaporé. La poudre bleue obtenue est recristallisée dans un tube à essai bouché par diffusion solvant /non solvant. : CH_2Cl_2 / Ether Après plusieurs jours, des monocristaux bleus outremer se forment sur les parois à l'interface.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 76,06 (s, 1H, bpy); 61,75 (s, 1H, bpy); 59,40 (s, 1H, bpy); 23,50 (s, 1H, bpz); 20,93 (s, 1H, bpy); 7,54-0 (m); -7,79 (s, 1H, bpy); -17,02 (s, 1H, bpy); -17,54 (s, 1H, bpz); -23,35 (s, 1H, bpz); -56,32 (s, 1H, bpz).

SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 478,0 $[Co(bpy\text{-}bpz)Cl]^+$; 221,8 $[Co(bpy\text{-}bpz)]^{2+}$.

Analyse élémentaire

* Calculée : C : 51,38; H : 3,92; N : 16,34
* Mesurée : C : 50,73 ; H : 3,96; N : 15,86

Formule : $[Co(bpy\text{-}bpz)]Cl_2$

Masse moléculaire : 514,27 g/mol

[Ni(bpy-bpm)]Cl_2 32

A une solution de 6',2'''-diméthyl-6,2''-[oxa-bis(méthylène)][4,4'-bipyrimidine][2,2'-bipyridine] **13** (20 mg; 0,05 mmol), est ajouté du $NiCl_2.6H_2O$ (13,6 mg; 0,06 mmol) dans l'acétonitrile. Le mélange est chauffé jusqu'à la dissolution de $NiCl_2$ puis agité sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant /non solvant : MeOH /Ether. Après plusieurs jours, des cristaux verts du complexe se forment à l'interface.

SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 477,0 $[Ni(bpy\text{-}bpm)Cl]^+$; 221,3 $[Ni(bpy\text{-}bpm)]^{2+}$/2.

Analyse élémentaire

* Calculée : C : 48,04; H : 4,40; N : 15,28
* Mesurée : C : 47,83 ; H : 4,40; N : 15,17

[Ni_2(bpy-bpm)]Cl_4 32B

A une solution de 6',2'''-diméthyl-6,2''-[oxa-bis(méthylène)][4,4'-bipyrimidine][2,2'-bipyridine] **13** (20 mg; 0,05 mmol), est ajouté du $NiCl_2.6H_2O$ (26,0 mg; 0,11 mmol)daszn l'acétonitrile (10 mL). Le mélange est chauffé jusqu'à la dissolution de $NiCl_2$. La solution est agitée sous l'Argon à la température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant /non solvant. MeOH /Ether. Après plusieurs jours, des cristaux verts du complexe se forment à l'interface.

L'analyse en masse et l'analyse élémentaire montrent que les cristaux correspondent au complexe mononickel précédent. Le complexe dinucléaire de Nickel n'est pas obtenu.

[Ni(bpy-btz-2,2')]Cl_2 35

A une solution de 6',4'''-diméthyl-6,4''-[oxa-bis(méthylène)][2,2'-bithiazole][2,2'-bipyridine] **14** (30 mg; 0,08 mmol) dans CH_3CN (10 mL), est ajouté du $NiCl_2.6H_2O$ (20 mg; 0,08 mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution du $NiCl_2$. La solution est agitée pendant une nuit sous argon à température ambiante, la solution vire au rose. Le solvant est évaporé et la poudre rose obtenue est recristallisée dans un tube à essai bouché par diffusion solvant /non solvant. : CH_2Cl_2 + quelques gouttes MeOH / CH_3CN. Après plusieurs jours, des cristaux rouges se forment sur les parois à l'interface.
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 486,9 $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$; 423,8 $[2(bpy\text{-}btz2,2')Ni]^{2+}/2$
Analyse élémentaire
* Calculée : C : 45,83; H : 3,46; N : 10,69; S : 12,24
* Mesurée : C : 45,91; H : 3,67; N : 10,77; S : 11,60
Formule : $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl_2]$
Masse moléculaire : 524,11 g/mol

$[Ni_2$(bpy-btz2,2')$]Cl_4$ 36

A une solution de 6',4'''-diméthyl-6,4''-[oxa-bis(méthylène)][2,2'-bithiazole][2,2'-bipyridine] **14** (30 mg; 0,08 mmol) dans MeOH (10 mL), est ajouté du $NiCl_2.6H_2O$ (72 mg; 0,30 mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution de $NiCl_2$. La solution est agitée pendant une nuit sous argon à température ambiante et vire au vert. Le solvant est évaporé. La poudre verte obtenue est recristallisée dans un tube à essai bouché par diffusion solvant /non-solvant : CH_2Cl_2 / CH_3CN. Après plusieurs jours, des cristaux verts se forment sur les parois à l'interface.
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 616,7 $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')Cl_3]^+$; 486,9 $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$; 423,2 $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')_2]^{2+}/2$; 291 $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')Cl_2]^{2+}/2$; 226,3 $[Ni(bpy\text{-}btz2,2')]^{2+}/2$.
Formule : $[Ni_2(bpy\text{-}btz2,2')(CH_3CN)Cl_4]$
Masse moléculaire : 694,76 g/mol

[Co(bpy-btz2,2')]Cl_2 37

A une solution de 6',4'''-diméthyl-6,4''-[oxa-bis(méthylène)][2,2'-bithiazole][2,2'-bipyridine] **14** (30 mg; 0,08 mmol) dans CH_3CN (10 mL), est ajouté du $CoCl_2.6H_2O$ (20 mg; 0,08 mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution de $CoCl_2$. La solution est agitée pendant une nuit sous argon à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est recristallisé dans un tube à essai bouché par diffusion solvant / non-solvant : CH_2Cl_2 + quelques gouttes MeOH / CH_3CN. Après plusieurs jours, des cristaux bleus se forment sur les parois à l'interface.
SMIES (CH_3OH, 80°C, m/z) : 487,9 $[Co(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$; 423,7 $[2(bpy\text{-}btz2,2')Co]^{2+}/2$; 226,9 $[(bpy\text{-}btz2,2')Co]^{2+}/2$.

[Cu(bpy-btz2,2')]Cl_2 38

A une solution de 6',4'''-diméthyl-6,4''-[oxa-bis(méthylène)][2,2'-bithiazole][2,2'-bipyridine] **14** (30 mg; 0,08 mmol) dans CH_3CN (10 mL), est ajouté du $CuCl_2$;$2H_2O$ (14 mg; 0,08 mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution de $CuCl_2$. La solution est agitée pendant une nuit sous argon à la température ambiante. Le solvant est évaporé. La poudre jaune obtenue est recristallisée dans le DMSO. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes se forment.
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 492,0 $[Cu(bpy\text{-}btz2,2')Cl]^+$; 457,0 $[Cu(bpy\text{-}btz2,2')]^+$; 229 $[Cu(bpy\text{-}btz2,2')]^{2+}/2$.
Formule : $[Cu(bpy\text{-}btz2,2')Cl_2]$
Masse moléculaire : 528,97 g/mol

[Ni_2(bpy-btz-4,4)]Cl_4 39

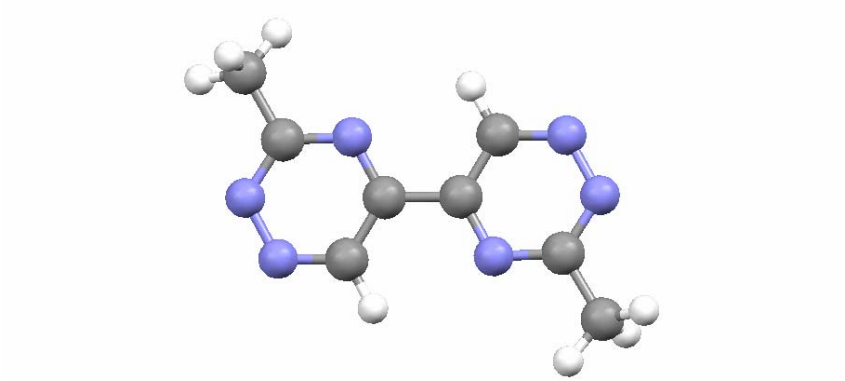
A une solution de 6',2'''-diméthyl-6,2''-[oxybis(méthylène)][4,4'-bithiazole][2,2'-bipyridine] **15** (10 mg; 0,03 mmol) dans CH_3CN (4 mL), est ajouté du $NiCl_2.6H_2O$ (15 mg; 0,06 mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution de $NiCl_2$. La solution est agitée pendant une nuit sous argon à température ambiante. Le solvant est évaporé. La poudre verte obtenue est recristallisée dans un tube à essai bouché par diffusion solvant/non-solvant : CH_3OH / éther. Après plusieurs jours, des cristaux verts se forment sur les parois à l'interface.
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 616,7 $[Ni_2(bpy\text{-}btz4,4')Cl_3]^+$; 486,9 $[Ni(bpy\text{-}btz4,4')Cl]^+$; 226,2 $[Ni(bpy\text{-}btz4,4')]^{2+}/2$.
Formule : $[Ni_2(bpy\text{-}btz4,4')(CH_3OH)_2Cl_3]Cl.CH_3OH$
Masse moléculaire : 682,34 g/mol

[UO_2(bpy-pytrz)]$(NO_3)_2$ 42

A une solution de 5-(6-(((6-(6-méthylpyridin-2-yl)pyridin-2-yl)méthoxy)méthyl)pyridin-2-yl)-3-méthyl-1,2,4-triazine **16** (20 mg; 0,05 mmol) dans l'acétonitrile (4 mL), est ajouté du $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ (26,2 mg; 0,05 mmol). Il apparaît après 5 min un précipité. Le mélange jaune est agité sous argon à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le résidu jaune obtenu est recristallisé dans le MeOH. Après une journée, des cristaux jaunes se forment.
RMN ^{1}H (CD_3CN, 400 MHz, 25°C, δ ppm) : 10,02 (s, 1H); 8,45 (d, J^3 = 7,1 Hz, 1H); 8,29 (t, J^3 = 7,8 Hz, 2H); 8,06 (t, J^3 = 7,8 Hz, 3H); 7,79 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,73 (d, J^3 = 7,8 Hz, 1H); 7,50 (d, J^3 = 7,3 Hz, 1H); 4,97 (s, 2H); 4,96 (s, 2H); 2,89 (s, 3H); 2,70 (s, 3H).
SMIES (CH_3OH, *m/z*) : 716,0 $[UO_2(NO_3)(bpy\text{-}pytrz)]^+$; 385,3 $[(bpy\text{-}pytrz)+H]^+$.

IV. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

Structure 1 : $C_8H_8N_6$ **3**



Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit **3** dissout dans l'acétone.

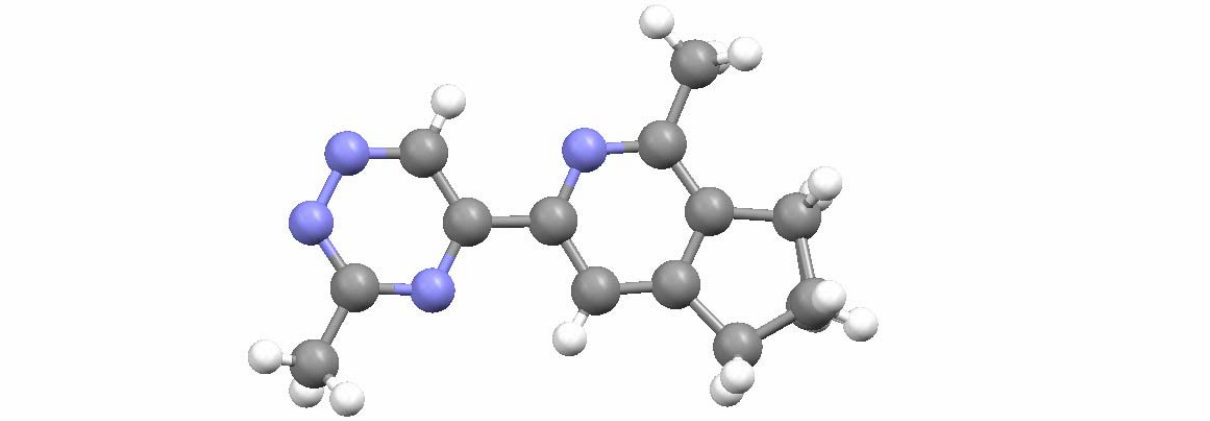
Données cristallographique :

Empirical formula	$C_8H_8N_6$	
Formula weight	188.2 $g.mol^{-1}$	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 5.5158(1)	α [°] = 90
	b [Å] = 11.6940(2)	β [°] = 100,765(1)
	c [Å] = 9.9613(1)	χ[°] = 90
Volume	860.09(2) $Å^3$	
Density (calculated)	1.45	
Z	4	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Absorption coefficient	0.100 mm^{-1}	
F(000)	392	
Reflections collected	37598	
Unique reflections	8962	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	1.10 $Å^{-1}$	
R_{int}	3.6 %	

Spherical refinement

$R1[F^2 > 2\ \sigma(F^2)]$	5.12 %
$wR2(F^2)$; S	15.7 %, 0.991
reflections used $[F^2 > 2\ \sigma(F^2)]$	4909
Number of parameters	159
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.000
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.60, -0.47 $eÅ^{-3}$

Structure 2 : $C_{13}H_{14}N_4$ **5**



Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit **5** dissout dans le pentane.

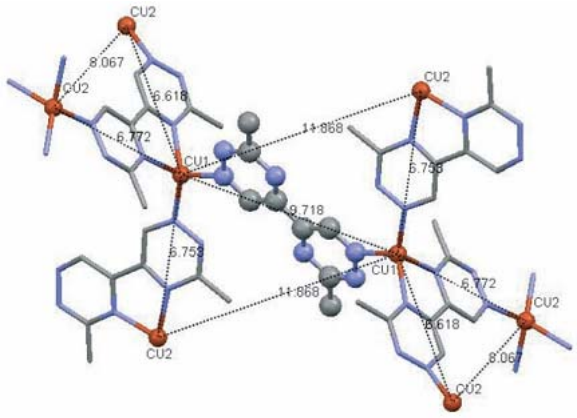
Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{13}H_{14}N_4$	
Formula weight	454.6 $g.mol^{-1}$	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 6.8842(11)	α [°] = 90
	b [Å] = 13.7068(20)	β [°] = 95.474(4)
	c [Å] = 11.9883(19)	χ[°] = 90
Volume	1126.06(5) $Å^3$	
Density (calculated)	1.34	
Z	4	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	0.084 mm^{-1}	
F(000)	484	
Reflections collected	8153	
Unique reflections	2984	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.703 $Å^{-1}$	
R_{int}	5.3 %	

Spherical refinement

R1[$F^2 > 2\,\sigma(F^2)$]	5.9 %
*w*R2(F^2); S	16.9 %, 1.038
reflections used [$F^2 > 2\,\sigma(F^2)$]	1792
Number of parameters	224
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.33, -0.34 $eÅ^{-3}$

Structure 3 : [**Cu**$_2$($C_8H_8N_6$)$_{5/2}$]PF_6 **18**



Condition de cristallisation : Des monocristaux **18** ont été obtenus par cristallisation dans l'acétone.

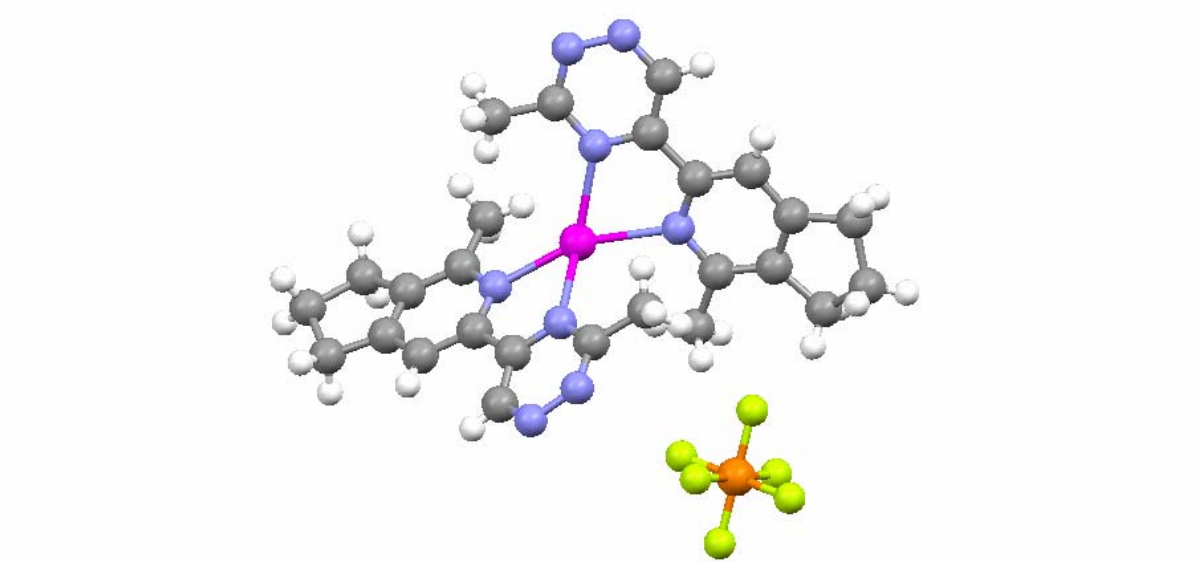
Données cristallographique :

Empirical formula	**Cu**$_2$($C_8H_8N_6$)$_{5/2}$(PF_6)$^{2-}$	
Formula weight	887.55 g.mol^{-1}	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 11.6531(7)	α [°] = 90
	b [Å] = 21.9875(13)	β [°] = 110.029(2)
	c [Å] = 15.3104(9)	χ [°] = 90
Volume	3685.6(4) Å^3	
Density (calculated)	1.60	
Z	4	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Absorption coefficient	1.34 mm^{-1}	
F(000)	1764	
Reflections collected	24545	
Unique reflections	9214	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.69 Å^{-1}	
R_{int}	10.6 %	

Spherical refinement

R1[$F^2 > 2\,\sigma(F^2)$]	11.93 %
*w*R2(F^2); S	31.3 %, 1.03
reflections used [$F^2 > 2\,\sigma(F^2)$]	4095
Number of parameters	409
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	2.32, -2.77 *e*Å^{-3}

Structure 4 : [**Ag**($C_{26}H_{28}N_8$)]PF_6 **22**

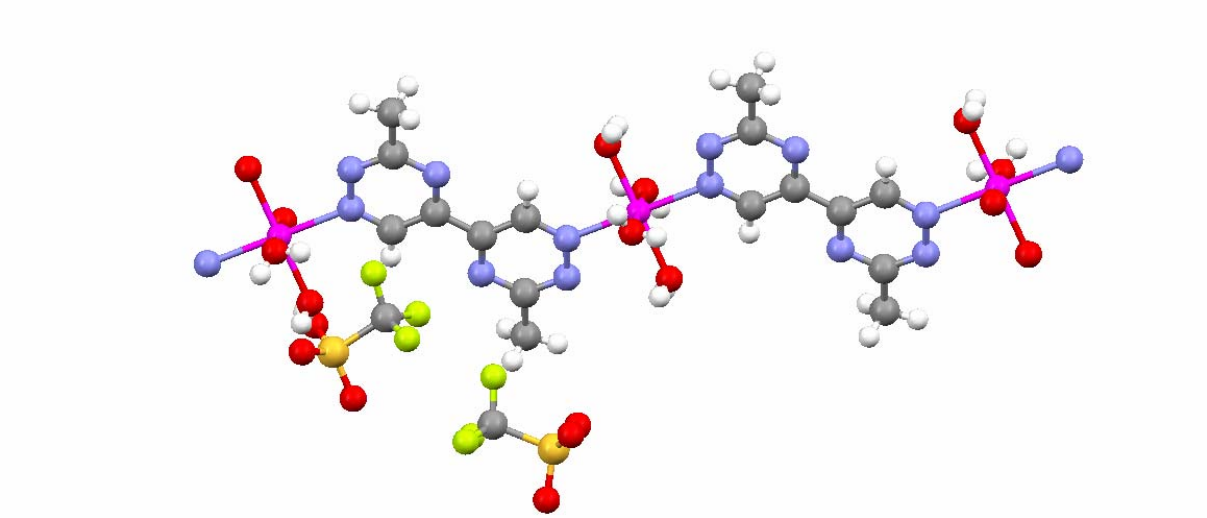


Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente du diéthyléther dans une solution du complexe **22** dans le dichlorométhane.

Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{26}H_{28}N_8PF_6$**Ag**	
Formula weight	705.4g.mol^{-1}	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 9.2186(2)	α [°] = 93.593(1)
	b [Å] = 12.6258(3)	β[°] = 102.619(1)
	c [Å] = 12.9176(3)	χ[°] = 110.297(1)
Volume	1360.25(5) Å^3	
Density (calculated)	1.720	
Z	2	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	0.875 mm^{-1}	
F(000)	712	
Reflections collected	10215	
Unique reflections	6992	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.704 Å^{-1}	
R_{int}	1.60 %	
Spherical refinement		
R1[$F^2 > 2\,\sigma(F^2)$]	2.50 %	
*w*R2(F^2); S	6.00 %, 1.052	
reflections used [$F^2 > 2\,\sigma(F^2)$]	6416	
Number of parameters	491	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.58, -0.49 *e*Å^{-3}	

Structure 5 : [**Zn**($C_8H_8N_6$)(H_2O)$_4$](CF_3SO_3)$_2$ **20**

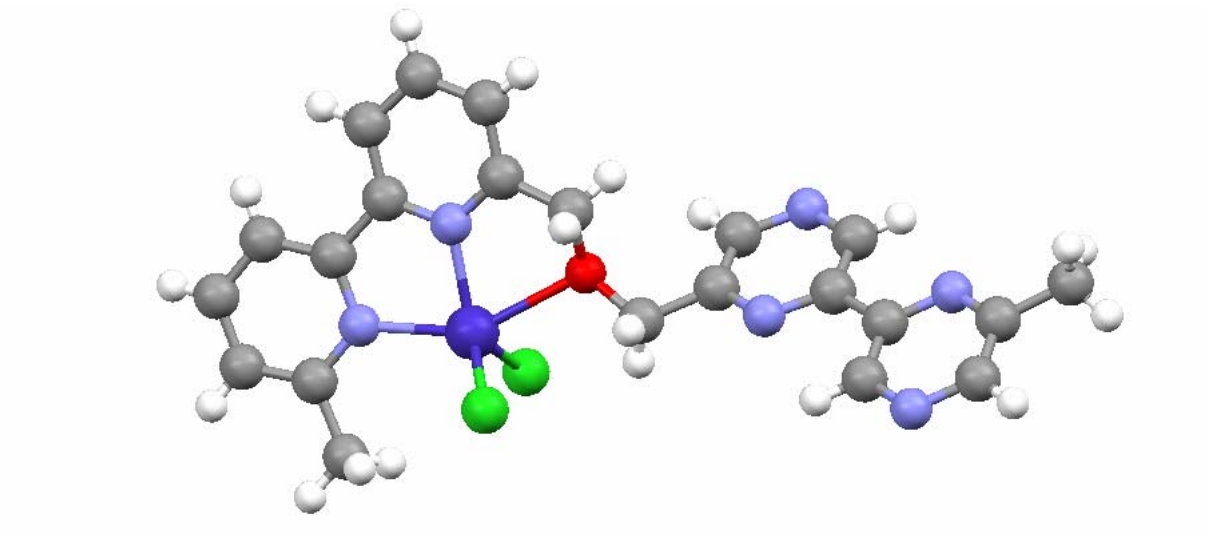


Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente du diéthyléther dans une solution du complexe **20** dans l'acétone.

Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{10}H_{16}N_6O_{10}F_6S_2$**Zn**	
Formula weight	623.8 g.mol^{-1}	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 7.4910(3)	α[°] = 81.189(1)
	b [Å] = 8.5270(3)	β [°] = 80.094(1)
	c [Å] = 19.5190(7)	χ[°] = 64.224(1)
Volume	1101.67(23) Å^3	
Density (calculated)	1.880	
Z	2	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	1.416 mm^{-1}	
F(000)	628	
Reflections collected	7585	
Unique reflections	5332	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.700 Å^{-1}	
R_{int}	1.70 %	
Spherical refinement		
R1[$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	3.70 %	
*w*R2(F^2); S	9.10 %, 1.079	
reflections used [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	4263	
Number of parameters	384	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.63, -0.76 *e*Å^{-3}	

Structure 6 : [**Co**($C_{22}H_{20}N_6O$)]Cl_2 **30**

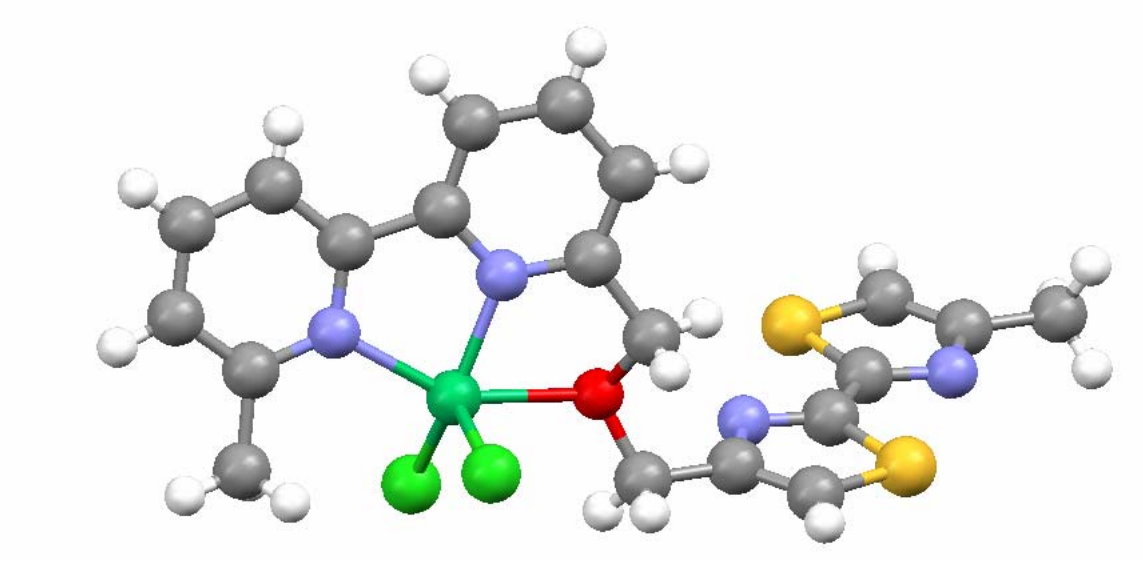


Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par diffusion du diéthyléther dans une solution du complexe **30** dans le méthanol.

Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{22}H_{20}N_6OCl_2$**Co**	
Formula weight	514.3 $g.mol^{-1}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/a$	
Unit cell dimensions	a [Å] = 7.9469(5)	α [°] = 90.
	b [Å] = 32.9012(20)	β [°] = 105.966(2)
	c [Å] = 8.7608(6)	χ [°] = 90.
Volume	2202.26(40) $Å^3$	
Density (calculated)	1.55	
Z	4	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	1.050 mm^{-1}	
F(000)	1052	
Reflections collected	15319	
Unique reflections	5353	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.667 $Å^{-1}$	
R_{int}	7.0 %	
Spherical refinement		
R1[$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	4.2 %	
*w*R2(F^2); S	9.1 %, 1.027	
reflections used [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	3371	
Number of parameters	370	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.50, -0.42 $eÅ^{-3}$	

Structure 7 : [**Ni**($C_{20}H_{18}N_4OS_2$)]Cl_2 **35**

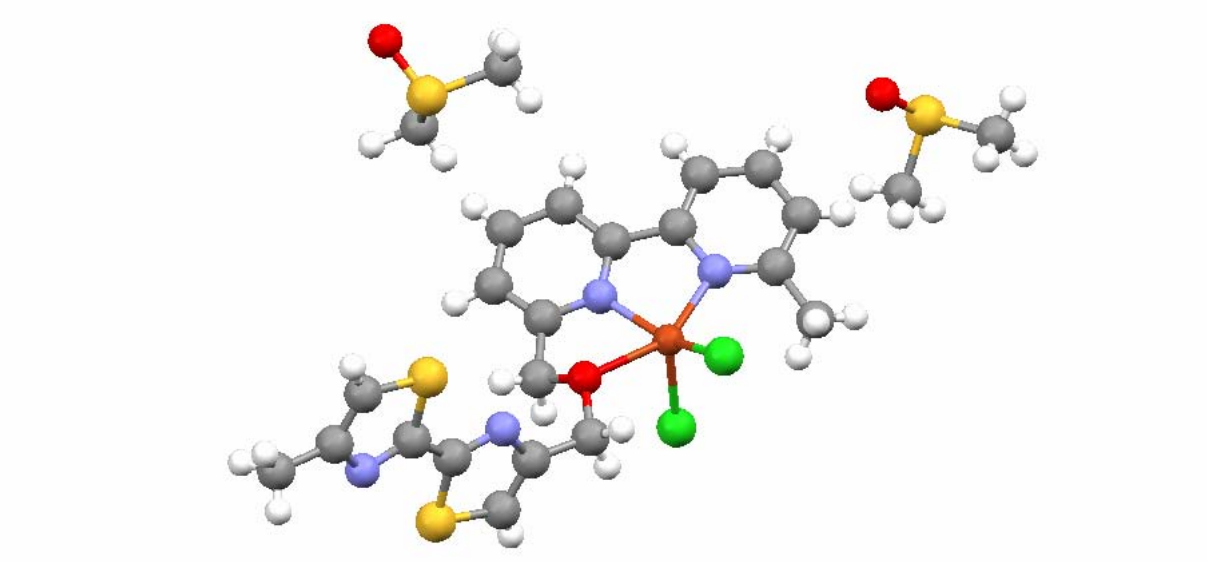


Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de l'acétonitrile dans une solution du complexe **35** dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol (quelques gouttes).

Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{20}H_{18}N_4OS_2Cl_2$**Ni**	
Formula weight	524.11 g.mol^{-1}	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 8.2060(5)	α [°] = 113.853(3)
	b [Å] = 11.3910(8)	β [°] = 98.525(2)
	c [Å] = 12.8920(4)	χ [°] = 98.341(4)
Volume	1061.60(10) Å^3	
Density (calculated)	1.640	
Z	2	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	1.383 mm^{-1}	
F(000)	536	
Reflections collected	7378	
Unique reflections	5177	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.697 Å^{-1}	
R_{int}	1.20 %	
Spherical refinement		
R1[$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	2.74 %	
*w*R2(F^2); S	7.13 %, 1.037	
reflections used [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	4861	
Number of parameters	343	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.75, -0.62 *e*Å^{-3}	

Structure 8 : [**Cu**($C_{20}H_{18}N_4OS_2$)]Cl_2.(C_2H_6SO)$_2$ **38**

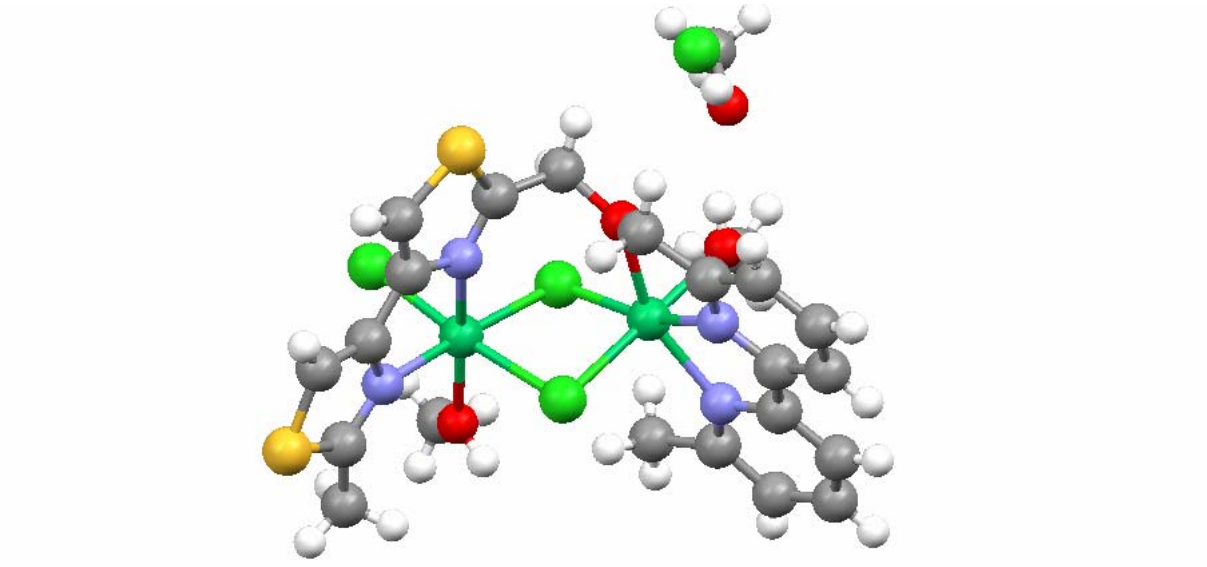


Condition de cristallisation : Des monocristaux **38** ont été obtenus par cristallisation dans le DMSO.

Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{24}H_{30}N_4O_3S_4Cl_2$**Cu**	
Formula weight	456.8 g.mol^{-1}	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 8.0414(2)	α [°] = 70.586(1)
	b [Å] = 12.9552(4)	β [°] = 84.188(1)
	c [Å] = 15.7150(4)	χ [°] = 73.535(1)
Volume	1480.71(7) Å^3	
Density (calculated)	1.54	
Z	2	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	1.234mm^{-1}	
F(000)	706	
Reflections collected	10772	
Unique reflections	7405	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.701 Å^{-1}	
R_{int}	1.8 %	
Spherical refinement		
R1[$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	2.8 %	
*w*R2(F^2); S	8.2 %, 1.109	
reflections used [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	6334	
Number of parameters	463	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.46, -0.48*e*Å^{-3}	

Structure 9 : [**Ni**$_2$($C_{20}H_{18}N_4OS_2$)Cl_3(CH_3OH)$_2$]Cl.CH_3OH **39**



Condition de cristallisation : Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente du diéthyléther dans une solution du complexe **39** dans le méthanol.

Données cristallographique :

Empirical formula	$C_{23}H_{30}N_4O_4S_2Cl_4$**Ni$_2$**	
Formula weight	749.866 g.mol^{-1}	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/a$	
Unit cell dimensions	*a* [Å] = 15.4103(5)	α [°] = 90
	b [Å] = 10.9497(3)	β [°] = 103.4750(10)
	c [Å] = 18.4821(6)	χ [°] = 90
Volume	3032.78(16) Å^3	
Density (calculated)	1.642	
Z	4	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71069Å	
Absorption coefficient	1.768 mm^{-1}	
F(000)	1536	
Reflections collected	22183	
Unique reflections	8141	
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.709 Å^{-1}	
R_{int}	1.92 %	
Spherical refinement		
R1[$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	2.54 %	
*w*R2(F^2); S	6.25 %, 1.081	
reflections used [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	7086	
Number of parameters	369	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	-0.002	
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.49, -0.37 *e*Å^{-3}	

ANNEXE

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

DOI: 10.1002/chem.200601686

Electronic Properties of 3,3′-Dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine): Towards Design of Supramolecular Arrangements of N-Heterocyclic Cu^{I} Complexes

Blandine Courcot,[a] Diem Ngan Tran,[b] Bernard Fraisse,[a] François Bonhomme,[c] Alain Marsura,*[b] and Nour Eddine Ghermani[a, c]

In memory of Professor Guy Ourisson

Abstract: A new efficient and safe synthesis of 3,3′-dimethyl-5,5′-bis-(1,2,4-triazine) is presented. The electron-density distribution and electrostatic properties (charge, electrostatic potential) of this molecule were analyzed. These properties were derived from a high-resolution single-crystal X-ray diffraction experiment at 100 K and compared to the results obtained from ab initio DFT quantum-mechanical calculations. Comparisons of its electrostatic potential features and integrated atomic charges (quantum theory of atoms in molecules, QTAIM) have been made with those of related molecules such as bipyrimidine ligands. Two methods were used to derive integrated charges: one is based on the conventional analytical procedure and the second uses a steepest-ascent numerical algorithm. Excellent agreement was obtained between these two methods. Charges and electrostatic potential were used as predictive indices of metal chelation and discussed in the light of complexation abilities of the title compound and related molecules. The crystal structure of a Cu^{I} complex of 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) is reported here. In the solid state, this complex forms a three-dimensional multibranch network with open channels in which counterions and solvent molecules are located. This architecture involves both *cis* and *trans* isomers of the title compound.

Keywords: ab initio calculations · copper · N ligands · nitrogen heterocycles · supramolecular chemistry

Introduction

Metallosupramolecular chemistry involves the use of combinations of organic ligands and metals for the construction of both discrete and polymeric aggregates. Nitrogen heterocycles are extensively used as bridging ligands in coordination chemistry, and the search of new ligands for novel self-assembled metallosupramolecular architectures remains of great interest. Among the nitrogen heterocycles, 2,2′-bipyridine has been widely used as the classical bidendate chelating heterocyclic ligand, along with its tridendate analogue terpyridine.[1a–c] Besides the pyridine ring, many other heterocycles which differ in their electronic and structural properties are often readily available by synthesis. Surprisingly, only a few of them have attracted the attention of coordination chemists. Nevertheless, some of them, for example, pyrazine, pyrazole, imidazole, and triazole, have been used as units for metal coordination.[1d–g]

Thus, taking in account that varying the heterocycle can effect dramatic changes in the physicochemical properties of metal complexes, we have reported original assemblies with bidendate heterocyclic ligands such as 4,4′-bipyrimidine,[2a–b] 2,2′-bipyrazine,[3a–b] 2,2′-bithiazole,[4a–b] 4,4′-bithiazole,[5] and their bipyridine–bipyrazine, bipyridine–bipyrimidine, and bipyridine–bithiazole heterotopic bis-bidendate combinations.[6a–c] Changes in the electronic structure of the ligands proved to have a major effect on complex configuration. For

[a] Dr. B. Courcot, Dr. B. Fraisse, Prof. N. E. Ghermani
Ecole Centrale Paris
Laboratoire SPMS UMR CNRS 8580 1
Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry (France)

[b] D. N. Tran, Prof. A. Marsura
GEVSM, UMR CNRS 7565
Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes
Université Henri Poincaré Nancy-1
5 rue A. Lebrun, BP 403, 54250 Nancy (France)
Fax: (+33) 383-682-345
E-mail: Alain.Marsura@pharma.uhp-nancy.fr

[c] Dr. F. Bonhomme, Prof. N. E. Ghermani
Laboratoire PPB, UMR CNRS 8612, IFR 141
Faculté de Pharmacie 5, rue Jean-Baptiste Clément
92296 Châtenay-Malabry (France)

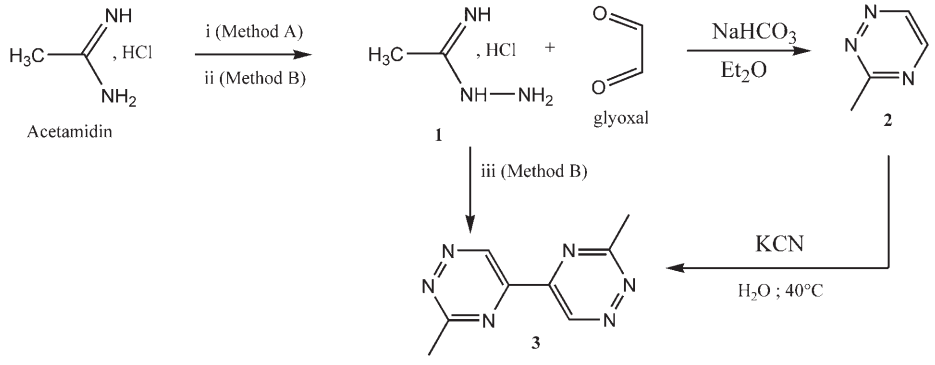
WILEY InterScience DISCOVER SOMETHING GREAT
© 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

example, with the ligand combinations, high selectivity for head-to-tail (H–T) or head-to-head (H–H) orientation of the ligand strands around the metal centers in the resultant crystal structures was observed with different metals.[6a–c] Such a selectivity has never been obtained before when induced, for example, only by steric hindrance. This was recently investigated by us at a theoretical level that established the π-backbonding effect, when effective, to be at the origin of the strongly orientational behavior.[7]

Continuing our research on new bis-heterocyclic systems, we decided to explore the metal-coordination capabilities of the 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) ligand. We report here a new synthesis of this ligand and its X-ray structure and electron-density distribution from both experiment and theory. As far as we know only one study on the isomeric bis-3,3′-(5,6-dimethyl-1,2,4-triazine) Fe^{II} complexes has been reported,[8] whereas nothing has been published on the metal complexes of the 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) isomer. In the present study, the crystal structure of the Cu^{I} complex of this ligand is reported and is compared to those of related molecules.

Results and Discussion

Synthesis: Substituted and unsubstituted 5,5′-bis(1,2,4-triazines) have been generally synthesized in one step from the unsubstituted or substituted 1,2,4-triazine heterocycles by a simple coupling reaction under strongly basic conditions or by treatment with potassium cyanide.[9a–c] The 1,2,4-triazine starting materials have been synthesized by intermolecular heterocyclization between amidrazones[10a–b] or thiosemicarbazides[11] and α,β-dicarbonyl compounds. Here we are interested in 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine), which was obtained by two methods from acetamidrazone (**1**; Scheme 1). The authors recommended using anhydrous hydrazine, a very hazardous reagent, for the synthesis of 3-methyl-1,2,4-triazine (**2**). To circumvent the dangerous and difficult preparation of anhydrous hydrazine for obtaining acetamidrazone, we advantageously used the stable and harmless hydrazine/hydroquinone (1/1) inclusion complex,[12] which afforded **1** in good yield (60%). Bis-triazine **3** could be synthesized efficiently in only one step from **1** without isolation of 3-methyl-1,2,4-triazine (**2**) and in fairly good yield (55%). Moreover, acetamidrazone (**1**) could be obtained quantitatively from acetamidine hydrochloride by using commercial hydrazine hydrate ($N_2H_4{\cdot}H_2O$) solution, which contains 32% of water and is totally safe.



Scheme 1. Synthesis of **3**. i) NH_2NH_2/hydroquinone complex/MeOH; 0–5 °C; ii) NH_2NH_2, H_2O; $MgSO_4$; iii) KOH; K_2CO_3/KCN; 40 °C.

Molecular conformation and crystal stacking of 3: An ORTEP[13] plot of 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) (**3**) is given in Figure 1. The molecule is in the *s-trans* conformation in the solid state and is not rigorously planar. The dihedral angle C6′-C5′-C5-C6 is 173.63(6)°. The C5–C5′ bond length of 1.4813(7) Å is slightly shorter than that in 2,2′-dimethyl-6,6′-diphenyl-4,4′-bipyrimidine (**4**; C4–C4′ 1.4891(7) Å) at 100 K.[2] The N heterocycle in **3** exhibits alternately short and long bond lengths: C5–N4 1.3250(7), N4–C3 1.3468(7), C3–N2 1.3380(8), N2–N1 1.3399(7), N1–C6 1.3280(8), and C6–C5 1.4056(8) Å. The values obtained for the second triazine ring are within the estimated standard deviations. No hydrogen bonding occurs in the crystal stacking, which displays parallel zigzag arrangements of molecules (Figure 2).

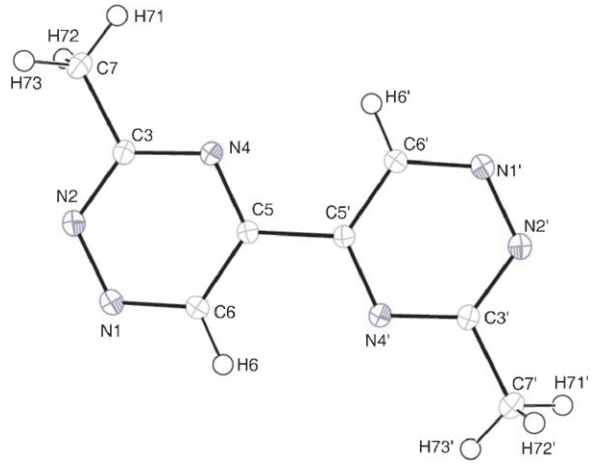


Figure 1. ORTEP[13] plot and atom-numbering scheme of **3**. Ellipsoids are at the 50% probability level.

Electron deformation density of 3: The presence of three nitrogen atoms in the triazine ring, two of which are bonded together, is expected to strongly perturb the electron distribution in this group. One way to visualize the anisotropy of the electron density is to plot the

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

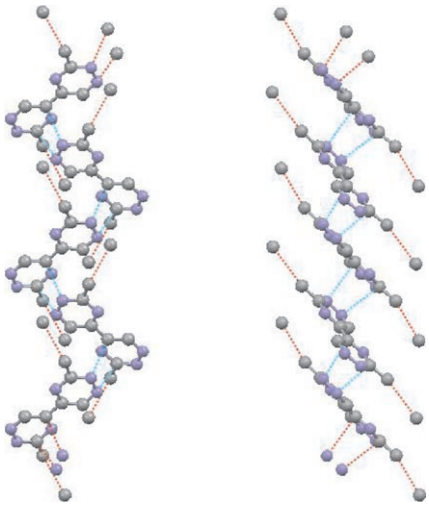


Figure 2. Two views of the crystal stacking of **3** along the *b* axis. Hydrogen atoms are omitted for clarity and nitrogen atoms are in blue. Dashed lines indicate short contacts between adjacent molecules.

electron deformation density, that is, the difference between the total electron density and that obtained as a superposition of isolated neutral-atom densities (promolecule). Figure 3 displays the theoretical and static experimental

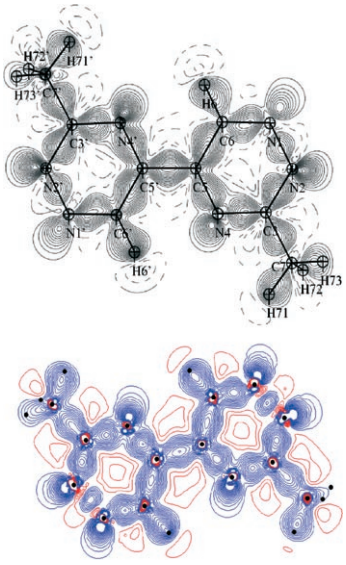


Figure 3. Static experimental electron deformation (top) and theoretical (bottom) densities of **3**. Contour intervals 0.05 e Å^{-3}; negative contours are dashed in experimental maps and are in red in theoretical map.

electron deformation densities in the plane defined by N4, C5, and C5′ of **3**. These maps exhibit similar features for the C–C, C–N, and C–H bonds, with an average accumulation of electron density of around 0.6 e Å^{-3}, as is generally found in organic molecules. A good agreement between theory and experiment is found for the electron-density peak in the N1–N2 bond of about 0.4 to 0.5 e Å^{-3}. This value compares quantitatively well with those obtained for N–N bonds in the tetrazole ring of LR-B/081 reported by Destro et al.[14] Accumulation of electrons in lone pairs on nitrogen atom are well resolved in these two maps. However, the contractions of these lone pair electrons are different for the three nitrogen atoms of the triazine ring in the experimental map (Figure 3, top), whereas in the theoretical electron-density map (Figure 3, bottom), the three nitrogen atoms exhibit an almost identical contraction of the lone pairs. Slight discrepancies also appear for hydrogen atoms, which display relatively higher polarizations in the experimental electron density map than in the theoretical one.

Electrostatic potential of 3 and related molecules: In an attempt to relate the electronic properties of N-heterocyclic compounds to their chelation of metals, we compared the electrostatic potential obtained from both experiment and theory. The molecular electrostatic potential of **3** is shown in Figure 4. As expected, the areas of negative electrostatic po-

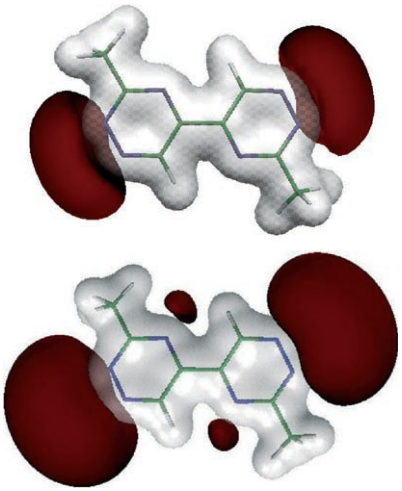


Figure 4. Electrostatic potential of **3**. Top: from experiment. Bottom: from theory. Gray and dark red isosurfaces correspond to +0.20 and −0.05 e Å^{-1}, respectively. The orientation of the molecule is the same as in Figure 3.

tential (nucleophilic region) surround the N1–N2 bonds due to the high electronegativity of these atoms. In both maps, these regions have a kidney shape but exhibit a different expansion when we compare the results from experiment and theory. The minima of the negative electrostatic potential V_{min} are −0.174 (experiment) and −0.149 e Å^{-1} (theory), both close to N1.

The contraction of the region of negative electrostatic potential is due in part to the contribution of the positive charges carried by carbon and hydrogen atoms. This is particularly true for the negative pockets of electrostatic potential found in the vicinity of the nitrogen atoms N4 and N4′ from the theoretical calculations, which are not compensated by the positive contribution of H6 and H6′. These features are related to the less polarized electron densities of hydrogen atoms found in theoretical calculations, as men-

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tioned above, but also to the more contracted lone pairs of nitrogen atoms. For the sake of comparison with related compounds, we have generated the electrostatic potential for isolated 2,2′-dimethyl-6,6′-diphenyl-4,4′-bipyrimidine[2] (**4**) and 2,2′-dimethyl-4,4′-bipyrimidine (**5**). For the latter, no experimental electron density is available and only DFT calculations were performed. The isosurfaces of the electrostatic potential are depicted in Figure 5. The experimental nega-

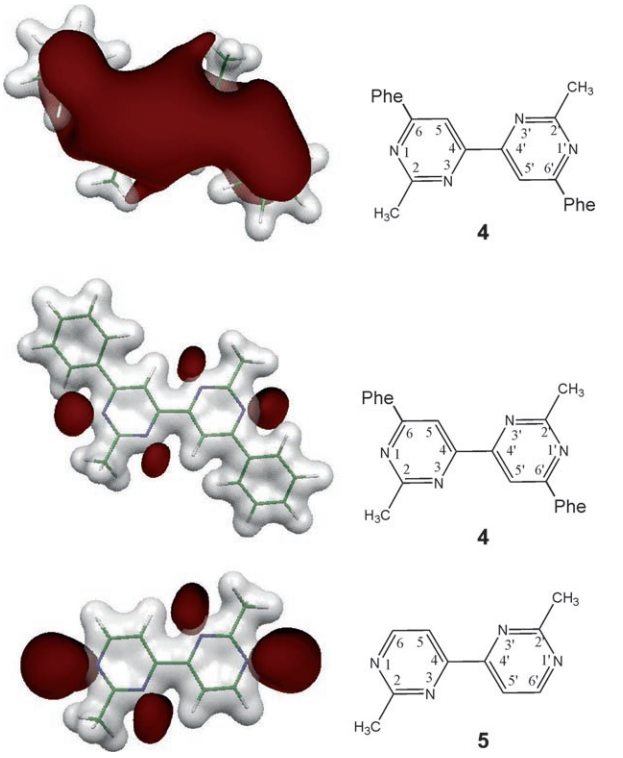


Figure 5. Electrostatic potential (left) of **4** (top: from experiment; middle: from theory) and **5** (bottom, from theory). Gray and dark red isosurfaces correspond to +0.20 and −0.05 e Å^{-1}, respectively. Right: chemical structures of molecules.

tive electrostatic potential surface corresponding to a cutoff of −0.05 e Å^{-1} extends from the phenyl ring to the bipyrimidine group (Figure 5, top) on both sides of **4**. From theoretical calculations, however, this negative region is limited in the vicinity of the inner (3-position in the pyrimidine ring) and outer (1-position) nitrogen atoms (Figure 5, center). When the phenyl rings are absent, the regions of negative electrostatic potential are found close to the inner and outer nitrogen atoms, as in **5** (Figure 5, bottom). The minimum values of the negative electrostatic potential are $V_{\text{min-exptl}} = 0.233$ e Å^{-1} and $V_{\text{min-DFT}} = -0.146$ e Å^{-1} (both close to N1) and $V_{\text{min-DFT}} = -0.159$ e Å^{-1} (close to N1 from theory) for **4** and **5**, respectively.

Atomic charges of 3 and related molecules: In general, different types and definitions of atomic charges are used in the literature depending on the goals and methods. Charges are not physically observable and are model-dependent. This is the case for experimental charges derived from the so-called kappa refinement[15] or theoretical charges obtained, for instance, from a Mulliken population analysis.[16] The charges can also be fitted to the observed electrostatic potential (ChelpG charges) in order to reproduce this property.[17] The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) developed by Bader[18] is based on the partition of the electron density in atomic basins that allows integrated properties like atomic charges to be retrieved. Once the atomic basin is defined through the zero-flux surface of the gradient of the electron density, volume integration can be performed to obtain the charge. This method was applied to the title compound and to the related molecules **4** and **5**.

The program NEWPROP[19] can be used to retrieve the integrated charges from experimental charge densities. This calculation is based on a sophisticated analytical determination of interatomic surfaces. Recently, Henkelman et al. proposed a fast and robust numerical method based on steepest-ascent algorithm (BADERWIN program) to integrate the electron density on a fine grid.[20] In the steepest-ascent procedure, each grid point is assigned to the point where the electron density is maximum (nuclear attractor). As an example, Figure 6 displays the integration volumes of the nitrogen atoms in **3**. To compare the atomic charges obtained from both experiment and theory by a single method, we decided to use this new approach. As a benchmark, we also applied the NEWPROP procedure to the experimental electron density. The results are reported in Table 1. Compounds **4** and **5** have a planar bipyrimidine group and a center of inversion in the middle of the central C4–C4′ bond. Thus, Table 1 gives the atomic charges corresponding to half of each molecule. Both programs NEWPROP and BADERWIN give a difference in charges of symmetry-related atoms of around 0.001 e. Conversely, as mentioned above, the molecule of **3** is not planar and the integrations of the electron density over the entire molecule yield relatively higher discrepancies in the values of atomic charges for pseudo-symmetry-related atoms such as N4, N4′ and so on. The largest difference (0.2 e) is obtained for the pair C7, C7′ from NEWPROP calculations, even for a fine grid. The cor-

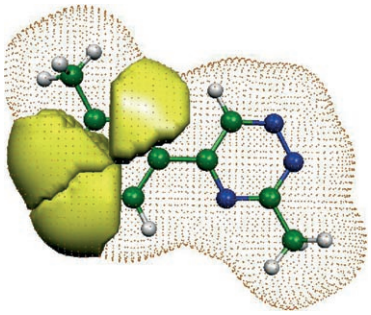


Figure 6. Integration volumes of the 1,2,4-triazine nitrogen atoms in **3**. The dotted surface corresponds to the 0.001 e Å^{-3} isosurface of the total electron density. The orientation of the molecule is the same as in Figure 3.

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Table 1. QTAIM charges (in *e* units) for **3**, **4**, and **5**. C and H atoms of methyl (meth) and phenyl (phe) groups are indicated in the atomic labels.

	3				**4**			**5**	
	EXP NEWPROP	EXP BADERWIN	DFT BADERWIN		EXP NEWPROP	EXP BADERWIN	DFT BADERWIN		DFT BADERWIN
N4	7.825	7.778	8.088	N1	7.929	7.958	8.077	N1	8.095
N4′	7.823	7.821	8.022	N3	8.071	8.153	8.149	N3	8.142
N1	7.377	7.397	7.455	C2	5.258	5.334	5.160	C2	5.156
N1′	7.363	7.534	7.484	C4	5.590	5.651	5.517	C4	5.510
N2	7.513	7.552	7.665	C5	6.135	6.152	5.988	C5	5.979
N2′	7.506	7.604	7.738	$C13_{meth}$	6.213	6.106	5.818	$C13_{meth}$	5.812
C5	5.606	5.573	5.534	C6	5.661	5.667	5.512	C6	5.454
C5′	5.591	5.741	5.661	$C7_{phe}$	5.903	5.784	5.934	H6	0.993
C6	5.569	5.486	5.382	$C8_{phe}$	6.130	6.190	6.033		
C6′	5.592	5.431	5.371	$C9_{phe}$	6.126	6.228	6.085		
C3	5.328	5.344	5.056	$C10_{phe}$	6.157	6.106	5.916		
C3′	5.294	5.307	5.017	$C11_{phe}$	6.135	6.119	5.997		
$C7_{meth}$	6.528	6.235	5.846	$C12_{phe}$	6.133	6.309	6.156		
$C7'_{meth}$	6.348	6.221	5.809	H5	0.834	0.810	0.954	H5	0.953
H6	0.905	0.902	1.001	$H131_{meth}$	0.830	0.906	1.070	$H131_{meth}$	1.069
H6′	0.898	0.896	1.002	$H132_{meth}$	0.831	0.798	0.972	$H132_{meth}$	0.972
$H71_{meth}$	0.897	0.952	1.033	$H133_{meth}$	0.845	0.844	0.988	$H133_{meth}$	0.982
$H72_{meth}$	0.750	0.740	0.955	$H8_{phe}$	0.831	0.831	0.939		
$H73_{meth}$	0.864	0.912	0.959	$H9_{phe}$	0.830	0.792	0.980		
$H71'_{meth}$	0.908	0.951	0.967	$H10_{phe}$	0.785	0.887	1.074		
$H72'_{meth}$	0.752	0.784	0.995	$H11_{phe}$	0.843	0.818	0.974		
$H73'_{meth}$	0.852	0.890	1.063	$H12_{phe}$	0.841	0.807	0.964		

relation between the experimental atomic charges of **3** and **4** obtained from programs NEWPROP[19] and BADERWIN[20] is excellent; the statistical factors are $R=0.999$, RMSD = 0.10 for **3** and $R=0.999$, RMSD = 0.07 for **4**. To our knowledge, it is the first time that the procedure implemented in the BADERWIN[20] program has been used for large molecules and the results are very encouraging. Excellent agreement factors ($R=0.999$ and RMSD = 0.02) were also obtained for the DFT theoretical charge sets of **4** and **5** molecules (Table 1). From consideration of electron withdrawal, the phenyl rings do not seem to modify the atomic charges in the heteroatomic groups like bipyrimidine. The respective theoretical electric charges carried by N1 (−1.077 e in **4** and −1.095 e in **5**) and N3 (−1.149 e in **4** and −1.142 e in **5**) are almost the same in **4** and **5**; the inner atom N3 is slightly more negative. Figure 7 compares the charges obtained from both experiment and theory for molecules **3** and **4** by using the BADERWIN program. A very good linear correlation appears with statistical factors *R* close to 1 and an RMSD of 0.2 e. The latter can be considered as a global standard deviation for the estimated charges. In **3**, the trend observed for **4** and **5** still remains: the inner nitrogen atom N4 carries the highest negative charge (−0.8 e from experiment and −1.0 e from theory). From both approaches (see Table 1), N2 (N2′) displays a slightly more negative charge than N1 (N1′), but the difference remains in the range of uncertainty (0.2 e).

Rotational energy barriers: The barriers for internal rotations about the central C–C bonds of structurally comparable molecules **3** and **5** in vacuo were calculated at the DFT level of theory. Total energies as functions of torsion angles were calculated by scanning these angles from 0° (*cis* form) to 360° at 10° intervals. The barriers for internal rotation were calculated as the difference between the total energy of the structure at each torsion angle, without any geometrical optimization, and that of the *cis* form of the molecule

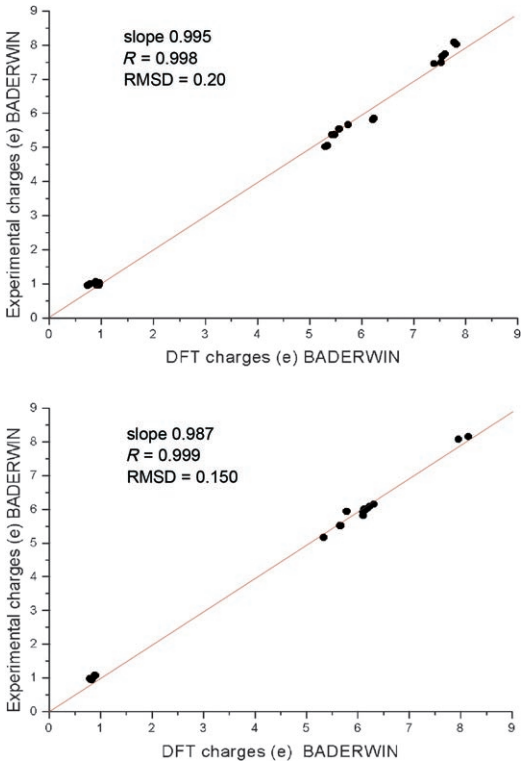


Figure 7. Experimental versus theoretical charges. Top: **3**. Bottom: **4**.

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

(torsion angle of 0°), taken as reference. Figure 8 shows this energy difference for **3** and **5**. As expected, the *trans* form (180°) is more stable than the *cis* form, by about 6.4 and

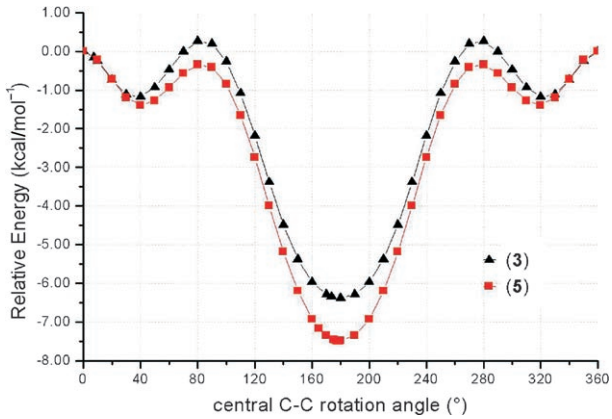


Figure 8. DFT energy barriers for internal rotation about central C–C bonds of **3** and **5**.

7.5 kcal mol^{-1} for **3** and **5**, respectively. This may be due to the H-bonding interactions between internal N4(N4′) and H6(H6′) for **3** and N3(N3′) and H5(H5′) for **5**, which stabilize the system. These nitrogen atoms carry the highest atomic charges (Table 1), probably because of this H-bonding interaction. For both molecules **3** and **5**, two local minima correspond to torsion angles of 40 and 320°. However, the local rotational barrier with respect to the maxima found at 80 and 280° is higher for **3** (1.43 kcal mol^{-1}) than for **5** (1.06 kcal mol^{-1}). This means that the energy demand of molecule **3** to reach its global minimum is higher by 0.4 kcal mol^{-1} with respect to **5**. Furthermore, the latter is more stable in its *trans* form by 1.1 kcal mol^{-1}.

Copper complexes of 4 and 5: The electrostatic properties derived from both theory and experiment show that the inner N3 and outer N1 nitrogen atoms of bipyrimidine-based molecules **4** and **5** have similar charges and topological features of the negative electrostatic potential. Accordingly, some years ago, we reported that both nitrogen atoms can participate in metal complexation[2] and we published crystallographic studies on several Cu^{I} bipyrimidine complexes.[2] In complexes, the ligands are in the *trans* form corresponding to the minimum of the rotational energy, as shown in Figure 8. It was also shown that different architectures can be obtained: for molecule **4**, isolated complex units, involving only the inner N3 nitrogen atoms, were found in the solid state, mainly due the steric hindrance of the phenyl groups; for **5**, however, in combination with a molecule of acetonitrile solvent, a polymer complex was obtained. In this case, both N1 and N3 participate in metal complexation. Figure 9 depicts the solid-state structures of the Cu^{I} complexes obtained from **4** and **5**.[2]

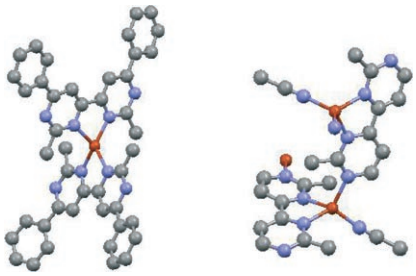


Figure 9. Structures of Cu^{I} complexes of **4** (left) and **5** (right). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Copper atoms are in red and nitrogen atom in blue.

Copper complex of 3: Addition of a third nitrogen atom to the heterocycle to give a triazine should obviously increase the reactivity towards cations. The similar values of the atomic charges in **3** (Table 1) and the similar characteristics of the electrostatic potential (Figure 4) of the outer nitrogen atoms reinforce this hypothesis. This was experimentally demonstrated by the structure of the copper complex of **3** (**6**) displayed in Figure 10. In this structure, both *trans* and

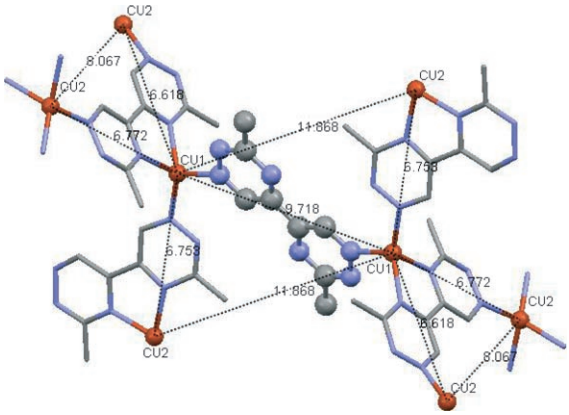


Figure 10. Crystal structure of the Cu^{I} complex of 3,3′-dimethyl-5,5′-bis-(1,2,4-triazine) **6**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Copper cations and the *trans* isomer of **3** are shown in ball-and-stick form. The distances between the copper cations are given in Å. Copper atoms are in red and nitrogen atoms in blue.

cis isomers, in the ratio 1:4, coexist in the solid state. Two copper cations, labeled Cu1 and Cu2 in Figure 10, were found in the asymmetric unit, both in tetrahedral coordination. Each copper cation is connected to four nitrogen atoms, two of which belong to the same bis-triazine molecule in *cis* form. For Cu1, the third bonded nitrogen atom is from another *cis* ligand, and the fourth from the *trans* isomer. However, no *trans* molecule is connected to Cu2. Only nitrogen atoms of type N4 (*cis* isomer, see Figure 1) and N1 (in both *cis* and *trans* ligands) are involved. Coexistence of both *cis* and *trans* isomers of ligand **3** agrees to some extent with the smaller energy barrier between these two forms reported above. The *trans* isomer of **3** bridges two copper cations, as shown in Figure 10 (Cu1–Cu1 9.718 Å),

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

exclusively through its outer N1, N1′ atoms. The nitrogen atoms corresponding to N2 of both isomers are never connected to any metal atom. Note that the absolute minimum of the electrostatic potential was found in the vicinity of N1 ($V_{min\text{-}exp} = -0.174$ e Å^{-1} and $V_{min\text{-}DFT} = -0.149$ e Å^{-1}), and this result agrees with the structure of the present copper complex. Each *cis* ligand of **3** is, in turn, bonded to three metal ions through N4, N4′ (Cu1), N1 (Cu2), and N1′ (Cu2′). The Cu–N bond lengths and angles are reported in Table 2. The

Table 2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] in the copper complex of **3**.[a]

Bond lengths [Å]		Bond angles [°]	
Cu1–N1′A	1.993(8)	N1′A-Cu1-N1′C	110.9(3)
Cu1–N1C	2.018(9)	N1′A-Cu1-N4B	128.2(3)
Cu1–N4B	2.041(9)	N1′C-Cu1-N4B	111.7(4)
Cu1–N4′B	2.076(8)	N1′-Cu1-N4′B	119.6(3)
		N1C-Cu1-N4′B	99.4(3)
		N4B-Cu1-N4′B	80.5(3)
Cu2–N1′B#1	1.987(8)	N1′B#1-Cu2-N1B#2	97.2(3)
Cu2–N1B#2	1.991(9)	N1′B#1-Cu2-N4 A	124.0(3)
Cu2–N4A	1.991(9)	N1B#2-Cu2-N4 A	117.9(4)
Cu2–N4′A	2.055(8)	N1′B#1-Cu2-N4′A	112.2(3)
		N1B#2-Cu2-N4′A	127.2(3)
		N4A-Cu2-N4′A	80.8(3)

[a] A, B, C correspond to the three molecules found in the asymmetric unit. Symmetry operations: #1: $-1+x, y, z$; #2: $-1+x, {}^1/_2-y, {}^1/_2+z$

bond lengths are very similar to those reported for the complexes of **4** and **5**.[2]

Crystal architectures of the copper complexes of 3 and 5: Figure 11 depicts the crystal arrangements of the copper complexes of **3** and **5**. The bipyrimidine ligands **5** chelate the copper cations through two inner and one outer nitrogen atoms plus one from the acetonitrile solvent molecule. One outer nitrogen atom of the bipyrimidine molecule is never connected to any metal center. This gives rise to 1D zigzag chains in the solid state (Figure 11, top). These chains are isolated and parallel to the *b* axis in the crystal lattice. The distance between two adjacent copper cations is 6.12 Å. This is shorter than the Cu1–Cu2 distances of respectively 6.62, 6.75, and 6.77 Å (Figure 10) found in the copper complex of **3**, due to the *para* positions of the metal bonded nitrogen atoms (N1, N4). In the bottom part of Figure 11 (view down *a* axis) one particular view of the structure obtained for the copper complex of molecule **3** is shown. In this partial representation, each ligand **3** is linked to three metal atoms. This gives a cross-linked structure consisting of undulating chains (or branches) of alternating Cu1 and Cu2 atoms. The chains are interconnected via molecules **3** in *trans* form bonded exclusively to Cu1 cations (see Figure 10). In fact, both Cu1 and Cu2 atoms can be considered as the nodes of branches and this leads to a 3D polymer structure of the copper complex of **3**. Contrary to the structure of the copper complex of **5**, complexation of **3** gives rise to an novel multibranch network with open channels parallel to [101] (Figure 12), which resembles those of metal–organic frameworks

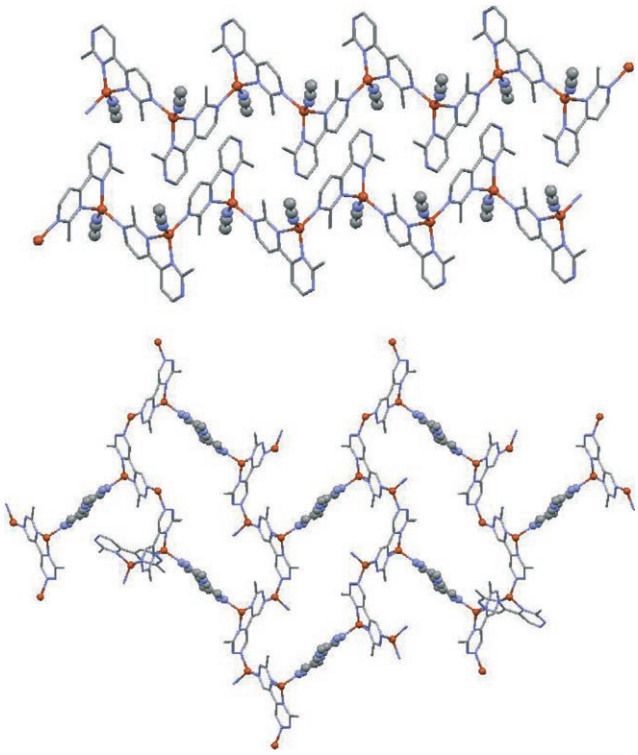


Figure 11. Crystal architectures of the copper complexes of **5** (top, copper and acetonitrile atoms are shown in ball-and-stick form) and **6** (bottom, copper cations and atoms of ligands **3** in *trans* form are shown in ball-and-stick form). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Copper atoms are in red and nitrogen atoms in blue.

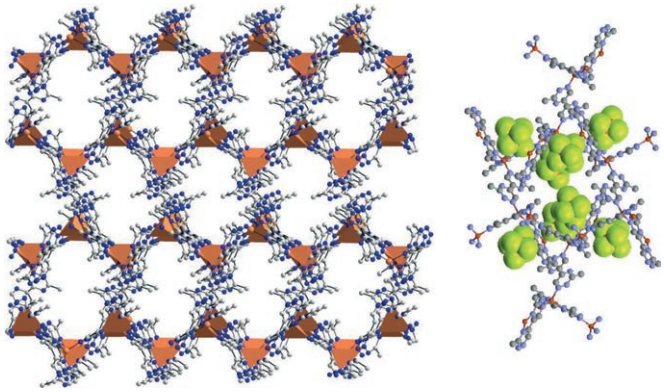


Figure 12. Left: View of channels in the structure of the copper complex of 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) **6**. Copper tetrahedra are displayed. Right: the distribution of PF_6^- counterions (in space-filling form) in the empty spaces. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

(MOFs) reviewed recently by Fletcher et al.[21] The PF_6^- counterions and solvent molecules occupy these channels. These anions are stabilized by multiple weak F···H hydrogen bonds with H atoms of the methyl groups of ligands **3**.

Conclusion

We have reported a new, efficient, and safer synthesis of 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) that avoids the use of

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

potentially explosive reagents. Its crystal structure, established for the first time, shows that the molecule adopts an *s-trans* conformation in the solid state. Preliminary results on its complexation properties with metals were also reported, and spontaneous formation of a novel crystal network with Cu^{I} cations was demonstrated. In crystallization processes, kinetic factors are of significant importance. Nevertheless, we found a very good agreement between the complexation ability and the electronic features (from experiment or theory) of the isolated 3,3′-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) ligand without any kinetic or thermodynamic considerations. This shows that an intrinsic molecular property like the electrostatic potential is, to some extent, a good predictive index for metal chelation.

Experimental and Computational Section

General procedures: Solvents were purified by standard literature methods and reagents are used as received from Aldrich. Structures of all compounds were assigned by ^{1}H and ^{13}C NMR spectra recorded on a Bruker DRX 400 spectrometer. FTIR spectra were recorded on a Bruker Vector 22 spectrometer. UV/Vis spectra were recorded on a Safas Uvmc^{2}. Mass spectra were recorded on a Trio 1000 spectrometer in EI mode. Elemental analyses were determined on a Thermofinnigan Flash EA1112 analyzer.

Hydrazine–hydroquinone complex was synthesized by the literature method.[12]

Acetamidrazone (1): method A: A solution of acetamidine hydrochloride (8.0 g, 84.4 mmol) in MeOH was cooled in an ice bath (0–5 °C), hydrazine–hydroquinone complex (12.0 g, 84.4 mmol, 1 equiv) added, and the mixture stirred for 4 h affording an intense red solution. The solution was then concentrated in vacuo, and the residue crystallized from *n*-propanol at 0 °C overnight to give pure white crystals of acetamidrazone (5.61 g, 60 %).

method B: A mixture of hydrazine hydrate solution in water (5.0 g, 0.1 mol) and anhydrous $MgSO_4$ (3.0 g) was stirred under argon for 15 min. Then acetamidine hydrochloride (9.5 g, 0.1 mol) was added at 0–5 °C. The resulting reaction mixture was stirred for a further 4 h at the same temperature. The solution turned from pink to red. After filtration and evaporation of the solvent, pure acetamidrazone (11.0 g, 0.1 mol) was obtained quantitatively and used as is for the next step. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3356–3169 cm^{-1} (NH), 1697 cm^{-1} (C=NH); ESIMS: *m*/*z*: 74.4 $[M+H]^{+}$.

3-Methyl-1,2,4-triazine (2): method A: A mixture of acetamidrazone (5.0 g, 45.6 mmol) and $NaHCO_3$ (3.83 g, 45.6 mmol, 1 equiv) in diethyl ether (80 mL) was stirred at room temperature for 15 min. Glyoxal (7.85 mL, 68.4 mmol, 1.5 equiv) was added to the mixture. The solution became yellow and the mixture was stirred for a further 3 h. Then a saturated solution of NaCl (20 mL) was added, the aqueous phase was extracted with diethyl ether, and the organic phases were combined, dried over anhydrous $MgSO_4$, and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure to afford a crude yellow mobile and volatile liquid (3.43 g, 79 %). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 9.12 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 2.91 ppm (s, 3H). ESIMS: *m*/*z*: 96.4 $[M+H]^{+}$.

3,3′-Dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine) (3): method A: Solid KCN (0.5 g, 7.7 mmol) was added to a solution of **2** (0.20 g, 2.1 mmol) in water (15 mL) and stirred at 40 °C. The solution turned rapidly red then black and an intensely colored precipitate was immediate formed. The suspension was stirred for a further 1.5 h and then extracted with diethyl ether (250 mL). The ether phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (Et_2O/hexane 7/3) to afford **3** (0.08 g, 0.4 mmol, 40 %) as an orange crystalline powder.

Method B: KOH (2.3 g, 41.04 mmol) and glyoxal (5.5 mL, 47.8 mmol) were added to a solution of acetamidrazone (5.0 g, 45.6 mmol) in water (30 mL). The mixture turned bright yellow after 15 min. K_2CO_3 (0.457 g, 4.56 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 3 h and then warmed to 40 °C. Then solid KCN (2.0 g, 30.8 mmol) was added, the color turned red and some precipitate appeared. The temperature was maintained for a further 1 h. After the stopper was opened, the reaction mixture turned black. After evaporation of water, the black residue was extracted by continuous stirring with diethyl ether (3.0 L). The organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered, and evaporated to afford **3** as an orange crude solid, which was crystallized from $CHCl_3$/hexane to afford pure bright yellow crystals (2.34 g, 12.4 mmol, 55 %). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 10.08 (s, 2H; H-6), 2.97 ppm (s, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 167.8 (C-3), 151.1 (C-5), 144.7 (C-6), 24.2 ppm (CH_3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3036 (CH arom.), 2926 (CH_3), 1537 (C=N), 1500 cm^{-1} (C=C); UV/Vis (MeOH): λ_{max} (ε) = 360 (9000), 290 nm (25 000 $mol^{-1}m^{3}cm^{-1}$); MS (70 eV): *m*/*z* (%): 188.2 (25) $[M]^{+}$, 160 (25) $[M-N_2]^{+}$, 91 (70) $[C_4HN_3]^{+}$; elemental analysis calcd (%) for $C_8H_8N_6$ (188): C 51.06, H 4.25, N 44.68; found: C 51.11, H 4.15, N 44.21.

Crystallization, data collection, and refinement of 3: Yellow crystals of **3** were grown from acetone. A crystal of good quality was chosen for high-resolution X-ray diffraction. The data were collected at 100.0(1) K on a Bruker-SMART CCD diffractometer using graphite-monochromated $Mo_{K\alpha}$ radiation. Cooling to 100 K was achieved with an N_2 gas stream (Oxford Cryosystems). The area detector surface was placed 4.02 cm from the crystal sample. The diffraction data were collected at different detector positions: 2θ = −60, −25, 0, +45, +75°. The data spots were recorded as ω scans ($\Delta\omega$ = 0.20°) to reconstruct accurate three-dimensional diffracted intensity profiles. According to the θ dependence of the diffracted intensities, the chosen exposure times were respectively 60, 30, 20, 45, and 90 s per frame for the detector positions given above. The maximum reciprocal resolution reached for this data set is $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ = 1.10 $Å^{-1}$. Lorentzian polarization correction and the integration of the diffracted intensities were performed with the SAINT software package.[22] An empirical absorption correction was applied using SADABS.[22] Finally, SORTAV[23] was used for sorting and averaging equivalent and redundant data of high-resolution diffraction experiments. Table 3 lists the crystallographic data.

Structure and density refinements of 3: The crystal structure of **3** was solved and refined using WINGX software package.[24] Starting from these structural parameters, the conventional and electron density refinements were carried out using MOLLY program based on the Hansen–Coppens multipole model.[25] The frozen-core and valence spherical densities are calculated from the Hartree–Fock free-atom wave functions.[26] In this study, the ξ_l exponents (in $bohr^{-1}$) of the radial functions were chosen to be equal to 3.0, 3.8 and n_l = 2, 2, 3 up to octupole level (l = 3) for C and N atoms, respectively; ξ_l = 2.26 $bohr^{-1}$ and n_l = 1 (dipole level, l = 1) for the hydrogen atoms.[27] All the multipole parameters were obtained by least-squares fitting to the observed X-ray diffraction structure amplitudes *F*. Before the electron density refinement, the atomic positions and anisotropic thermal displacements for C and N were estimated from high-order data ($\sin\theta/\lambda \geq 0.8$ $Å^{-1}$). The C–H distances were constrained to the values observed by neutron diffraction ($C_{aromatic}$–H = 1.08 Å, C_{methyl}–H = 1.07 Å). All these structural and thermal parameters were relaxed in the last cycles of refinements. Figure 13 displays the map of residual electron density obtained after the multipole refinements. In this map, the absolute residues of the electron density do not exceed 0.20 e $Å^{-3}$, and this attests to good convergence of the refinements. The experimental errors in the electron density are $\langle\sigma^2(\Delta\rho)\rangle^{1/2}$ = 0.045 e $Å^{-3}$ and $\langle\sigma^2_{res}\rangle^{1/2}$ = 0.063 e $Å^{-3}$.[28,29]

Computational methods: The experimental atomic coordinates of **3** (this study) and **4**[2] were used for the theoretical calculations. For **5**, the phenyl groups in **4** were replaced by hydrogen atoms 1.08 Å from the attached carbon atom. Ab initio single-molecule calculations were performed with Gaussian 03[30] with DFT B3LYP/6-31G++(d,p) basis set.[31,32] For comparison with experimental electron deformation density maps $[\Delta\rho(r) = \rho_{molecule}(r) - \rho_{promolecule}(r)]$, the promolecule electron density

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Table 3. Crystallographic data and refinement details of **3** and its copper complex **6**.

	3	**6**
empirical formula	$C_8H_8N_6$	$Cu_2(C_8H_8N_6)_{5/2}(PF_6)_2$-$(C_3H_6O)_x$[a]
formula weight	188.2	887.55
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	5.5158(1)	11.6531(7)
b [Å]	11.6940(2)	21.9875(13)
c [Å]	9.9613(1)	15.3104(9)
β [°]	100.765(1)	110.029(2)
V [Å^3]	860.09(2)	3685.6(4)
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	1.45	1.60
Z	4	4
T [K]	100(1)	100(1)
λ [Å]	0.71073	0.71073
μ [mm^{-1}]	0.100	1.34
crystal size [mm^3]	$0.20\times0.08\times0.06$	$0.20\times0.15\times0.08$
$F(000)$	392	1764
reflections collected	37598	24545
unique reflections	8962	9214
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ [Å^{-1}]	1.10	0.69
R_{int} [%]	3.6	10.6
Spherical refinement		
$R1[F^2>2\sigma(F^2)]$ [%]	5.12	11.93
$wR2(F^2)$ [%], S	15.7, 0.991	31.3, 1.03
reflections used $[F^2>2\sigma(F^2)]$	4909	4095
number of parameters	159	409
$(\delta/\sigma)_{max}$	0.000	0.001
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å^{-3}]	0.60, −0.47	2.32, −2.77
Multipole refinement		
reflections used $[F^2>3\sigma(F^2)]$	3316	
$R[F]$ [%]	2.74	
$R_w[F]$ [%]	2.27	
GOF	0.83	

[a] The number x of C_3H_6O solvent molecules could not be quantified.

(superimposition of spherically symmetrical densities of isolated atoms) was computed from the same basis set as for the calculation of the molecular density in order to minimize the errors due to the basis-set dependency.

Electrostatic potential: The electrostatic potential is the most important property that can reveal the interaction of a chemical system with other species. The highly positive electrostatic potential generated by the nuclei is compensated by the negative contribution of the surrounding electrons. Once the electron density is obtained, the calculation and plotting of the electrostatic potential is a convenient and instantaneous way to reveal the electrophilic and nucleophilic characters of a chemical system. Furthermore, in many cases, the interaction energy of molecular systems is dominated by the electrostatic part. This makes the electrostatic potential a predictive property of particular importance for the quantification of the chemical reactivity of molecules. In the present study, the electrostatic potential was generated on a 3D grid around the molecules by using the ELECTROS program[33] and the corresponding routine implemented in the Gaussian 03 package.[30] The MOLEKEL graphic software was used for visualizing the electrostatic potential.[34]

Crystallization and structure determination of copper complex of 3: Crystals of the complex $[(3,3'$-dimethyl-5,5′-bis(1,2,4-triazine$))_{5/2}Cu_2](PF_6)_2$ (**6**) were obtained after crystallization by slow evaporation of a solution in acetone. A suitable platelet-shaped, dark-brown crystal was glued to the top of a glass fiber for diffraction measurements at 100 K, collected on a Bruker-SMART CCD diffractometer with $Mo_{K\alpha}$ radiation. A conventional hemisphere data-collection procedure was used.[22] The crystal structure of the complex was solved and refined with the WINGX software package.[24] The hydrogen atoms were placed at idealized positions and refined by using the riding-atom method. Highly disordered acetone solvent molecules and PF_6^- counterions were observed in the crystal lattice channels. During the structure refinements, the number of acetone solvent molecules was difficult to estimate. Moreover, the peaks located in the void from the difference Fourier map could not be properly refined. Instead, a disordered solvent correction was applied using the SQUEEZE procedure[35] in the PLATON program.[36] The final residual factors were $wR2=0.313$ and $R1=0.119$. Crystallographic measurement and refinement details are given in Table 3. CCDC-628144 and CCDC-628145 contain the supplementary crystallographic data for the structures of **3** and **6** reported in this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data request/cif.

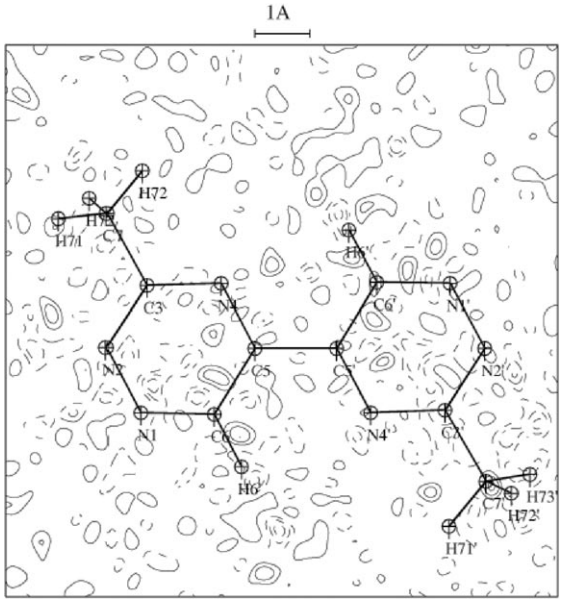


Figure 13. Map of residual electron density of **3** calculated with all data after multipole refinement. Contour intervals 0.05 e Å^{-3}; negative contours are dashed.

Acknowledgements

The financial support of the CNRS, Université Henri Poincaré-Nancy-1, Ecole Centrale Paris, and Université Paris XI is gratefully acknowledged.

[1] a) G. R. Newkome, A. K. Patri, E. Holder, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 235–254; b) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem. Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590; c) H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 373–399; d) B. Machura, M. Jaworska, R. Kruszynski, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2, 267–279; e) P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *J. Org. Chem.* **2004**, *69* 3265–3274; f) U. Arnold, O. Walter, M. Döring, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1, 327–333; g) Y.-Q. Huang, B. Ding, H.-L. Gao, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *J. Mol. Struct.* **2005**, *743*, 1–3, 201–207.

[2] a) F. Bodar-Houillon, T. Humbert, A. Marsura, J.-B. Regnouf de Vains, O. Dusausoy, N. Bouhmaida, N. E. Ghermani, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5205–5209; b) N. E. Ghermani, N. Bouhmaida, C. Lecomte, A. L. Papet, A. Marsura, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6287–6292.

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[3] a) F. Bodar-Houillon, Y. Elissami, A. Marsura, N. E. Ghermani, E. Espinosa, N. Bouhmaida, A. Thalal, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1427–1440; b) J.-B. Regnouf de Vains, J.-M. Lehn, N. E. Ghermani, O. Dusausoy, Y. Dusausoy, A.-L. Papet, A. Marsura, P. Friant, J. L. Rivail, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 701–708.

[4] a) S. Pellet-Rostaing, J.-B. Regnouf de Vains, R. Lamartine, P. Meallier, S. Guitonneau, B. Fenet, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1229–1243; b) K. Krause, R. A. Krause, S. Lamtruong, *J. Coord. Chem.* **1988**, *19*, 91–99.

[5] J. Mathieu, PhD thesis, University of Nancy (France), **2003**.

[6] a) J. Mathieu, B. Fraisse, D. Lacour, N. Ghermani, F. Montaigne, A. Marsura, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 133–136; b) J. Mathieu, N. E. Ghermani, N. Bouhmaida, B. Fenet, A. Marsura, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 5338–5346; c) F. Bodar-Houillon, A. Marsura, *Supramol. Chem.* **1998**, *9*, 191–198.

[7] K. Roussel, A. Cartier, A. Marsura, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 463–467.

[8] R. Jenssen, R. T. Pflaum, *Anal. Chim. Acta* **1965**, *32*, 235–244.

[9] a) D. K. Krass, T, -K. Chen, W. W. Paudler, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 343–345; b) D. K. Krass, W. W. Paudler, *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 43–44; c) W. W. Paudler, R. E. Moser, N. M. Pollack, US 4105434, **1978**.

[10] a) H. Neunhoeffer, H. Hennig, H. W. Frühauf, M. Mutterer, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3147–3150; b) H. Neunhoeffer, F. Weischedel, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *749*, 16–23.

[11] W. W. Paudler, T.-K. Chen, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 767–771.

[12] F. Toda, S. Hyoda, K. Okada, K. Hirotsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1531–1532.

[13] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEPIII, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge, Tenessee, USA, **1996**.

[14] R. Destro, R. Soave, M. Barzaghi, L. Lo Presti, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4621–4634.

[15] P. Coppens, T. N. Guru, P. Leung, E. D. Stevens, P. Becker, Y. W. Yang, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, *35*, 63–72.

[16] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 10, 1833–1840.

[17] C. M Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.

[18] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.

[19] M. Souhassou, Atomic Properties from Experimental Electron Densities: Program Newprop-Int (LCM3B Internal Report, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France), 19th European Crystallographic Meeting, Nancy, France, 25–31 August **2000**, Abstract No. S2-m2-p2, p. 195.

[20] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson, *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 354–360.

[21] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 8, 2491–2510.

[22] Bruker SMART (Version 5.054), SAINT (Version 6.36A) and SADABS (Version 2.05), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1998**.

[23] R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 421–426.

[24] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

[25] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921.

[26] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *41*, 2686–2689.

[27] E. Clementi, C. Roetti in *Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 44*, Academic, New York, **1974**, pp. 177–178.

[28] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 65–82.

[29] B. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 483–488.

[30] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.

[31] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

[32] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

[33] N. E. Ghermani, N. Bouhmaida, C. Lecomte, ELECTROS, STATDENS, FIELD+: Computer program to calculate electrostatic properties from high resolution X-ray diffraction, Internal report UMR CNRS 7036, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France and UMR CNRS 8612, Université Paris XI, France, **2001**.

[34] S. Portmann, H. P. Lüthi, MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool, *Chimia* **2000**, *54*, 766–770.

[35] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.

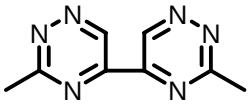
[36] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.

Received: November 24, 2006
Published online: February 7, 2007

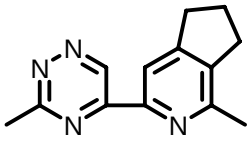
 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Résumé de thèse : « Nouveaux ligands hétérocycliques et leurs complexes métalliques : étude des propriétés magnétiques. »

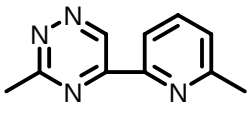
Dans le premier temps, nous avons préparé de nouveaux hétérocycles azotés comprenant des unités 1,2,4-triazine : btrz, cpytrz, pytrz, bpy-pytrz et pytrz.



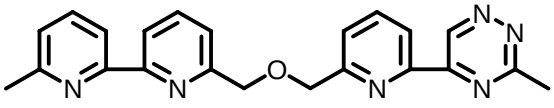
btrz



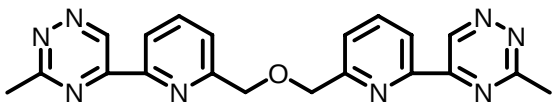
cpytrz



pytrz



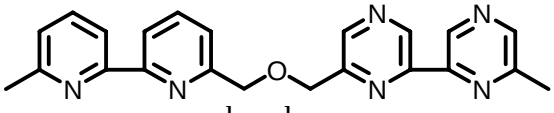
bpy-pytrz



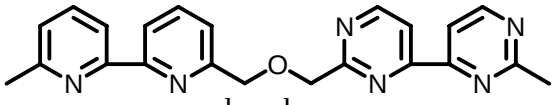
pytrz-pytrz

Ensuite, nous avons observé leur aptitude à la complexation des ions métalliques d^{10} (Cu^{I}, Ag^{I}, Zn^{II}) en utilisant l'analyse en spectrométrie UV-Visible, spectrométrie de Masse ESIMS, Résonance Magnétique Nucléaire, et Diffraction de Rayons X. En outre, avec le ligand bpy-pytrz, son complexe Cu^{I} est un hélicate double-brin dinucléaire dont l'orientation *H-H* (Head to Head) ou *H-T* (Head to Tail) sera déterminée grâce à la structure RX. Par ailleurs, nous avons obtenu pour la première fois des monocristaux d'un complexe entre l'ion uranium $UO_2(NO_3)_2$ et le ligand bpy-pytrz.

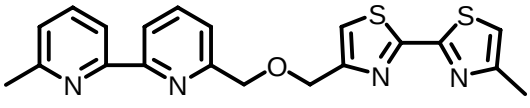
Dans une seconde partie, la synthèse de séquences bipyridine-bisdiazines-pont 2-oxapropylène est présentée à savoir les séquences : bpy-bpz, bpy-bpm, bpy-btz2,2' et bpy-btz4,4'. L'étude de leurs modes de complexation avec des ions métalliques $3d^{n}$ (Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}) a été réalisée. Enfin, des résultats intéressants sur les propriétés magnétiques (ferromagnétisme) de ces complexes ont été obtenus et concernent en particulier des complexes neutres dinucléaires du Ni^{II} .



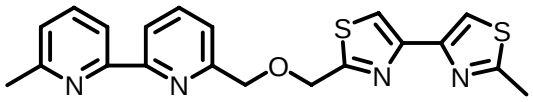
bpy-bpz



bpy-bpm



bpy-btz2,2'



bpy-btz4,4'

Mots clés : - Composés hétérocycliques
- Complexation
- Propriétés magnétiques