

50376
1987
191

50376
1987
191

N° d'ordre : 104

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

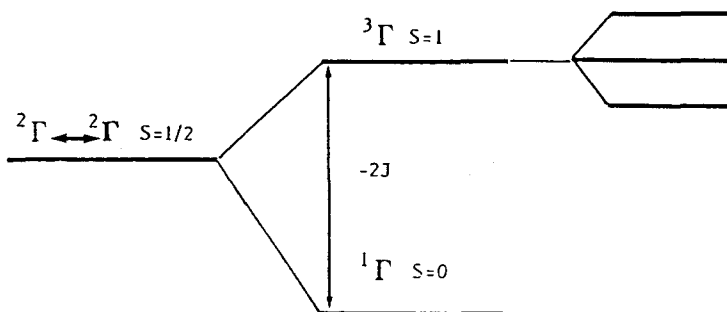
pour obtenir le grade de
DOCTEUR

"Spectrochimie"

par

Ramdane BARIZ

Propriétés vibrationnelles et électroniques de nouvelles molécules chaînes
poly-aza et de leurs complexes métalliques



Soutenu le **13 Mai 1987** devant la Commission d'examen :

MM. M. DELHAYE, Président
G. NOWOGROCKI, Rapporteur
M. BRIDOUX, Rapporteur
J. CORSET, Examineur
M. LEBLANC, Examineur
S. SUEUR, Examineur
J.C. MERLIN, Examineur
C. BREMARD, Examineur



A toute ma famille

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (L.P. 2641).

Je remercie Monsieur DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S. de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de bien vouloir présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur BRIDOUX, Directeur du groupe de formation doctorale, d'avoir voulu accepter d'être rapporteur de ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur NOWOGROCKI de l'Université de Picardie pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et d'avoir bien voulu être rapporteur de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur CORSET, Directeur de recherches au C.N.R.S. et Directeur du L.A.S.I.R. d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur LEBLANC, Maître de Conférences à l'Université du Maine, pour m'avoir fait bénéficier de son expérience dans la réalisation des mesures magnétiques et d'accepter de participer au jury.

Que Messieurs SUEUR et MERLIN, Maîtres de Conférences à l'Université de Lille I, soient remerciés pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et de bien vouloir participer au jury.

Je suis tout spécialement reconnaissant à Monsieur BREMARD, Chargé de Recherches première classe au C.N.R.S., pour avoir dirigé ce travail. Je le remercie pour la disponibilité permanente et la bienveillante patience qu'il m'a accordées.

J'adresse ma sympathie à tout le personnel du laboratoire pour ses conseils, son aide efficace dans tous les domaines matériel et moral, qu'il trouve dans ce mémoire l'expression de ma profonde reconnaissance.

SOMMAIRE

	<i>Page</i>
INTRODUCTION.....	5
<u>CHAPITRE I</u> : LES MOLECULES CHAINES POLY-AZA.....	9
I.1. Synthèses et caractérisation.....	11
I.2. Etude vibrationnelle.....	15
I.2.1. Les molécules constitutives.....	16
- Structure et dénombrement.....	17
- Attribution des modes de vibration.....	20
I.2.1. Les molécules poly-aza.....	32
- Structure et dénombrement.....	34
- Attribution des modes de vibration.....	40
Conclusion.....	55
Partie expérimentale.....	58
<u>CHAPITRE II</u> : LES COMPLEXES POLY-AZA DU CUIVRE (II) ET DU ZINC (II).....	63
II.1. Synthèses et caractérisation.....	66
II.2. Etude vibrationnelle.....	71
- Structure et dénombrement.....	72
- Attribution des modes de vibration.....	75

II.3. Propriétés électroniques des complexes poly-aza.....	97
II.3.1. Spectres électroniques Raman de résonance	98
II.3.2. Résonance paramagnétique électronique.....	100
II.3.3. Propriétés magnétiques.....	106
 Conclusion.....	
 Partie expérimentale.....	130
 CHAPITRE III : LES COMPLEXES POLY-AZA DE NICKEL (II)	135
 Introduction.....	137
 III.1. Synthèses et structure.....	138
 III.2. Spectroscopie UV-Visible.....	139
 III.3. Etude vibrationnelle.....	149
- Attribution des modes de vibration.....	150
 III.4. Diffusion Raman de résonance et profils d'excitation.....	160
 Conclusion.....	168
 Partie expérimentale.....	169
 CONCLUSION.....	170
 <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	176
 <u>ANNEXE</u>	188
 BIBLIOGRAPHIE.....	201

INTRODUCTION

5

La recherche de nouveaux matériaux connaît actuellement un essor considérable. A côté des avancées spectaculaires réalisés dans le domaine des matériaux inorganiques, les composés moléculaires semblaient être laissés pour compte. Or, l'importance des matériaux moléculaires a été largement démontrée ces dernières années car ils ouvrent des perspectives théoriques et pratiques considérables en particulier dans le domaine biomédical et de l'électronique. Une phase condensée moléculaire est constituée de molécules, organiques ou inorganiques, qui peuvent être synthétisées isolément, conservent en partie leur individualité au sein de cette phase.

Les caractéristiques des entités moléculaires, structurale et électronique, vont conditionner l'arrangement cristallin dans la phase solide ainsi que leurs propriétés.

La recherche de nouvelles molécules, précurseurs de matériaux moléculaires est donc primordiale. Ainsi les molécules chaînes sont des candidats capables de répondre aux exigences de futurs matériaux moléculaires. En effet, les molécules et macromolécules de type polyène et polyphosphazène ont été étudiées pour leurs applications tant dans les systèmes biologiques que, comme matériaux moléculaires, électriques et mécaniques.

Le nombre des molécules poly-aza est actuellement très limité, c'est pourquoi la synthèse de nouvelles molécules chaînes poly-aza est mise en oeuvre pour en dégager les principales propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques qui sont exposées dans le chapitre I.

La présence de sites de coordination par l'intermédiaire des atomes d'azote dans les molécules chaînes poly-aza permet d'envisager des complexes polymétalliques du cuivre (II) en chaîne de type ruban dont les propriétés vibrationnelles, électroniques et magnétiques sont étudiées au chapitre II.

Le chapitre III concerne des complexes poly-aza monométalliques plan du nickel (II). Les interactions cofaciales de ces molécules dans la phase solide sont perçues par leurs propriétés vibrationnelles et électroniques.

CHAPITRE I

LES MOLECULES "CHAINES" POLY-AZA

Les molécules "chaînes" sont surtout connues par les molécules de type n-alcanes (1) et par des molécules conjuguées de type polyéniques (2) : caroténoïdes, polyacétylènes, polydiacétylènes. Ces dernières molécules et macromolécules ont été très étudiées pour leurs applications tant dans les systèmes biologiques (3) que, comme matériaux moléculaires conducteurs de l'électricité (4).

Le nombre des molécules chaînes poly-aza disponibles actuellement est bien moindre que celui de leurs homologues polyéniques.

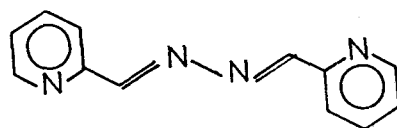
D'autre part, leurs caractéristiques structurales et vibrationnelles sont peu connues.

C'est pourquoi à partir des molécules citées dans la littérature scientifique (5-7) et comportant une seule fonction azine, nous avons mis au point une méthode de synthèse systématique de molécules "chaînes" poly-aza comportant plusieurs fonctions azine.

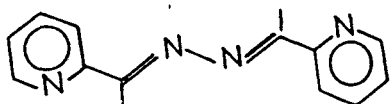
En outre, nous avons entrepris une étude vibrationnelle approfondie de ces molécules en nous appuyant sur quelques structures radiocristallographiques effectuées spécialement (8), ainsi que sur l'analyse vibrationnelle des molécules constitutives (substrats et réactifs) nécessaires à la synthèse des molécules poly-aza.

1.1. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATION

La condensation directe de composés carbonylés par l'intermédiaire d'hydrazine conduit à l'obtention de composés azine. C'est une méthode qui a été utilisée précédemment avec succès pour l'obtention de la bis (2-pyridine) carboxaldazine.

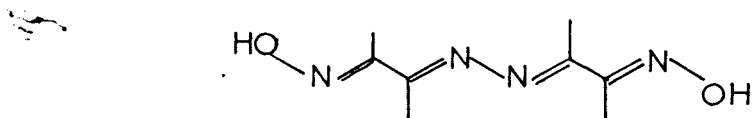


bis (2-pyridine)-1,4-diaza-2,3-butadiène 1,3



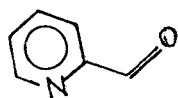
bis (2-pyridine)-2,5-diaza-3,4-hexadiène-2,5 (7)

bis (biacétyl) azine dioxime (6)



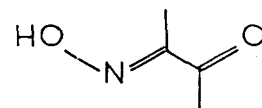
Diaza-4,5-diméthyl-3,6-octadiène-3,5-dione-2,7-dioxime 2,7

La méthode directe ne permet pas néanmoins la synthèse sélective de molécules ayant plusieurs fonctions azine. La méthode de synthèse utilisée dans ce travail consiste à bâtir le squelette des molécules poly-aza à partir des composés carbonylés



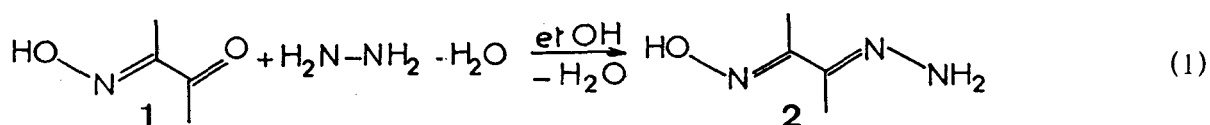
(pyridine 2-carboxaldéhyde), biacétylmonoxime

et de l'hydrazine $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$

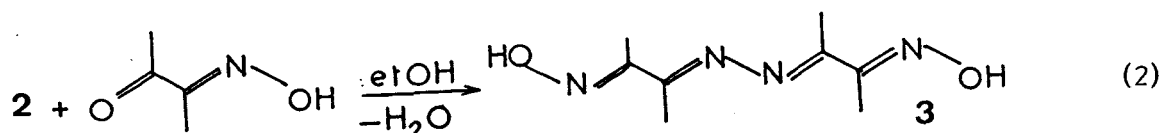


en isolant les hydrazones intermédiaires (5,6) avant de poursuivre la condensation sur une autre molécule de composé carbonylé. La méthode a été d'abord testée sur les composés cités précédemment, comportant une seule fonction azine.

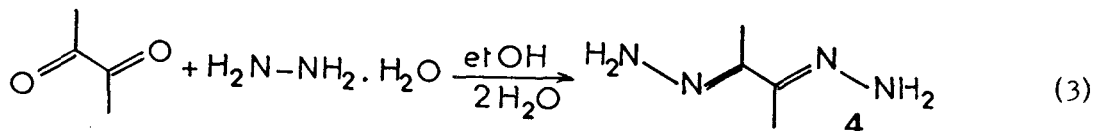
Un mélange équimolaire d'hydrate d'hydrazine et de biacétyl-monoxime conduit à l'obtention de la biacétyl monoxime monohydrazone (butane dione -2,3-oxime-2-hydrazone-3).



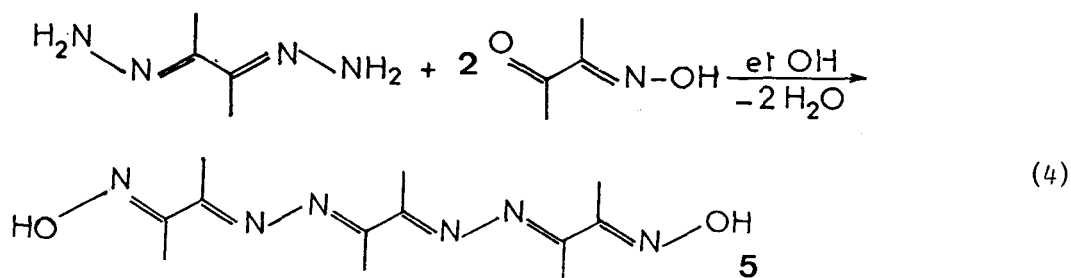
Celle-ci se condense avec une molécule 1 supplémentaire pour donner :



Un mélange de biacétyl et d'hydrate d'hydrazine de rapport stoechiométrique 1:2 conduit à l'obtention de la biacétyldihydrazone (butane dione -2,3-dihydrazone 2,3).

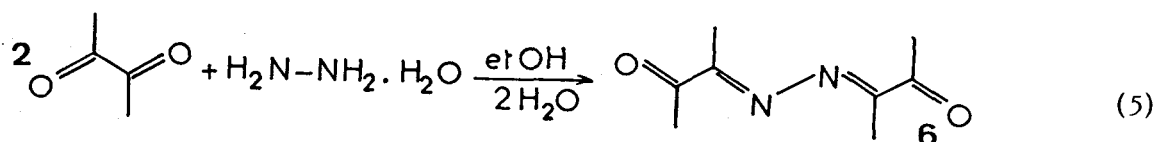


La biacétyldihydrazone se condense à son tour sur deux molécules 1 et donne :



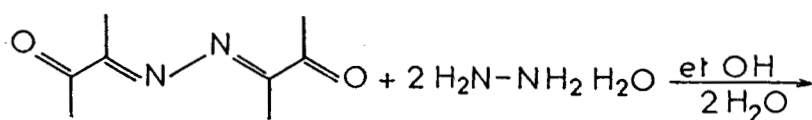
tris (biacétyl) dioxime diazine ; (tétraaza-4,5,8,9-tétraméthyl -3,6,7,10- dodéca tétraène 3,5,7,9 dione 2,11 -dioxime-2,11).

La réaction entre deux molécules de biacétyl et une molécule d'hydrate d'hydrazine conduit à la bis (biacétyl)azine 6

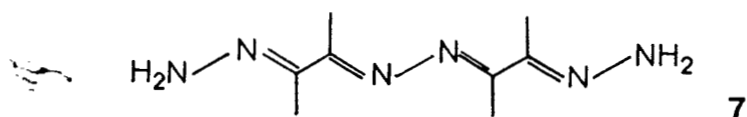


diaza -4,5-diméthyl -3,6-octadiène 3,5-dione-2,7.

Ensuite la bis(biacétyl)azine réagit avec deux molécules d'hydrate d'hydrazine pour donner le produit 7.

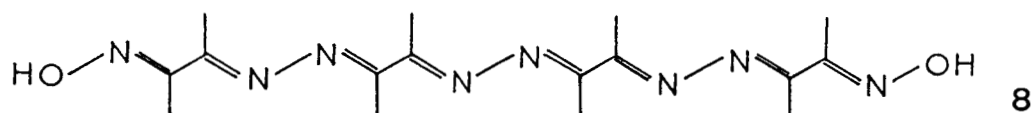
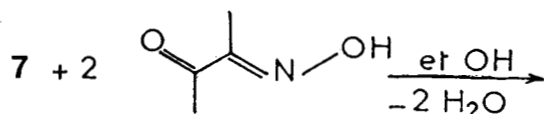


(6)



Diaza-4,5-diméthyl-3,6-octadiène 3,5 -dione-2,7-dihydrazone 2,7.

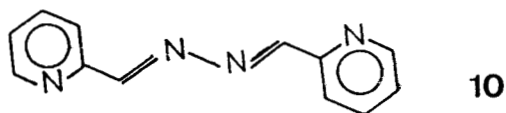
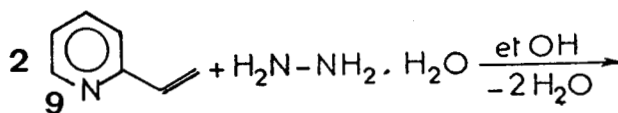
La réaction de condensation de 7 avec deux molécules de biacétyl-monoxime conduit :



(7)

tétra(biacétyl)triazine dioxime; (hexaaza 4,5,8,9,12,13 - hexaméthyl-3,6,7,10,11,14 - hexadécahexène 3,5,7,9,11,13 dione 2,15-dioxime-2,15.

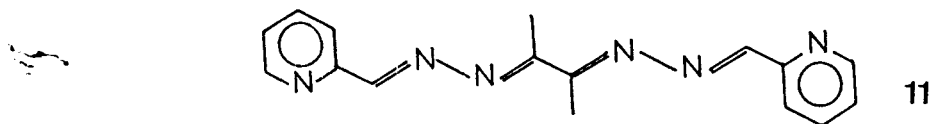
Le procédé de synthèse des composés analogues aux précédents a été utilisé entre la pyridine 2-carboxaldéhyde, la biacétyl et l'hydrazine selon le schéma ci-dessous :



(8)

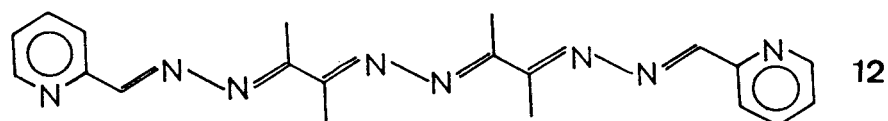
bis (2-pyridine)aldazine (5); (bis(2-pyridine) 1,4-diaza-2,3-butadiène-1,3).

Le mélange réactionnel de biacétyldihydrazone 4 et de pyridine 2-carboxaldéhyde 9 dans un rapport stœchiométrique 1:2 conduit :



biacétylazine-bis (2-pyridine) aldazine; (bis(2-pyridine) 1,8-tétraza 2,3,6,7-diméthyl 1,5 -octatétraène 1,3,5,7.

L'autre mélange réactionnel est celui de la bis(biacétyl)azine dihydrazone 7 et de la pyridine 2-carboxaldéhyde 9 dans un rapport stœchiométrique 1:2 conduit à :



bis(biacétyl)diazine, bis(2-pyridine) aldazine ; (bis(2-pyridine) 1,12 hexaaza 2,3,6,7,10,11 -tétraméthyl 4,5,8,9 dodéca hexène 1,3,5,7,9,11.

I.2. ETUDE VIBRATIONNELLE

La spectroscopie vibrationnelle a été utilisée largement dans le cas des molécules chaînes, que ce soient les n-alcanes (1) ou les polyènes (2). Il existe en effet des travaux relativement complets concernant l'attribution des modes de vibrations observés, par spectroscopie Raman et infrarouge dans les molécules chaînes n-alcanes (9) et polyéniques (10) et les calculs théoriques (11) proposés, des fréquences de vibration sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Par contre les données vibrationnelles (5-7) concernant les quelques molécules polyaza répertoriées dans la littérature sont très fragmentaires et portent essentiellement sur les descriptions succinctes des spectres infrarouges de moyenne fréquence.

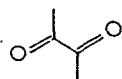
Nous avons donc entrepris une étude vibrationnelle aussi complète que possible des molécules polyaza synthétisées dans ce travail et répertoriées au chapitre précédent I.1.

Dans le cas de l'attribution des modes de vibration de molécules comportant un grand nombre d'atomes, il est fondamental de disposer des renseignements vibrationnels sur des molécules analogues comportant des nombres d'atomes plus petits. C'est pourquoi il nous a semblé nécessaire de disposer d'une série de molécules ayant une structure moléculaire analogue afin de donner une attribution des modes de vibration qui soit cohérente pour toute la série de produits synthétisés.

D'autre part, après examen des résultats publiés (12-20) concernant les molécules constitutives (substrats, réactifs et fonctions terminales) il nous a semblé indispensable de compléter et même d'entreprendre des études originales sur certaines de ces molécules.

I.2.1. Les molécules constitutives

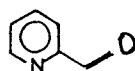
L'élément de base de la synthèse des molécules "chaînes" polyaza et la molécule de biacétyle.



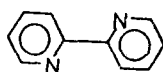
Les molécules sont reliées entre elles par bicondensation sur une molécule d'hydrazine. Les fonctions terminales des chaînes sont, soit des fonctions oximes, hydrazone ou 2-pyridine.

Les modes de vibration du biacétyle sont bien connus et leurs attributions ne souffrent d'aucune ambiguïté (12).

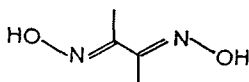
La 2-pyridine carboxaldéhyde



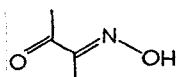
la 2,2'-bipyridine (13-15)



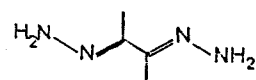
la diméthylglyoxime (16,17)



La biacétylmonoxime



et la biacétylhydrazone (18-20)



sont des molécules modèles pour les fonctions terminales. De même la bis(biacétyl)azine (5) peut être considérée comme un modèle d'enchaînement aza-biacétyle.

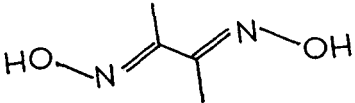
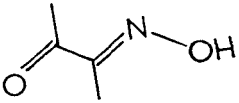
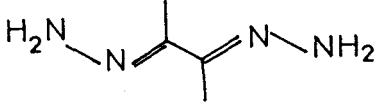
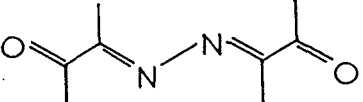
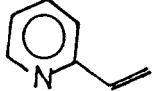
Si les travaux antérieurs concernant l'attribution des modes de vibration de la 2,2'-bipyridine sont complets (13-15), il n'existe pas à notre connaissance de données de spectroscopie Raman et infrarouge de basse fréquence concernant les autres molécules.

Structure et dénombrement des vibrations

L'attribution des modes de vibration a déjà été effectuée pour la 2,2' bipyridine (13-15) et la biacétylène (12) sur la base d'une structure moléculaire trans de groupe moléculaire C_{2h} .

La géométrie précise des molécules étudiées n'est pas connue, seule une étude radiocristallographique effectuée spécialement (8) donne pour la molécule de biacétyldihydrazone dans le cristal une géométrie trans appartenant au groupe de symétrie moléculaire C_i proche toutefois de C_{2h} . L'attribution des modes de vibration a été faite dans l'hypothèse d'une géométrie tout trans pour toutes les molécules.

Les 3N-6 modes normaux de vibration se répartissent de la façon suivante :

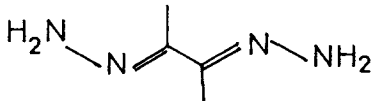
Composé	Symétrie	Modes
	C_{2h}	$15 A_g + 6 B_g + 7 A_u + 14 B_u$
	C_s	$25 A' + 11 A''$
	C_i	$24 A_g + 24 A_u$
	C_i	$33 A_g + 33 A_u$
	C_s	$23 A' + 10 A''$

Dans le groupe de symétrie moléculaire C_{2h} , les vibrations de type A_g et B_u correspondent à des vibrations dans le plan définies par les doubles liaisons, tandis que les vibrations de type A_u et B_g correspondent à des vibrations hors du plan. Les modes A_g et B_g sont actifs en diffusion Raman et A_u , B_u sont actifs en absorption infrarouge.

La distinction entre les modes A_g et B_g est effectuée par des mesures de taux de dépolarisation des raies Raman obtenues à partir des solutions. Les modes A_g sont polarisés ($\rho = I_{\perp}/I_{\parallel} < 0,75$) et les modes B_g sont dépolarisés ($\rho \sim 0,75$).

Dans le groupe de symétrie C_i , deux types de modes sont attendus, A_g actifs en diffusion Raman ($\rho < 0,75$) et A_u visibles en absorption infrarouge. La présence d'un centre d'inversion implique la règle de mutuelle exclusion entre Raman et infrarouge.

Dans le groupe de symétrie C_s , deux types de modes sont attendus A' et A'' tous actifs en Raman et infrarouge. Les modes A' sont des modes vibrant dans le plan ($\rho < 0,75$) et les modes A'' vibrent hors du plan ($\rho \sim 0,75$).

Dans le cas de la molécule biacétyldihydrazone 

des spectres Raman polarisés ont été obtenus sur un monocristal orienté (21).

La méthode du site de Halford permet de dénombrer les modes à l'état solide.

Symétrie moléculaire	Site	Site	Groupe facteur
C_{2h}	C_i	C_i	C_{4h}
17 A_g	24 A_g	24 A_g	24 A_g
7 B_g			24 B_g
			24 E_g
8 A_u	24 A_u	24 A_u	24 A_u
16 B_u			24 B_u
			24 E_u

Table de corrélation pour la molécule de biacétyl dihydrazone dans le cristal

Les modes A_g , B_g et E_g ont été séparés selon différentes orientations du cristal.

"L'éclatement" des modes A_g par effet de champ cristallin est très faible, les modes A_g , B_g et E_g dans le cristal sont à la même fréquence à 1 cm^{-1} près. La symétrie de site et de cristal permet la conservation de la règle de mutuelle exclusion dans le solide. Pour tous les autres composés, les spectres Raman et

infrarouge ont été effectués sur des échantillons en poudre. Le manque de données cristallographiques ne permet pas de dire à priori si la symétrie de site et du cristal conserve ou détruit la règle de mutuelle exclusion par perte de centre de symétrie. Néanmoins les effets de site et de cristal seront considérés comme négligeables dans l'état solide.

Le tableau 1 fournit la description approchée par type de symétrie des vibrations normales en termes de vibration de groupe.

Attribution des modes de vibration

Les spectres Raman et de basse fréquence infrarouge obtenus à partir des produits solides sont présentés sur les figures (1-2) tandis que les tableaux 2-6 fournissent l'attribution des fréquences observées des modes normaux de vibration selon les types de symétrie moléculaire.

Le tableau 7 fournit l'attribution déjà publiée des bandes observées pour la 2-2'-bipyridine, les attributions (13-15) serviront de comparaison.

Comme critère principal d'attribution, nous avons utilisé l'état de polarisation des raies Raman des spectres de solutions. Les raies polarisées ont été attribuées aux vibrations totalement symétriques A_g (C_{2h} , C_i) ou $A'(C_s)$, les raies dépolarisées aux vibrations non totalement symétriques B_g (C_{2h}) ou $A''(C_s)$.

Pour l'attribution des spectres des molécules modèles, nous distinguerons cinq domaines spectraux à savoir : $3400-2700\text{ cm}^{-1}$, $1700-1500\text{ cm}^{-1}$, $1500-1200\text{ cm}^{-1}$, $1200-600\text{ cm}^{-1}$ et $600-20\text{ cm}^{-1}$.

Le tableau 1 fournit une description approchée par types de symétrie, des vibrations normales en termes de vibrations de groupe.

L'analogie générale tant structurale que spectroscopique des molécules étudiées permet par souci de clarté une attribution sommaire des bandes en Raman et en infrarouge.

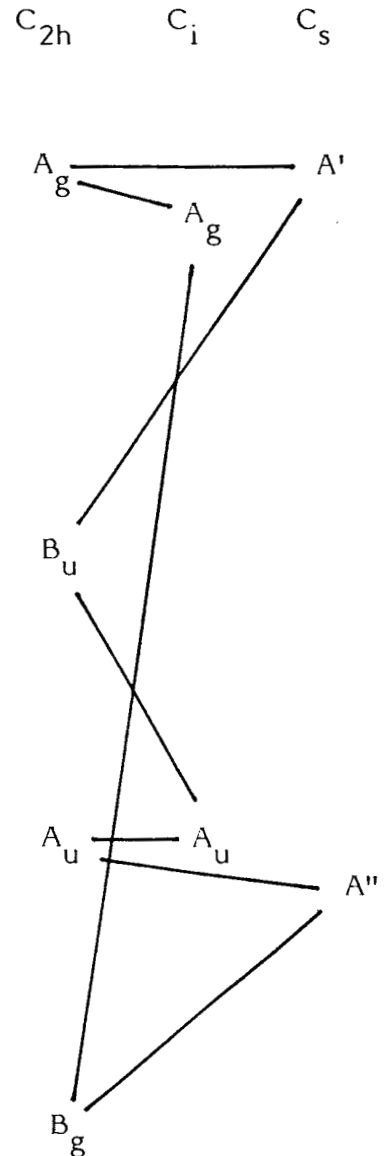
Tableau 1 : Description approchée des modes normaux pour les molécules modèles.

$\nu_s(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_3)$
 $\nu_s(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{C-CH}_3)$, $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_s(\text{C=N})$, $\nu_s(\text{C=O})$, $\nu_s(\text{N-O})$, $\nu(\text{N-N})$, $\nu_s(\text{N-NH}_2)$
 $\delta(\text{OCC})$, $\delta(\text{NCC})$, $\delta(\text{CNO})$, $\delta(\text{CNN})$
 $\nu(\text{C-H})$, $\delta(\text{C-H})$
 $\nu(\text{OH})$, $\nu_s\text{NH}_2$, δNH_2 , δOH

$\nu_s(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_3)$
 $\nu_a(\text{C-CH}_3)$, $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_a(\text{C=N})$, $\nu_a(\text{C=O})$, $\nu_a(\text{N-O})$, $\nu_a(\text{N-NH}_2)$
 $\delta(\text{OCC})$, $\delta(\text{NCC})$, $\delta(\text{CNO})$, $\delta(\text{CNN})$
 $\nu\text{C-H}$, δCH
 νOH , $\nu_a\text{NH}_2$, δNH_2 , δOH

$\nu_a(\text{CH}_3)$, $\delta_a(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_3)$, $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C-C})$, $t(\text{C=N})$, $t(\text{N-O})$, $t(\text{N-NH}_2)$, $t(\text{N-N})$
 δCH , δNH_2 , δOH

$\nu_a(\text{CH}_3)$, $\delta_a(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_3)$, $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C=N})$, $t(\text{N-NH}_2)$, $t(\text{N-O})$
 δCH , δOH



ν élongation, δ déformation dans le plan, δ déformation hors du plan, t torsion, r balancement, s symétrique, a antisymétrique.

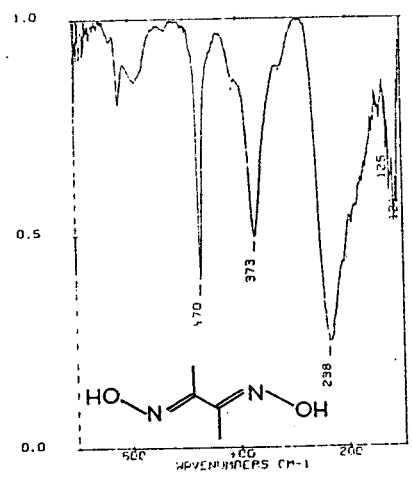
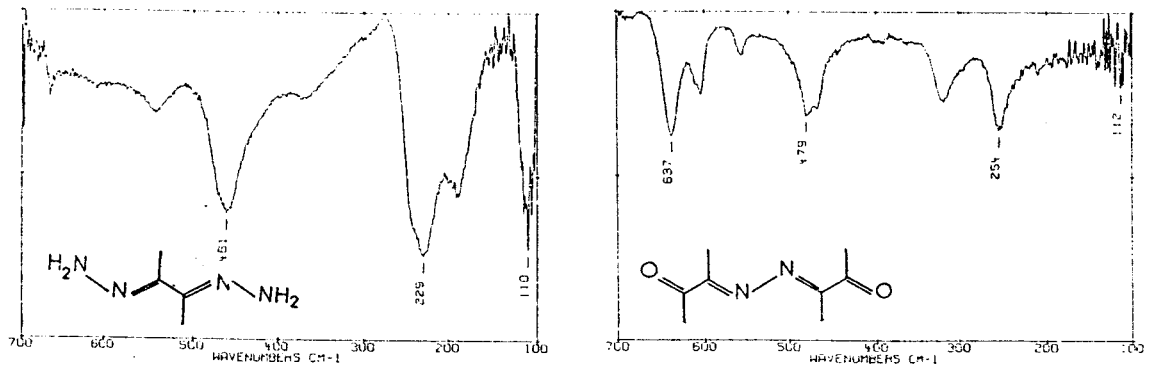


Figure 1 : Spectres infrarouges de basse fréquence des composés dmg, dhy, et biacétylazine.

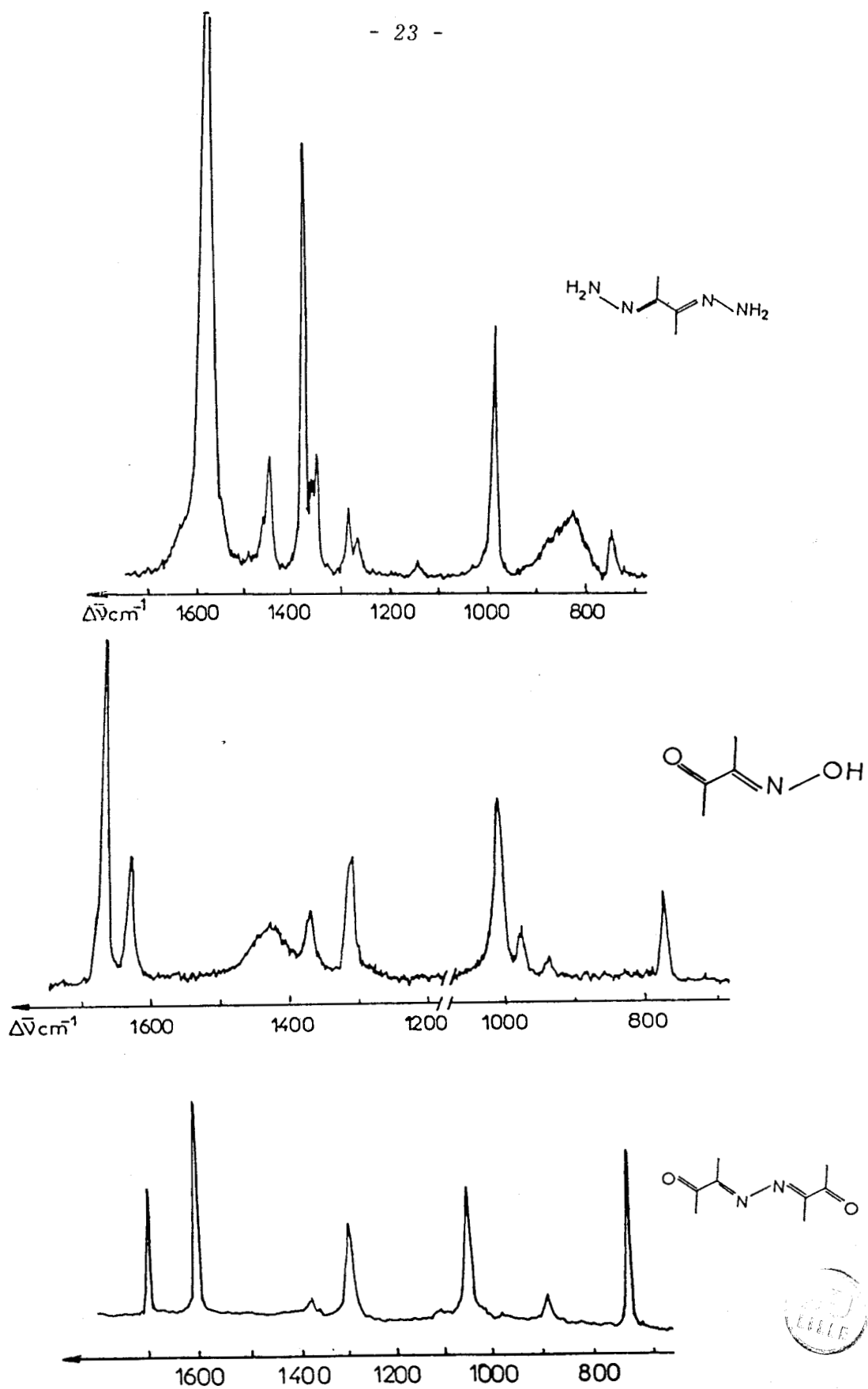
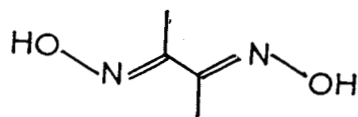


Figure 2 : Spectres Raman des composés biacétylmonoxime, dhy, biacétylazine $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ (état solide).

Tableau 2 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de la butanedione 2,3 dioxime 2,3 dox.

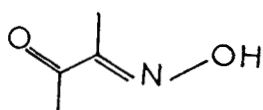


Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3300 L 3020 f		ν OH associé
	2975 f	
	2935 F	$\nu_s + \nu_a$ CH ₃
2900		
1660 f	1645 F	ν C=N-OH
	1509 f	ν_a C=N-OH
	1440 L	δ OH
1440 F		$\delta_s + \delta_a$ CH ₃
1365 F		
1140 F		ν C-CH ₃
	1030 TF	ν C-C
1020 tf		
	981 F	
975 TF		ν N-O
940 F		r CH ₃
	795 m	ν_s C-CH ₃
745 tf		
695 f		
	575 f	δ CCCH ₃
615 tf		δ ONC
	485 F	
470 F		δ NCC
	431 f	
373 F		
	353 m	
238 TF		t CH ₃
	174 F	modes de réseau
125 f		
	112	



Intensité : TF, très fort ; F, fort ; m, moyenne ; f, faible ; Tf, très faible ; L, large.

Tableau 3 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de butane dione 2,3 oxime 2.

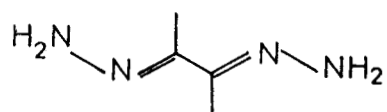


Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	ρ	Attribution
3250 L				ν OH associé
3010 f				
	2930 f			$\nu_s + \nu_a$ CH ₃
2850 f				
1670 F	1670 F	1670 F	0,2	$\nu_{C=O}$
1630 F	1630 m	1630 F	0,2	$\nu_{C=N}$
	1430 L			δ OH
1420 F				
	1378 f			
1360 F				$\delta_s + \delta_a$ CH ₃
1308 F	1313 f	1310 m	0,1	
1125 F	1125 Tf			ν C-CH ₃
1005 TF	1007 F			ν^a C-C
	990 f			ν N-O
970 f				
930 f	938 f			r CH ₃
770 f	770 m			ν_s C-CH ₃
	618 f			
608 F	608 f			
520 f	525 m			δ_{CCCH_3}
	505 f			δ_{OCC}
	460 f			
425 Tf	430 f			δ_{NCC}
	243 Tf			t CH ₃
	108 F			
				modes de réseau
	65 m			

ρ taux de dépolarisation des bandes Raman obtenues en solution dans CHCl₃.



Tableau 4 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de dihydrazone-2,3-butane-dione-2,3.

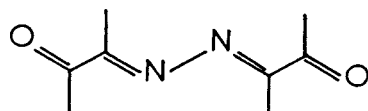


Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3340 F	3340 f	ν_a NH ₂
3196 F	3190 f	ν_s NH ₂
3012 f		
2938 f	2940 f	
	2910 f	$\nu_s + \nu_a$ CH ₃
2850 f	2860 f	
1637 m	1640 f	$\delta_{NH_2} \nu^2$ C=N
1576 m	1580 TF	
	1460 f	
1430 f	1445 f	
1410 f		$\delta_a + \delta$ CH ₃
1364 f	1378 F	
	1365 f	
	1352 f	
	1285 f	
	1265 f	
1250 f		ν_a C-CH ₃
	1145 f	ν_{C-C}
1128 TF		ν_{N-NH_2}
1070 m		
1000 f		
	980 F	r CH ₃
930 F		
	840 L	
742 TF	745 f	ν_s C-CH ₃
667 f		δ_{NH_2}
	585 f	δ_{NCC}
543 l		
461 TF	480 f	δ_{CCCH_3}
368 L	383 f	
	330 f	
229 TF		t CH ₃
190 F		
	125 m	t
		+
110 TF	105 TF	modes de réseau
	80 TF	
	40 f	



Intensité : TF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; L, large ; f, faible ; Tf, Très faible. ρ taux de dépolarisation ; ν élévation ; δ déformation dans le plan ; δ , déformation hors du plan ; t, torsion ; r, balancement ; s, symétrique ; a, antisymétrique.

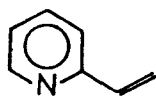
Tableau 5 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de diaza-4,5 diméthyl 3,6 octène 3,5 dione 2,7.



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	(Solution) ρ	Attribution
3360m			1690+1690
2990f			ν_a CH ₃
2980f			+
2910f	2925L		ν_s CH ₃
1690TF	1695F	1695TF 0,27	ν C=O
1600m	1600TF	1600TF 0,25	ν C=N
1420m	1425f	1425Tf 0,50	
1355F	1378f	1378m 0,40	δ CH ₃
1290F	1295m	1295F 0,25	
1115TF	1118Tf	1120Tf 0,30	ν_{C-CH_3}
1065Tf	1068TF	1070F 0,20	ν_{N-N}
	1038f	1040Tf	ν C-C
990F			
960f			
935f			
	913f	912f 0,20	r CH ₃
750m	753TF		ν_s C-CH ₃
637F			
613f	615f		
605f	605Tf	605Tf 0,20	δ CCCH ₃
558f	560f		OCC
479F			NCC
467F	465Tf		
320m	305f		tCH ₃
254F			
112m			
	105ep		t+modes de réseau

Intensité : TF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; L, large ; Tf, très faible. ρ taux de dépolarisation. ν élongation ; δ déformation dans le plan ; δ déformation hors du plan ; t, torsion ; r, balancement ; s, symétrique ; a, antisymétrique.

Tableau 6 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) infrarouge et Raman de la 2-pyridine carboxaldéhyde



Infrarouge (liquide)

Raman (liquide)

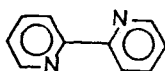
Attribution

3065ep		ν C-H
3050f		pyridine
3000Tf		
2830m		ν C-H
2815m		aldéhyde
2700Tf		
1712TF	1710m	ν C=O
1665L	1635f	
1602Tf		
1580F	1585F	ν C=N
1565Tf	1565f	+
1468f	1465f	ν C=C
1438f		pyridine
1365m		
1300m	1300L	ν py
1260m	1255f	δ CH
1210F	1212m	cycle
1150f		
1090f	1085f	
1040m	1040F	
1002Tf		
990F	990TF	respiration
900Tf		du cycle py
830F	860m	ν C-C
815Tf	832m	δ CH aldéhyde
762F	740Tf	
660F		
610F	630f	py
	525L	
405F	485m	
230f		
215f		



Intensité : TF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; L, large ; f, faible, Tf, très faible. ν élongation ; δ , déformation dans le plan ; δ , déformation hors du plan ; t, torsion ; r, balancement. Les attributions py sont données par rapport aux travaux sur la pyridine.

Tableau 7 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de la 2,2'bipyridine



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	Attribution
Bu 3086f			
3084Tf			
3075f	Ag 3075	3075	
3075Tf	3073		
3062f	3061		ν_{C-H}
3060m	3055	3053	cycle
3054Tf	3047		
3054m	3049	3030	
	3023	3011	
	-		
	1587	1591	
	1587		$\nu_{C=N}$
1579TF	1569	1574	+
1578TF	1571		$\nu_{C=C}$
1555TF			cycle
1555f			
	1481	1482	
	1479		
1458TF			ν_{cycle}
1452F			δ_{CH}
	1444	1446	cycle
	1440		
1419F			
1416TF			
		1311	
	1308		
	1297		
	1300	1300	
1253F			
1250F			ν_{cycle}
	1235	1234	+
	1236		δ_{CH}
1212f			
1210m			
	1143	1147	+
	1148		δ_{cycle}
1140f			
1138m			
	1088	1094	
	1093		
1089TF			
1083F			
1063F			
	1042	1044	$\nu_{cycle-cycle}$
	1056		



	1040TF			δ CH
	1038F			
	994F	993	995	respiration cycle
	993F	993		cycle
Au	974m			δ CH
	974f			
		Bg	968	975
			974	
			907	t cycle
			905	
Bu	894m			δ cycle
	890Tf			
Au	808f	812	816	
	808Tf	817		δ CH
		Ag	763	765
			763	δ cycle
Au	758TF			
	758F			
	741F	Bg	739	741
	738m		745	δ CH
	620TF			t cycle
	620f			
		Ag	612	615
			616	δ cycle
		Bg	442	t cycle
			438	
Au	415f			
	415Tf			
		Ag	410	t cycle-cycle
			415	
Au	403F			t cycle
	403m			
		Bg	355	353
		Ag	330	332
				t cycle
		Bg	223	234
			236	t cycle
Au	111			t cycle-cycle
Au	73			δ cycle



Région 3400-2700 cm^{-1}

Dans cette région sont attendues les vibrations ν_s et ν_a des groupements CH_3 . En effet, les valeurs des fréquences attribuées à ces vibrations sont observées en infrarouge et en Raman à des valeurs pratiquement identiques et elles se trouvent entre 3000 et 2900 cm^{-1} pour tous les composés.

Les vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ de la 2-pyridine carboxaldéhyde sont situées dans la même zone de fréquence 3100-3000 cm^{-1} .

Les fréquences ν_a et ν_s des fonctions NH_2 sont observées respectivement vers 3300 et 3200 cm^{-1} . Le mode ν_{OH} est aussi observé dans cette zone de fréquence.

Toutefois la large bande observée en infrarouge indique à l'état solide des liaisons hydrogènes entre les fonctions oximes, ce qui n'est pas le cas pour les fonctions hydrazones de la biacétyldihydrazone. En effet, les atomes d'hydrogène ne semblent pas engagés dans un système de liaison forté (8), d'où l'observation des raies fines en Raman et en infrarouge.

Des raies harmoniques et de combinaison sont présentes dans cette zone. D'autres raies harmoniques et de combinaison dans le domaine 2700-1700 cm^{-1} sont observées sur les spectres infrarouges.

Région 1700-1500 cm^{-1}

Des bandes très intenses tant en infrarouge qu'en Raman sont présentes et elles sont polarisées. C'est le domaine des modes d'élongation des doubles liaisons $\nu_a \text{C=N}$ et $\nu_s \text{C=N}$; $\nu_a \text{C=O}$ et $\nu_s \text{C=O}$ ainsi que celui des modes propres du cycle de la pyridine (13-15). A ces bandes intenses s'ajoutent des raies d'intensité moyenne qui sont dues aux modes de déformation NH_2 et OH .

Région 1500-1200 cm^{-1}

On attend dans cette zone les modes de déformation C-H des CH_3 (δ_s et δ_a) ainsi que des $\delta_{\text{C-H}}$ et ν_{cycle} de la 2-pyridine-carboxaldéhyde. En outre vers 1250 cm^{-1} des modes de balancement des groupements CH_3 ($r\text{CH}_3$) sont observés.

Région 1200-600 cm^{-1}

Dans cette zone de nombre d'onde apparaissent les vibrations d'élongation ν_s et ν_a des simples liaisons C-C, N-N et N-O. Le mode ν_a C-CH₃ a une forte intensité en infrarouge tandis que celui ν_s C-CH₃ possède une forte intensité en Raman, ce sont des modes polarisés. Le mode ν N-N (A_g) est très intense en diffusion Raman et est observé à 1068 cm^{-1} pour la bis(biacétyl)azine. Dans la même région de fréquence les modes ν C-C (A_g) sont difficilement observables.

Les modes ν N-O sont situés vers 980 cm^{-1} dans le biacétylmonoxime et la diméthylglyoxime.

Les modes de déformation non planaires δ C-H, δ NH₂ ainsi que certains modes de balancement r CH₃ sont essentiellement observés sur les spectres infrarouges.

Région 600-20 cm^{-1}

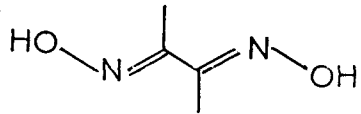
Dans cette zone, la description des modes de vibration devient très approximative. En effet, c'est un domaine où sont présents de nombreux modes de déformation du squelette des molécules à savoir : δ CCCH₃, δ OCC, δ NCC, δ CNO de même que les modes de torsion t C=N, t (N-N), t (C-C), t (N-O) et t (CH₃). Tous ces modes normaux sont couplés entre eux (22) et l'attribution donnée sur les tableaux 2-6 est arbitraire en l'absence de calcul de champ de force et de substitution isotopique. En outre les spectres infrarouge et Raman ayant été effectués en majorité à l'état solide, il nous est difficile de distinguer les modes intramoléculaires de basse fréquence des modes externes ou de réseau.

I.2. Les molécules poly-aza

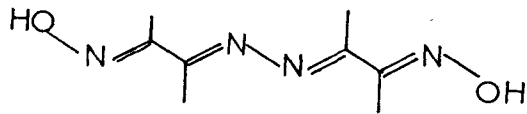
Les résultats spectroscopiques sur les molécules constitutives des molécules chaînes poly-aza vont permettre une attribution cohérente et rationnelle des modes de vibration observés sur les spectres infrarouge et Raman et une approche de l'effet de conjugaison sur les caractéristiques spectrales.

Les molécules poly-aza ont été classées en trois groupes selon la nature des groupements terminaux : oxime, hydrazone, 2-pyridine.

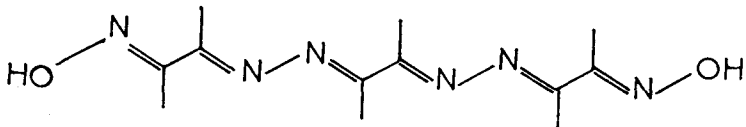
Pour la série des oximes la butanedione dioxime 2,3 peut être considérée comme le premier élément de la série, elle sera notée par souci d'homogénéité avec les composés azine diox. A cette fonction il sera ajouté le suffixe N_{2i} avec i nombre de fonctions azine



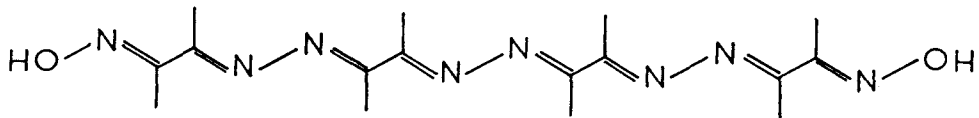
dox ou Hdmg



doxN₂

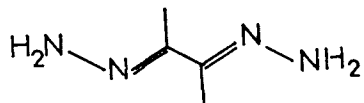


doxN₄

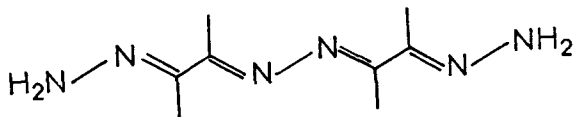


doxN₆

Série des hydrazones



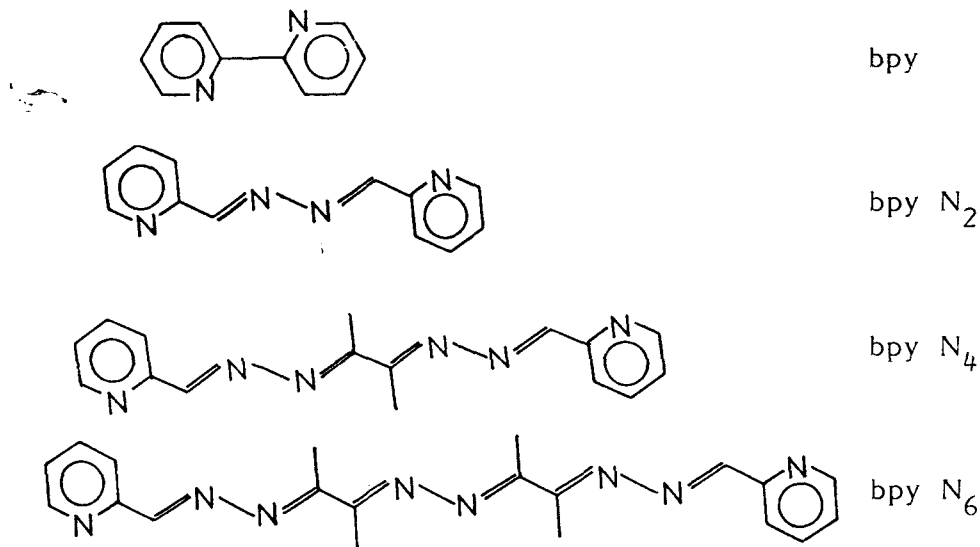
dhy



dhyN₂



Série des 2-pyridines



Structure et dénombrement des vibrations

La géométrie précise de toutes les molécules étudiées n'est pas connue, seule une étude radiocristallographique effectuée spécialement (23) pour la molécule bpy N₂ indique une géométrie trans-trans de groupe de symétrie moléculaire C_i proche toutefois d'une symétrie C_{2h}.

Les spectres RMN du proton indiquent que les composés doxN₂, bpyN₂, bpyN₄ et bpyN₆ ont une structure symétrique en accord avec un groupe de symétrie moléculaire C_{2h} ou C_i.

L'attribution des modes de vibration a été faite dans l'hypothèse d'une géométrie tout trans pour toutes les molécules. Les 3N-6 modes normaux de vibration ont été répartis dans l'hypothèse de la plus haute symétrie moléculaire soit C_{2h}, une corrélation C_{2h} → C_i peut s'avérer nécessaire dans le cas d'un abaissement caractérisé de symétrie : de C_{2h} à C_i.

<u>Oximes</u>	Symétrie	Modes
Hdmg,dox	C_{2h}	$15A_g + 6B_g + 7A_u + 14B_u$
doxN ₂	C_{2h}	$27A_g + 13B_g + 12A_u + 26B_u$
doxN ₄	C_{2h}	$39A_g + 18B_g + 19A_u + 38B_u$
doxN ₆	C_{2h}	$51A_g + 24B_g + 25A_u + 50B_u$

<u>Hydrazones</u>	Symétrie	Modes
dhy	C_i	$24 A_g + 24 A_u$
dhN ₂	C_i	$42 A_g + 42 A_u$

<u>Pyridines</u>	Symétrie	Modes
bpy	C_{2h}	$19A_g + 8B_g + 9A_u + 18B_u$
bpyN ₂	C_{2h}	$25A_g + 11B_g + 12A_u + 24B_u$
bpyN ₄	C_{2h}	$37A_g + 17B_g + 18A_u + 36B_u$
bpyN ₆	C_{2h}	$49A_g + 23B_g + 24A_u + 48B_u$

La distinction entre les modes A_g et B_g est effectuée par des mesures de taux de dépolarisation des modes Raman obtenus sur des produits en solution dans le chloroforme pour la série des 2-pyridines ($\rho(A_g) < 0,75$; $\rho(B_g) \sim 0,75$).

Pour tous les composés les spectres Raman et infrarouge ont été faits en poudre. Les effets de site et de cristal sont considérés comme négligeables. Les tableaux 8-10 donnent la description approchée, par types de symétrie, des vibrations normales en termes de vibration de groupe pour les trois séries de composés.

Tableau 8 : Description approchée des modes normaux pour la série des oximes
doxN_{2i} i = 0,1,2,3.

$\nu_s(\text{CH}_3)$; $\delta_s(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$
 $\nu(\text{C-C})$; $\nu_s(\text{C-CH}_3)$; $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_s(\text{C=N-OH})$; $\nu_s(\text{C=N-N})$; $\nu_s(\text{N-O})$; (N-N)
 $\nu(\text{OH})$; $\delta(\text{OH})$
 $\delta(\text{CNO})$; (NCC) ; (NNC) ; (NCCH₃)

$\nu_s(\text{CH}_3)$; $\delta_s(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$
 $\nu_a(\text{C-CH}_3)$; $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_a(\text{C=N-OH})$; $\nu_s(\text{C=N-N})$; $\nu_a(\text{N-O})$
 $\nu(\text{OH})$; $\delta(\text{OH})$
 $\delta(\text{NCO})$; (NCC) ; (NNC) ; (NCCH₃)

$\nu_a(\text{CH}_3)$; $\delta_a(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$; $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C-C})$; $t(\text{C-CH}_3)$
 $t(\text{C=N})$; $t(\text{N-O})$; $t(\text{N-N})$

$\nu_a(\text{CH}_3)$; $\delta_a(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$; $t(\text{CH}_3)$

$t(\text{C=N})$; $t(\text{N-O})$

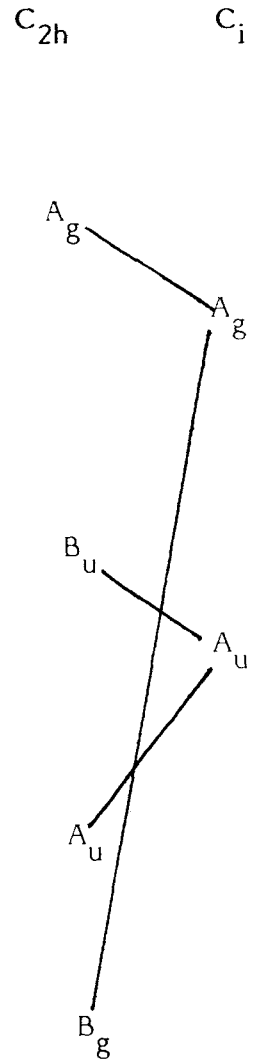


Tableau 9 : Description approchée des modes normaux pour les hydrazones
 dhyN_{2i} : $i = 0,1$.

$\nu_s(\text{CH}_3)$; $\delta_s(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$
 $\nu(\text{C-C})$; $\nu_s(\text{C-CH}_3)$; $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_s(\text{C=N-NH}_2)$; $\nu_s(\text{C=N-N})$; $\nu_s(\text{N-NH}_2)$; $\nu(\text{N-N})$
 $\delta(\text{NNC})$; $\delta(\text{NCC})$

$\nu_s(\text{CH}_3)$; $\delta_s(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$
 $\nu_a(\text{C-CH}_3)$; $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_a(\text{C=N-NH}_2)$; $\nu_a(\text{C=N-N})$; $\nu_a(\text{N-NH}_2)$
 $\delta(\text{NNC})$; $\delta(\text{NCC})$
 $\nu_a\text{NH}_2$; δNH_2

$\nu_a(\text{CH}_3)$; $\delta_a(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$; $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C-C})$; $t(\text{C=N})$; $t(\text{N-NH}_2)$; $t(\text{N-N})$
 δNH_2

$\nu_a(\text{CH}_3)$, $\delta_a(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_3)$, $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C=N})$, $t(\text{N-NH}_2)$
 δNH_2

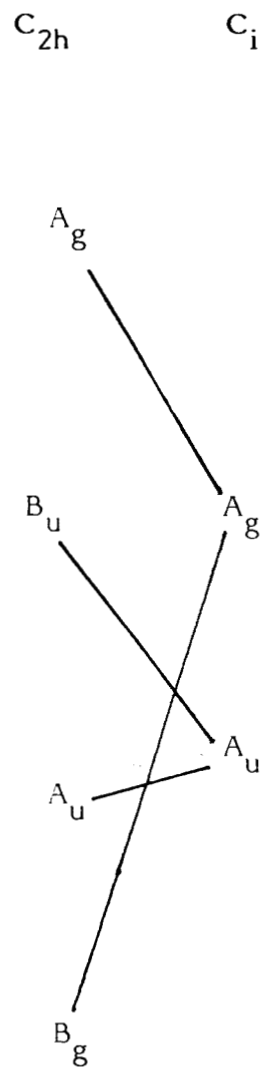


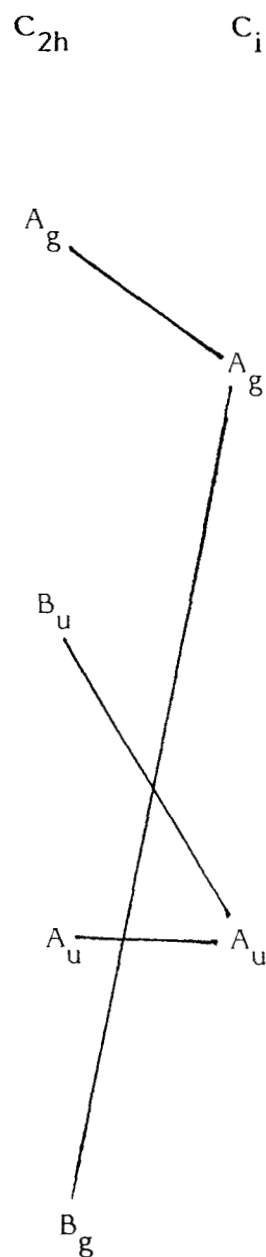
Tableau 10 : Description approchée des modes normaux pour la série des pyridines
 bpy N_{2i} i = 0,1,2,3

$\nu_s(\text{CH}_3)$; $\delta_s(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$
 $\nu(\text{C-C})$; $\nu_s(\text{C-CH}_3)$; $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu(\text{C=N-N})$; (N-N)
 $\delta(\text{NNC})$; (NCC)
 $\nu_{\text{CH py}}$; ν_{py} ; δ_{CHpy} ; δ_{py} ;
 ν_{CH} ; δ_{CH}

$\nu_s(\text{CH}_3)$; $\delta_s(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$
 $\nu_a(\text{C-CH}_3)$; $\delta(\text{CCCH}_3)$
 $\nu_a(\text{C=N-N})$
 $\delta(\text{NNC})$; (NCC)
 $\nu_{\text{CH py}}$; ν_{py} ; $\delta_{\text{CH py}}$; ν_{py}
 ν_{CH} ; δ_{CH}

$\nu_a(\text{CH}_3)$; $\delta_a(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$; $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C-C})$; $t(\text{C=N})$; $t(\text{N-N})$
 $\delta_{\text{CH py}}$; t_{py}
 δ_{CH}

$\nu_a(\text{CH}_3)$; $\delta_a(\text{CH}_3)$; $r(\text{CH}_3)$; $t(\text{CH}_3)$
 $t(\text{C=N})$; $t(\text{N-N})$
 t_{py} ; $\delta_{\text{CH py}}$
 δ_{CH}



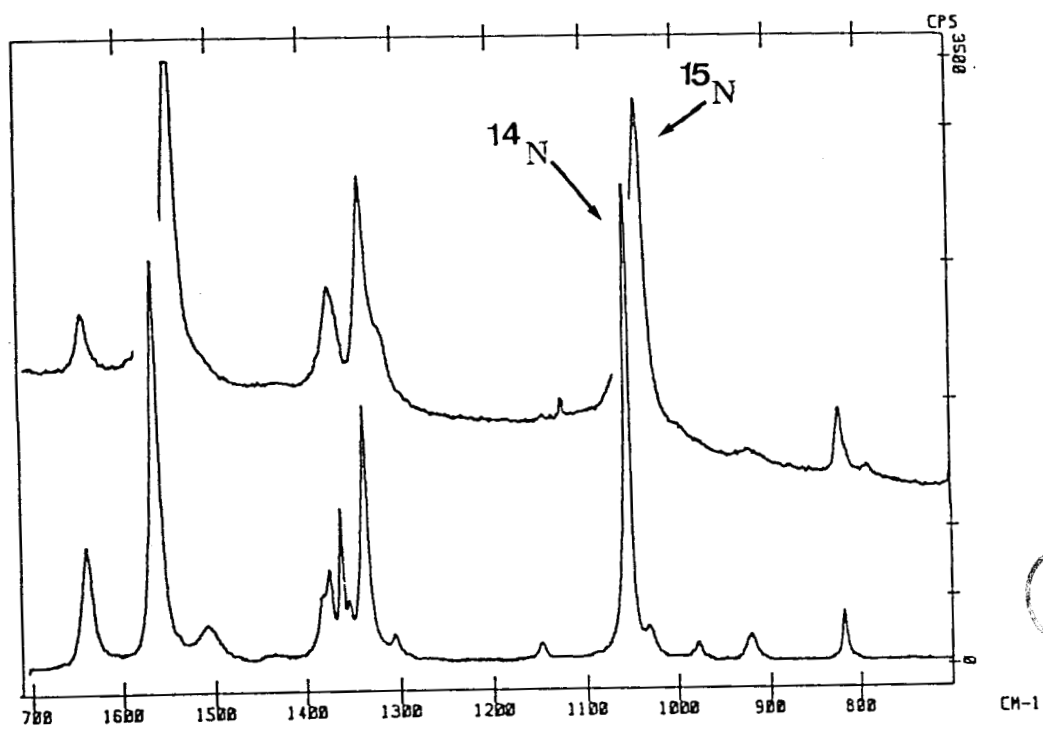
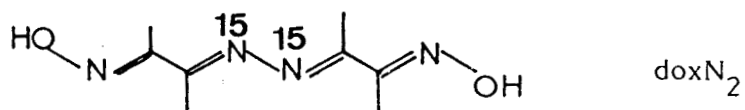
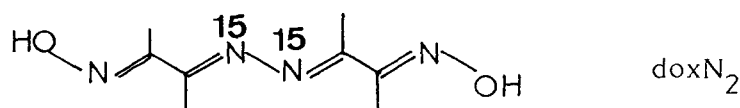


Figure 3 : Spectres Raman des composés dox-¹⁴N₂ et dox-¹⁵N₂ (état solide).

Attribution des modes de vibrations

Les spectres Raman et infrarouge obtenus à partir des échantillons en poudre sont présentés sur les figures 3-7. Alors que les tableaux 11-17 fournissent l'attribution des fréquences observées pour tous les composés des trois séries : oxime, hydrazone et pyridine. Comme critère principal d'attribution, nous avons utilisé l'état de polarisation des raies Raman des spectres de solutions.

En plus un marquage spécifique à l'azote ^{15}N de la fonction azine dans le composé doxN₂



a permis de bien distinguer les modes de vibration auxquels participe la fonction azine ^{15}N - ^{15}N .

L'analogie générale tant structurale que spectroscopique des molécules étudiées permet, par souci de clarté, une attribution globale des modes de vibrations Raman et infrarouge sur la base des résultats spectroscopiques des fragments des molécules provenant du chapitre précédent.

D'autre part, les longueurs d'onde des radiations excitatrices utilisées 647,1 ; 514,5 et 488,0 nm pour la diffusion Raman sont largement éloignées des absorptions électroniques des composés (Figure 8) pour qu'il n'y ait aucun phénomène de résonance rigoureuse, seul un effet de prérésonance peut être envisagé avec les excitatrices situées dans le vert et dans le bleu.

Comme pour les molécules modèles, nous distinguerons cinq domaines spectraux pour chacune des trois séries, à savoir : 3400-2700 cm⁻¹, 1700-1500 cm⁻¹, 1500-1200 cm⁻¹ et 600-20 cm⁻¹.

Région 3400-2700 cm⁻¹

Les modes de vibration ν_s et ν_a des groupements de CH₃ ainsi que les vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ de la pyridine et de la fonction aldazine sont attendus dans ce domaine.

Pour les composés doxN₂, doxN₄ et doxN₆ le mode ν_{OH} apparaît comme une bande large et intense en infrarouge, signe d'une association forte à l'état solide.



Figure 5 : Spectres Raman des composés doxN₂, doxN₄ et doxN₆ avec $\lambda_0 = 514,5$ nm (état solide).

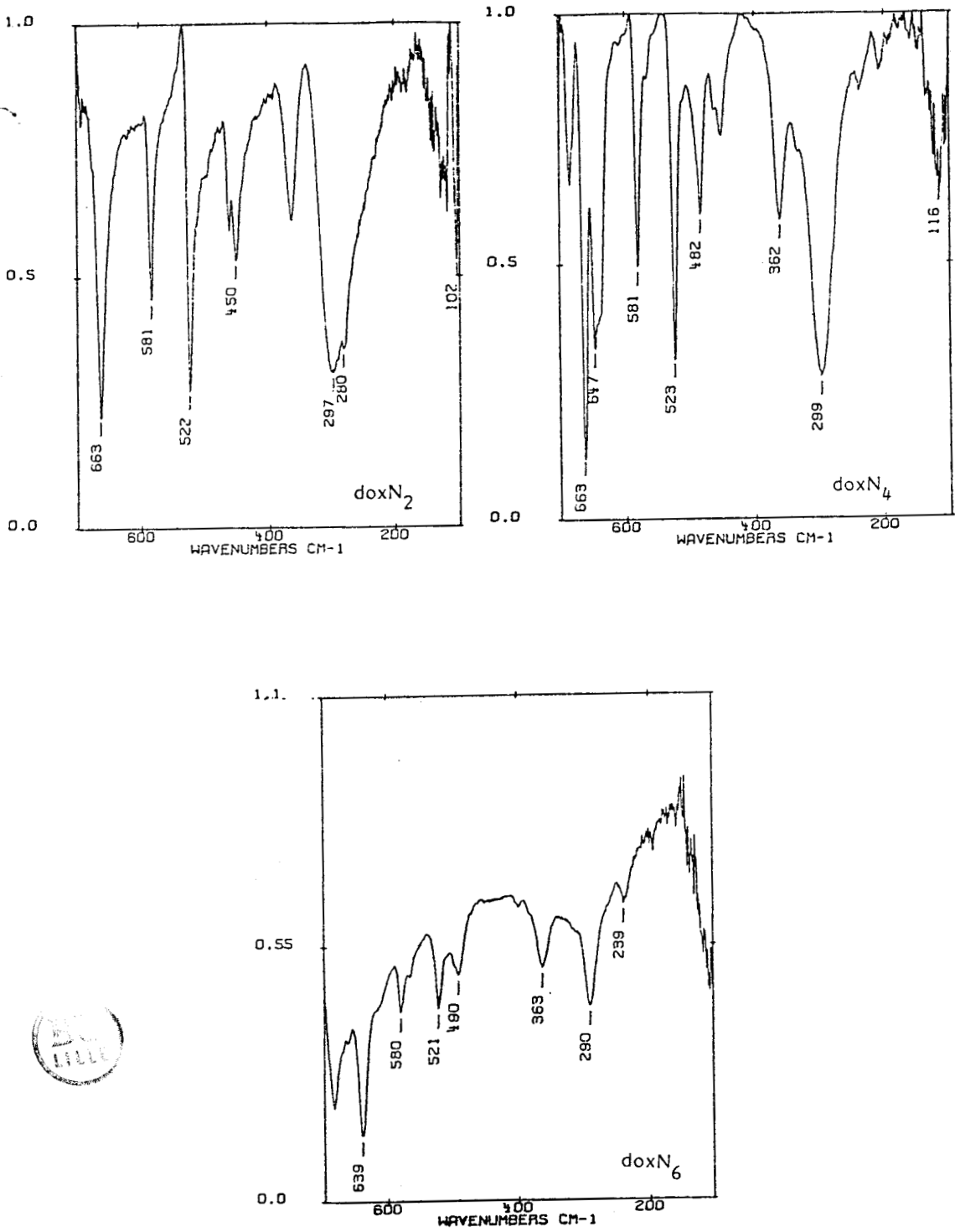


Figure 4 : Spectres infrarouges de basse fréquence des composés doxN₂ ; doxN₄ et doxN₆.

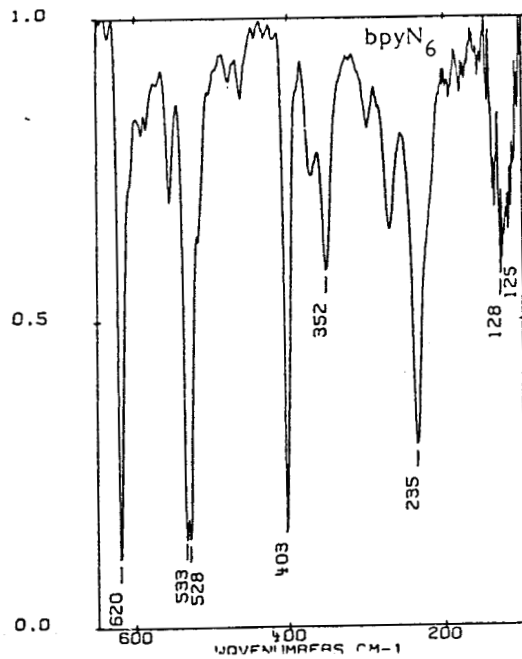
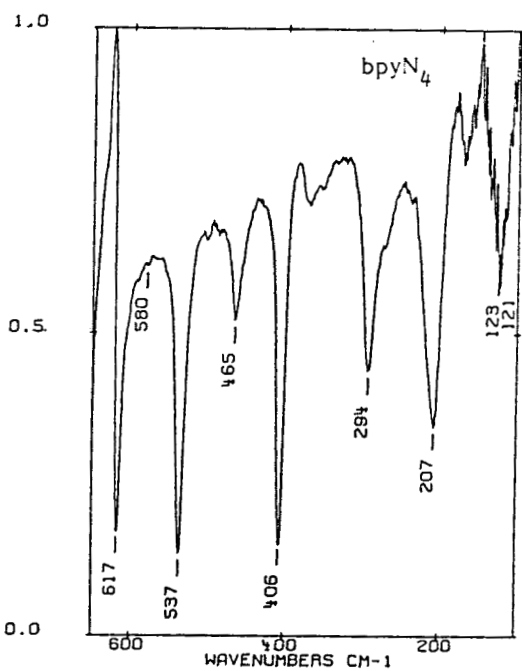
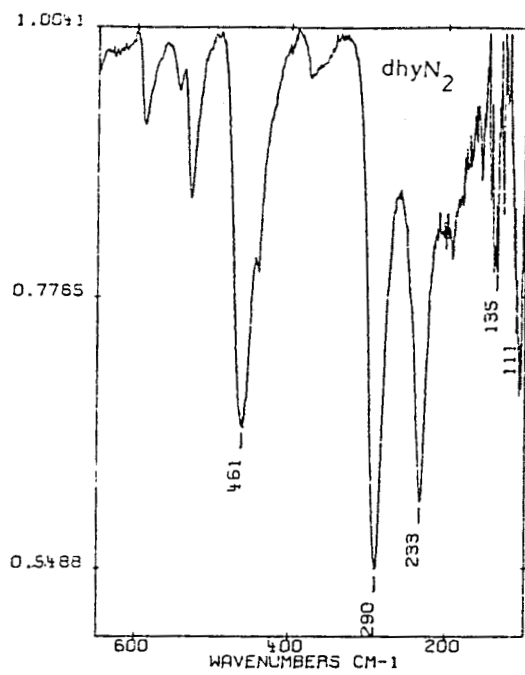
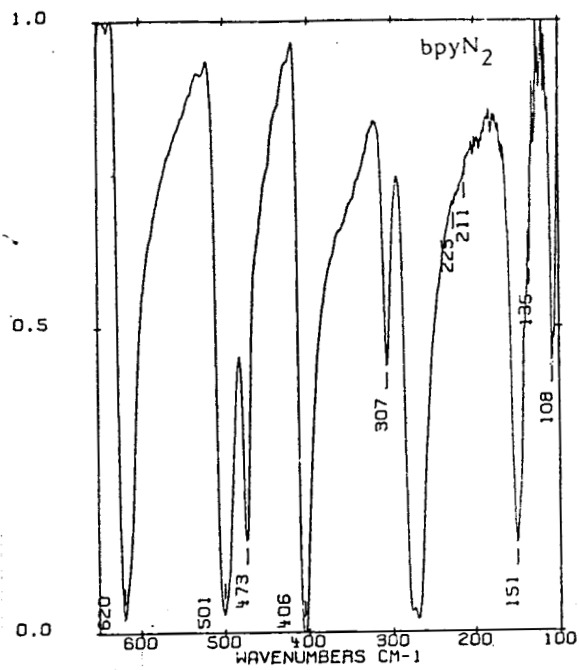


Figure 6 : Spectres infrarouges de basse fréquence des composés bpyN₂ ; dhyN₂ ; bpyN₄ et bpyN₆.

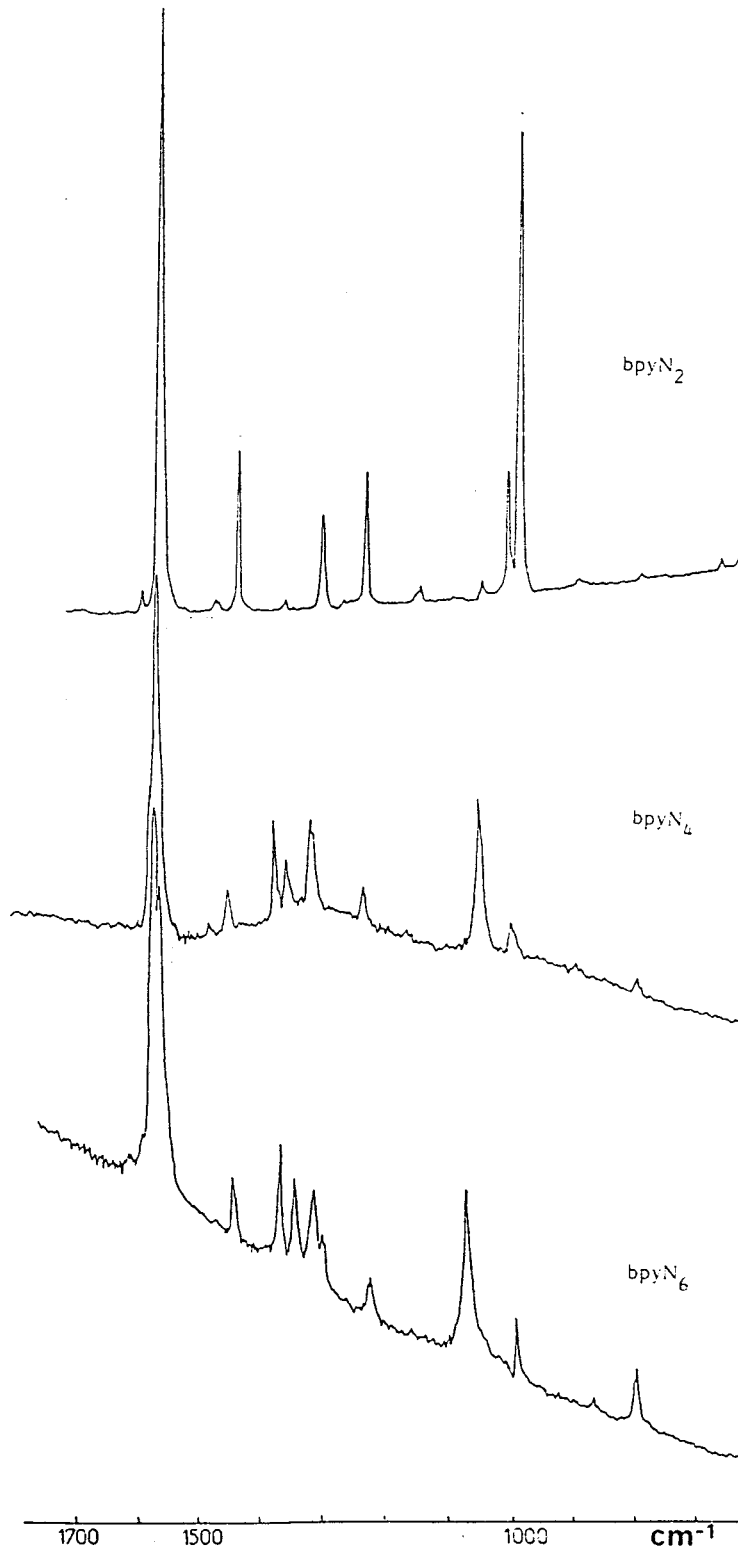


Figure 7 : Spectres Raman des composés bpyN_2 , bpyN_4 et bpyN_6
 $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ (état solide).

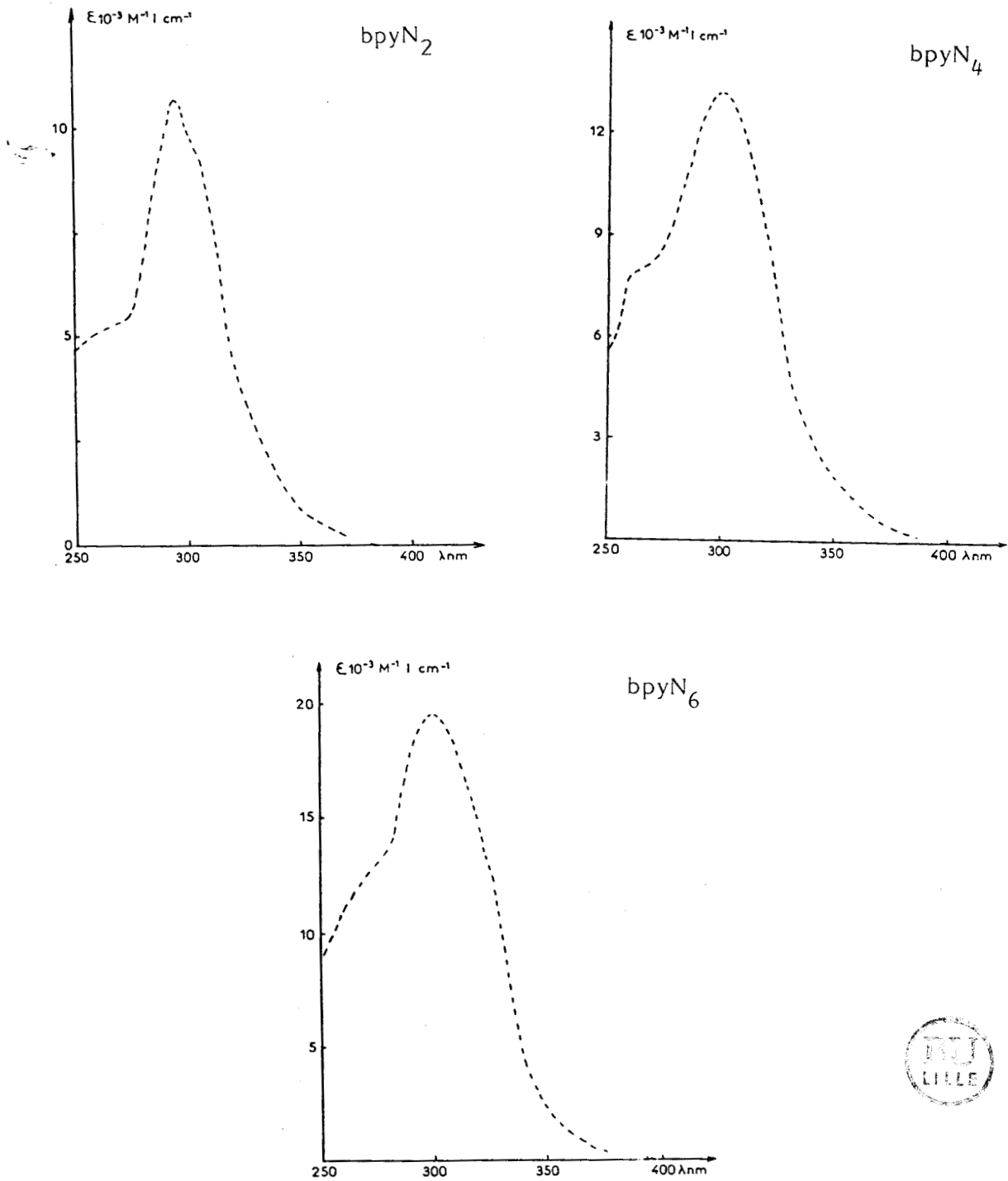


Figure 8 : Spectres UV-visible des composés bpyN_2 ; bpyN_4 et bpyN_6 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Pour le composé dhyN₂, les modes de vibrations ν_s et ν_a NH₂ apparaissent comme des raies relativement fines en Raman et en infrarouge par rapport à celles dues au groupements OH.

Région 1700-1500 cm⁻¹

Ici, les spectres de tous les produits présentent des bandes intenses et polarisées tant en infrarouge qu'en Raman. C'est une zone des spectres de vibration très caractéristique des squelettes des molécules poly-aza, elle évolue avec la longueur de la chaîne.

- Les modes de vibration ν C=N-N attendus dans cette région sont très intenses aussi bien en infrarouge qu'en Raman ; leur fréquence diminue quand la chaîne s'allonge.

Ils sont facilement distingués des autres modes par une substitution isotopique ¹⁴N-¹⁵N de la fonction azine. Les groupes terminaux oximes des molécules de type doxN_{2i} (i = 0,1,2,3) présentent dans cette zone les modes de vibration ν C=N-OH dont l'intensité relative diminue à mesure que la longueur de la chaîne augmente.

- Les modes de déformation δ OH possèdent des intensités très faibles.

- Pour les composés hydrazones dhyN_{2i} (i = 0,1), l'allure des spectres est identique à celle des oximes doxN_{2i}. Comme pour les composés doxN_{2i}, les modes terminaux ν C=N-NH₂ se distinguent des modes ν C=N-N centraux par un nombre d'onde supérieur et les modes de déformation δ NH₂ possèdent des intensités voisines de celles de δ OH.

Les modes symétriques A_g et ceux antissymétriques B_u se diffèrent de peu en fréquence (Tableaux 11-17).

S'agissant des composés bpyN_{2i} (i = 1,2,3), les modes du cycle pyridine se superposent à ceux du squelette de la molécule et leur attribution s'effectue par simple comparaison de la 2-2'bipyridine. Ce qui indique la faible participation des cycles à la délocalisation électronique le long de la chaîne poly-aza.

Région 1500-1200 cm^{-1}

On attend dans cette zone, les modes de déformation δCH des groupements CH_3 . Vers 1250 cm^{-1} , les modes de balancement des groupements CH_3 sont observés $r(\text{CH}_3)$.

Pour les molécules bpyN_{2i} , les modes de déformation CH_3 sont absents mais des modes supplémentaires sont observés, attribuables aux modes de déformation $\delta\text{C-H}$ de la fonction aldazine et des fonctions terminales pyridine.

Région 1200-600 cm^{-1}

Les modes $\nu(\text{C-C})$; $\nu(\text{N-N})$ du squelette sont observés dans cette région.

Il est très difficile de distinguer les modes $\nu(\text{N-N})$ des $\nu(\text{C-C})$. Un marquage isotopique à l'azote ^{15}N de la fonction azine dans la doxN_2 permet d'attribuer sans ambiguïté $\nu(\text{N-N})$ à un mode A_g à 1054 cm^{-1} et le mode $\nu(\text{C-C})$ sera affecté à 1030 cm^{-1} .

Il est possible de remarquer que, pour toutes les séries étudiées, le nombre d'onde $\nu(\text{N-N})$ augmente quand la chaîne s'allonge. Pour le mode $\nu(\text{C-C})$, l'évolution semble moins systématique. En effet pour cette observation, on peut s'attendre, comme il a été remarqué dans certains composés polyéniques substitués par des groupements méthyles qu'un fort couplage existe entre les modes C-C et C-CH_3 dans ce cas une élancement du groupement $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ semble mieux correspondre à cette réalité.

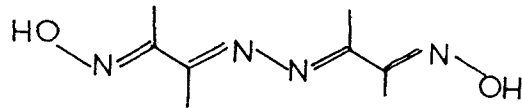
Les modes des fonctions terminales oxime, hydrazone $\nu(\text{N-O})$; $\nu(\text{N-NH}_2)$; δNH_2 et pyridine, de déformation du cycle δ et δCH sont attendus dans ce domaine. Ils ont des valeurs de nombre d'onde identiques à celles données pour les molécules constitutives du chapitre précédent.

Région 600-20 cm^{-1}

Comme pour les molécules constitutives, dans cette zone, la description des modes de vibration devient très approximative.

Les modes de déformation du squelette des molécules ainsi que les modes de torsion sont couplés entre eux (22) et toutes les fréquences observées sont en effet dues à la vibration simultanée de différents groupes fonctionnels.

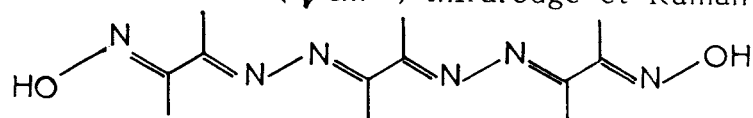
Tableau 11 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) infrarouge et Raman de doxN₂



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3300L		ν_{OH}
3200L		
3100L		
2960f		ν_{CH_3}
2930f		
1630f	1635m	$\nu_{\text{C=N-OH}}$
1600F		
	1561TF	$\nu_{\text{C=N-N}}$
1530f		δ_{OH}
	1505f	
1465m	1380f	
1410m	1373f	
1360TF	1360m	δ_{CH_3}
1320f	1352f	
	1336F	
1130F	1147f	$\nu_{\text{as C-CH}_3}$
	1054TF	$\nu_{\text{N-N}}$
1030F	1031f	$\nu_{\text{C-C}}$
975TF	978f	
940F	921f	$\nu_{\text{N-O}}$
790F	819m	$\nu_{\text{s C-CH}_3}$
760F		$\delta_{\text{CN-OH}}$
663F		$\delta_{\text{NC CH}_3}$
581m	583f	
522F	498m	
450m		
360m	340f	t CH ₃
297F	220f	
280f		
	137m	
	84m	modes de
	59m	de réseau
	23f	



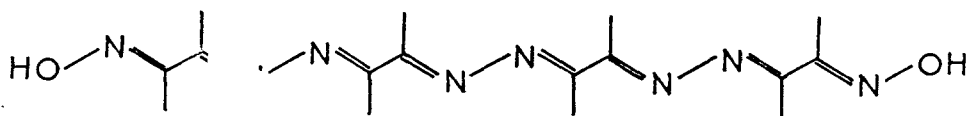
Tableau 12 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de doxN₄



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3390f		ν OH
3300L		
3200L		ν OH associé
3000f		
2910f		
1700f		ν CH ₃
1628f	1630f	1120 + 581
1585TF		ν C=N-OH
1556ep	1505f	ν C=N-N
1450f	1430f	δ OH
1420m		
1365TF	1365m	δ CH ₃
1290f	1336F	
1265f	1325ep	
1195f		
1150f		ν C-CH ₃
1120F		
1090f		ν C-C
1050f	1054TF	
1010f		ν N-N
977F	975f	
925F	925f	ν N-O
765m	829m	ν _s C-CH ₃
730L	800Tf	
684m		
663F		
647F		δ CCCH ₃
581F	585f	CCN
523F		NNC
482m	498f	
460f		
450f		
362m	337f	
299F		t CH ₃
236f		
204f	155f	
	137f	
116m	112f	modes de réseau



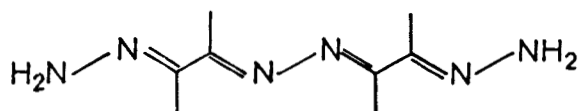
Tableau 13 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de doxN₆



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3302L		ν OH associé
2928L		ν CH ₃
1691		
1630ep	1630f	ν C=N-OH
1588TF	1588ep	ν C=N-N
	1554TF	
1421m		
1358m	1362m	δ CH ₃
	1321m	
1200m		
1119TF	1120Tf	ν C-CH ₃
	1082ep	ν C-C
1060ep	1063TF	ν N-N
1010F		
970TF	980Tf	ν N-O
927F	930Tf	
	832m	ν C-CH ₃
760F	795f	
684m		
638F		
580m	580Tf	δ C CCH ₃
520f	505Tf	CCN
490f		N-N=C
363f	330Tf	
290f		
239Tf		t CH ₃
	160Tf	modes de
114m	114m	réseau

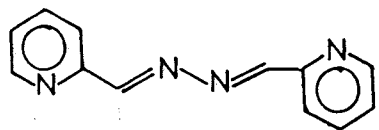


Tableau 14 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de dhyN₂



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3340m	3330L	ν NH ₂
3196m	3200L	ν ^{as} NH ₂
2960f	3012L	ν _s NH ₂
2880f	2938L	ν CH ₃
1635m	1630f	δ NH ₂
1590F	1580m	ν C=N-NH ₂
1570F	1550TF	ν C=N-N
1455f		
1435f	1440f	
1360F	1365m	
1335f	1350m	δ CH ₃
	1320m	
	1290f	
1265f	1270f	
1132F	1125f	ν C-CH ₃
1110F		ν ^{as} C-C
1010f	1040F	ν N-N
	980f	ν N-NH ₂
950f		r CH ₃
	835L	
765F	775L	ν _s C-CH ₃ + δ NH ₂
720F		
650Tf		δ CN-NH ₂
595ep	590f	
530Tf		δ NC CH ₃
460f	485f	
439F		
375F	350f	
290m	275f	t CH ₃
233f	225f	
135f		
111f	105Tf	modes de
	75	réseau
	55	

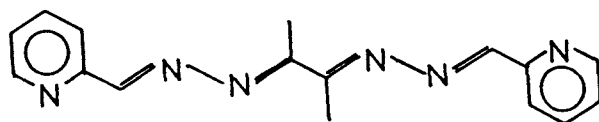
Tableau 15 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de bpyN₂



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	ρ	Attribution
3053Tf				ν C-H py
3000Tf				
2970f				ν C-H aldazine
1626F				ν_a C=N azine
1585TF	1595Tf	1595f	0,40	py
1560F	1570TF	1575TF	0,33	ν_s C=N azine
		1565F	0,30	
	1470Tf	1470Tf	0,40	ν py
1459F				
1435TF	1435m	1435F	0,3	
1300Tf	1295m	1295m	0,3	
1286m				
1219m	1225m	1225m	0,3	py
1150f				
	1140Tf	1140Tf	0,4	
		1100Tf		δ C-H aldazine
1075m				
1030m	1040Tf	1040Tf		
1000m	1000m	1000ep	0,3	ν N-N
	985F	990F	0,26	py
972m				
950F		950Tf		
910f				
860F				C-H aldazine
	785Tf			
774TF				
740m				
690F				
	655Tf	650Tf		py
620F	625Tf	625Tf		
500TF				
473F				δ du squelette
406F				aldazine
307m				
268F				
	213F	210Tf		
151F	150Tf			
	120Tf			
108m	100Tf			modes de
	75m			réseau
	55m			

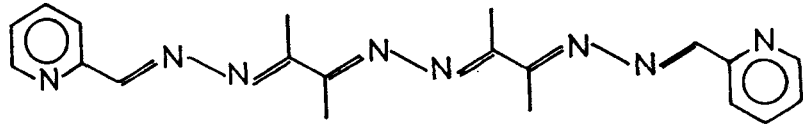


Tableau 16 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de bpyN₄



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	Attribution
3050Tf			ν C-H py
3020Tf			ν CH ₃
1615F	1615Tf		ν C=N azine
1585F		1585ep	ν py
	1571Tf	1570TF	ν C=N azine
1560F	1560F	1560TF	
1465F	1474Tf	1474Tf	py
1440F	1442f	1442m	
1358F	1366m	1370m	
1330m	1350f	1340m	δ CH ₃
1300f	1310m	1310f	
1250f			
1220m	1230f		py
1150f	1160Tf	1160Tf	ν C-C
1130m			C-H aldazine
1092f			
1040m	1040F	1050m 1030m	ν N-N
1000Tf			
985m	990m	990f	py
970f			
960f			py + ν C-C
940Tf			
	886Tf	885f	δ C-H aldazine
865f			
775TF	785Tf	785Tf	
740TF			
700m			py
650F			ν C-CH ₃
620F			
537F			δ py
465f			squelette
406F			HCN et NC CH ₃
370Tf			py
354Tf			t CH ₃
294F			py
207F			t CH ₃
166f			
123m			modes de réseau

Tableau 17 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de bpyN₆



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	Attribution
2981L			ν C-H
1616F		1615Tf	ν C=N azine
1590F	1590Tf	1590ep	ν _{as} py
	1580TF	1580F	
1570F	1570TF	1560ep	ν C=N azine+py
1470F	1475Tf	1475Tf	
1441m	1441f	1441Tf	py
1430ep	1360F	1360m	
1357F	1350F	1350m	δ CH ₃
	1310F		
1300f	1295m		δ C-H aldazine
1254f			py
1224m	1225m	1225F	+ C-C
1160m	1150Tf		ν C-CH ₃
1096f			
	1067TF	1070m	
1045f	1045Tf		ν N-N
1010f			
990m	990F		py
972m			
957f			py+ ν C-C
885f	869f		δ C-H
779TF	795F		δ squelette
741F			
685F			
669F			
620F	585f		py
554f			
533m			
528F			δ squelette
478f			
463f			
403F			py
352m			
298m			
270m			t CH ₃
235F			
	160F		modes de réseau
128m			



La substitution isotopique $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$ dans doxN_2 nous donne un aperçu sur ce phénomène. Elle entraîne des glissements de fréquences pour les bandes à 663, 518 et 450 cm^{-1} en plus des bandes à haute fréquence.

Un calcul de champ de force permettrait de donner une interprétation des modes de vibration dans cette zone.

Les modes de déformation du squelette des molécules poly-aza sont très sensibles à un changement de conformation et la similitude des spectres de vibration particulièrement les spectres Raman pour toutes les molécules étudiées justifie une géométrie tout trans pour toutes les molécules.

L'intensité très grande des modes Raman $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{N}-\text{N})$ ne peut être due à un effet de résonance car les radiations excitatrices utilisées sont suffisamment éloignées des bandes d'absorption électroniques. L'exaltation des modes Raman totalement symétriques $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{N}-\text{N})$ s'explique mieux par une grande amplitude des mouvements d'élongation symétrique (2) des squelettes des molécules chaînes en géométrie plane tout trans C_{2h} .

La structure du squelette détermine donc l'allure générale des spectres Raman, les fonctions terminales ayant peu d'influence sur les intensités Raman des modes du squelette.

CONCLUSION

Les spectres de vibration des molécules poly-aza sont semblables entre eux hormis les modes propres des fonctions terminales. En particulier les spectres Raman sont dominés par deux bandes très intenses vers 1600 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des modes d'élongation symétriques $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ et $\nu_{\text{N}-\text{N}}$. Quoique pour ces molécules, leurs spectres Raman ne soient pas résonnant, néanmoins ils présentent beaucoup de similitude avec ceux des molécules polyéniques obtenues.

Dans ces molécules conjuguées, comme les polyacétylènes et les caroténoïdes la délocalisation augmente fortement avec la longueur de la chaîne et une corrélation est attendue entre la fréquence d'élongation $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ et le nombre de doubles liaisons dans la chaîne. Pour les polyacétylènes une relation empirique a été proposée reliant la position du mode $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ et le nombre n de doubles liaisons dans la chaîne (24).

$$\nu_1 = 1459 + 720/(n+1)$$

Nous avons tenté d'établir une telle relation pour les deux modes C=N observés dans les spectres des dérivés oximes. Sur la figure 9 nous avons reporté les valeurs des nombres d'onde d'élongation des liaisons C=N-OH terminales et C=N-N centrales en fonction de n. Nous remarquons que des relations linéaires sont obtenues dans les deux cas (n est égal au nombre total de C=N, pour la liaison C=N-OH terminale $n = 2(i+1)$).

On exclut les liaisons terminales pour la relation concernant les liaisons centrales $n' = 2i$.

L'extrapolation des droites à l'origine permet de prévoir le nombre d'onde de ces modes pour une chaîne infinie.

$$\begin{aligned} 1620 \text{ cm}^{-1} & \text{ pour la C=N terminale} \\ 1548 \text{ cm}^{-1} & \text{ pour la C=N centrale} \end{aligned}$$

La détermination d'une telle relation pour les autres séries n'a pas été possible car le nombre de dérivés disponibles est insuffisant. Nous pouvons toutefois remarquer une diminution des nombres d'onde si la chaîne s'allonge.

Pour les caroténoïdes et les polyacétylènes, une seconde relation existe entre les modes d'élongation C=C et C-C.

Une diminution de l'ordre des liaisons C=C indiquée par un abaissement du nombre d'onde devrait conduire à une augmentation de l'ordre des simples liaisons C-C donc à une élévation du nombre d'onde.

Cependant une relation inverse a été mise en évidence pour plusieurs séries de composés diéniques (25,26).

Pour les chaînes poly-aza nous observons généralement une augmentation de la fréquence d'élongation ν_{N-N} si la fréquence $\nu_{C=N}$ diminue. Cependant aucune relation rigoureuse n'a pu être mise en évidence sans doute à cause de la participation de plusieurs modes normaux et à la fréquence observée. Il en est de même pour les fréquences d'élongation des liaisons C-C.

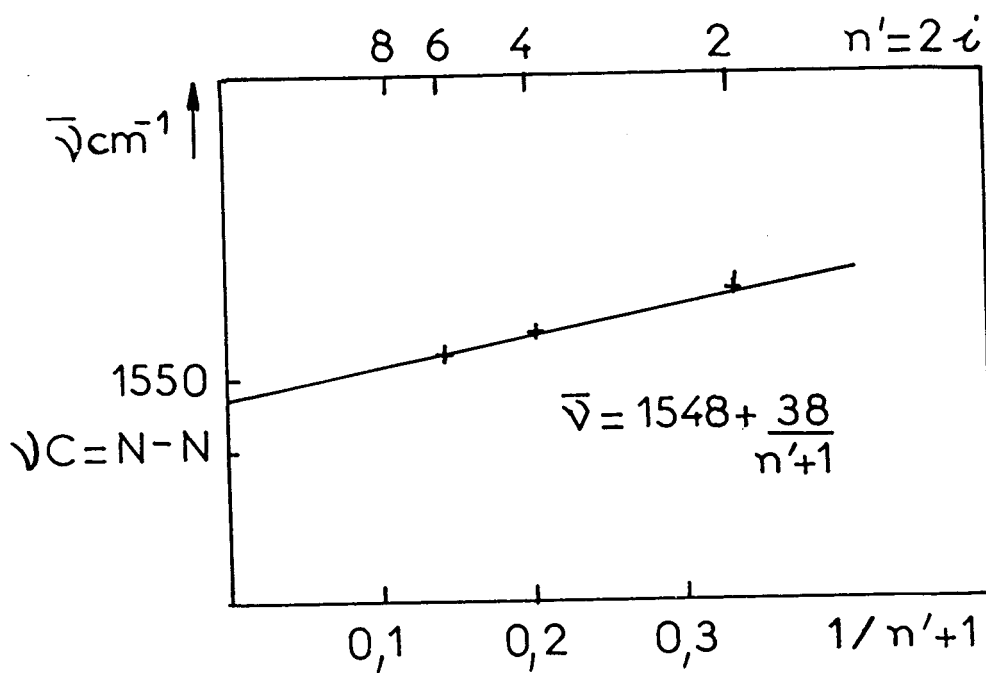
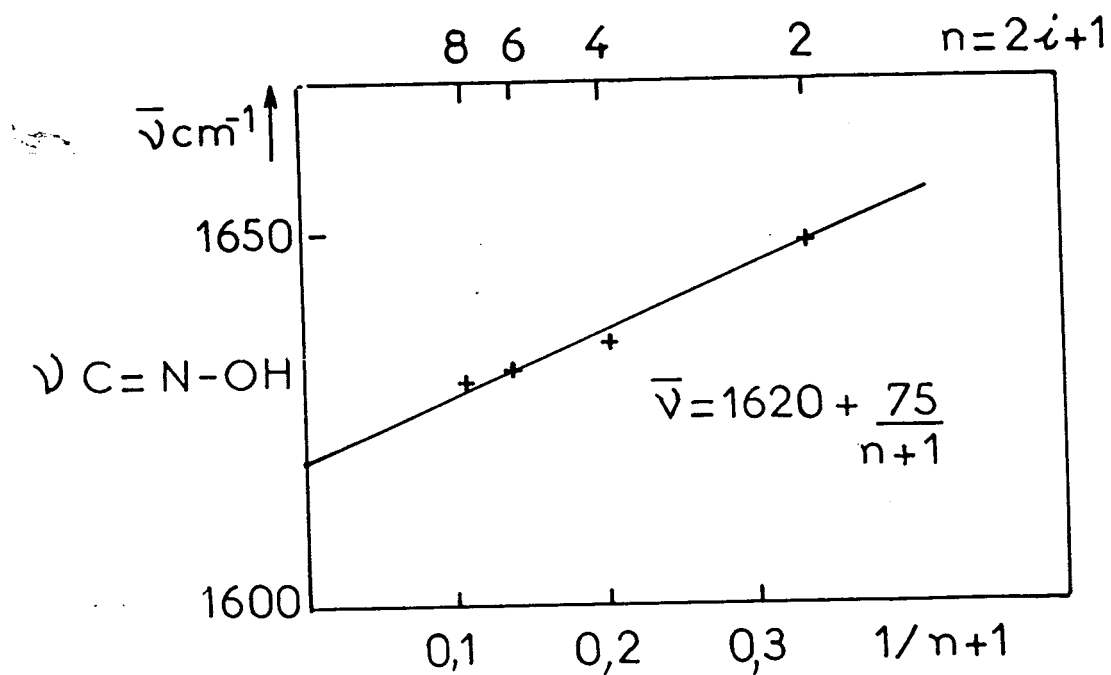


Figure 9 : Corrélation entre les nombres d'onde $\nu_{\text{C=N-OH}}$ et $\nu_{\text{C=N-N}}$ en fonction de la longueur de chaîne.

II.3. PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèses

Bis(biacétyl)azine dioxime doxN₂

Une méthode analogue à celle décrite dans la référence (6) a été utilisée avec quelques variantes.

0,555g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de biacétylmonoxime C₄H₇NO₂ est dissout dans 50 cm³ d'éthanol absolu ; 0,25g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) d'hydrate d'hydrazine N₂H₄·H₂O est alors introduit. Le mélange est laissé sous agitation et à 60°C pendant deux heures. Ensuite 0,555g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de biacétylmonoxime dissout dans 25 cm³ d'éthanol absolu est introduit dans le mélange. Après une nuit des microcristaux se déposent. Le produit est filtré puis lavé à l'éthanol froid et à l'éther éthylique. Le produit est séché sous vide et sur P₂O₅ ; rendement 80 %.

Analyse élémentaire : calculé (%) pour C₈H₁₄N₄O₂ : C = 48,48 ; H = 7,01 ; N = 28,28 ; O = 16,16. trouvé (%) : C = 49,07 ; H = 7,24 ; N = 28,18 ; O = 16,08.

Spectre de masse m/e : (abondance %) 198 (5) ; 182 (10,8) ; 181 (100) ; 165 (5) ; 122 (13,6) ; 98 (29,4) ; 68 (15,1) ; 58 (32,2) ; 45 (4,3).

RMN¹H dans DMSO (D₆) δ (ppm)/TMS

2,0 (6H) ; 2,13 (6H) ; 11,7 (2H)

Bis(biacétyl)azine ¹⁵N₂ dioxime dox¹⁵N₂

Une solution d'hydrate d'hydrazine ¹⁵N₂H₄·H₂O dans l'éthanol est préparée à partir de sulfate d'hydrazine ¹⁵N₂H₄·H₂SO₄ 0,132g (10^{-3} mole) et de soude NaOH $2 \cdot 10^{-3}$ mole. Cette dernière solution est ajoutée à 50 cm³ d'une solution de biacétylmonoxime dans l'éthanol absolu 0,222g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole). Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Le solvant est alors évaporé jusqu'à 10 cm³. Après 24 heures à 0°C, la solution laisse déposer des microcristaux qui sont filtrés lavés puis séchés sur P₂O₅. Rendement 90 %.

Spectre de masse m/e (abondance %) : 200 (6) ; 183 (100) ; 184 (15) ; 182 (4) ; 168 (5).

Biacétyldihydrazone : dhy

Une méthode analogue à celle décrite dans la référence (27) a été utilisée.

A 0,3g ($6 \cdot 10^{-3}$ mole) d'hydrate d'hydrazine $N_2H_4 \cdot H_2O$ dissout dans 200 cm³ d'éthanol absolu est ajouté goutte à goutte 0,258g ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) de biacétyl. Le mélange est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement on ajoute 150 cm³ d'eau distillée. Après une nuit au réfrigérateur, la solution laisse déposer des cristaux blancs en forme d'aiguille. Les cristaux sont séparés sur un filtre, lavés et séchés sous vide et sur P_2O_5 . Rendement 90 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $C_4H_{10}N_4$: C = 42,22 ; H = 8,78 ; N = 49,15 ; Trouvée (%) : C = 42,70 ; H = 8,90 ; N = 48,00

Spectre de masse m/e (abondance %) 114 (58,8) [M^+] ; 98 (37,4) ; 84 (0,2) ; 83 (3,4) ; 69 (20,8) ; 68 (22,6) ; 57 (100) ; 55 (19,5) ; 45 (0,3).

Tris(biacétyl) diazine dioxime doxN₄

A 0,114g (10^{-3} mole) de biacétyldihydrazone dissous à chaud (50°C) dans 50 cm³ d'éthanol absolu est ajouté goutte à goutte 0,222g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de biacétylmonoxime préalablement dissoutes dans 30 cm³ d'éthanol absolu. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit puis refroidi. Après 24 heures des microcristaux jaune-orangé sont séparés par filtration, lavés à l'alcool C_2H_5OH puis séchés sous vide et sur P_2O_5 . Rendement : 80 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $C_{12}H_{20}N_6O_2$: C = 51,42 ; H = 7,14 ; N = 30,00 ; O = 11,42. Trouvée (%) C = 51,90 ; H = 7,54 ; N = 30,27 ; O = 9,71.

Spectre de masse m/e (abondance %) : 280 (8,9) [M^+] ; 263 (10,2) ; 204 (4,7) ; 198 (8) ; 182 (10,5) ; 181 (100) ; 163 (8,1) ; 136 (5,3) ; 123 (9,4) ; 98 (43,1) ; 68 (20,1) ; 58 (47,6).

Bis(biacétyl)azine

La méthode décrite dans la référence (5) a été utilisée. 0,1g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) d'hydrate d'hydrazine est ajouté goutte à goutte sous agitation à 0,344g ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) de biacétyl et 10 cm³ d'eau. La réaction est maintenue à la température de 10°C.

Le mélange est ensuite refroidi à 0°C et une huile se sépare puis se solidifie, le solide est alors traité par 250 cm³ d'eau tiède. Après refroidissement, de longs cristaux incolores se déposent et sont séparés sur filtre puis séchés sous vide et sur P₂O₅. Rendement 60 %.

Bis(biacétyl)azine dihydrazone dhyN₂

La méthode utilisée est analogue à celle décrite dans la référence (6) 0,336g (2.10⁻³ mole) de bis(biacétyl)azine est dissoute à froid dans 50 cm³ d'éthanol absolu puis ajouté goutte à goutte à 0,05g (10⁻³ mole) d'hydrate d'hydrazine en solution dans 100 cm³ d'eau distillée en ajoutant constamment. Le mélange laisse déposer des microcristaux jaunes que l'on filtre et sèche sous vide et sur P₂O₅. Rendement 90 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₈H₁₆N₆ : C = 48,97 ; H = 8,16 ; N = 42,85 ; Trouvée (%) : C = 48,11 ; H = 8,43 ; N = 41,67.

Spectre de masse m/e (abondance %) 196 (27) [M⁺] ; 182 (0,5) ; 168 (1,1) ; 152 (9,8) ; 138 (4,7) ; 124 (2) ; 114 (1,7) ; 111 (50,7) ; 100 (12,1) ; 82 (3,4) ; 68 (25,9) ; 57 (100) ; 45 (2,4).

- Tétra(biacétyl)triazine-dioxime doxN₆

A 0,196g (10⁻³ mole) de bis(biacétyl)azine dihydrazone est dissoute dans 50 cm³ d'éthanol portés à 50°C sont alors introduites goutte à goutte 0,222g (2.10⁻³ mole) de biacétylmonoxime préalablement dissous dans 30 cm³ d'éthanol absolu. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit puis refroidi. Après 24 heures, des microcristaux jaune-orangé sont séparés par filtration, lavés à l'alcool C₂H₅OH puis séchés sous vide et sur P₂O₅. Rendement 80 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₁₆H₂₆N₈O₂ : C = 53,03 ; H = 7,18 ; N = 30,93 ; O = 8,83. Trouvée (%) : C = 52,65 ; H = 7,13 ; N = 30,63 ; O = 6,24.

Spectre de masse m/e (abondance %) : 362 (4,1) (M⁺) ; 280 (12,2) ; 263 (25,4) ; 198 (6,5) ; 181 (42,9) ; 164 (13,1) ; 98 (100) ; 81 (24,6) ; 51 (11,4).

Bis(2-pyridine)aldazine bpyN₂

La méthode utilisée est décrite dans la référence 5,28).

A 0,214g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de 2-pyridine-carboxaldéhyde est ajouté 30 cm³ d'éthanol absolu. On y ajoute 0,05g (10^{-3} mole) d'hydrate d'hydrazine sous agitation. Le mélange est porté à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, la solution laisse déposer des cristaux jaunes en forme d'aiguilles. Rendement 80 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₁₂H₁₀N₄ : C = 68,57 ; H = 4,76 ; N = 26,66 ; Trouvée (%) : C = 68,28 ; H = 4,67 ; N = 26,65.

Spectre de masse m/e (abondance %) : 210 (0,2) [M⁺] ; 182 (52) ; 154 (13,1) ; 132 (15,5) ; 105 (26,3) ; 104 (39,8) ; 79 (68,1) ; 78 (100) ; 77 (10,2) ; 64 (10,5) ; 63 (14,3) ; 51 (60,4).

RMN¹H dans CDCl₃ δ (ppm) ITMS : 7,3-8,7 m (10 H)

- Biacétylazine, bis(2-pyridine)aldazine bpyN₄

0,228g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de biacétyldihydrazone est dissout à chaud dans 50 cm³ d'éthanol absolu ; 0,428g ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) de 2-pyridine-carboxaldéhyde est alors introduit goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, on voit apparaître des microcristaux jaunes qui sont séparés et lavés sur filtre puis séchés sous vide et sur P₂O₅. Rendement 80 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₁₆H₁₆N₆ : C = 65,75 ; H = 5,47 ; N = 28,76 ; Trouvée (%) : C = 65,98 ; H = 5,46 ; N = 28,93.

Spectre de masse m/e (abondance %) : 292 (3,7) [M⁺] ; 189 (5,1) ; 188 (84,5) ; 181 (16,2) ; 146 (10) ; 119 (11,7) ; 107 (4,3) ; 105 (61,7) ; 79 (58,1) ; 77 (6,9) ; 50 (5,8) ; 45 (1).

RMN¹H : solvant CDCl₃ référence TMS 2,32s (6H) ; 7,21-8,73m (10H).

Bis(biacétyl)diazine, bis(2-pyridine)aldazine bpyN₆

A 0,196g (10^{-3} mole) de bis(biacétyl)dihydrazone azine dissous à chaud dans 50 cm³ d'éthanol absolu, est ajouté goutte à goutte 0,214g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de 2-pyridine-carboxaldéhyde, on porte tout à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, des microcristaux jaunes apparaissent ; ils sont séparés et lavés sur filtre puis séchés sous vide et sur P₂O₅. Rendement 80 %.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₂₀H₂₂N₈ : C = 64,17 ; H = 6 ; N = 29,95.
Trouvée (%) : C = 63,03 ; H = 5,99 ; N = 29,67.

Spectre de masse m/e (abondance %) : 374 (0,4) [M⁺] ; 270 (1,6) ; 256 (12,8) ; 188 (15) ; 172 (4,2) ; 158 (2,4) ; 132 (7,5) ; 118 (3,6) ; 107 (5,9) ; 106 (17,4) ; 105 (20,6) ; 78 (100) ; 79 (28,6) ; 77 (8,5) ; 51 (24,8).

RMN¹H : Solvant CDCl₃ référence TMS δ ppm
2,21s (6H) ; 2,32s (6H) ; 7,27-8,66m (10H).

CHAPITRE II

LES COMPLEXES POLY-AZA
DU CUIVRE (II) ET DU ZINC (II)

L'interaction des molécules chaînes avec des ions métalliques n'a été que peu étudiée à notre connaissance.

Les ions métalliques ont été utilisés surtout pour doper le polyacétylène et augmenter ainsi les propriétés de conduction électrique par création de solitons ou de polarons (29).

Les composés organométalliques obtenus à partir des molécules chaînes sont assez rares. Les seuls composés organométalliques bien caractérisés concernent des molécules polyéniques avec des métaux à degré d'oxydation très bas Ni(O) et Cr(O) par exemple qui sont diamagnétiques. Toutefois, tout récemment (30) l'introduction de groupement pyridine dans une molécule polyénique a permis la synthèse de complexes du ruthénium (II) et à valence mixte Ru(II) Ru(III).

Les ligands polyaza synthétisés au chapitre I possèdent quatre, six ou huit sites de coordination potentiels par l'intermédiaire des atomes d'azote des fonctions terminales oxime, hydrazone et pyridine ainsi que par les fonctions azine. La coordination d'un ion métallique va contraindre des conformations particulières pour ces ligands qui sont flexibles. La stéréochimie du squelette des molécules chaînes va évoluer d'une conformation tout trans vers des conformations qui dépendront de la nature de l'ion de transition ainsi que de celle de l'anion associé. Les études radiocristallographiques effectuées (31) (32) précédemment à ce présent travail sur des ligands poly-aza après coordination sur différents sels de cuivre (II) montrent de toute évidence, l'importance de ces deux paramètres dans la conformation du ligand après coordination.

Dans ce chapitre II, nous nous proposons de synthétiser des complexes des ligands poly-aza étudiés au chapitre I avec les halogénures de cuivre (II) et de zinc (II), chlorures et bromures. Les composés halogénés ont été choisis tout spécialement pour leur aptitude à bloquer deux sites de coordination par métal et à éviter ainsi une isomérisation du ligand en (Z.E. s trans) (33) qui conduirait à des espèces monométalliques (31, 32).

Ce choix devrait nous permettre l'obtention de composés polymétalliques, le ligand poly-aza jouant le rôle d'assembleur d'ions métalliques.

A partir des composés obtenus, nous avons entrepris l'étude vibrationnelle tant par spectroscopie infrarouge que par diffusion Raman. Elle a été complétée par une étude UV-visible pour tenter de préciser la structure électronique de ces composés obtenus. Dans le cas des ions de cuivre porteurs d'un seul électron

d⁹, l'étude magnétique de quelques composés mettra en évidence le rôle joué par les ligands.

II.1. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATION

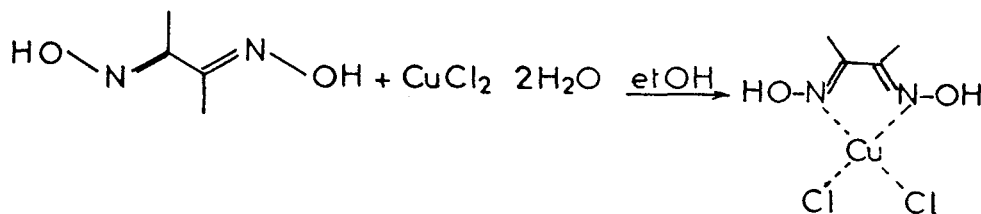
La méthode de synthèse utilisée est la même pour tous les composés à étudier. Elle consiste à mélanger simplement deux solutions, l'une du ligand et l'autre du chlorure ou bromure de cuivre ou de zinc (II) en proportion calculée pour saturer ou non les sites de coordination.

Afin de minimiser toute précipitation sélective, le ligand est ajouté lentement à la solution du sel métallique agitée vigoureusement.

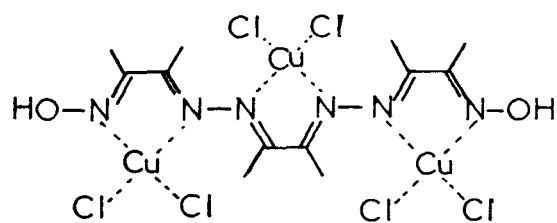
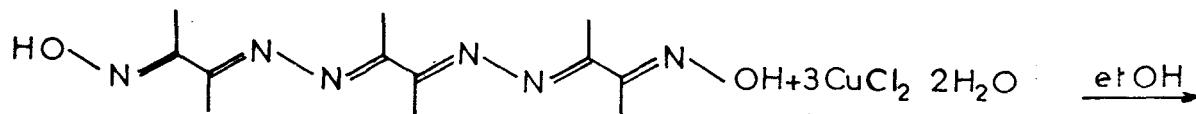
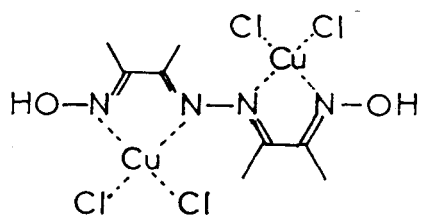
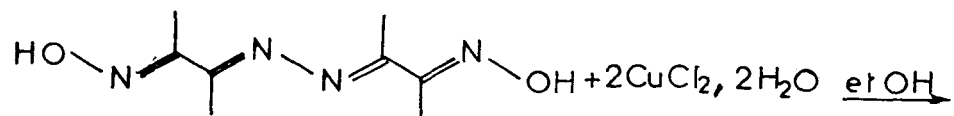
D'autre part, après un lavage abondant des masses microcristallines obtenues par les deux solvants, des microanalyses ont été effectuées sur des précipités issus des proportions ajoutées différentes. Il est évident que cette façon de faire a permis de mieux cerner les conditions optima pour l'obtention de composés définis et d'éliminer définitivement les risques de mélanges fortuits. Malgré tous nos efforts, nous n'avons pu obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour une étude radiocristallographique.

Série des oximes

Il est bien connu que l'addition de diméthylglyoxime à une solution d'halogénure de cuivre conduit au composé $[\text{Cu}(\text{Hdmg})\text{X}_2]_2$ (17), où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.



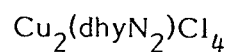
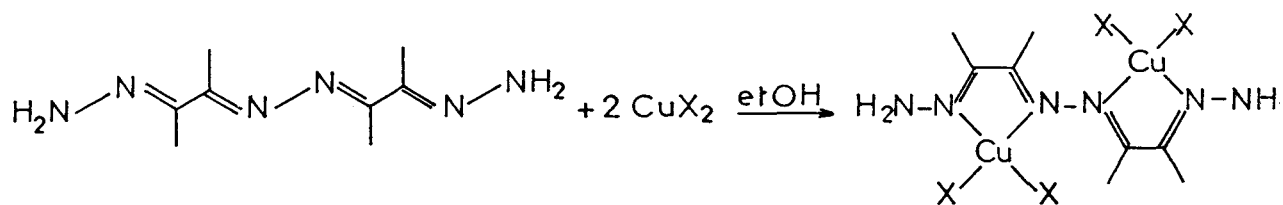
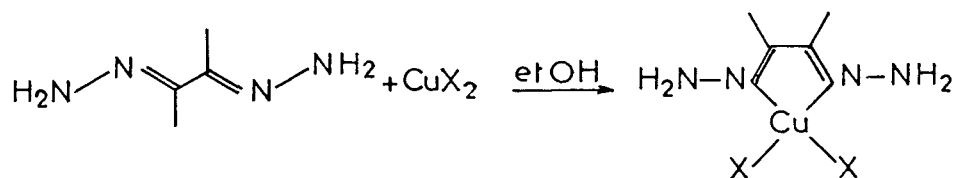
La structure radiocristallographique effectuée dans le cas de $[\text{Cu}(\text{Hdmg})\text{Cl}_2]_2$ (34) (17) prouve en fait une structure dimérisée par l'intermédiaire du pont μ -chloro.



Les précipités obtenus dans le cas du ligand doxN₆ ne possèdent pas une composition fixe en fonction des proportions respectives ligand sel métallique introduites lors de la synthèse. C'est pour cela, nous n'avons pas cherché à caractériser les produits.

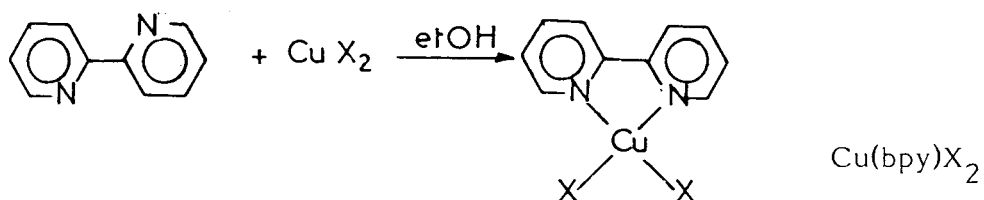
Série des hydrazones

Un mélange équimolaire de dhy et de CuX₂ conduit au composé Cu₂(dhyN₂)Cl₄.



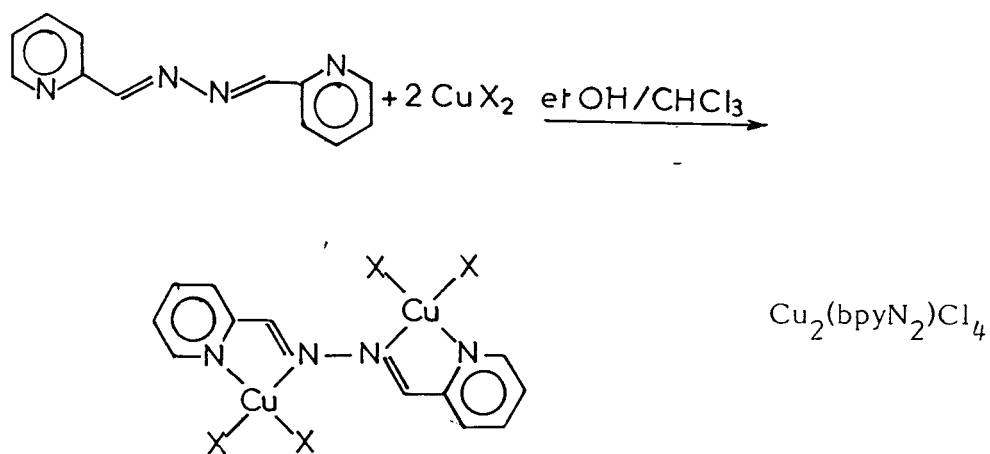
Série des pyridines

1. Le mélange équimolaire de bpy avec CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) conduit à (35) (36)



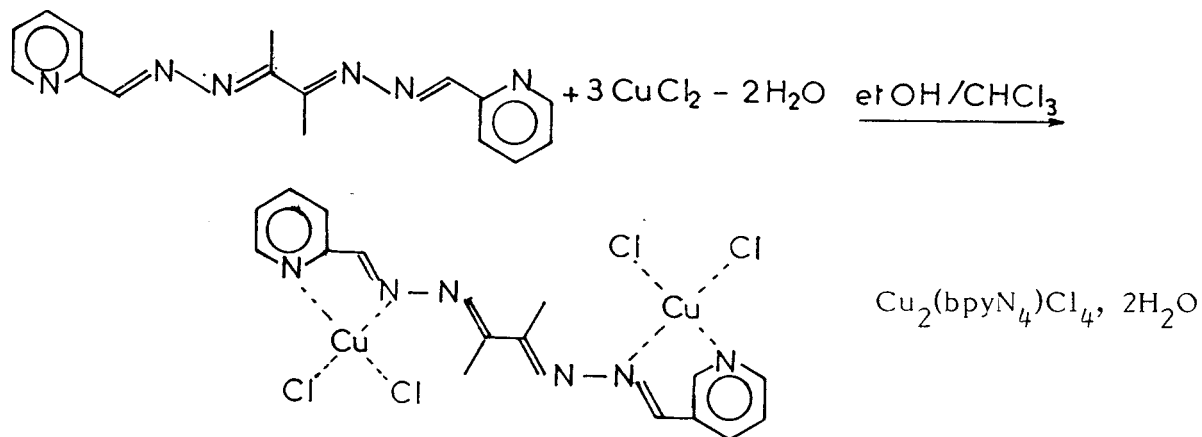
Une méthode identique donne avec le chlorure de zinc (II) le composé $\text{Zn}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ (36).

2.

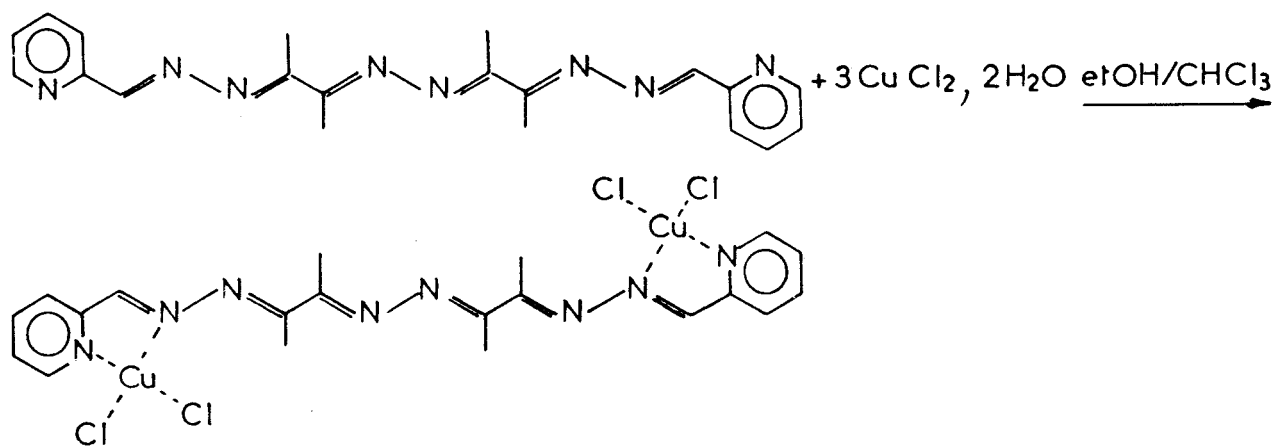


Le composé $\text{Zn}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$ est obtenu par un procédé analogue à celui du cuivre.

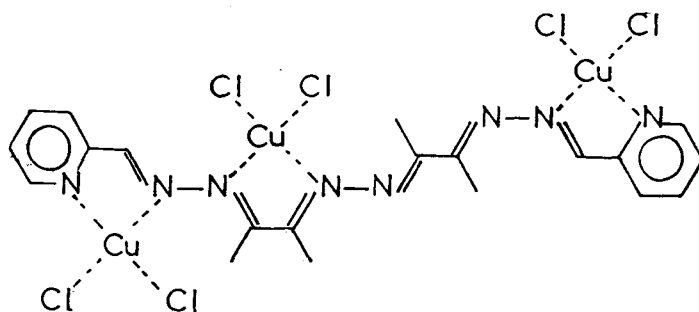
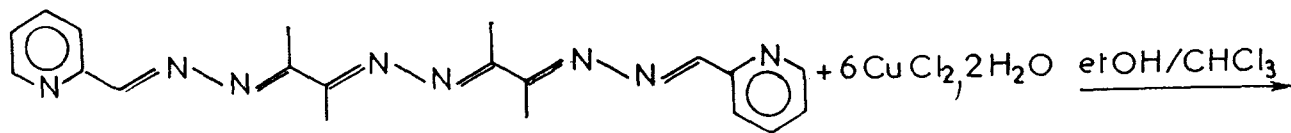
3. Quelles que soient les proportions prises entre le ligand bpyN₄ et CuX₂, un seul composé est isolé, il correspond au rapport : Cu : ligand 2:1.



4. Pour des proportions de CuX₂ et de ligand bpyN₆ variant entre 1:1 et 3:1, le composé isolé correspond à la composition 2:1. Cu₂(bpyN₆)X₄ · 2H₂O.



5. En présence d'un grand excès de CuX_2 par rapport au ligand bpyN_6 un composé 3:1 est isolé : $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{X}_6, 3\text{H}_2\text{O}$.



II.2. ETUDE VIBRATIONNELLE

Si les composés monométalliques $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ et $\text{Cu}(\text{dhy})\text{Cl}_2$ sont connus depuis quelque temps déjà, leur étude vibrationnelle ne comporte pas de résultats concernant la diffusion Raman et la basse fréquence infrarouge.

Les spectres de diffusion Raman n'ont été obtenus qu'en cellule tournante et en dispersion dans K_2SO_4 du fait de la sensibilité des produits au faisceau laser excitateur.

Les résultats des espèces monométalliques ont permis une interprétation plus rationnelle de ceux concernant les espèces polymétalliques.

II.2. Structure et dénombrement

A l'heure actuelle, les seules informations radiocristallographiques disponibles concernent le complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})\text{Cl}_2]_2$ (17,34) et le complexe bicuivre (II) avec le ligand bis (2-pyridine-méthyl)-cétazine (31).

Les structures moléculaires proposées dans ce mémoire ont servi de base pour toutes les études spectroscopiques entreprises. La concordance de tous les résultats obtenus sera une justification à posteriori des hypothèses structurales.

Cependant le manque d'informations structurales sûres pour les liaisons intermoléculaires sera un handicap certain pour l'interprétation des propriétés du solide.

Pour tous les composés, les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge ont été obtenus à partir d'échantillon en poudre.

Comme dans le cas des ligands libres, les effets de site et de cristal sont considérés négligeables.

La structure cristalline de $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$ donne une base pour l'interprétation des spectres des composés monométalliques $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{dox})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Br}_2$ et $\text{Zn}(\text{bpy})\text{Cl}_2$.

Les représentations des structures moléculaires et cristallines sont données sur les figures suivantes.

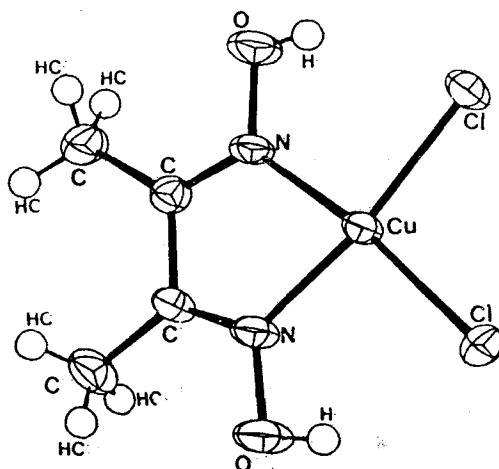


Figure:10 a

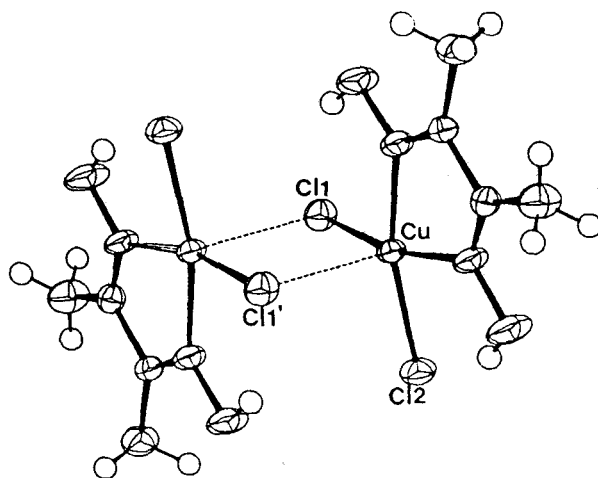


Figure:10 b

L'entité monométallique $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$ possède une structure quasi plan carré de symétrie C_{2v} . Cette symétrie C_{2v} passe à C_i dans le dimère, (figure 10). Le cuivre (II) est alors dans un environnement pyramidal. Dans tous les complexes monométalliques, on pourra considérer chaque cuivre dans une symétrie proche de C_{2v} , la symétrie de l'entité moléculaire étant toujours C_i . L'attribution des modes de vibration a été faite dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} . Une corrélation $C_{2v} - C_i$ peut s'avérer nécessaire dans le cas d'un abaissement de symétrie.

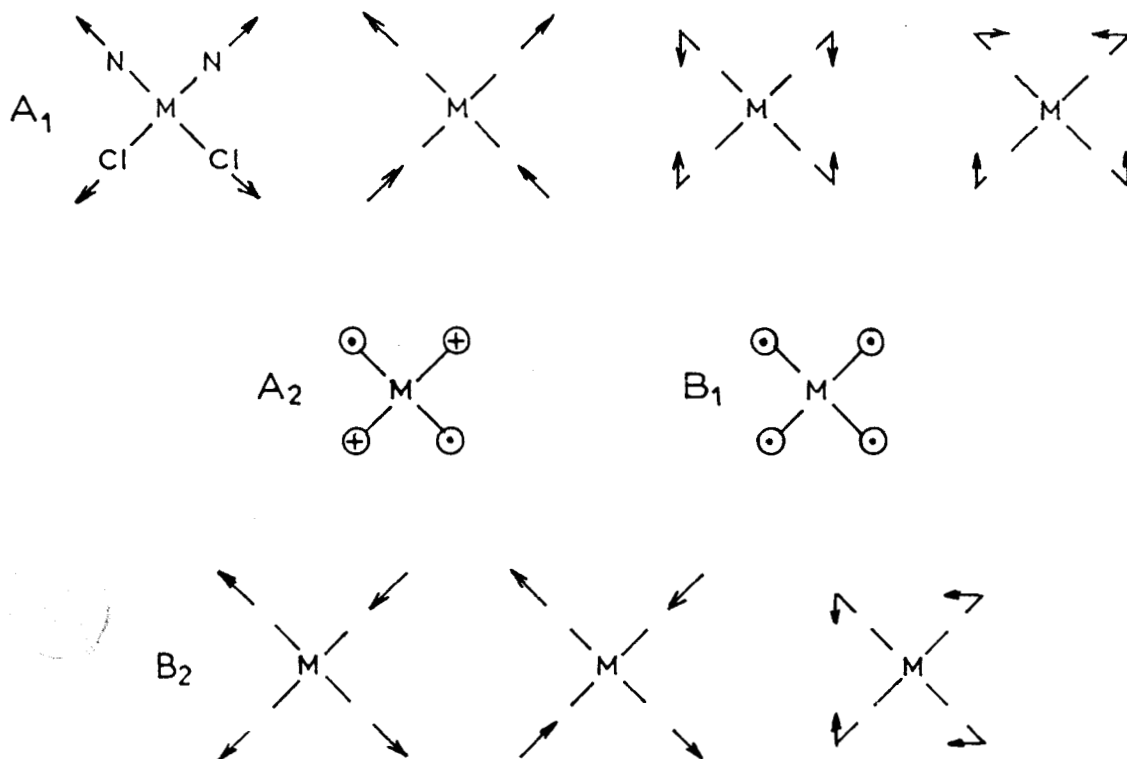
Par souci de clarté, nous avons séparé les modes du ligand de ceux de la sphère interne de coordination de l'ion métallique.

Le passage d'une symétrie C_{2h} à C_{2v} pour le ligand entraîne une augmentation du nombre de modes en infrarouge et en Raman par perte de centre symétrie. Ce fait sera interprété comme une base pour la coordination d'ions métalliques.

Les vibrations métal-halogène peuvent être distinguées aisément sur les spectres infrarouge et Raman en basse fréquence par l'échange Cl^- Br^- . Toutefois nous n'avons pas mis en évidence des bandes supplémentaires dues à l'entité bimétallique par le pont μ -chloro. Par conséquent, l'attribution des modes sera effectuée dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} pour la sphère de coordination.

Le schéma ci-dessous représente les modes de vibrations d'une entité MX_2N_2 en symétrie C_{2v} avec $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ (37).

Modes de vibration de la sphère de coordination $\text{MX}_2\text{N}_2(C_{2v})$.



Le dénombrement des modes de vibration des espèces polymétalliques n'a pas été effectué pour les molécules dans leur ensemble. En effet, la coordination d'ion métallique sur les ligands doxN_2 , doxN_4 , dhyN_2 , bpyN_2 , bpyN_4 , bpyN_6 n'entraîne en fait qu'un élargissement des bandes observées sur les spectres.

Il apparaît plus raisonnable de considérer simplement chaque ion métallique dans un environnement de symétrie C_{2v} . Les fréquences observées sont les moyennes de celles des modes des différentes entités MX_2N_2 présentes dans le complexe.

Attribution des modes de vibration

L'attribution des modes de vibration observés sur les spectres Raman et infrarouge est donnée dans l'approximation de la vibration de groupe sur les tableaux (18-30). Quelques spectres infrarouge et Raman en basse fréquence sont présentés sur les figures (12-17).

Dans le cas du ligand doxN_2 , le marquage isotopique à l'azote ^{15}N de la fonction azine nous a permis de distinguer les modes de vibration auxquels participe la fonction azine $^{15}\text{N} - ^{15}\text{N}$ au cours de la coordination.

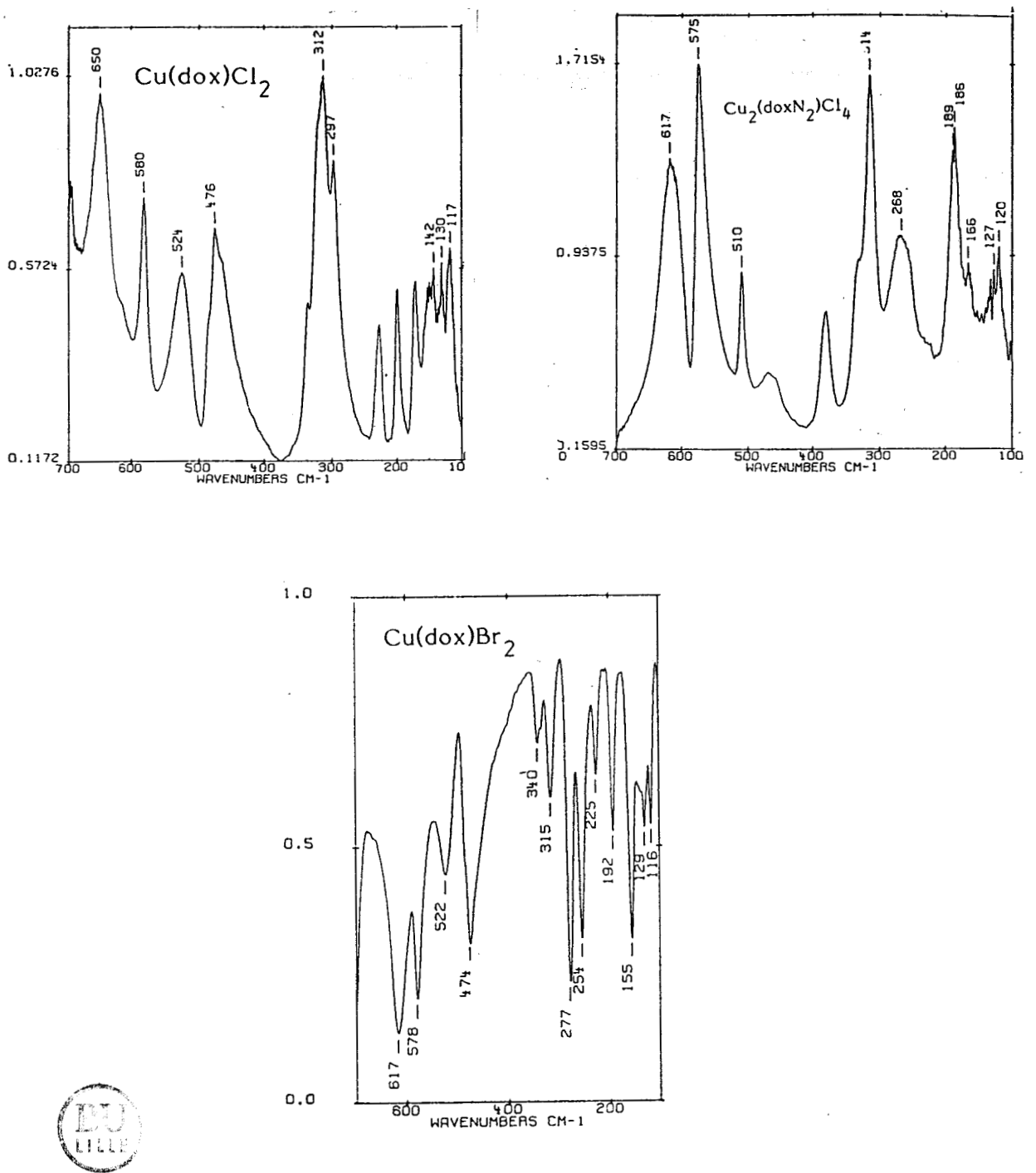


Figure 12 : Spectres infrarouges de basse fréquence des composés Cu(dox)Br₂ ; Cu(dox)Cl₂ et Cu₂(doxN₂)Cl₄.

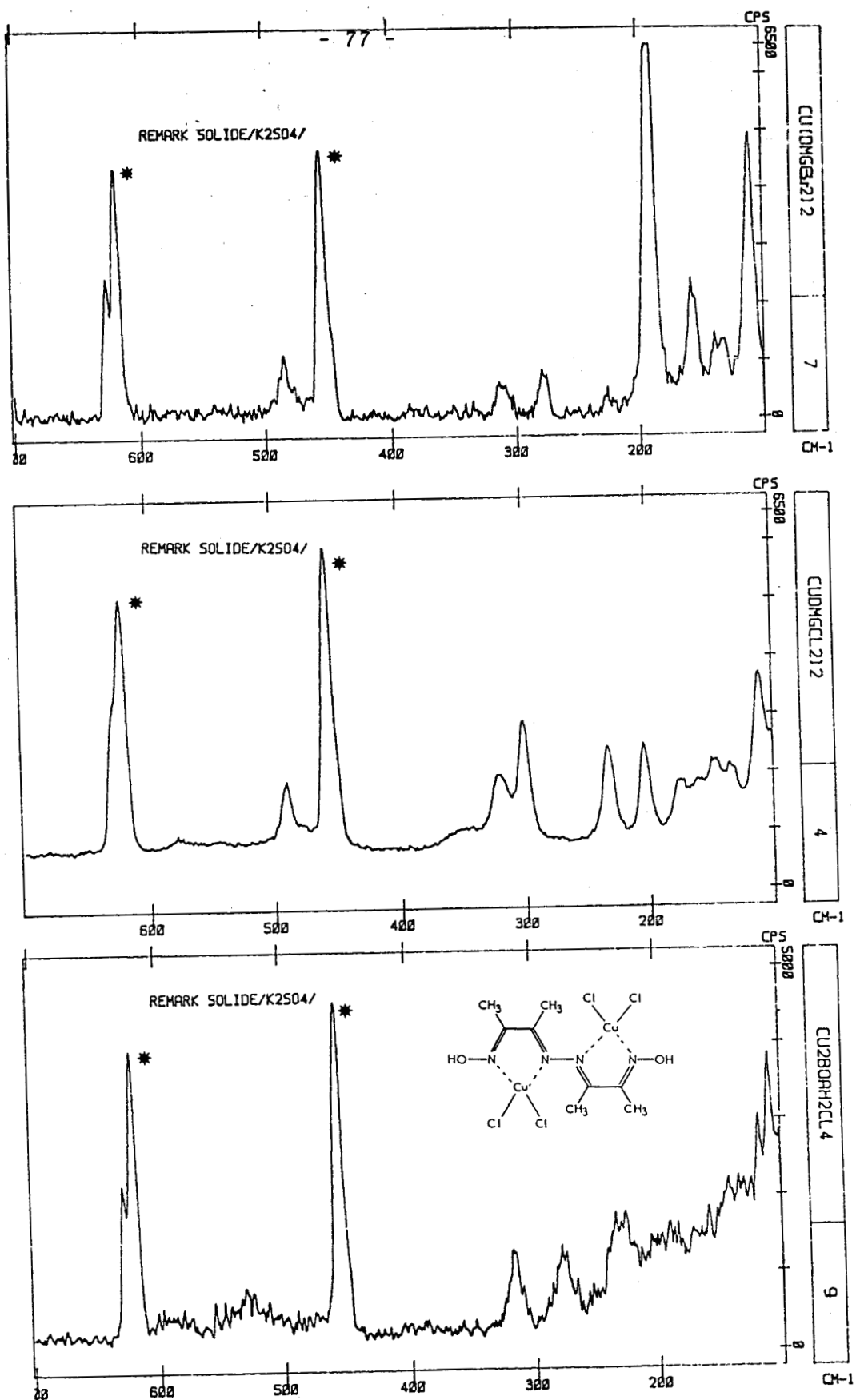


Figure 13 : Spectres Raman des composés $\text{Cu}(\text{dox})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$ et $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$
 * K_2SO_4 .

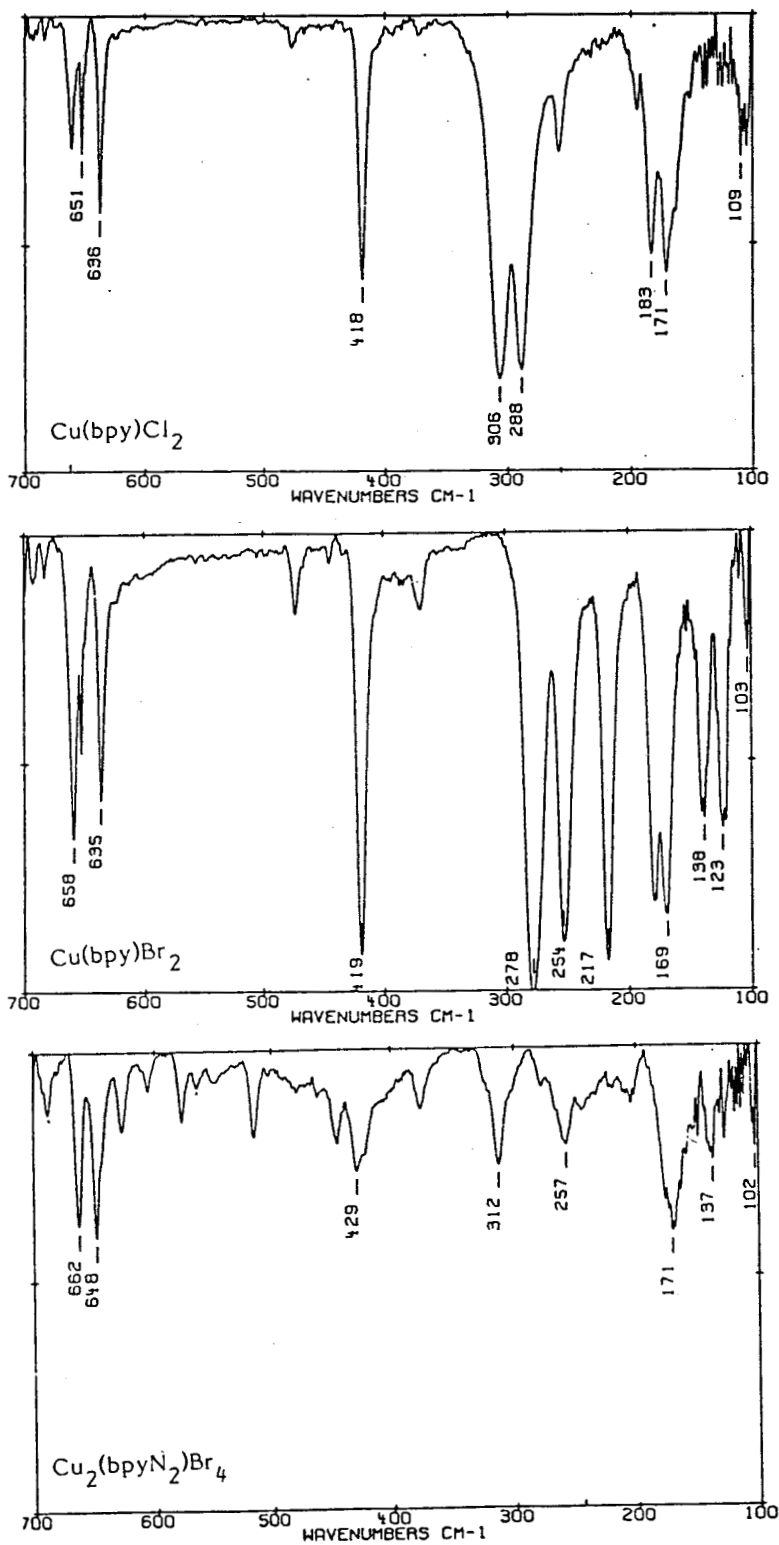


Figure 14 : Spectres infrarouges de basse fréquence des composés Cu(bpy)Cl₂ ; Cu(bpy)Br₂ et Cu₂(bpyN₂)Br₄.

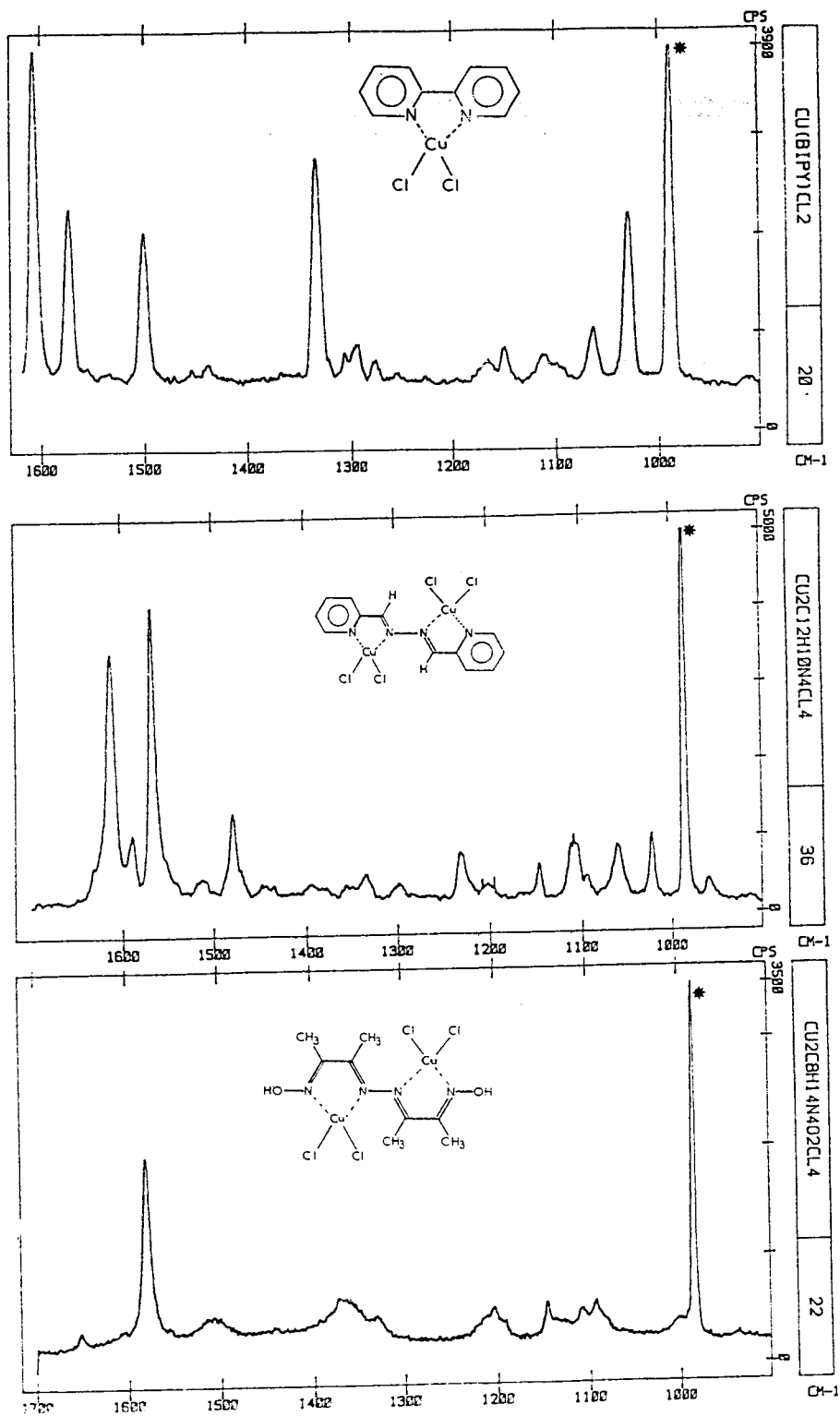


Figure 15 : Spectres Raman des composés $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$; $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$.
* K_2SO_4 .

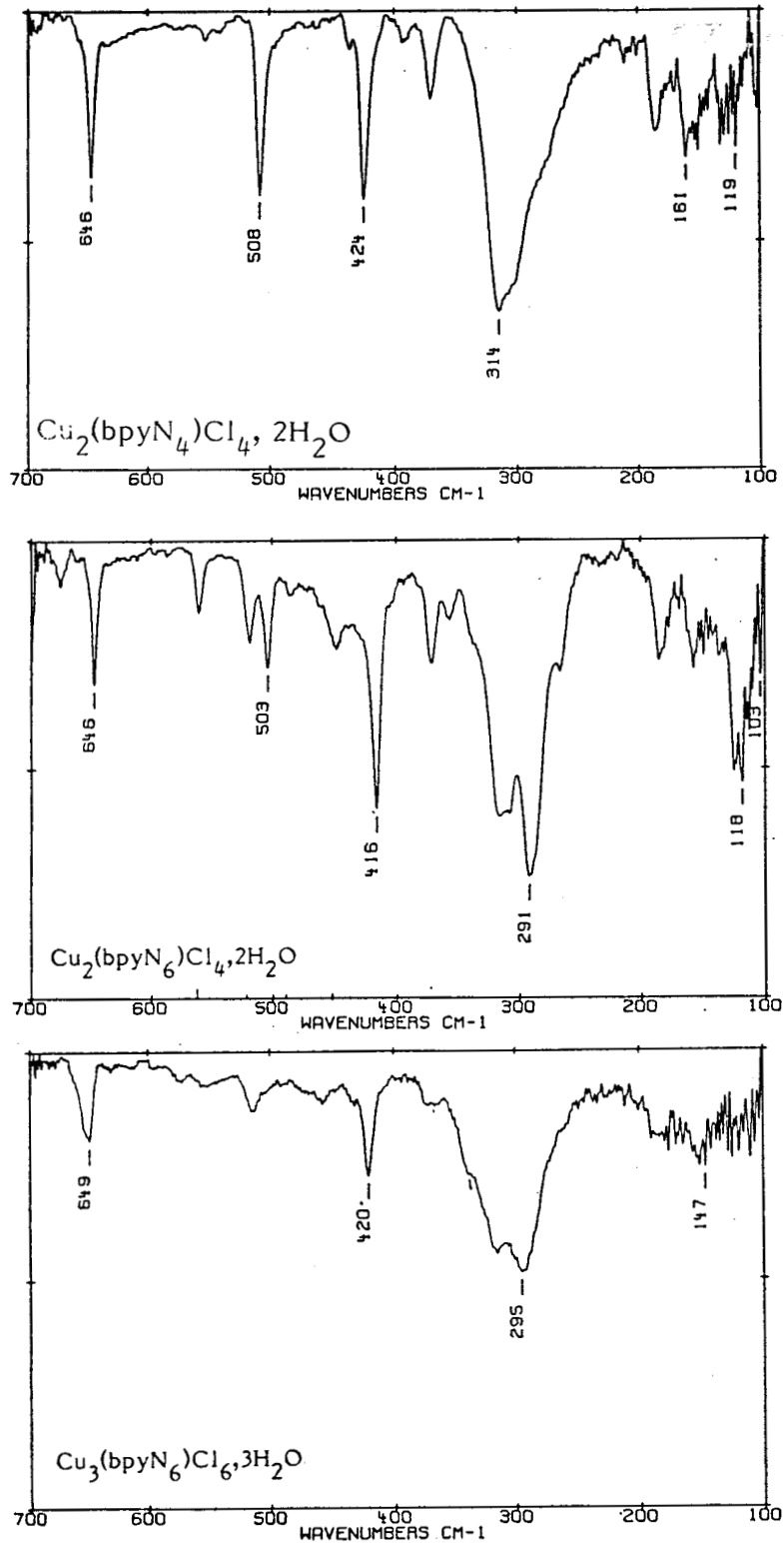


Figure 16 : Spectres infrarouges de basse fréquence des composés $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$.

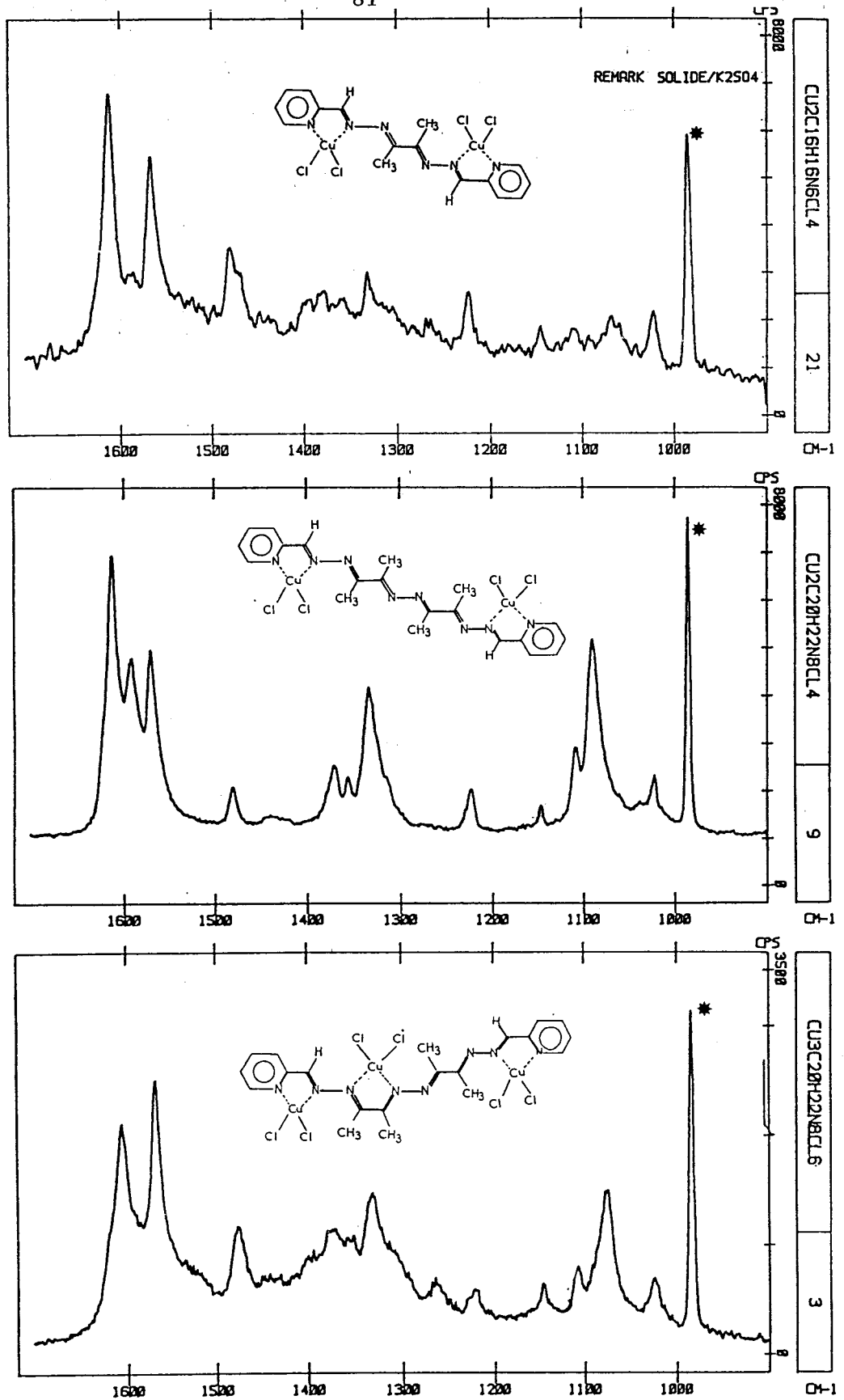


Figure 17 : Spectres Raman des composés $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$
* K_2SO_4 .

Tableau 18 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) infrarouge et Raman de $[\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2]$

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3305F		ν OH
3240L		ν OH associé
2900f		ν CH ₃
1660Tf		ν C=N-OH
1600Tf	1600m	
1430ep	1400f	
1388TF	1380f	δ CH ₃
1320m	1330f	
1260f		
1195F		ν C-CH ₃
1090F		
1070F		ν C-C
990f		
930f		ν N-O
813F		
708F		δ NCCH ₃
620F		δ CNOH
580F		
530F		ν Cu-N
485m	490m	δ N-O
340ep	354f	ν Cu-N
315ep	315m	Cu-N
312F		ν Cu-Cl
295m	295m	Cu-Cl
230m	231m	t CH ₃
200m	202m	
170m	170f	δ Cl-Cu-Cl
142f	145f	
130f	130f	modes de réseau
117f	110F	

Intensité : TF = Très forte ; F = forte ; L = large ; m = moyenne ; f = faible ; Tf = très faible ; ep = épaulement.



Tableau 19 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de [Cu(dox)Br₂]₂

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3300F		ν OH
3235L		ν OH associé
1660Tf		ν C=N
1598Tf	1600m	
1435ep	1400f	δ CH ₃
1385TF	1382f	
1320m	1330f	
1260f		ν C-CH ₃
1195F		
1088F		ν C-C
1070F		
990f		ν N-O
930f		
810F		
706F		C-CH ₃
620F		δ NCCH ₃
582F		
535F		
485m	490m	
340f		
315f	310f	ν Cu-N
277F	275f	ν Cu-Br
254F	252Tf	ν Cu-Br
225f	226f	t CH ₃
192m	190F	
155F	153m	δ Br-Cu-Br
130f	130f	modes de réseau
115f	110m	



Tableau 20 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu₂(dox¹⁴N₂)Cl₄

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attributions
3190L		ν OH associé
2960Tf		ν CH ₃
2910Tf		
1650f	1651f	ν C=N-OH
1583TF	1580TF	ν C=N-N
	1509f	δ OH
1370TF	1363m	δ CH ₃
1330F	1330f	
	1203m	ν C-CH ₃
1188F	1195m	ν C-C
1060TF	1081ep	ν N-N
1009m	1009	ν N-O
810m		
757TF	727L	
617TF		δ NCCH ₃
575TF	560L	CNOH ₃
510m		ν Cu-N
467f		δ N-O
381m	388L	tCH ₃ , CuN
340ep		
314TF	316m	ν_{as} Cu-Cl
	275m	ν_s Cu-Cl
268m	229m	t CH ₃
	186m	
189TF	140TF	δ Cl-Cu-Cl
166F	117TF	



Tableau 21 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) infrarouge et Raman de $\text{Zn}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attributions
1655Tf	1670Tf	ν C=N-OH
1617Tf		
1582F	1585TF	ν C=N-N
	1575f	
1380F	1380m	δ CH_3
1320f	1330m	
1170F	1182Tf	ν C- CH_3
1132f	1150Tf	
1055F	1055m	ν C-C
1030Tf		
1005f	1000f	ν N-N
938ep		
870Tf		ν N-O
815m	815Tf	
805m		
780Tf		δ NCCH_3
738TF		
722ep		δ CNOH
600m		
555m		
500f		ν Zn-N
480m		δ N-O
425f		t CH_3
375Tf		t CH_3 , Zn-N
270TF	268L	ν_a Zn-Cl
240Tf		ν_s Zn-Cl



Tableau 22 : Nombres d'onde (ν cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu₃(doxN₄)Cl₆

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3330f		ν OH
3258f		ν O-H associé
2972f		ν CH ₃
2903f		
1660f	1606L	ν C=N-OH
1580F		ν C=N-N
1535m	1503L	
1433m		δ CH ₃
1376TF	1370L	
1160f	1215f	ν C-CH ₃
1979TF	1093f	
1047F		ν C-C
1009f		ν N-N
860m		ν N-O
720f		
684f		δ NCCH ₃
639f	654Tf	
614f		
556f		δ CNOH
520f		
500f		δ ν Cu-N
456L		δ N-O
384Tf		δ CH ₃ , Cu-N
300TF		
	262Tf	ν Cu-Cl
	206m	ν Cu-Cl
		δ CH ₃
186m		
168f		
	139F	modes de réseau
	118F	
	107TF	



Tableau 23 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu(bpy)Cl₂

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3110f 3014f		Py
1611F 1600F 1576m	1610TF 1573F	ν C=N+ ν C=C Py
1497m 1474F 1440TF 1420ep 1329m 1318F 1283f	1500F 1460Tf 1440Tf 1427Tf 1328F 1318Tf	Py
1248m		bpy(intercycle)
1213f 1169F 1159F 1118F 1070f 1059F 1040f 1025F 1015F 975m	1170f 1055m 1030F	Py
910m 776F 730F 660m 651m 636m	910f 810f 780f	Py
470f 418F 370f 310ep 303TF 289F 260m 183m	369f 300Tf 290f 260f 182m	303+172 Py ν Cu-N+py bpy ν Cu-Cl ν^{as} Cu-Cl ν^s Cu-N δ CuN ₂
172m 110f	145F 134m	Py modes de réseau



Tableau 24 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu(bpy)Br₂

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3110f		Py
3014f		
1611F		ν C=N+ C=C
1600F		Py
1576m	1570F	
	1513f	
1497m	1500m	
1474F		
1440TF		
1420ep		Py
1330m	1330F	
1317F		
1284f		
1250m		bpy (intercycle)
1212f		
1169F		
1159F		
1118F	1126TF	
	1111f	Py
1070f		
1059F	1058m	
1040f		
1025F	1030F	
1015F		
975m		
910m		
776F		
730F		Py
658F		
652F		
635F		
475f		
419TF		Py
375f	372m	ν Cu-N+Py
278TF	290f	ν Cu-Br
254TF	254f	ν as Cu-N
217TF		ν Cu-Br
180TF	175f	δ s CuN ₂
169TF		
140F	141F	
138F		
123F	124m	Py
121F		modes de réseau
103m		



Tableau 25 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu₂(bpyN₂)Cl₄

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attributions
3100f 3034f		Py
2930f		ν CH aldazine
1630F	1631ep 1613F	Py
1590TF	1589m	ν C=N azine
1474F 1441F 1378f 1344f 1296F 1270f 1255f 1223F 1156m	1513f 1479m	
	1298f	Py
	1231f	
	1199Tf	
1102m	1108m	δ C-H aldazine
1053m 1020F 980f 955f	1061m 1023m	ν N-N Py
894m 870f 781TF 755f 710m 648F		C-H aldazine Py
580m 505m 482m 460f		δ NNC δ NCH
417F 370f 325F 307F	349m	Py ν Cu-N+Py ν Cu-Cl δ ^{as} aldazine
	303m	ν_s Cu-Cl
290m 244f		ν Cu-N (Py)
	228f	δ aldazine
214f	184Tf	
170f	163Tf	δ Cl-Cu-Cl

Tableau 26 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Zn₂(bpyN₂)Cl₄

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3015f		Py
3025f		
2930f		ν C-H aldazine
1592F	1614F 1592m	Py
1570f	1562TF	ν C=N azine
	1485m 1318f	
1341f 1312m 1270m 1230m 1195Tf 1170m	1232m 1180Tf	Py
1120m	1111m	δ C-H aldazine
1060m 1035Tf 1021F 980f 960m 918f	1057TF 1017F	ν N-N Py
890m		b C-H aldazine
785F 745Tf 710Tf		Py
642F	685f 660f 642m	
504F 482m		δ NNC δ NCH
416F	417f 378f	Py
365f 330F		ν Zn-N+Py ν Zn-Cl ν ^{as} Zn-Cl ν ^s aldazine
307f 276m 211f 171Tf 142Tf	319m 274m 218f 118Tf	ν δ Zn-N (Py) δ aldazine δ Cl-Zn-Cl (ligand)



Tableau 27 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu₂(dhyN₂)Cl₄

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3340F		ν NH ₂
3240F		ν_s^{as} NH ₂
2940f		ν CH ₃
2920f		
1630f	1640f	δ NH ₂
1600F	1600Tf	ν C=N-NH ₂
1565F	1566F	ν C=N-N
1440m		
1370F	1373f	δ CH ₃
	1359f	
	1317f	
1230m		
1140F		ν C-CH ₃
1100f		ν C-C
1020f	1020f	ν N-N
1000f		b NH ₂
940Tf		ν N-NH ₂
840f		
755m		
730F,L		t NH ₂
590f		
572f		
540f		δ NC CH ₃
508m		CNNH ₂
475ep		
400L		δ NC CH ₃
		CN NH ₂
305TF	310m	($\nu_{as} + \nu_s$) Cu-Cl
290ep		
270f		
230f	240F	t CH ₃
	174m	δ Cl-Cu-Cl
	146m	modes de
	113F	réseau



Tableau 28 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) infrarouge et Raman de Cu₂(bpyN₄)Cl₄·2H₂O

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3425L		ν OH, H ₂ O
3076f		ν CH ₃
3031f		ν CH aldazine
1690Tf		Py
1630ep		δ H ₂ O
1607m	1611TF	Py
1592TF	1589f	ν C=N azine
1568f	1567F	C=N azine+Py
1478F	1476m	Py
1445F	1447Tf	
1370m	1382m	
	1360m	δ CH ₃
1301F	1330m	
1262f	1265Tf	Py
1222m	1223m	δ C-H aldazine
1158m		ν C-CH ₃
1104f	1112m	
1052m	1068m	
1025F	1022m	ν N-N
888f	785Tf	Py
853f		b C-H aldazine
777TF	771Tf	
760ep	747Tf	
	718Tf	ν C-CH ₃
693f	701f	Py
647m	651f	
611Tf	630f	δ NNC
	587f	NCCH ₃
506f	548Tf	NCH ₃
418F		Py
390Tf		
370m	368Tf	ν Cu-N+Py
310TF	310m	ν Cu-Cl
270ep		
240f		ν Cu-N
220f	228f	t CH ₃
	160m	mode de réseau



Tableau 29 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) de Cu₂(bpyN₆Cl₄), 2 H₂O

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3400L		ν OH (H ₂ O)
3040Tf		ν C-H ²
1710f		δ H ₂ O
1620ep		ν C=N Azine
	1613TF	Py
1605f		
1590TF		ν C=N azine
	1571TF	
1480F		Py
1445F		
	1370F	
	1355F	
	1332TF	δ CH ₃
1365TF		
	1316F	
1270f		
1220m	1223F	
1160m		Py
1125TF		δ C-H aldazine
1060m	1090F	ν C-C
1020m	1022F	ν C-CH ₃
1010Tf		ν N-N
940F		
885f	886f	ν C-CH ₃
775F	794TF	Py
	771m	
750TF		
	748Tf	
700m		
646m		
	587m	δ NCC CH ₃
562m	559f	
519m		δ NCH
503m		δ NNC CH ₃
483Tf		
448f		
416TF		ν Cu-N
373m		ν Cu-Cl
356f		
312TF	312f	ν Cu-Cl
291TF	297f	t CH ₃
266Tf	241f	
	228f	
	175TF	
187m		
156m		
126TF		modes internes
118TF		
103m	108TF	



Tableau 30 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) de Cu₃(bpyN₆)Cl₆ · 3 H₂O

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution
3400L		ν OH(H ₂ O)
3070Tf		ν C-H ²
3030Tf		ν CH ₃
2970Tf		Py
1660ep		δ H ₂ O
1605TF	1606TF	Py
1590ep		ν C=N azine
1560Tf	1567TF	ν C=Nazine+Py
1530ep		C=N azine
1480f		
	1476F	Py
1440f		
1400Tf		
1370f	1374F	δ CH ₃
	1332F	
1290f		
1260f	1263F	
1220Tf	1221f	δ Py
1160m		C-H aldazine
1100m	1123f	ν C-CH ₃
	1108f	
1050f	1077F	ν N-N
1020F		Py
	1025m	ν C-CH ₃
900Tf		
	891m	Py
860f		
	818f	
780TF		
	717m	
690m		
650F		
	626m	δ NNC
575Tf	590m	NNCCH ₃
520Tf	558m	NCH ₃
420m	422F	ν Cu-N
340ep		
318F	306m	ν Cu-Cl
295TF		
	234F	t CH ₃
	177F	
147f	141TF	modes internes
	110TF	



La longueur d'onde excitatrice utilisée pour tous les spectres Raman est la radiation 514,5nm. Il n'est pas exclu qu'un effet de résonance soit observé. Les profils de résonance seront comparés avec les spectres électroniques dans un prochain paragraphe.


Comme dans le cas des ligands libres, nous distinguerons cinq domaines spectraux pour chacune des trois séries, à savoir : 3500-2700 cm^{-1} , 1700-1500 cm^{-1} , 1500-1200 cm^{-1} , 1200-600 cm^{-1} et 600-20 cm^{-1} .

Région 3500-2700 cm^{-1}

Dans ce domaine, les modes de vibration d'élongation des groupements OH, C-H et NH_2 des ligands sont observés à des fréquences peu différentes de celles des ligands libres. En outre un élargissement des bandes ν_{OH} est observé dans les complexes $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$... provenant de la formation de liaison hydrogène dans le solide. L'absence de déplacement en fréquence des bandes $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ dans le complexe $\text{Cu}_2(\text{dhyN}_2)\text{Cl}_4$ indique bien qu'il n'existe aucune interaction importante entre les groupements NH_2 et l'ion métallique.

Dans les complexes $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4), 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$; une bande large située vers 3400 cm^{-1} s'additionne aux bandes du ligand, elle est attribuée aux vibrations d'élongation ν_{OH} des molécules d'eau de la sphère de coordination du cuivre (II).

Région 1700-1500 cm^{-1}

Tous les spectres des composés présentent des bandes intenses dans cette zone de nombres d'onde aussi bien en infrarouge qu'en Raman. La coordination de l'atome d'azote des fonctions $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$; $\text{C}=\text{N}-\text{N}$; $\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$ et  entraîne un déplacement des bandes $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ vers les hautes fréquences avec souvent une diminution de leur intensité.

Le changement de symétrie du ligand $\text{C}_{2\text{h}} \rightarrow \text{C}_{2\text{v}}$ est nettement mis en évidence dans le cas de $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ où la résolution des spectres permet de voir l'apparition de nouvelles bandes dues à la perte du centre de symétrie.

Il est difficile d'attribuer le glissement de fréquence à un effet de conformation seul car l'effet de coordination n'est pas négligeable. En effet dans tous les complexes étudiés, il apparaît clairement sur leurs spectres de vibration que les fonctions oxime et pyridine sont engagées dans la coordination du métal ce qui justifie l'écriture des structures du paragraphe II.1.

Dans la molécule $\text{Cu}_2(\text{dhyN}_2)\text{Cl}_4$ le mode de déformation δNH_2 est peu perturbé par la coordination d'où la non participation du groupement amine comme centre coordinateur. S'agissant des complexes aqua à savoir : $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le mode de déformation δOH est observé en plus de ceux des ligands.

Région 1500-1200 cm^{-1}

C'est la zone caractéristique des modes de déformation C-H qui sont peu modifiés par la chélation.

Région 1200-600 cm^{-1}

Tous les modes apparus dans cette zone sont relatifs aux vibrations internes des ligands.

Le changement de conformation est fortement ressenti au niveau de la fréquence et de l'intensité des modes du squelette de la molécule $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{N-N})$.

Quant aux modes d'élongation des fonctions terminales $\nu(\text{N-O})$, $\nu(\text{N-NH}_2)$ et pyridine sont plus sensibles à la coordination de l'ion métallique. Toutefois, le fait le plus remarquable concerne le mode $\nu(\text{N-N})$ de la fonction qui est facilement discerné par substitution isotopique $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$ dans le ligand libre. En effet, la raie intense $\nu(\text{N-N})$ observée dans les ligands libres par diffusion Raman devient très faible après coordination ; il est ainsi très difficile de la discerner des autres modes.

Néanmoins dans les complexes $\text{Zn}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$ et $\text{Zn}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$, l'obtention des spectres Raman sur le produit pur a permis de démontrer la présence de ce mode $\nu(\text{N-N})$ vers 1050 cm^{-1} . Son intensité est tout à fait comparable à celle des autres modes relevés dans cette zone. On peut dire que la chute brutale de l'intensité Raman provient du changement de conformation et de la perte de planéité du ligand.

Région 600-20 cm^{-1}

Dans ce domaine les modes de vibration caractéristiques de la sphère interne de coordination du métal, MX_2N_2 sont attendus si les modes métal-halogène sont facilement décelables sur les spectres tant en absorption qu'en diffusion Raman, il n'en est pas de même pour les modes métal-azote qui se fondent dans les multiples modes de déformation et de torsion du squelette de la molécule.

L'attribution des modes M-N repose donc essentiellement sur la comparaison avec des résultats déjà publiés sur des molécules analogues.

Dans le cas des espèces monométalliques, la résolution des bandes permet de retrouver expérimentalement les modes attendus, par contre dans le cas des espèces polymétalliques, la largeur des bandes augmente avec le nombre d'entités MX_2N_2 présentes dans la molécule et ne permet plus qu'une description grossière des modes. Parmi les modes de vibrations théoriques de l'entité MX_2N_2 en symétrie C_{2v} . Les modes $\text{A}_1(\nu_s \text{M-X})$, $\text{B}_2(\nu_{as} \text{M-X})$ et $\text{A}_1(\text{MX}_2)$ sont observés à des fréquences comparables à celles des composés monométalliques analogues (36)(38).

L'attribution des modes M-N ($2\text{A}_1+\text{B}_2$) repose sur la comparaison avec des travaux utilisant des substitutions isotopiques métalliques $^{64}\text{Zn} \rightarrow ^{68}\text{Zn}$ (39) et $^{63}\text{Cu} \rightarrow ^{65}\text{Cu}$ (40) dans des composés monométalliques comparables.

II.3. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPLEXES POLY-AZA

Les propriétés magnétiques et de résonance paramagnétique électronique sont surtout déterminées par la configuration électronique de l'état fondamental et seulement de façon marginale par la configuration électronique des états excités. Par contre les spectres électroniques sont tributaires principalement de la différence d'énergie entre l'état fondamental et les différents états excités.

Dans le cas des composés monométalliques, la spectroscopie R.P.E. donne des informations précises sur l'état fondamental. Quant aux spectres électroniques, ils donnent les meilleures informations sur l'ordre relatif des états excités.

Quant à la mesure de la susceptibilité magnétique, elle ne donne que peu d'information sur les états électroniques.

Pour les composés polymétalliques dans lesquels les ions métalliques ne sont pas indépendants les uns des autres, les propriétés électroniques sont beaucoup plus compliquées et les mesures de susceptibilité magnétique apportent les meilleures

informations par l'intermédiaire de l'obtention de la constante d'interaction spin-spin.

II.3.1. Spectres électroniques Raman de résonance

Les spectres d'absorption électronique ont été obtenus à l'état solide pour tous les produits, en émulsion dans le nujol ou pastillés dans KBr.

Tous les spectres des composés de la série des oximes comportent une bande large centrée vers 750 nm et une bande très intense située vers 260 nm.

La bande intense située dans l'U.V. pour tous les composés indique une transition de type intra-ligand $\pi \rightarrow \pi^*$. La bande faible située dans le visible est attribuée à une ou plusieurs transitions de type d-d. En effet la bande large est vraisemblablement l'enveloppe de plusieurs bandes qui sont attendues dans le cas d'un chromophore CuN_5 (41).

Les bandes de basse énergie sont attribuées à des transitions entre le terme spectroscopique fondamental ${}^2B_1(d_{x^2-y^2})$ et les termes excités ${}^2A_1(d_{z^2})$ et ${}^2E(d_{xz}, d_{yz})$ (les axes x et y étant dirigés suivant les liaisons Cu-N et Cu-X).

On observe un déplacement vers les basses énergies des bandes d-d quant le nombre d'entité CuN_2X_2 augmente par molécule. Ainsi la longueur d'onde λ_{max} passe de 650 nm à > 850 nm en passant de $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$ à $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$ et à $\text{Cu}_3(\text{doxN}_4)\text{Cl}_6$. La largeur des bandes ne nous a pas permis de donner une interprétation de ces déplacements. Néanmoins les interactions spin-spin entre les ions d^9 du Cu^{2+} interviennent comme facteur d'élargissement des bandes.

La comparaison des spectres des composés de la série des oximes avec ceux des ligands libres d'une part et ceux des complexes du zinc (II) correspondants d'autre part (qui ne possèdent pas de transitions $d \rightarrow d$) confirme bien la nature des transitions électroniques de basse énergie.

La nature ($d \rightarrow d$) des transitions électroniques de basse énergie est en accord également avec les profils Raman de résonance de tous les composés de la série des oximes.

En effet, aucune variation de l'intensité des modes Raman n'est constatée en utilisant les radiations excitatrices de 647,1 à 457,9 nm. Ceci prouve que les transitions électroniques dans ce domaine de longueur d'onde interviennent entre niveaux énergétiques où la contribution des orbitales des ligands est tout à fait négligeable.

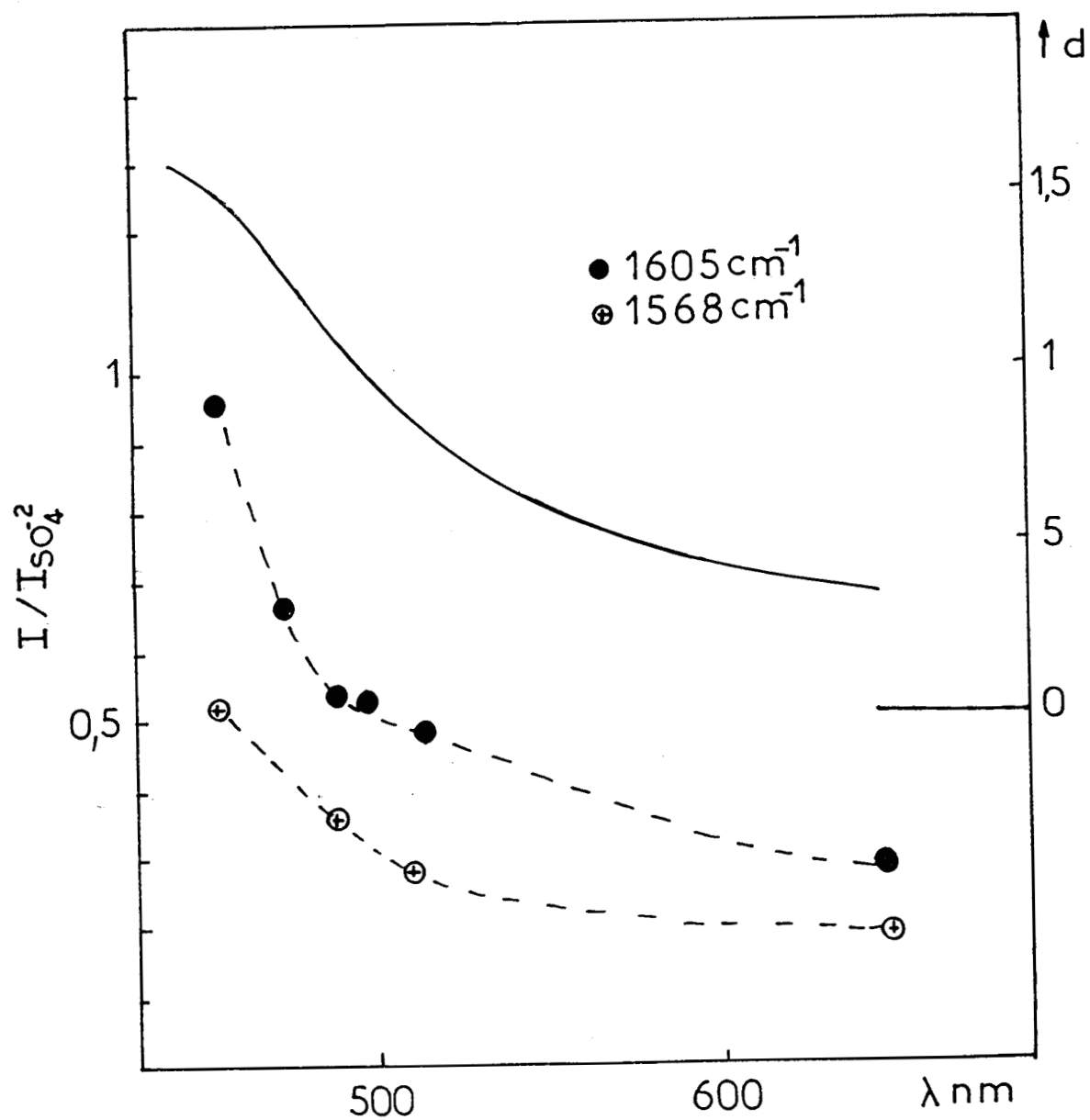


Figure 18 : Spectre UV-visible et profils d'excitation de $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$. ⊕ ●

Un comportement tout différent est constaté pour les composés de la série des pyridines $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$. En effet on constate une augmentation de certains modes Raman, en particulier les modes à 1605 cm^{-1} et à 1568 cm^{-1} attribués aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la pyridine. Les profils d'excitation ont été tracés pour les composés $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ ils sont représentés à la figure 18. La comparaison avec les spectres d'absorption UV-visible montre que l'augmentation de l'intensité des modes $\nu\text{C}=\text{N}$ de la pyridine va de paire avec l'existence d'une bande supplémentaire sur les spectres d'absorption UV-visible de tous les composés de la série pyridine.

Cette bande est attribuée à une transition de type transfert de charge métal-ligand entre un état fondamental concernant les orbitales du métal et son état excité où les orbitales de la pyridine contribuent fortement.

II.3.2. Résonance paramagnétique électronique

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés à diverses températures entre 77 et 300 K sur des échantillons en poudre et en bande X. Les plus caractéristiques sont donnés sur les figures 19-21.

Les spectres des composés $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$ (16), $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ et $\text{Cu}_2(\text{bpy})\text{Br}_2$ obtenus à 77K et à 300K sont identiques, ils sont caractéristiques d'une symétrie axiale de l'environnement de Cu^{2+} .

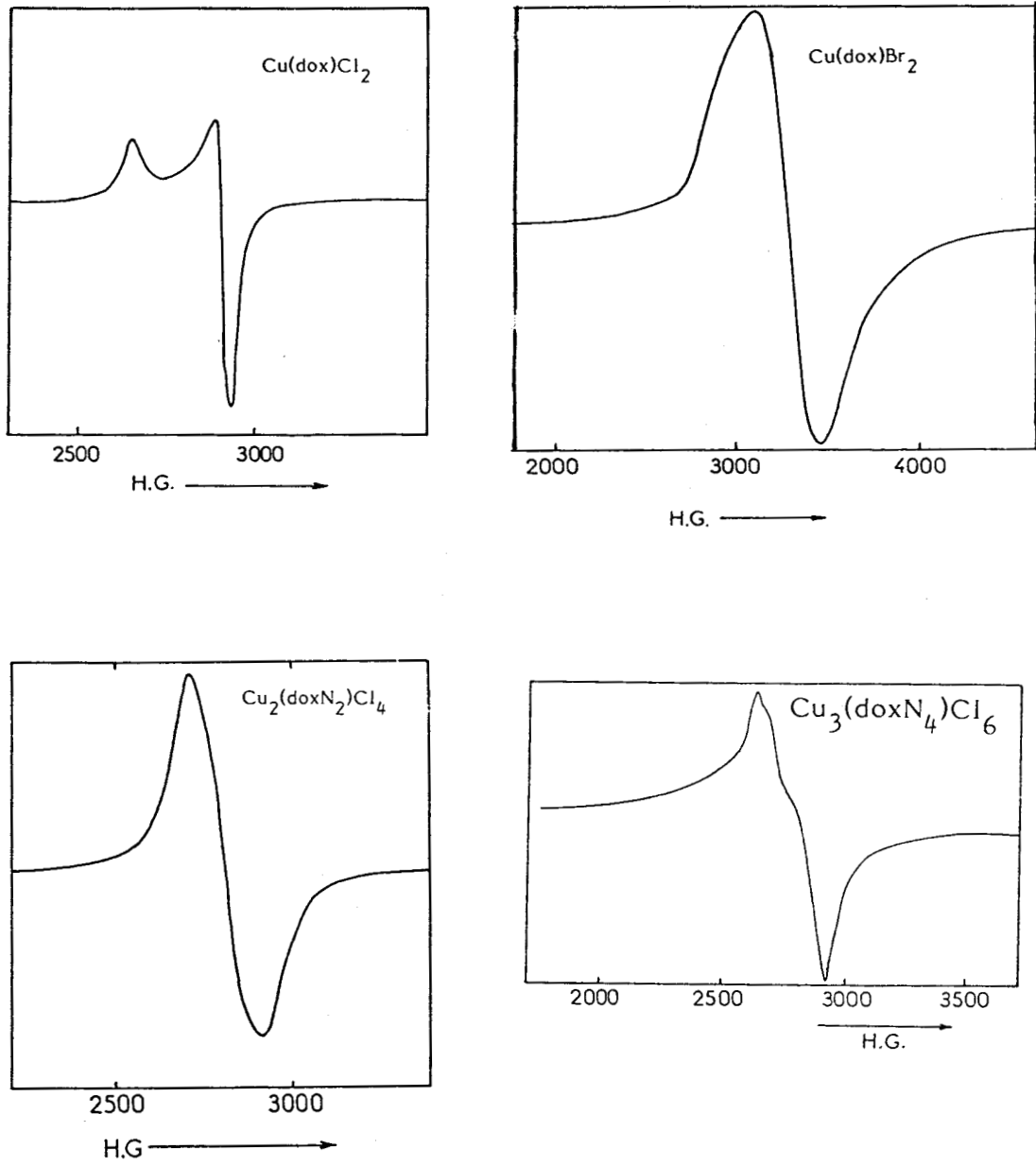


Figure 19 : Spectres R.P.E. des composés Cu(bpy)Cl_2 ; Cu(bpy)Br_2 ; Cu(dox)Cl_2 ; Cu(dox)Br_2 ; $\text{Cu(doxN}_2)\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_3(\text{doxN}_4)\text{Cl}_6$ à 77K.

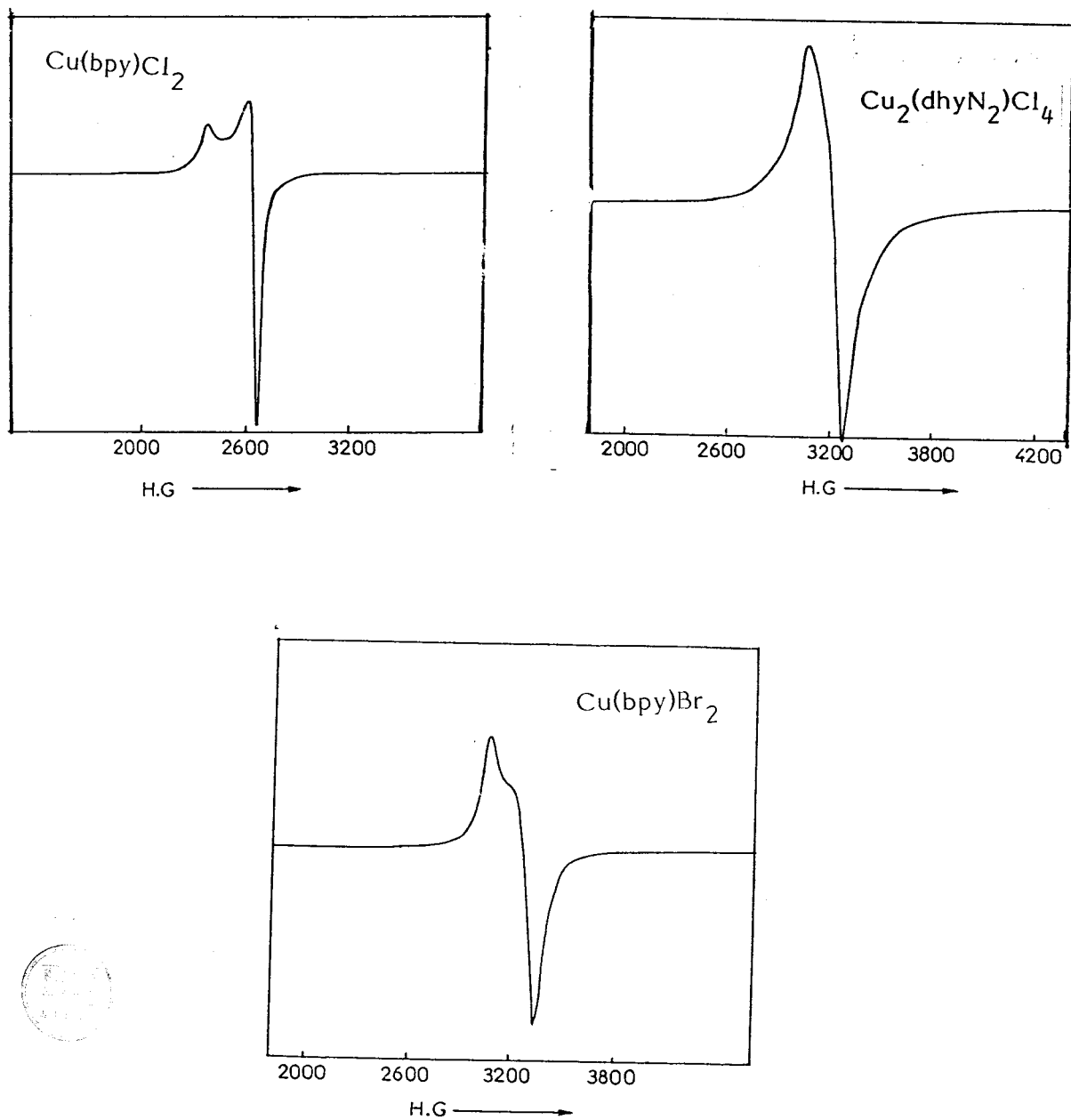


Figure 20 : Spectres R.P.E. des composés Cu(bpy)Cl_2 , Cu(bpy)Br_2 et $\text{Cu}_2(\text{dhyN}_2)\text{Cl}_4$.

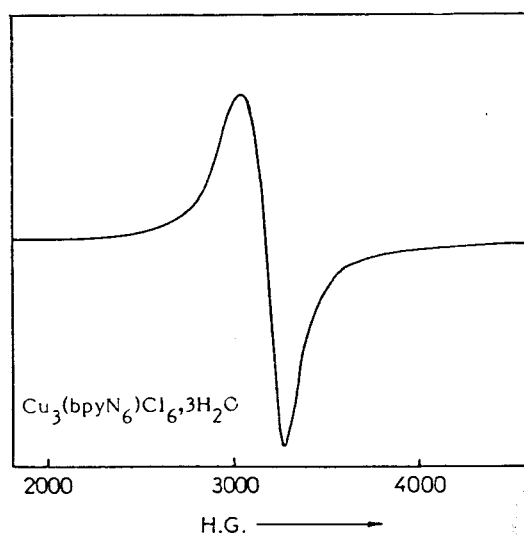
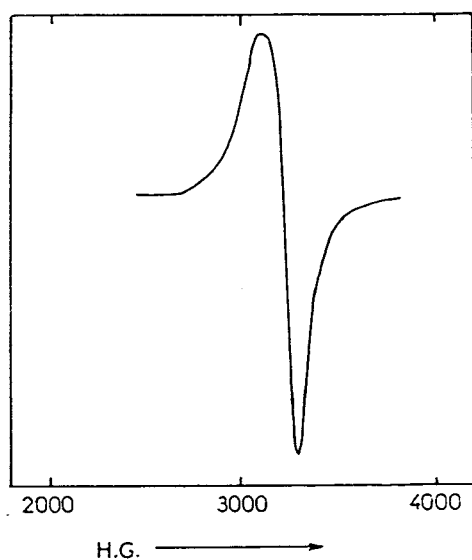
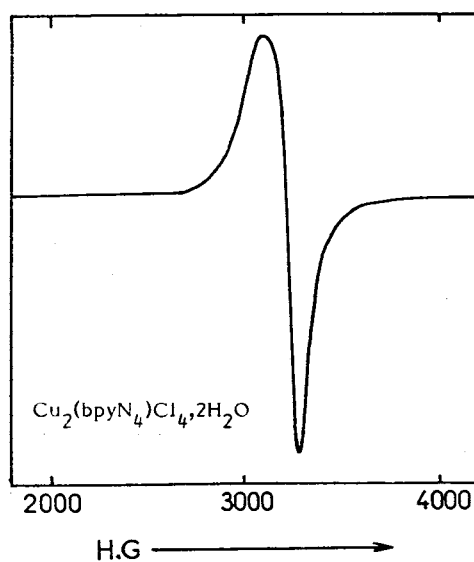
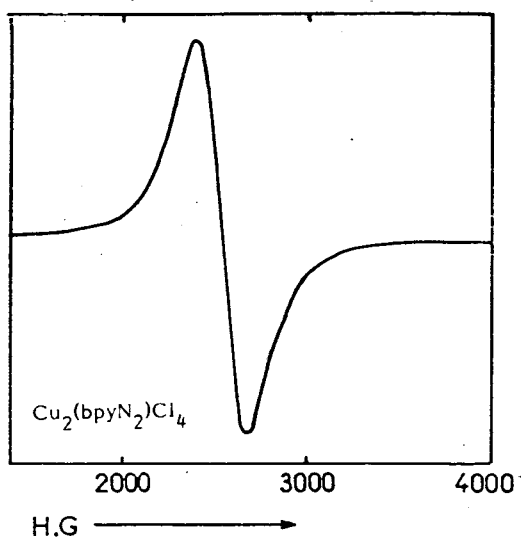


Figure 21 : Spectres R.P.E. des composés $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$; $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 77K référence utilisée DPPH.

Tableau 31 : Valeurs du tenseur g déterminées à 77K. Référence DPPH:

Composés	g_{\perp}	g_{iso}	$g_{//}$
Cu(dox)Cl ₂	2,05		2,27 (16)
Cu(dox)Br ₂		2,05	(16)
Cu ₂ (doxN ₂)Cl ₄		2,24	
Cu ₂ (doxN ₂)Br ₄		2,12	
Cu ₃ (doxN ₄)Cl ₆		2,08	
Cu(bpy)Cl ₂	2,08		2,28
Cu(bpy)Br ₂	2,04		2,21
Cu ₂ (bpyN ₂)Cl ₄		2,14	
Cu ₂ (bpyN ₂)Br ₄		2,11	
Cu ₂ (dhyN ₂)Cl ₄		2,22	
Cu ₂ (bpyN ₄)Cl ₄ ,2H ₂ O		2,10	
Cu ₂ (bpyN ₆)Cl ₄ ,2H ₂ O		2,07	
Cu ₃ (bpyN ₆)Cl ₆ ,3H ₂ O		2,09	

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} \quad ; \quad g_{zz} = g_{//} \quad ; \quad g_{iso} = \frac{1}{3} (g_{//} + 2g_{\perp})$$

Pour ces trois composés, la distorsion axiale reste visible à la température ambiante.

Pour les autres composés, quoique théoriquement chaque entité CuN_2X_2 conserve une quasi symétrie axiale, les spectres R.P.E. présentent l'apparence d'un spectre isotrope même à la température de l'azote liquide. Cette isotropie apparente traduit en fait la largeur des différents signaux attendus.

Ce phénomène est également observé pour le composé $\text{Cu}(\text{dox})\text{Br}_2$ qui, bien que ayant une structure cristalline (42) identique à celle de $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$ (17) présente un signal large et isotrope (voir tableau).

Dans le cas des composés polymétalliques, les ions de cuivre (II) de spin $S = 1/2$ ne sont plus indépendants magnétiquement et on a un couplage spin-spin. Dans le cas d'un complexe dicuivre (II), le couplage $S = 1/2 \leftrightarrow S = 1/2$ donne deux niveaux d'énergie, à savoir un niveau singulet $^1\Gamma$, $S=0$ et un autre triplet $^3\Gamma$, $S=1$.

Dans le cas d'un couplage antiferromagnétique, l'état fondamental est le singulet $S=0$.

Les populations respectives des deux niveaux d'énergie vont régir l'allure des spectres R.P.E. des composés dicuivre (II) antiferromagnétiques. Ainsi aux très basses températures 4K par exemple, la population du triplet $S=1$ devient négligeable et le composé a les caractéristiques d'un corps diamagnétique $S=0$.

Par contre, quand le niveau $S=1$ est peuplé, les transitions entre les niveaux Zeeman $h\nu = \Delta M_S g \beta H$ avec $\Delta M_S = \pm 1$ sont observées en R.P.E.

Ainsi pour les composés dicuivre (II) du présent travail à 77K, la population du niveau $S=1$ n'est pas négligeable, compte tenu du couplage spin-spin.

Les spectres R.P.E. obtenus sont en fait des spectres induits par l'état triplet $S=1$.

Il n'a pas été mis en évidence de transition à champ moitié correspondant à une transition $\Delta M_S = \pm 2$; ces transitions non permises pour les règles de sélection sont parfois observées pour les composés dicuivre (II) possédant un fort couplage antiferromagnétique (32)(43).

Il est à noter que souvent, à basse température, subsiste un signal même dans le cas où l'état triplet n'est pas peuplé, en effet la présence d'une faible teneur en impureté paramagnétique Cu(II) donne un signal visible à basse température.

Les spectres R.P.E. de $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3(\text{doxN}_4)\text{Cl}_6$ enregistrés à 77K présentent un seul signal quasi isotrope.

La variation du signal en fonction de la température indique que la résonance provient de la transition entre les deux niveaux Zeeman séparés de $h\nu = g\beta H$ issus de l'état fondamental $^2\Gamma_{S=1/2}$ de l'entité tricuiivre(II) (Annexe).

La transition à champ moitié caractéristique $\Delta M_S = \pm 2$ d'un état triplet provenant d'une interaction intertrimère n'est pas observée. Le fait le plus suprenant est le caractère symétrique du spectre. En effet le tenseur g associé à l'état doublet fondamental $^2\Gamma$ est relié au tenseur individuel de chaque cuivre (II) selon (44)(45).

$$g = (2g_1 - g_2 + 2g_3)/3$$

et g_1, g_3 sont très dissymétriques comme le montre le spectre R.P.E. de l'entité $\text{Cu}(\text{dox})\text{Cl}_2$. L'aspect isotrope n'est que l'aspect moyen des différents signaux (46).

II.3.3. Propriétés magnétiques

La mesure de la susceptibilité magnétique ne donne que peu d'information en elle-même sur les états électroniques d'un ion isolé. Par contre deux ions métalliques paramagnétiques qui sont mis à proximité par des ligands diamagnétiques ont des propriétés magnétiques totalement différentes de la somme des propriétés individuelles de chaque ion pris dans son environnement. Ce phénomène est dit : interaction d'échange et seule la mesure de la susceptibilité magnétique est la mieux adaptée pour rendre compte de cette interaction.

La chimie de coordination est le chemin qui permet de passer progressivement de l'ion isolé au solide tridimensionnel. Les étapes concernant ce chemin sont :

- 1) le complexe binucléaire (47-50)
- 2) le complexe trinucléaire linéaire (51-55)
- 3) les complexes en chaîne composés monodimensionnels (56-57)
- 4) les composés en couche bidimensionnelle.

Les ligands poly-aza synthétisés dans ce travail devraient permettre d'assembler par des liaisons azine jusqu'à quatre entités monométalliques CuN_2X_2 par un même ligand. Des arrangements cristallins fortuits pourront ultérieurement faire interagir entre elles ces entités moléculaires.

Le présent paragraphe constitue une contribution à l'étude de l'échange magnétique d'ions Cu(II) par l'intermédiaire du pont azine.

L'ion métallique choisi Cu(II) comporte un seul électron célibataire, il possède la configuration d^9 .

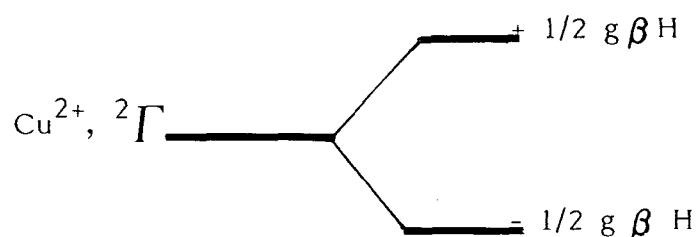
Le moment orbital est bloqué : les propriétés magnétiques sont dues essentiellement au moment cinétique de spin ; le couplage spin-orbite étant négligeable au premier ordre.

L'échange est isotrope : les termes de couplage anisotrope ou antisymétrique sont négligeables en première approximation (voir Annexe).

La susceptibilité magnétique des composés mononucléaires du Cu(II) obéit à la loi de Curie, sauf aux très basses températures.

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{3KT} S(S+1)$$

où N : Nombre d'Avogadro, β magnéton de Bohr, g = facteur de Landé, k = constante de Boltzmann, S = 1/2 et T = température en kelvin.



L'action d'un champ magnétique sur l'état fondamental d'un ion Cu^{2+} lève la dégénérescence de spin et donne deux niveaux Zeeman séparés de $g\beta H$.

Composés de la série des oximes

Cu(dox)Cl_2

L'étude radiocristallographique et magnétique de Cu(dox)Cl_2 (34)(58) a été réalisée précédemment ainsi que pour le dérivé bromé Cu(dox)Br_2 (16)(42).

Les structures de Cu(dox)Cl_2 (34) et de Cu(dox)Br_2 (16) sont identiques, elles consistent en des chaînes de dimères $[\text{Cu(dox)X}_2]_2$ reliées entre elles par des liaisons hydrogènes.

L'atome de Cu est dans un environnement pyramidal à base carrée avec en position axiale un atome d'halogène pontant les deux ions Cu(II). Les mesures magnétiques (58)(16) indiquent une faible interaction entre les deux ions Cu(II). Cette faible interaction ferro ou antiferromagnétique est observée pour tous les composés bis(μ -chloro) dicuivre(II) $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]_2$ quand le cuivre est en symétrie pyramidale à base carrée (59).

Une déformation angulaire vers une géométrie bipyramidale à base triangulaire augmente l'interaction notablement (59). Une corrélation entre la constante d'interaction J et le paramètre structural ϕ/R où ϕ est l'angle du pont μ -chloro et R la distance axiale Cu-Cl a été établie pour toute une série de composés bis (μ -chloro) dicuivre(II) (59). La faible constante d'échange observée pour la géométrie pyramidale à base carrée est expliquée par le faible recouvrement des orbitales magnétiques d_{xy} du cuivre (60).

$\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est donnée à la figure 22.

La susceptibilité magnétique montre un maximum large vers 30K, ce comportement est caractéristique d'une interaction antiferromagnétique pour un complexe bimétallique (61).

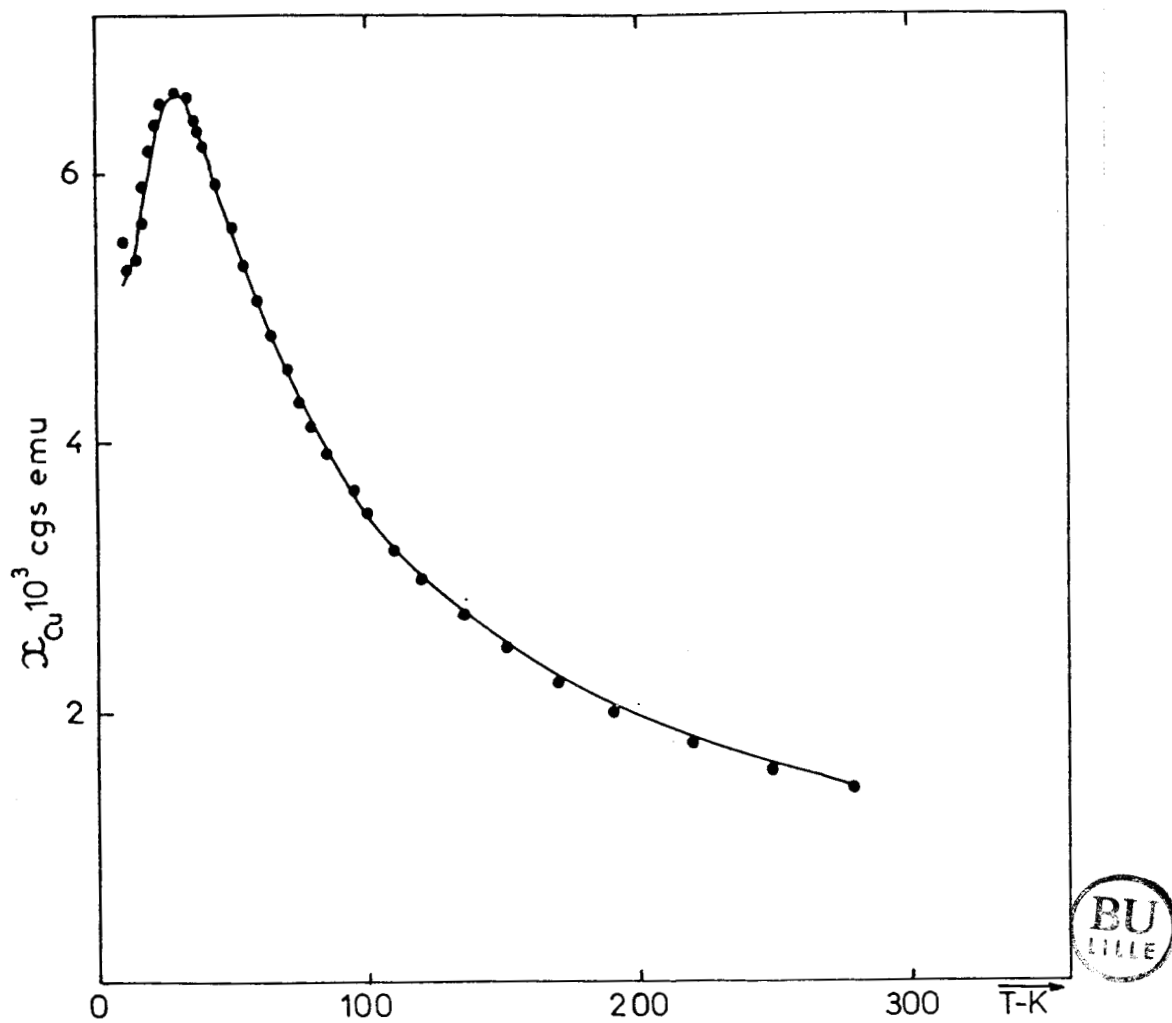


Figure 22 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température de $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$.
La courbe en trait plein représente la susceptibilité calculée.
. points expérimentaux.

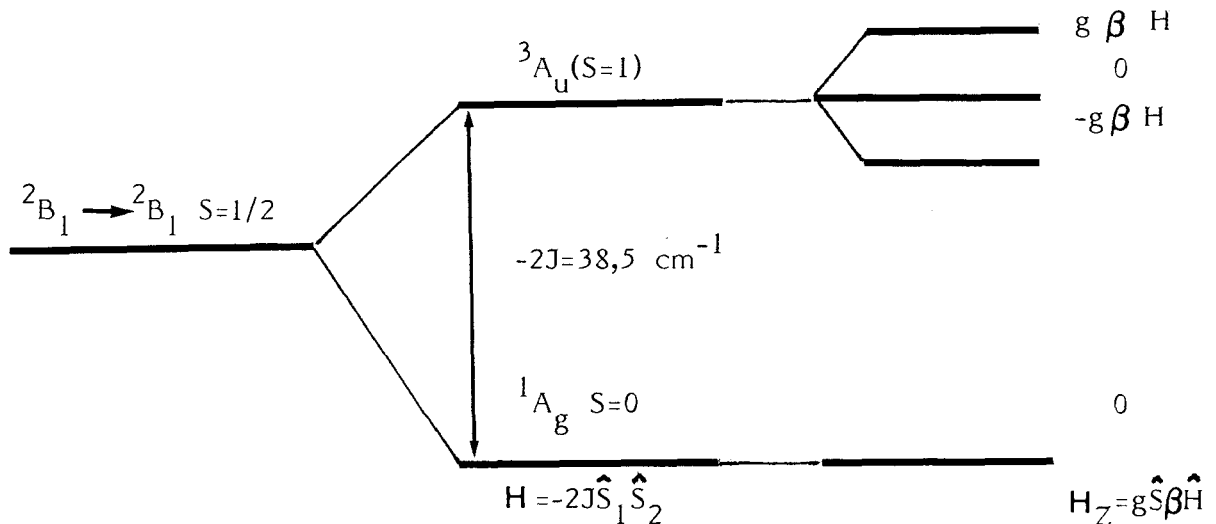
L'Hamiltonien qui décrit le couplage spin-spin est :

$$H = -2 J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

Pour un composé homobimétallique, le couplage spin-spin $S_1=S_2=1/2$ donne deux niveaux énergétiques séparés en énergie de $2J$; un niveau singulet $S=0$ 1T et un autre triplet $S=1$, 3T .

Le schéma suivant donne une description du phénomène pour un complexe bicuivre(II) en symétrie C_i .

Les deux termes spectroscopiques fondamentaux 2B_1 en C_{2v} se couplent pour donner deux états 1A_g et 3A_u en symétrie C_i séparé en énergie de $2J$.



Si le niveau fondamental est le singulet de spin $S=0$ 1A_g , l'interaction est antiferromagnétique, dans le cas contraire elle est ferromagnétique. L'action d'un champ magnétique est sans effet sur l'état singulet 1A_g , par contre il lève la dégénérescence de l'état triplet en trois niveaux Zeeman séparés en énergie de $g H$. L'expression des niveaux d'énergie dans la formule générale de VanVleck (voir annexe sur le magnétisme) conduit à l'expression de la susceptibilité magnétique par atome de cuivre (62).

$$\chi_{\text{Cu}} = (1-\rho) \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{\exp(2J/KT)}{1+3\exp(2J/KT)} + \frac{N\beta^2g^2\rho}{4KT} + N\alpha$$

Avec N , g , β , k , J ont leur signification habituelle, $N\alpha$ est le terme du deuxième ordre de la perturbation Zeeman, indépendant de la température $N\alpha = 60.10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$.

Un terme correctif pour la présence éventuelle d'une proportion d'impuretés paramagnétiques a été introduit dans l'expression (43). Une procédure d'affinement par moindres carrés à partir de l'expression théorique ci-dessus donne les meilleures valeurs de $2J$, g et ρ à savoir $2J = -38,5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,03$, $\rho = 0,09$. Les impuretés paramagnétiques incluent aussi les effets de surface et peuvent être des traces d'entités mononucléaires. En l'absence de ces ions non couplés, la susceptibilité du complexe binucléaire devrait tendre vers zéro avec la température. Cette remontée de la susceptibilité est constatée dans d'autres composés dicuivre(II) couplés de façon antiferromagnétique (31).

La structure radiocristallographique du composé $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$ n'est pas connue et ne permet pas de faire une interprétation structurale de la différence d'énergie entre l'état triplet et l'état singulet $2J$. Toutefois la publication récente (31) d'un travail concernant les propriétés magnétiques et structurales d'un composé dicuivre de la bis(2-pyridine méthyl) cétazine (7) nous permet de donner une interprétation structurale des propriétés magnétiques du composé $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$ au regard de la similitude des résultats des mesures magnétiques entre les deux composés.

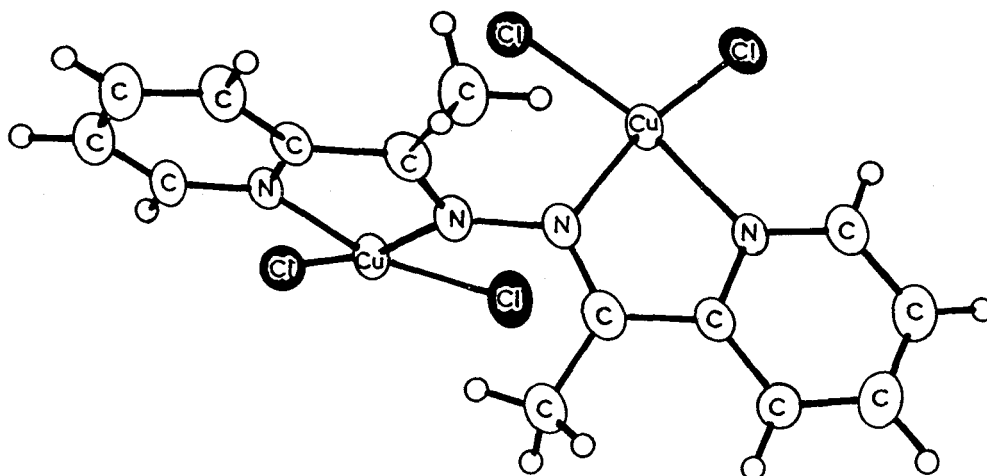


Figure 23 : Structure moléculaire de $\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Cl}_4$ (31)

Des contacts intermoléculaires par l'intermédiaire des atomes de chlore forment autour du cuivre une sphère de coordination bipyramidale à base carrée proche d'une géométrie pyramidale à base carrée. Les interactions intermoléculaires sont très faibles car aucune correction interdimer n'est nécessaire tant pour le composé cité dans la référence 31 que pour $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$, cette constatation est parfaitement cohérente avec les travaux antérieurs sur les ponts di(μ -chloro) dicuivre(II) (59) où une structure pyramidale à base carrée ne permet pas un recouvrement important des orbitales magnétiques du cuivre(II) (60).

Le superéchange magnétique intervient donc dans l'entité bimétallique $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$ par l'intermédiaire du pont azine. L'intensité de l'interaction antiferromagnétique représentée par $2J$ est liée à la densité du recouvrement des orbitales magnétiques (61)(63).

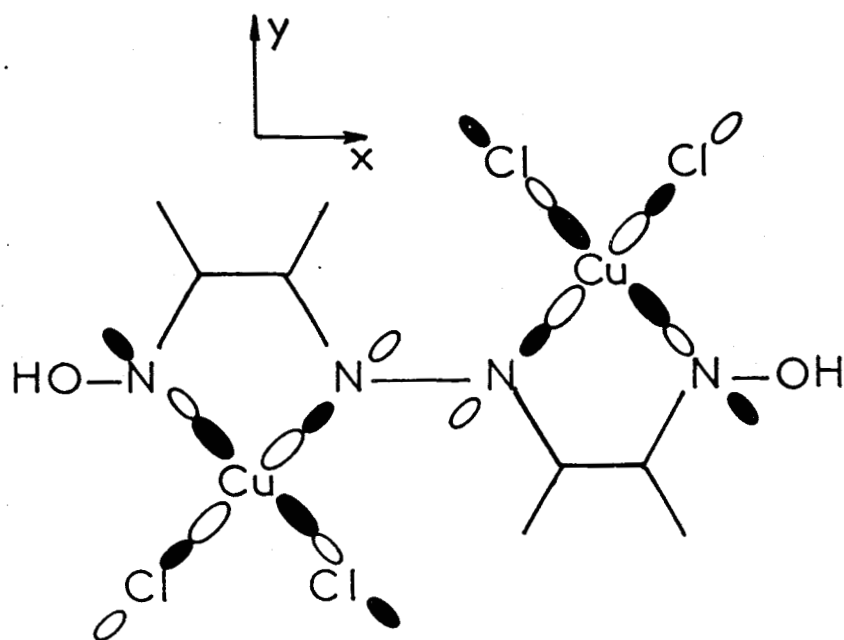


Figure 24 : Représentation schématique des orbitales magnétiques dans $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$.

Tous les autres paramètres structuraux étant supposé analogues, l'angle dièdre formé par les deux entités planes CuN_2Cl_2 est le paramètre qui régit la densité du recouvrement des orbitales magnétiques. Une structure plane dans des complexes rigides bénéficie du recouvrement des orbitales du pont N-N et conduit à un fort couplage antiferromagnétique (43)(64).

Un recouvrement par les seules orbitales dans une structure non plane (31) conduit à un couplage beaucoup plus faible.

Un angle dièdre de $70,8^\circ$ entre les deux plans de coordination trouvé pour le complexe $\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Cl}_4$ (31) correspond à une constante de couplage antiferromagnétique de $2J = -52 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de $2J = -38,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le composé $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$ correspondrait à un angle dièdre légèrement supérieur dans ce cas. L'interaction interdimère étant négligeable dans $\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4$, les contacts par l'intermédiaire des atomes de chlore doivent être faibles et conduire à une sphère de coordination du cuivre pyramidale à base carrée.



Si les exemples de complexes bimétalliques sont à l'heure actuelle relativement nombreux, il n'en est pas de même des complexes trimétalliques dont le nombre est encore très réduit, bien que la structure radiocristallographique du composé $\text{Cu}_3(\text{doxN}_4)\text{Cl}_6$ n'ait pu être effectuée.

Il s'agit à notre connaissance du premier exemple d'un complexe trimétallique où les trois centres métalliques sont assemblés par un même ligand.

La variation de $\chi_{\text{Cu}} T$ en fonction de la température est représentée sur la figure 25. La fonction $\chi_{\text{Cu}} T$ est plus représentative que la susceptibilité χ_{Cu} elle-même, la courbe est caractéristique d'un complexe tricuire(II) en interaction antiferromagnétique.

Toutefois, dans le cas d'entités trimétalliques indépendantes entre elles, la fonction $\chi_{\text{Cu}} T$ doit tendre vers une valeur limite proche de 0,143, or la fonction décroît au-dessous de cette limite vers les très basses températures, ce comportement indique qu'il n'est pas possible de négliger totalement l'interaction entre les espèces trimères. Pour tenir compte de cette interaction, nous avons utilisé le modèle proposé tout récemment (65) et qui considère l'interaction entre deux entités trimères.

L'Hamiltonien d'échange pour une espèce trimétallique isolée est :

$$H = -2 [J_{12}(\hat{S}_1 \cdot S_2) + J_{23}(S_2 \cdot S_3) + J_{13}(S_1 \cdot S_3)]$$

Si le complexe est symétrique $J_{12} = J_{23} = J$, l'Hamiltonien devient :

$$H = -2 [J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) + J_{13}(S_1 \cdot S_3)]$$

Souvent l'interaction J_{13} est négligeable dans ce cas, l'Hamiltonien devient :

$$H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$$

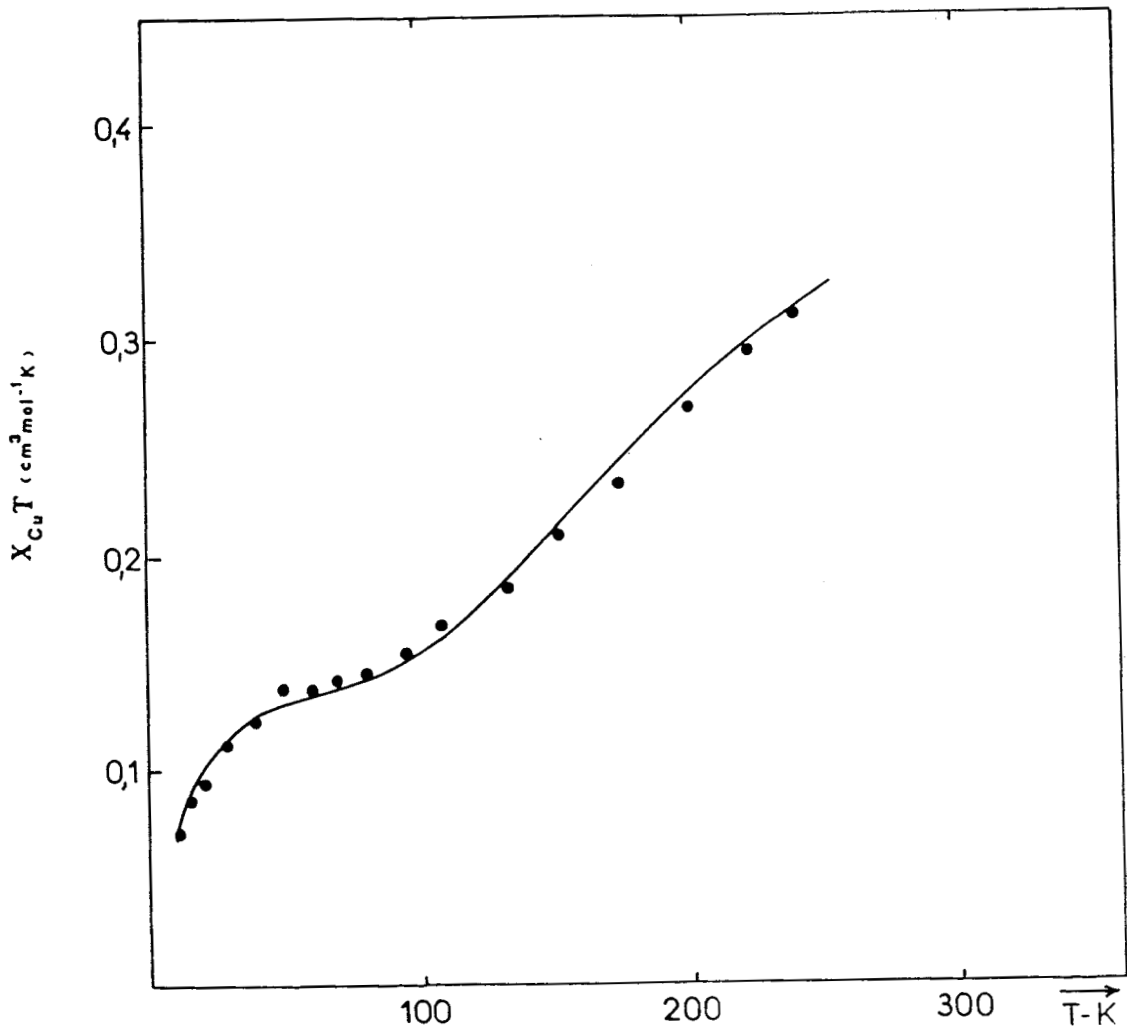


Figure 25 : Variation de $\chi_{Cu} T$ en fonction de la température pour $\text{Cu}_3 \text{doxN}_4 \text{Cl}_6$ calculée pour les meilleures valeurs de J_{AB} , J et g . . points expérimentaux.

En tenant compte de l'interaction entre les deux entités trimères, le nouvel Hamiltonien sera :

$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

où H_A et H_B ont l'expression de H pour le trimère isolé.

$$H_{AB} = -2J_{AB} S_A \cdot S_B$$

H_{AB} est un terme de perturbation qui couple les deux états fondamentaux de A et B caractérisés par les spins S_A et S_B respectivement. Pour calculer la susceptibilité magnétique χ_{Cu} , on doit considérer la perturbation Zeeman H_{ZA} et H_{ZB} avec :

$$H_Z = \beta g (S_1 + S_2 + S_3) H$$

avec $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$

$$\chi_{Cu} = \frac{N\beta^2 g^2}{3KT} \frac{X}{Y}$$

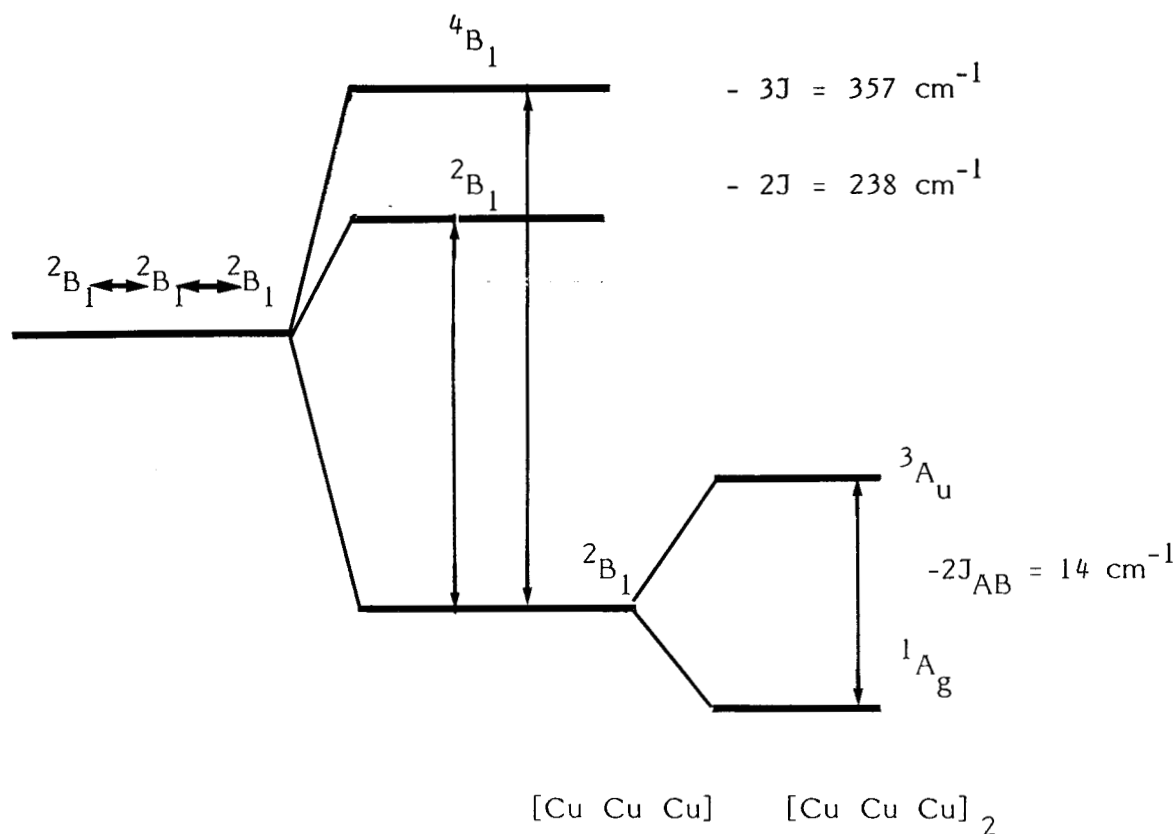
avec

$$X = \exp\left[\frac{J_{AB}}{2kT}\right] + 2\exp\left[\frac{2J}{kT}\right] + 32\exp\left[\frac{3J}{kT}\right] + \exp\left[\frac{4J}{kT}\right] + 12\exp\left[\frac{5J}{kT}\right]$$

$$\begin{aligned} \text{et } Y = & \exp\left[\frac{3J_{AB}}{4kT}\right] + 3\exp\left[\frac{J_{AB}}{4kT}\right] + 8\exp\left[\frac{2J}{kT}\right] + 32\exp\left[\frac{3J}{kT}\right] \\ & + 4\exp\left[\frac{4J}{kT}\right] + 16\exp\left[\frac{5J}{kT}\right] \end{aligned}$$

Le meilleur accord entre l'expérience et l'expression théorique est obtenue avec les valeurs $2J_{AB} = -13,7 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$, $2J = -238 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,12 \pm 0,03$.

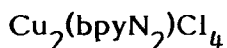
La différence d'énergie entre les différents états de basse énergie par les mesures magnétiques est donnée sur la figure ci-après en considérant une symétrie moléculaire idéale C_{2v} .



La valeur relativement forte pour l'interaction antiferromagnétique intratrimère $2J = -238 \text{ cm}^{-1}$ indique que les angles dièdres entre les plans de coordination CuN_2Cl_2 sont plus faibles que dans le cas du complexe dicuivre(II) et de ce fait un meilleur recouvrement des orbitales magnétiques.

L'interaction antiferromagnétique intertrimère $2J_{AB} = -13,7 \text{ cm}^{-1}$ est vraisemblablement transmise par des ponts μ -dichloro, sans qu'il soit possible de donner un schéma précis de ces liaisons compte-tenu de la faible valeur de J_{AB} . Il est vraisemblable que ces liaisons sont faibles et donnent aux centres métalliques un environnement pyramidal à base carrée.

Composés de la série des pyridines

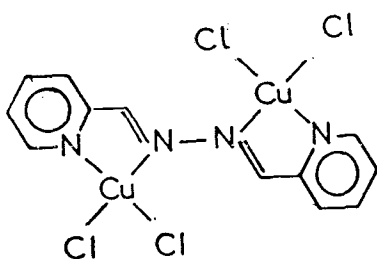


La figure 26 montre la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La présence d'un maximum large sur la courbe indique un couplage de nature antiferromagnétique.

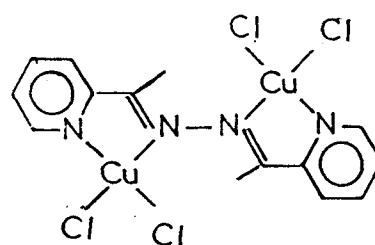
La procédure d'affinement des paramètres $2J$, g et ρ à partir de l'expression théorique de la susceptibilité pour un dimère du cuivre (II) aboutit à un mauvais accord expérience-théorie. Un résultat analogue est obtenu en tenant compte des interactions intermoléculaires dans l'approximation du champ moléculaire (66).

$$\chi_{\text{corr}} = \frac{\chi}{1 - (2zJ'/N\beta^2g^2)\chi}$$

Ce résultat paraît a priori surprenant, en effet entre $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Cl}_4$ (31), seuls diffèrent les groupements méthyles



$\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$



$\text{Cu}_2(\text{pmkn})\text{Cl}_4$

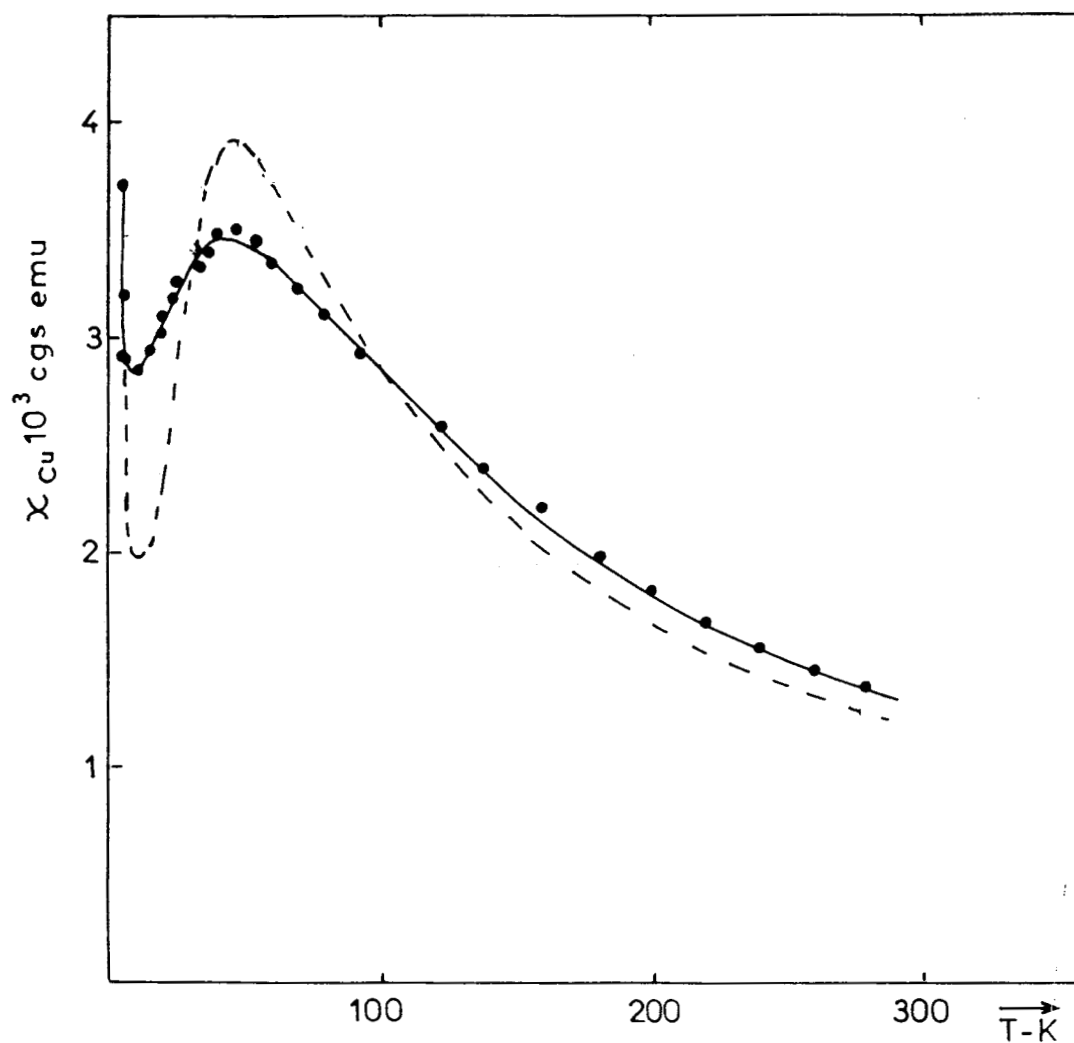


Figure 26 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température de $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$. --- courbe calculée, dimère. — courbe calculée, chaîne alternée. . points expérimentaux.

Or $\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Cl}_4$ se comporte comme un dimère magnétiquement isolé. Il est donc vraisemblable que dans $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$ les contacts par l'intermédiaire des ponts μ -chloro donne une structure en chaîne. Un exemple récent de ce type d'enchaînement vient d'être publié (56) à partir d'entité monométallique.

Nous avons donc choisi de décrire les propriétés magnétiques de $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4$ à partir d'un modèle de Heisenberg de chaîne alternée ; l'Hamiltonien d'échange s'écrit :

$$H = -2J \sum_{i=1}^{n/2} (\hat{S}_{2i} \cdot \hat{S}_{2i-1} + \alpha \hat{S}_{2i} \cdot \hat{S}_{2i+1})$$

où $2J$ et $2\alpha J = 2J'$ sont les constantes du couplage alterné et α varie de 0 à 1.

Une analyse théorique de ce modèle dans le cas d'un échange antiferromagnétique de spin $S=1/2$ a été effectuée par Duffy et Barr (57).

Dans le cas où $\alpha = 1$, la chaîne est régulière (67) et pour $\alpha = 0$ on est ramené au cas d'un dimère isolé (62).

L'expression théorique utilisée est celle proposée par J.W. Hall et coll. (68) à laquelle a été ajouté un terme correctif pour les éventuelles impuretés paramagnétiques.

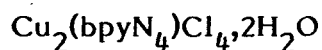
$$\chi_{\text{Cu}} = (1-\rho) \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \frac{A+Bx+Cx^2}{1+Dx+Ex^2+Fx^3} + \rho \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1)$$

avec $x = |J|/kT$, les expressions des paramètres A,B,C,D,E et F sont données en fonction de α dans l'annexe.

La meilleure concordance entre l'expérience et la théorie est obtenue par la procédure d'affinement par moindres carrés avec $2J = -28,7 \pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$

$\alpha = 0,86 \pm 0,05$ et $\rho = 3,7 \pm 1\%$ en gardant le paramètre g constant et égal à 2,14.

Ainsi pour interpréter la forte valeur de α , il faut admettre que la sphère de coordination du Cu(II) n'est plus pyramidale à base carrée mais se déforme vers une géométrie bipyramidale à base triangulaire afin de permettre un meilleur recouvrement des orbitales magnétiques du cuivre (II) par l'intermédiaire des ponts μ -chloro. La correction pour les éventuelles interactions interchaînes n'a pas conduit à un meilleur accord expérience-théorie.

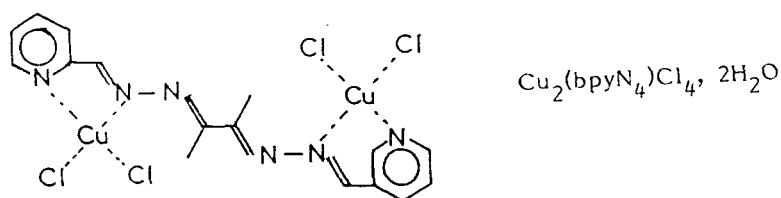


Le résultat des mesures magnétiques est représenté sous la forme de χ_{Cu}^{-1} en fonction de T (Fig. 27). Il apparait une corrélation quasi linéaire en fonction de la température ; le composé suit donc une loi de Curie-Weiss.

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k(T-\theta)}$$

avec $S=1/2$. La constante de Weiss trouvée, $\theta = -8\text{K}$ indique une faible interaction antiferromagnétique inter ou intramoléculaire. En effet, dans le cas d'un échange magnétique faible $|J|$ peut être inférieur en énergie à $g\beta H$, il en résulte alors que l'équation de Bleaney-Bowers (62) n'est plus applicable. Les résultats expérimentaux devraient être traités par rapport à l'expression de la magnétisation (69) pour un dimère isolé. Toutefois, le manque d'information sur la structure cristalline du composé pour distinguer les interactions intra et intermoléculaires ne nous a pas permis d'envisager cette étude.

Par ailleurs la spectroscopie de vibration indique que les fonctions pyridine sont impliquées dans la coordination de l'ion cuivre (II) ainsi que deux molécules d'eau. La structure la plus probable est donc la suivante



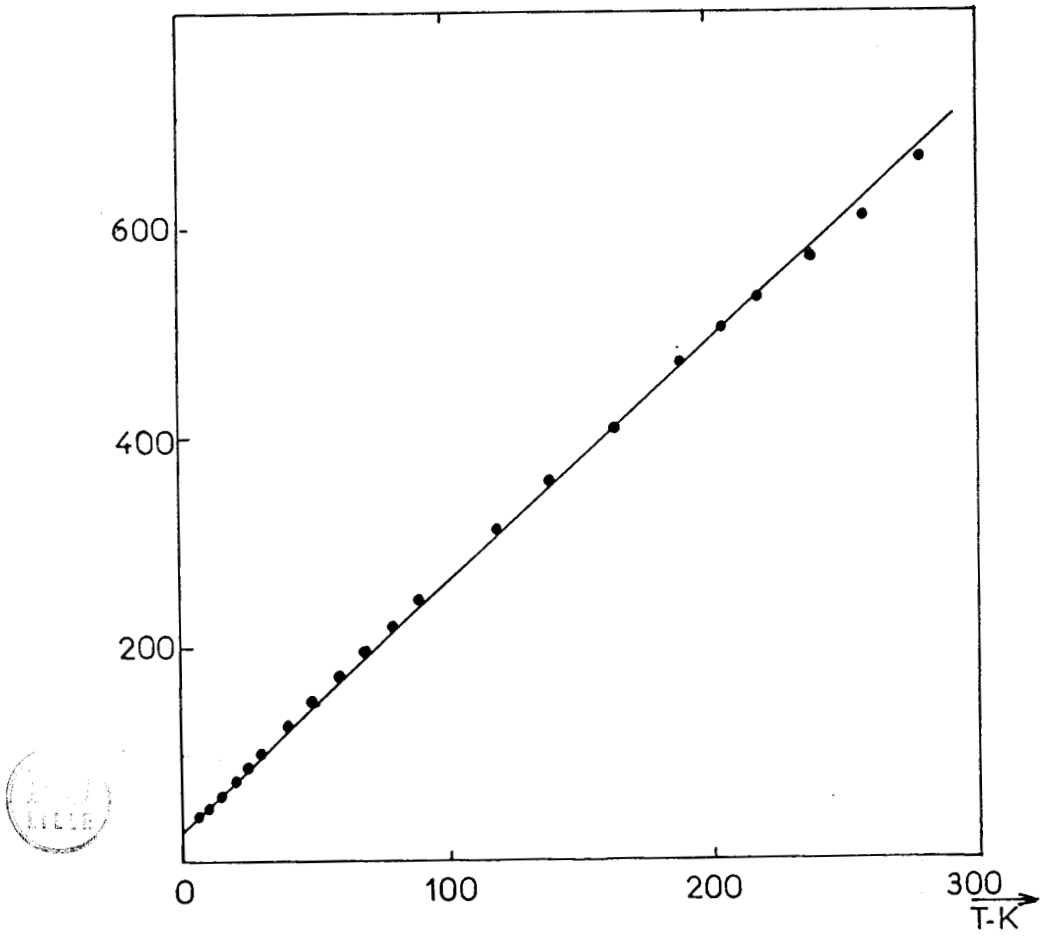


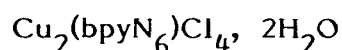
Figure 27 : Variation de X^{-1} en fonction de la température pour $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le couplage antiferromagnétique transmis de façon intramoléculaire est très faible compte-tenu de la distance séparant les deux ions de Cu(II) ; donc la principale contribution provient des contacts intermoléculaires.

Dans ce cas, la valeur de la constante de Weiss $\Theta = -8\text{K}$ peut être reliée en première approximation à la constante d'échange de la manière suivante (70) :

$$z J/K = 3 \Theta / 2S(S+1) \quad S = 1/2$$

où z est le nombre d'ions métalliques voisins et $J = -5,5 \text{ cm}^{-1}$.

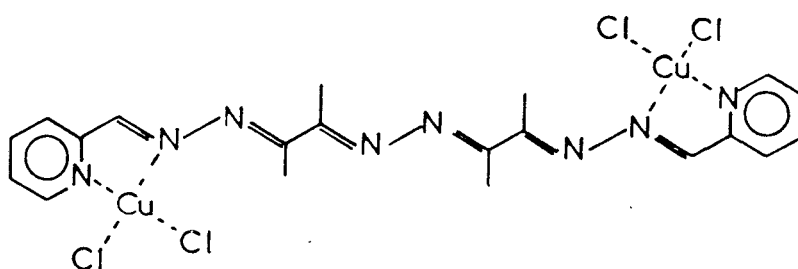


Le résultat des mesures magnétiques est représenté sur la figure 28. Comme pour le composé $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, il suit la loi de Curie-Weiss.

$$\chi_{\text{Cu}} = N g^2 \beta^2 S(S+1) / 3K(T-\Theta)$$

La constante de Weiss est déterminée graphiquement $\Theta = -6\text{K}$ indique une faible interaction antiferromagnétique.

Comme pour $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, les deux fonctions pyridine sont engagées dans la coordination des ions Cu(II) ainsi que les deux molécules d'eau (voir II.2. Etude vibrationnelle).



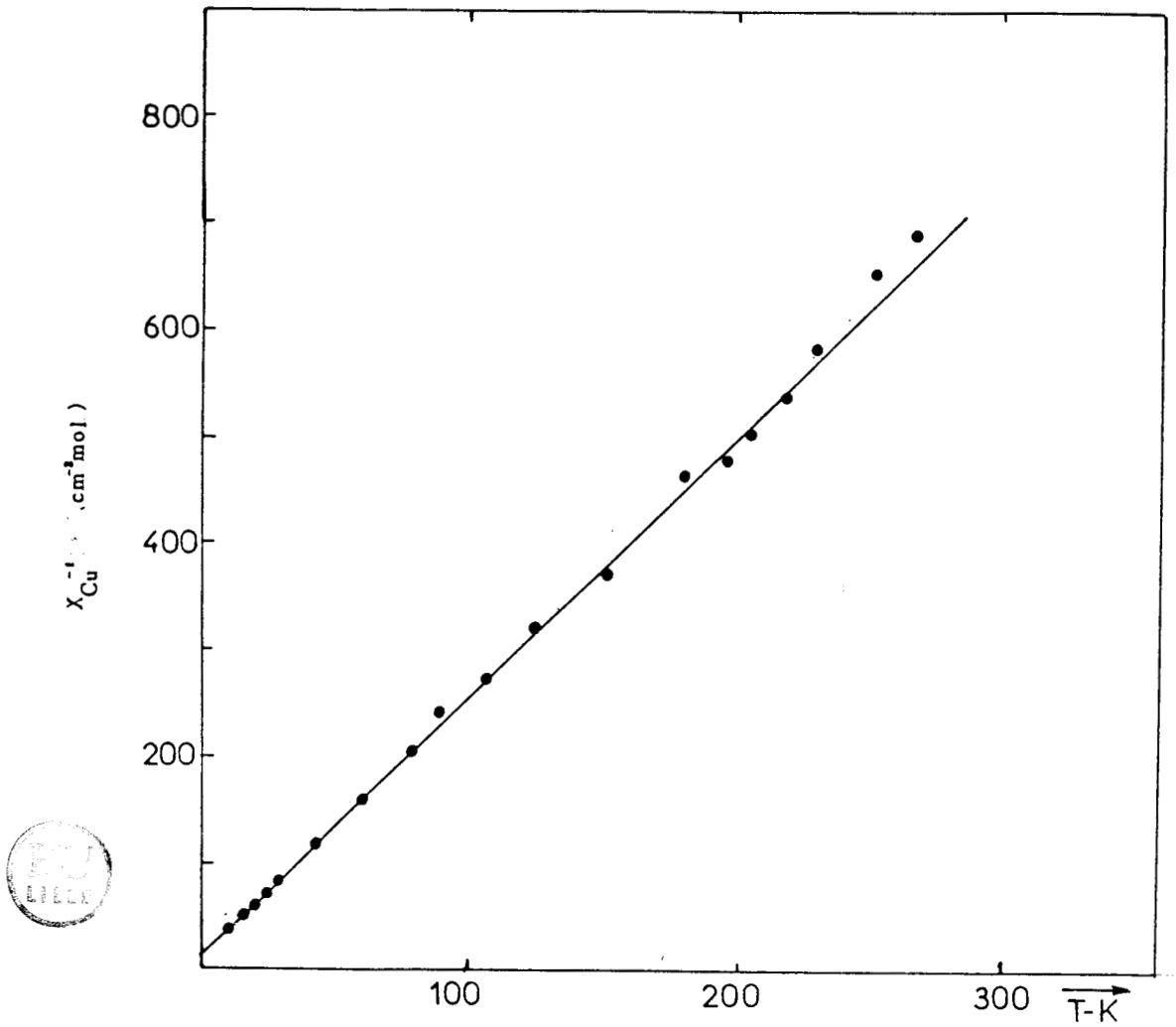
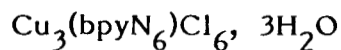


Figure 28 : Variation de χ^{-1} en fonction de la température pour $\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le couplage intramoléculaire est tout à fait négligeable et la nature antiferromagnétique du composé provient des contacts intermoléculaires (66).

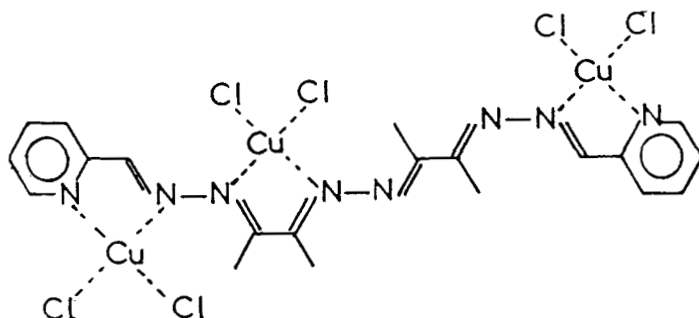
$$z J/K = 3\Theta / 2S(S+1)$$

$$z = 2, S = 1/2 \quad J = -4\text{cm}^{-1}$$



La variation de la courbe $\chi_{\text{Cu}} \cdot T$ en fonction de la température est représentée sur la figure 29. Elle est caractéristique d'une interaction d'échange antiferromagnétique dans un complexe de cuivre (II) trinuécléaire (71).

La structure la plus probable pour $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$ est la suivante :



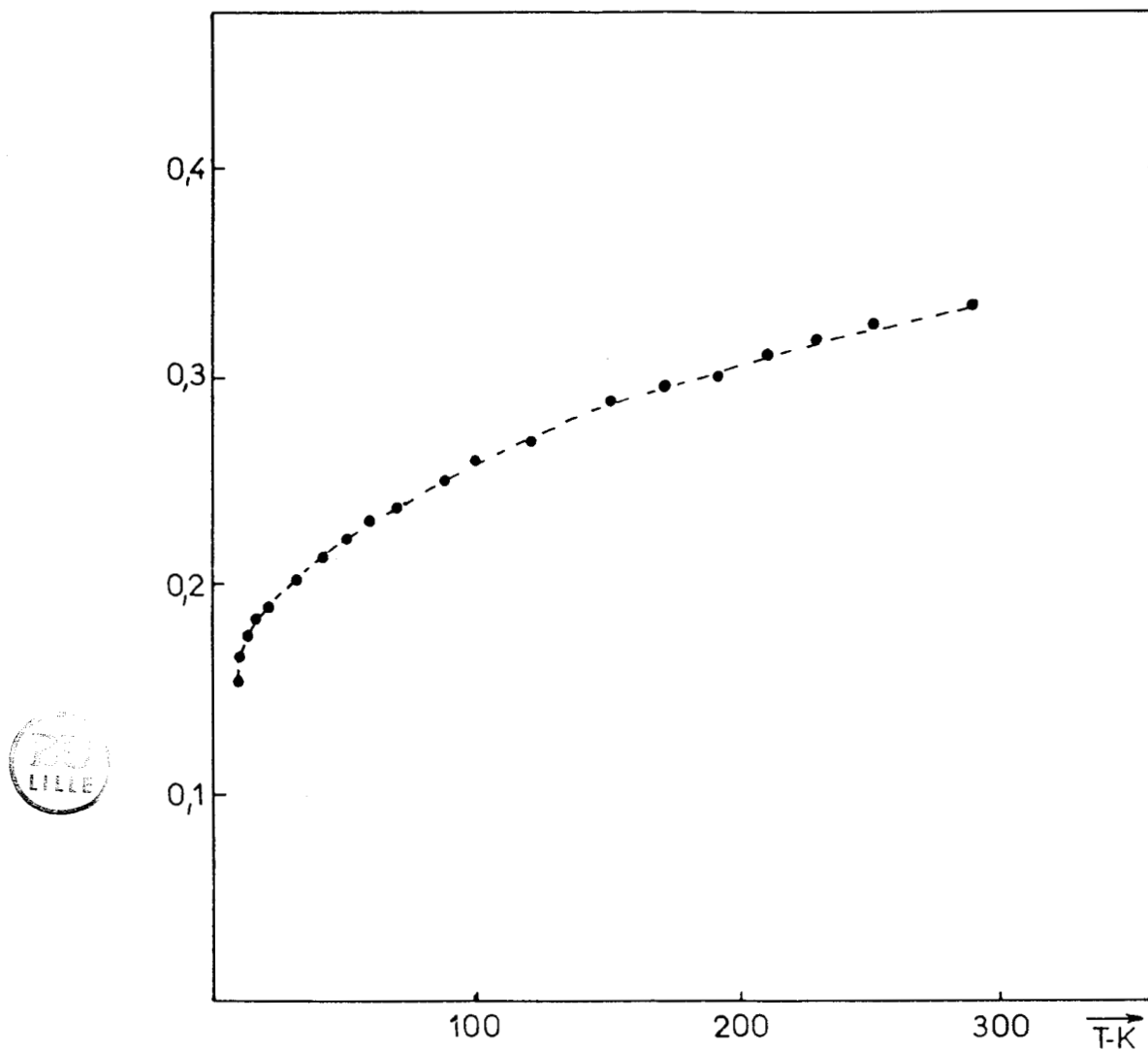


Figure 29 : Variation de χ_T en fonction de la température pour $\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

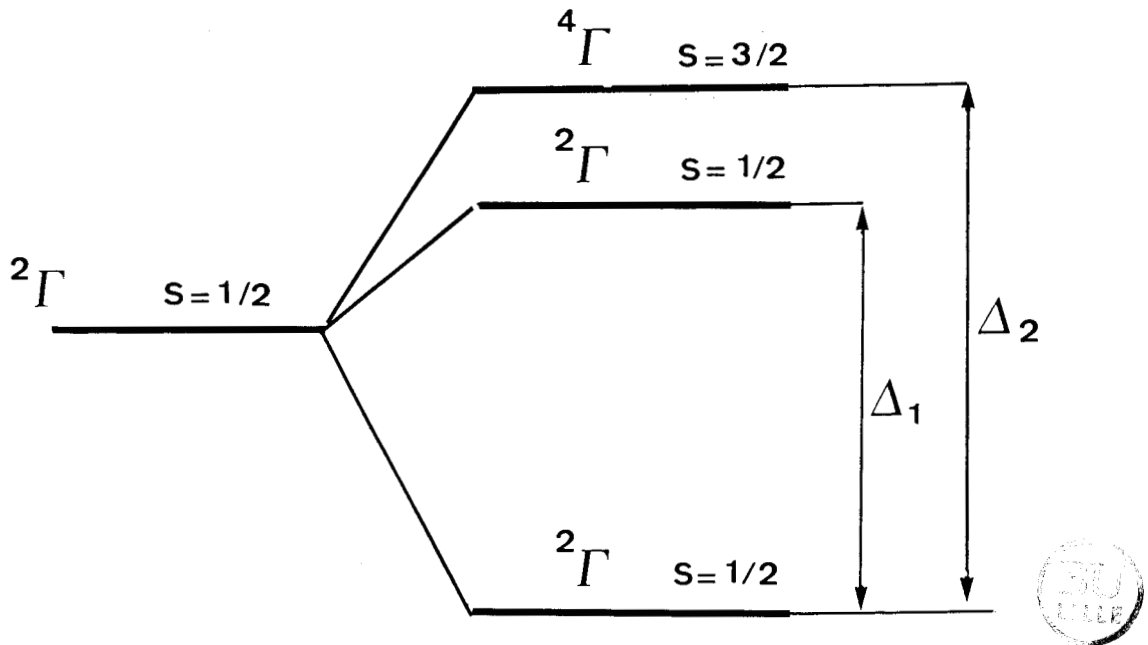
L'Hamiltonien de spin qui décrit l'interaction d'échange dans un système trimétallique asymétrique est (72) :

$$H = -2 (J_{12} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + J_{13} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + J_{23} \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$$

Les trois spins sont égaux à 1/2, l'interaction donnera deux doublets et un quartet de spin. Les énergies de ce niveau sont :

$${}^4\Gamma \quad (3/2) = -(J_{12} + J_{23} + J_{13})/2 \quad \text{et}$$

$${}^2\Gamma \quad (1/2) = (J_{12} + J_{23} + J_{13})/2 \pm [J_{12}^2 + J_{23}^2 + J_{13}^2 - J_{12}J_{23} - J_{13}J_{23} - J_{12}J_{13}]^{1/2}$$



La susceptibilité magnétique (72) permet d'atteindre Δ_1 et Δ_2 qui sont les différences d'énergie entre ces trois niveaux mais pas les valeurs respectives de J_{12} , J_{23} et J_{13} .

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{N\beta^2 g^2}{3KT} \frac{1 + \exp[-\Delta_1/KT] + 10\exp[-\Delta_2/KT]}{4 + 4\exp[-\Delta_1/KT] + 8\exp[-\Delta_2/KT]}$$

avec $\Delta_1 = 2 [J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2 - J_{12}J_{13} - J_{13}J_{23} - J_{12}J_{23}]^{1/2}$

$$\Delta_2 = (J_{12} + J_{13} + J_{23} + \Delta_1)$$

Le problème ne peut pas être traité de façon absolue. D'autre part, la nature dissymétrique du complexe ne nous permet plus en principe d'utiliser une interaction d'échange spin-spin isotrope et de plus les interactions intermoléculaires ne sont plus négligeables. Compte-tenu de ces limitations, nous n'avons pas cherché une interprétation globale des mesures magnétiques mais seulement une estimation de la constante J_{12} . On peut en effet considérer J_{13} et J_{23} comme négligeables et on a une expression de X :

$$\chi_{\text{Cu}} \approx \frac{N\beta^2 g^2}{12kT} \frac{1 + 11\exp[-2J_{12}/kT]}{1 + 3\exp[-2J_{12}/kT]}$$

L'estimation de $2J_{12}$ est -120cm^{-1} et donne une interprétation raisonnable des résultats expérimentaux. Cette interprétation revient à considérer le complexe à trois cuivre(II) comme composé d'une entité dimère et d'une entité monomère indépendantes entre elles. Elle a le mérite toutefois de donner une justification à posteriori de la structure proposée.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, la coordination des métaux de transition Cu(II) et Zn(II) avec les ligands poly-aza synthétisés a été montrée. Il n'a pas été possible d'obtenir de complexes tétramétalliques bien caractérisés. Seuls des complexes bi et tri métalliques ont été isolés.

La coordination induit des changements de conformation des molécules chaînes tout trans en contraignant deux atomes d'azote à venir en position cis autour de l'ion métallique.

En effet la spectroscopie de vibration nous a permis de mettre en évidence cette coordination par le déplacement en haute fréquence des bandes C=N et l'apparition d'autres modes dus aux M.L. en basse fréquence.

Les spectres d'absorption électronique et les profils de résonance Raman obtenus à température ambiante sont principalement caractéristiques des chromophores CuN_2Cl_2 par les transitions entre l'état fondamental et les états excités.

L'effet coopératif entre les ions métalliques est mis en évidence par la spectroscopie R.P.E. et les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Dans tous les composés de coordination obtenus, un superéchange antiferromagnétique a été observé et est transmis par le pont azine entre tous les ions de Cu(II).

En plus d'une liaison N-N, l'interaction d'échange devient faible.

Les valeurs des constantes d'interaction d'échange dépendent de la géométrie de la molécule. Ainsi le manque de structures radiocristallographiques ne nous a pas permis de dresser une corrélation entre les paramètres structuraux et les valeurs de ces constantes d'échange.

Les propriétés magnétiques de quelques complexes de Cu(II) impliquent des contacts intermoléculaires vraisemblablement par l'intermédiaire de pont μ -chloro avec formation d'entités bimoléculaire et de chaîne.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèses

[Cu(dox)Cl₂]₂ (17)

0,116g (1.10⁻³M) de diméthylglyoxime est dissout dans 50 cm³ d'éthanol absolu. On y introduit 0,170g (1.10⁻³M) de CuCl₂.2H₂O préalablement dissoute dans 20 cm³ d'éthanol absolu. Après 4 heures, la solution laisse déposer des microcristaux bleu-vert. Le produit est filtré puis lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique. Le produit est séché sous vide et sur P₂O₅.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour CuC₄H₈N₂O₂Cl₂ : C=19,16 ; H=3,16 ; N = 11,17 ; Cu = 25,36 ; Cl = 28,32. Trouvée (%) : C=19,3 ; H=3,2 ; N=11,1 ; Cl=28,2 ; Cu=26,1.

[Cu(dox)Br₂]₂ (16)

La manière utilisée est identique à celle décrite pour [Cu(dox)Cl₂]₂.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour CuC₄H₈N₂O₂Br₂ : C=14,15 ; H=2,38 ; N=8,25 ; Cu=18,72 ; Br=47,08. Trouvée (%) : C=14,2 ; H=2,4 ; N=8,3 ; Cu=18,7 ; Br = 46,8.

Cu₂(doxN₂)Cl₄

A 0,198g (1.10⁻³M) de bis(biacétyl)azine dioxime dissoute à chaud dans 50 cm³ d'éthanol absolu, est introduit 0,341g (2.10⁻³M) de CuCl₂.2H₂O préalablement dissoutes dans 20 cm³ d'éthanol absolu.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 heures. La solution laisse déposer des microcristaux verts ; ils sont récupérés sur filtre, lavés à l'éthanol et à l'éther éthylique puis séchés sous vide sur P₂O₅.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour Cu₂C₈H₁₄N₄O₂Cl₄ : C=21,00 ; H=3,00 ; N=12,00 ; Cl=30,00 ; Cu=27,22. Trouvée (%) : C=22,0 ; H=3,3 ; N=11,6 ; Cl=29,2 ; Cu=26,0.

$\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Br}_4$

La méthode utilisée est analogue à celle décrite pour le composé sus-cité.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_4$: C=14,89 ; H=2,17 ; N=8,68 ; Cu=19,71 ; Br=49,57. Trouvée (%) : C=15,5 ; H=2,5 ; N=8,2 ; Br=48,9 ; Cu=19,1.

$\text{Cu}_3(\text{doxN}_4)\text{Cl}_6$

A 0,280g ($1 \cdot 10^{-3}$ M) de tri-(biacétyl)diazine-dioxime dissout à chaud dans 60 cm³ d'éthanol absolu est introduit, goutte à goutte, 0,682g ($4 \cdot 10^{-3}$ M) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissoutes dans 20 cm³ d'éthanol absolu.

Le mélange est laissé sous agitation pendant une demi-journée, il laisse déposer des microcristaux vert-sombre que l'on récupère sur filtre, lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique puis séché sous vide et sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $\text{Cu}_3\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_6$: C=21,06 ; H=2,92 ; N=12,28 ; Cl=31,11 ; Cu=27,22. Trouvée (%) : C=21 ; H=3,1 ; N=12,2 ; Cl=28,4 ; Cu=26,0.

$\text{Cu}_2(\text{dhyN}_2)\text{Cl}_4$

A 0,196g ($1 \cdot 10^{-3}$ M) de bis(biacétyl)azine dihydrazone dissout dans 20 cm³ d'éthanol absolu et 10 cm³ de chloroforme, est introduit goutte à goutte 0,341g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Après 4 heures d'agitation, la solution laisse déposer des microcristaux vert-sombre que l'on récupère sur un filtre lavés à l'éthanol et à l'éther éthylique puis séchés sous vide et sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_4$: C=20,64 ; H=3,44 ; N=18,06 ; Cl=30,53 ; Cu=27,32. Trouvée (%) : C=19,7 ; H=3,3 ; N=17,2 ; Cl=30,6 ; Cu=27,2.

Cu(bpy)Cl₂

A 0,312g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de 2,2'-bipyridine dissout dans 30 cm³ d'éthanol absolu sont ajoutés 0,341g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de CuCl₂·2H₂O préalablement dissout dans 20 cm³ d'éthanol absolu. Après une demi-journée sous agitation, la solution laisse déposer des microcristaux bleus. Le produit est filtré puis lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique, il est ensuite séché sous vide sur P₂O₅.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour CuC₁₀H₈N₂Cl₂ : C=41,30 ; H=2,75 ; N=9,63 ; Cl=24,43 ; Cu=21,86. Trouvée (%) : C=41,2 ; H=2,8 ; N=9,7 ; Cl=24,6 ; Cu=21,7.

Cu(bpy)Br₂

La méthode utilisée est analogue à celle décrite pour le produit sus-cité.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour CuC₁₀H₈N₂Br₂ : C=31,63 ; H=2,10 ; N=7,38 ; Br=42,18 ; Cu=16,75. Trouvée (%) : C=31,6 ; H=2,1 ; N=7,2 ; Br=42,1 ; Cu=16,5.

Zn(bpy)Cl₂

0,312g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de 2,2'-bipyridine est dissout dans 30 cm³ d'éthanol absolu et il est introduit dans une solution de 0,273g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de ZnCl₂ préparée dans 20 cm³ d'éther. Le mélange laisse déposer des microcristaux blancs. Le produit est filtré puis lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique, ensuite il est séché sous vide sur P₂O₅.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour ZnC₁₀H₈N₂Cl₂ : C=41,04 ; H=2,73 ; N=9,58 ; Cl=24 ; Zn=22,36. Trouvée (%) : C=40,5 ; H=2,8 ; N=9,5 ; Cl=23,6 ; Zn=22,2.

Cu₂(bpyN₂)Cl₄ (5)

0,210g ($1 \cdot 10^{-3}$ M) de bis(2-pyridine)aldazine est dissout dans 20 cm³ de chloroforme et puis introduit goutte à goutte dans 0,341g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de CuCl₂·2H₂O préalablement dissoute dans 20 cm³ d'éthanol absolu. La solution laisse déposer des microcristaux verts après une demi-journée sous agitation. Le produit est filtré puis lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique ; le produit est ensuite

séché sous vide sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $Cu_2C_{12}H_{10}N_4Cl_4$: C=30,05 ; H=2,08 ; N=11,68 ; Cl=29,64 ; Cu=26,52. Trouvée (%) : C=29,7 ; H=2,2 ; N=11,9 ; Cl=29,5 ; Cu=26,8.

$Cu_2(bpyN_2)Br_4$

La méthode utilisée est analogue à celle décrite pour le produit sus-cité.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $Cu_2C_{12}H_{10}N_4Br_4$: C=20,58 ; H=1,42 ; N=8 ; Br=45,67 ; Cu=24,30. Trouvée (%) : C=20,5 ; H=1,6 ; N=7,4 ; Br=43,7 ; Cu=23,4.

$Zn_2(bpyN_2)Cl_4$

0,210g ($1.10^{-3}M$) de bis(2-pyridine)aldazine est dissout dans 20 cm^3 de chloroforme et puis introduit dans une solution de 0,273g ($2.10^{-3}M$) de $ZnCl_2$ préparée dans 20 cm^3 d'éther éthylique. Le mélange laisse déposer des microcristaux blanc-jaune après une demi-journée sous agitation. Le produit est filtré puis lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique, ensuite il est séché sous vide sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $Zn_2C_{12}H_{10}N_4Cl_4$: C=29,83 ; H=2,07 ; N=11,60 ; Cl=29,41 ; Zn=27,08. Trouvée (%) : C=29,9 ; H=2,1 ; N=11,5 ; Cl=28,5 ; Zn=26,8.

$Cu_2(bpyN_4)Cl_4 \cdot 2H_2O$

0,292g ($1.10^{-3}M$) de bis(2-pyridine)aldazine-biacétylazine est dissout dans 30 cm^3 de chloroforme, puis introduit à 0,853g ($5.10^{-3}M$) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ préalablement préparés dans 20 cm^3 d'éthanol absolu. Après une demi-journée sous agitation, le mélange laisse déposer des microcristaux verts. Le produit est récupéré sur un filtre, lavé à l'éthanol et à l'éther éthylique, ensuite il est séché sous vide sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $Cu_2C_{16}H_{16}N_6Cl_4 \cdot 2H_2O$: C=32,15 ; H=2,67 ; N=14,07 ; Cl=23,78 ; Cu=21,28. Trouvée (%) : C=32,9 ; H=2,9 ; N=14,0 ; Cl=22,0 ; Cu=21,5.

$\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A 0,511g ($3 \cdot 10^{-3}\text{M}$) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 20 cm³ d'éthanol absolu sont introduites goutte à goutte 0,374g ($1 \cdot 10^{-3}\text{M}$) de bis-(biacétyl)diazine-bis(2-pyridine) aldazine dissout dans 30 cm³ de chloroforme. Après une demi-journée, le mélange laisse déposer des microcristaux verts ; ils sont récupérés sur filtre puis lavés et séchés sous vide sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $\text{Cu}_2\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C=35,34 ; H=3,24 ; N=16,49 ; Cl=20,91 ; Cu=18,71. Trouvée (%) : C=34,9 ; H=3,9 ; N=15,9 ; Cl=21,0 ; Cu=17,6.

$\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

0,374g ($1 \cdot 10^{-3}\text{M}$) de bis(biacétyl)diazine-bis(2-pyridine)aldazine est dissout dans 20 cm³ de chloroforme, puis ajouté à 0,852g ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) ce $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ préalablement dissout dans 20cm³ d'éthanol absolu. Après une demi-journée sous agitation, le mélange laisse déposer des microcristaux verts qui sont récupérés sur un filtre, puis lavés à l'éthanol absolu et à l'éther éthylique et séchés sous vide sur P_2O_5 .

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $\text{Cu}_3\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C=28,85 ; H=2,64 ; N=13,46 ; Cl=25,61 ; Cu=22,92. Trouvée (%) : C=30,2 ; H=2,9 ; N=13,2 ; Cl=27,0 ; Cu=22,7.

CHAPITRE III

COMPLEXES POLY-AZA DU NICKEL (II)

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, les molécules chaînes poly-aza ont permis un effet coopératif entre ions métalliques par une mise en position côte à côte des plans de coordination dans une structure de type ruban. Les molécules poly-aza sont également susceptibles de permettre la formation d'entités dimères cofaciales et peut être d'empilement monodimensionnel à partir de complexes monométalliques plan du nickel (II).

Les complexes plan du nickel (II) ainsi que du palladium et du platine (II) avec divers ligands tels que : cyanure (73), dioxime (74), oxalate (75), dithioalate (76), aza-annulène (77), phtalocyanine (78), porphyrine (79) sont bien connus pour donner des interactions cofaciales pouvant conduire à des empilements monodimensionnels.

Les applications de ces composés dans le domaine de la conduction électrique (80) ainsi que dans le domaine de la bioinorganique ont créé un engouement pour des recherches pour les composés à structure plane en interaction face à face.

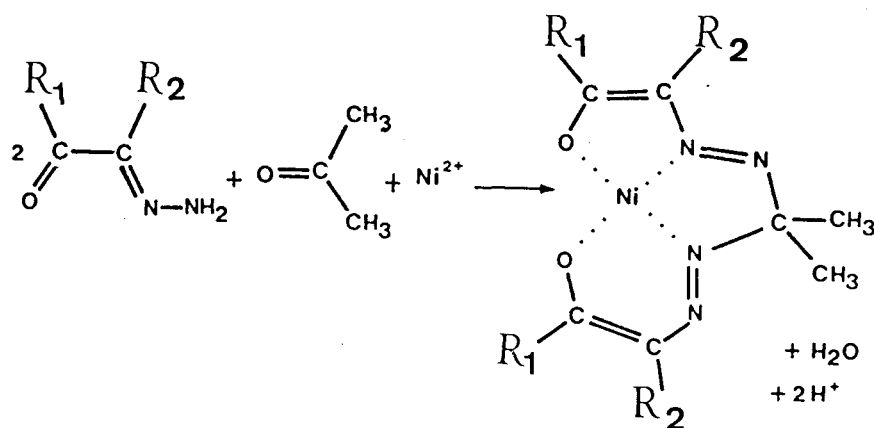
Dans ce chapitre, nous avons essayé de dégager les principales propriétés vibrationnelles et électroniques de différents complexes plan du nickel (II) avec les molécules poly-aza tant en solution que dans l'état solide.

La comparaison entre les propriétés du complexe isolé et celles du complexe dans le cristal devant conduire aux interactions intermoléculaires.

III.1. SYNTHÈSES ET STRUCTURES

La synthèse des complexes dioxy-tétraaza du nickel (II) utilisés dans ce travail a été décrite dans des travaux antérieurs (81)(82)(34).

Les complexes sont obtenus par une réaction template (effet matrice entre des monohydrzones et l'acétone dans la sphère de coordination du nickel (II)



$R_1 = R_2 = C_6H_5$ diphenylglyoxal monohydrazone

$R_1 = R_2 = CH_3$ diacétyl monohydrazone

$R_1 = C_6H_5, R_2 = H$ phényl glyoxal monohydrazone

Les réactions conduisent respectivement à :

1,2,8,9-tétraphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5-diméthylnona(1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy nickel (II) (81) noté : NiMMK $R_1=R_2=C_6H_5$

1,2,8,9-tétraméthyl-3,4,6,7-tétraaza 5,5-diméthylnona-1,3,6,8-tétraène 1,9-dioxy nickel (II) (82) noté : NiDMK, $R_1=R_2=CH_3$.

1,9-diphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5-diméthylnona 1,3,6,8-tétraène-1,9 dioxy nickel (II) (34) noté : NiHMK, $R_1=C_6H_5, R_2=H$.

Les structures radiocristallographiques de NiMMK (83) et de NiHMK (84) ont été obtenues récemment, toutefois pour NiDMK l'étude structurale n'a pu être menée à terme (34).

Si les structures moléculaires de NiMMK et de NiHMK dans l'état solide sont analogues ainsi que vraisemblablement NiDMK et proches d'une symétrie C_s , il n'en est pas de même pour les structures cristallines. Dans NiMMK, il n'existe pas d'interaction directe Ni-Ni par contre dans NiHMK la structure cristalline montre l'existence d'entités bimoléculaires cofaciales (Figures 30 et 31).

Les structures moléculaires en solution ont été déduites des spectres RMN 1H et ^{13}C . Cette détermination est facilement obtenue dans le cas de NiDMK par RMN 1H (82).

La symétrie moléculaire la plus probable est C_s en solution, pour NiMMK et NiHMK est beaucoup plus laborieuse. En effet vu la présence des groupements phényles dans ces derniers composés, les spectres RMN 1H et ^{13}C H découplés du proton sont inexploitable. En outre, un spectre RMN ^{13}C obtenu en "off-resonance" n'apporte pas la preuve de la symétrie C_s en solution. Une séquence spéciale de découplage ^{13}C - 1H du spectre RMN ^{13}C (85) permet par contre de dénombrer 9 carbones quaternaires inéquivalents dans la molécule de NiMMK à température ambiante (Figure 32) et ainsi de conclure que le composé sus-cité admet une symétrie moléculaire C_s en solution.

En conclusion, de cette étude RMN, nous pouvons affirmer qu'un échange dynamique des cycles chelates à 5 et 6 chaînons ne peut intervenir, du moins à la température ambiante.

Les structures moléculaires des complexes NiMMK, NiHMK et NiDMK sont donc analogues à l'état solide.

On notera aussi qu'aucun fait expérimental ne mettra en évidence un agrégat cofacial des molécules en solution.

III.2. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Tous les composés NiMMK, NiHMK, NiDMK sont de couleur rouge-orangé à l'état solide. Toutefois, à l'état monocristallin des reflets métalliques jaune-or sont constatés pour NiDMK. En solution, dans des solvants organiques tels que $CHCl_3$, CH_3CN , et $(CH_3)_2CO$ des nuances de teinte sont observées selon la nature des solvants et des produits.

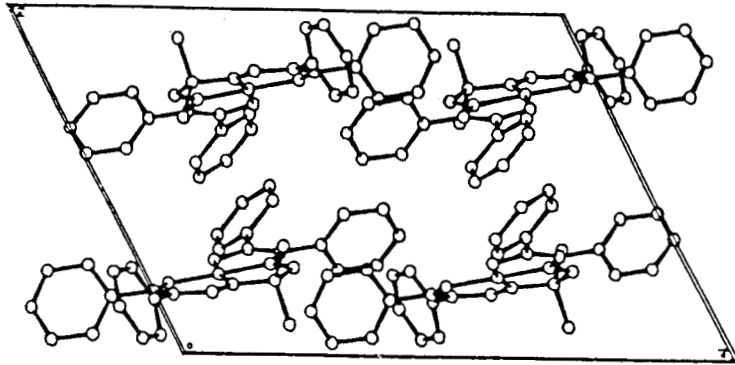


Figure 30 : Structure cristalline de NiMMK. (83)

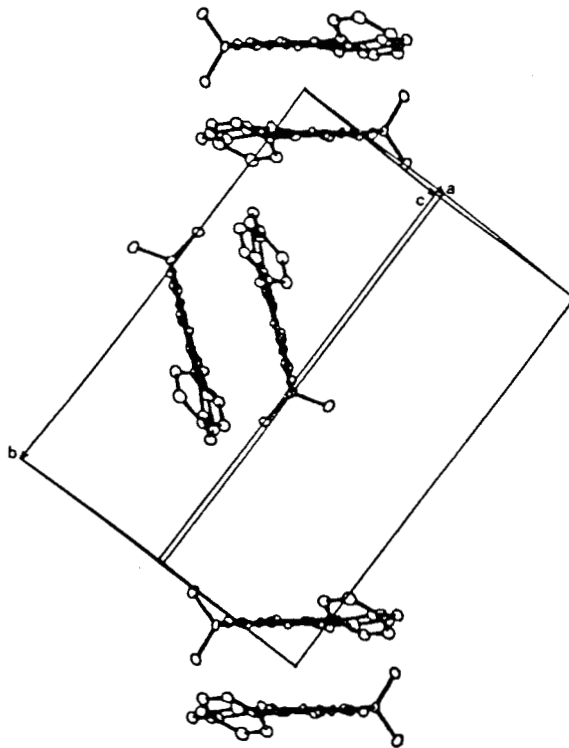


Figure 31 : Projection de la structure cristalline de NiHMK suivant \bar{b} (84)

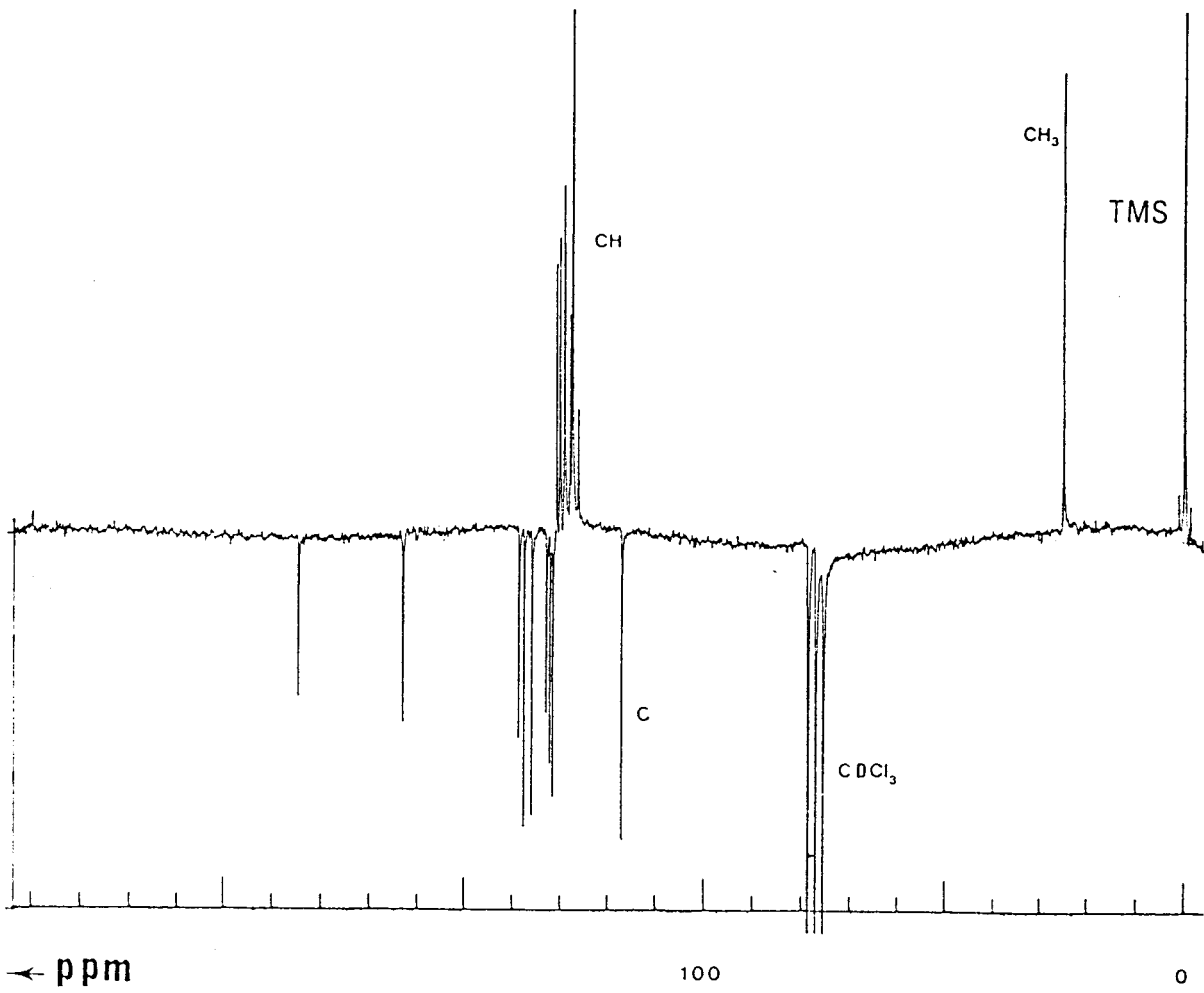


Figure 32 : Spectre RMN ^{13}C de NiMMK
- Séquence de découplage ^{13}C - ^1H .

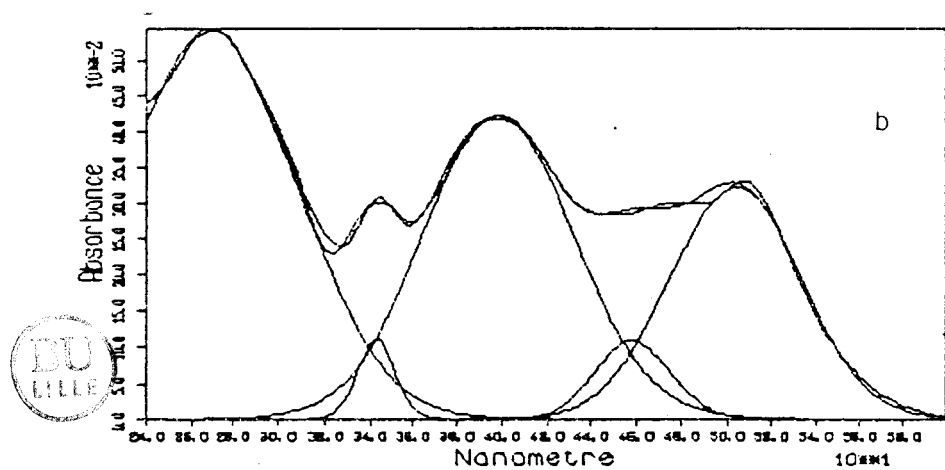
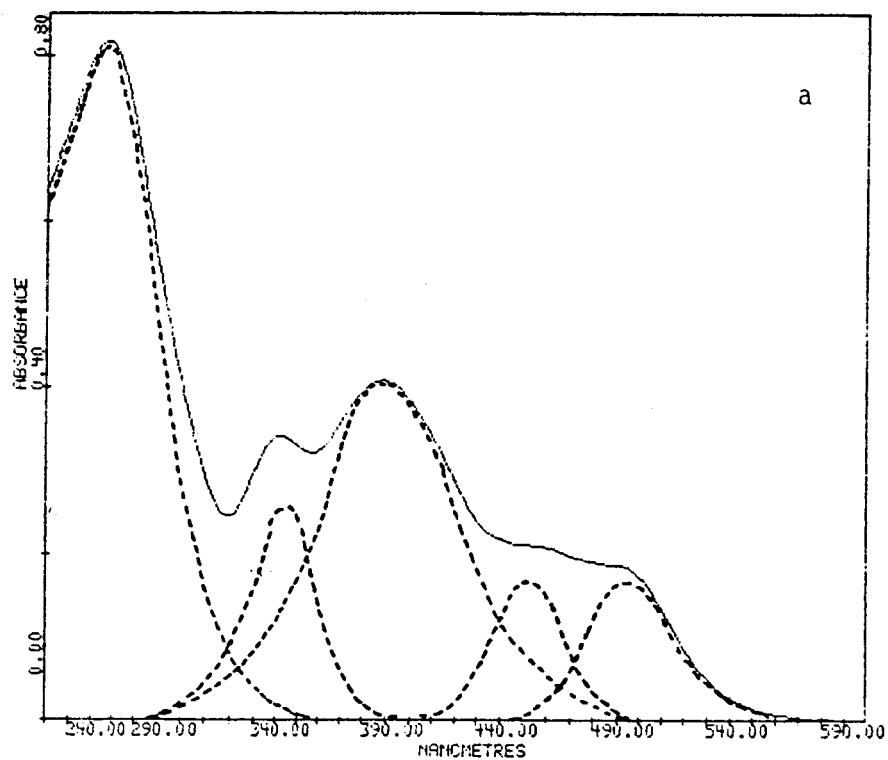


Figure 33 : Spectres UV-visible de NiMMK
b.) à l'état solide dans KBr
a) en solution dans CHCl_3 .

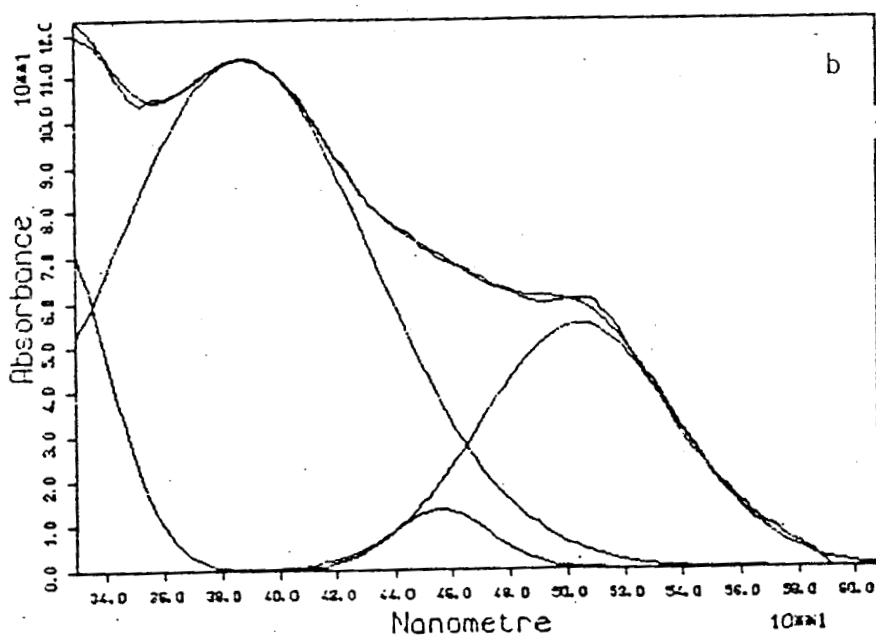
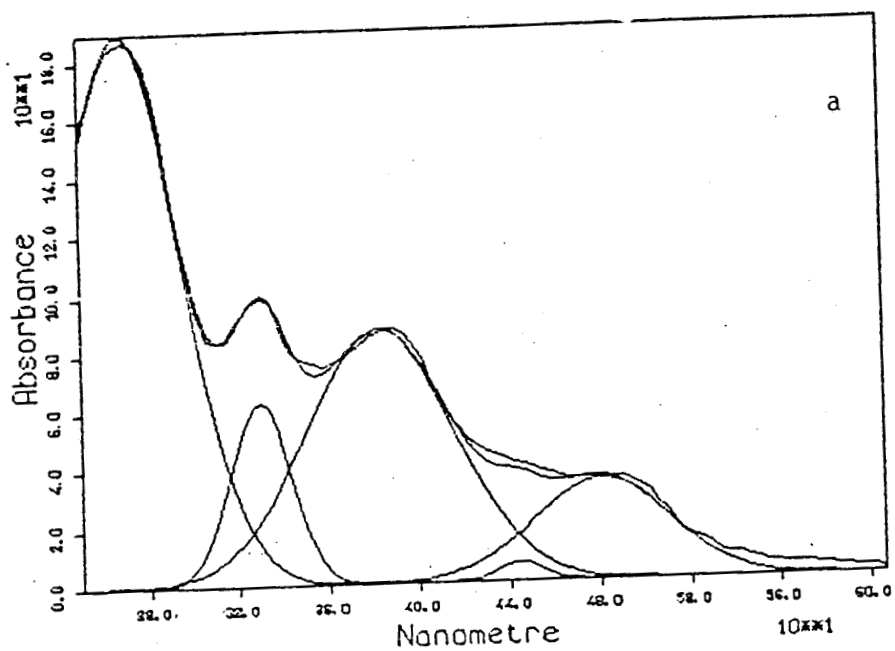


Figure 34 : Spectres UV-visible de NiHMK
b.) à l'état solide dans KBr
a) en solution dans CHCl_3 .

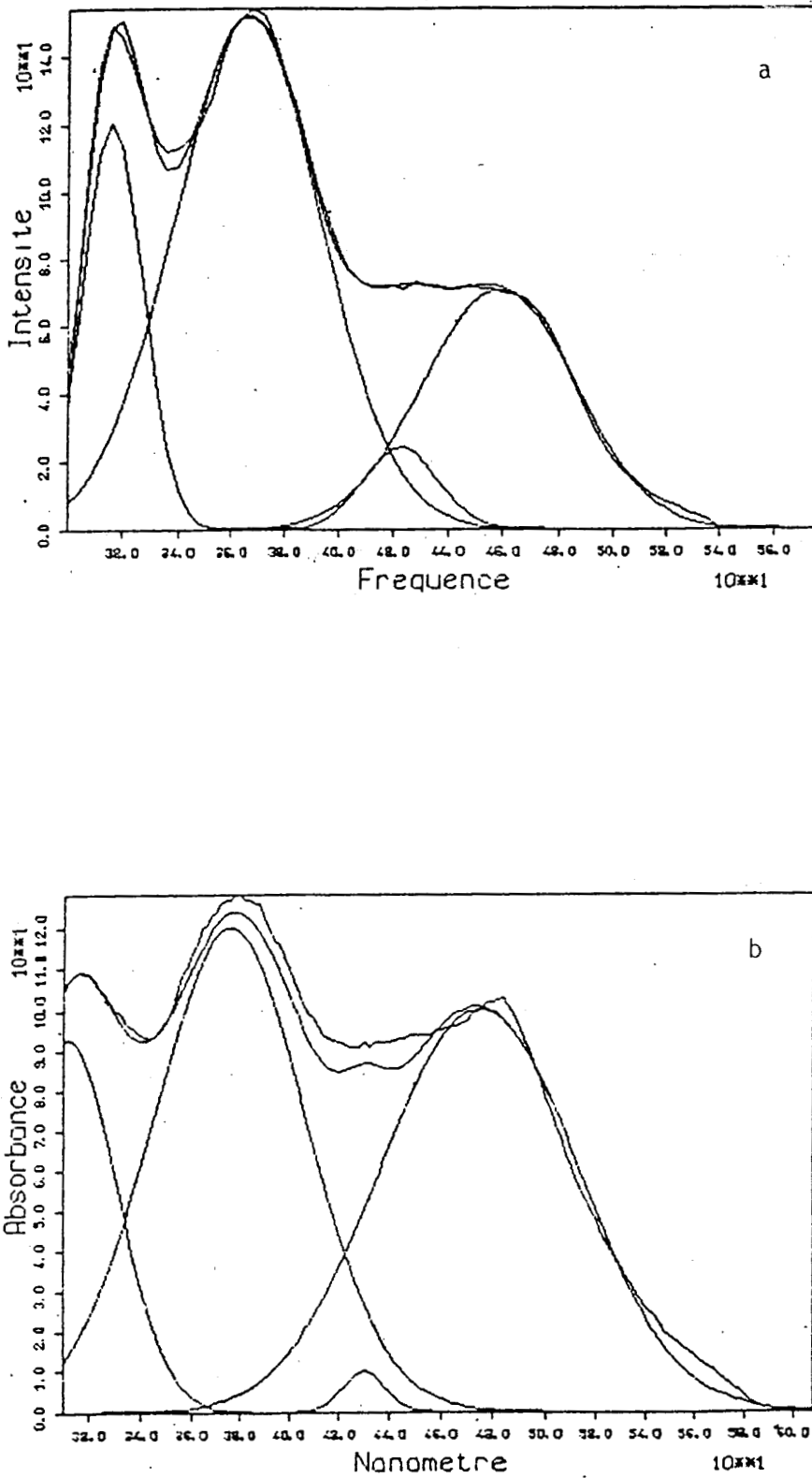


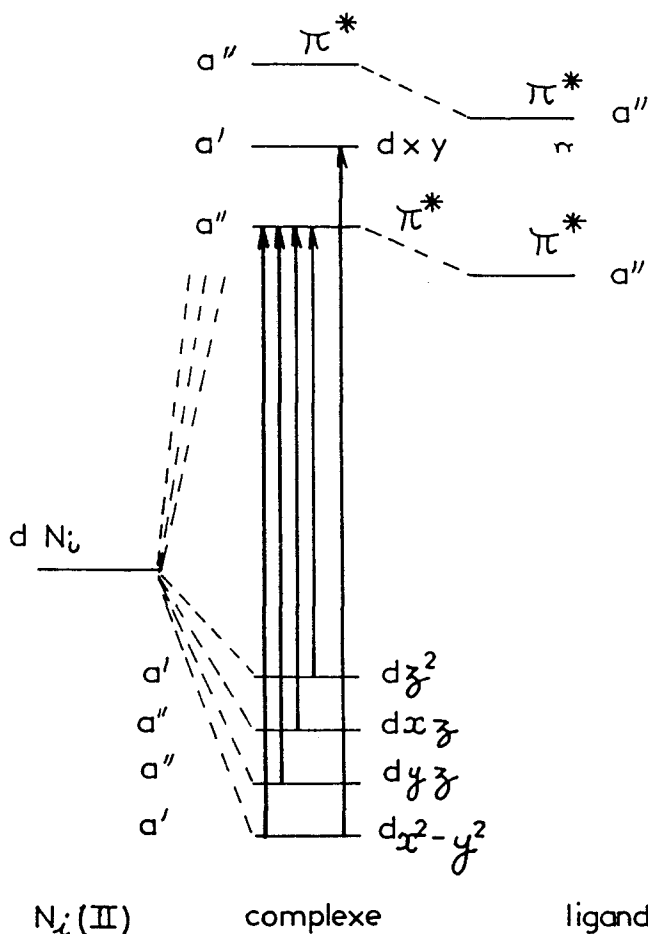
Figure 35 : Spectres UV-visible de NiDMK
b) à l'état solide dans KBr
a) en solution dans CH₃CN.

Les spectres UV-visible d'absorption des trois produits NiMMK, NiHMK et NiDMK ont été enregistrés tant en solution qu'à l'état solide à température ambiante (Figures 33-35, a-b).

Dans l'ensemble ces spectres sont assez similaires entre eux. Toutefois après leur décomposition en bandes de profil gaussien, des différences notables sont observées aussi bien entre spectres de produits différents qu'entre spectres tracés à l'état solide et en solution. Afin d'obtenir une meilleure comparaison entre les spectres de l'état solide, pour les trois composés, nous avons tracé les spectres de réflexion diffuse donnant une meilleure distinction des bandes de basse énergie que ceux obtenus en transmission après pastillage dans KBr (Figure 36, a,b,c).

Les spectres obtenus en solution sont considérés comme caractéristiques de l'entité moléculaire de symétrie C_s . Aucune bande n'est relevée au delà de 530nm. Les bandes intenses situées en deçà de 400nm sont caractéristiques de transitions entre orbitales du ligand ($\pi^* \leftarrow \pi$), elles ne seront pas étudiées dans ce travail.

Les deux bandes obtenues après décomposition des spectres sont communes aux trois composés. Leur dépendance vis à vis de la nature du solvant ainsi que la valeur du coefficient d'extinction molaire ($\epsilon > 1000$) indiquent qu'elles sont du type transfert de charge ligand \leftarrow métal. Le schéma suivant donne une description des transitions électroniques possibles dans la molécule.



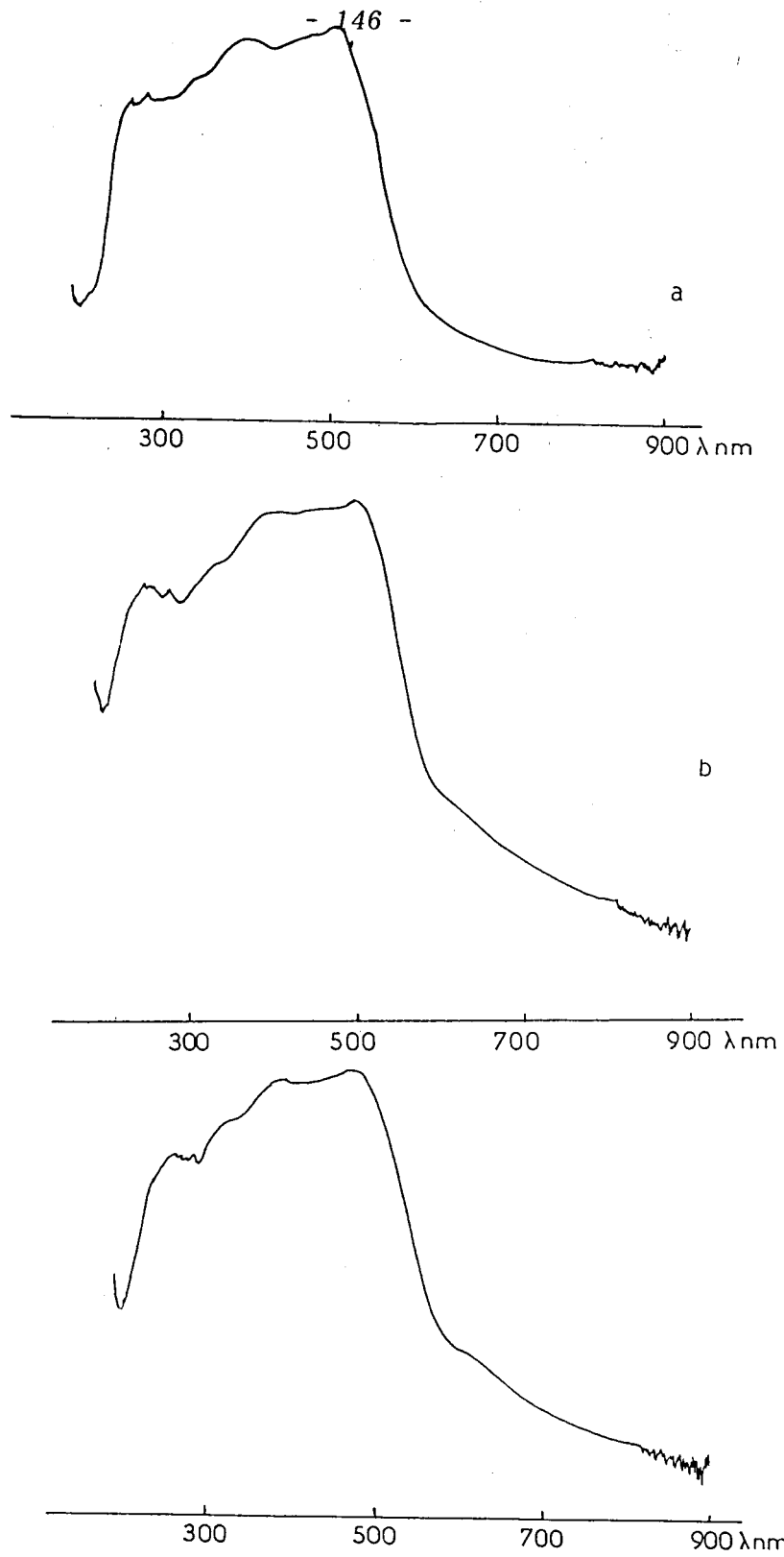


Figure 36 (a,b,c) : Spectres de réflexion diffuse de NiMMK, NiHMK et NiDMK.

Le diamagnétisme des composés impose un spin $S=0$ pour l'ion d^8 de configuration électronique $(a')^2(a'')^2(a''')^2(a')^2$. Le terme spectroscopique de l'état fondamental est donc $^1A'$.

Le transfert d'un électron de l'orbitale $a'(d_{x^2-y^2})$ vers l'orbitale $a''(\pi^*)$ donne une configuration électronique du métal qui est la suivante $(a')^2(a'')^2(a''')^2(a')^1$.

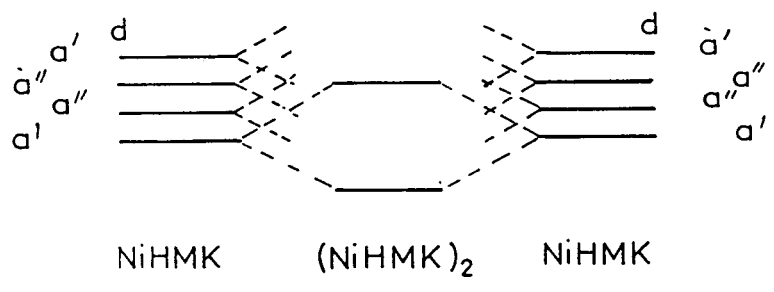
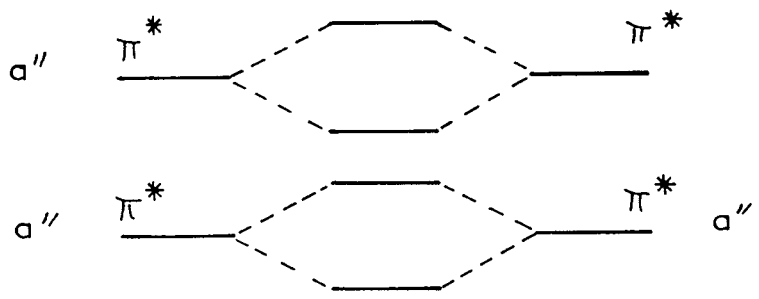
Les premiers termes spectroscopiques de l'état excité sont des singulets $^1A''$ et $^1A'$.

Les transitions (ligand \leftarrow métal) dites de transfert de charge se font entre l'état fondamental et un état où la densité électronique autour de l'ion de transition est diminuée.

Le phénomène peut être décrit par le passage d'un électron d'une orbitale essentiellement localisée sur le métal à une autre π^* localisée sur le ligand. En fait, il faut garder à l'esprit que la transition ne se fait pas entre des orbitales moléculaires mais entre des états (fondamental et excités), de sorte qu'on ne peut directement associer l'énergie de la transition à une différence d'énergie entre des orbitales moléculaires dans un état donné.

Le schéma d'orbitales moléculaires présenté ci-dessus n'est qu'un support pour l'explication des résultats, il ne préjuge en rien de l'énergie des orbitales moléculaires.

Les spectres d'absorption en solution (Figures 33.a-35.a) montrent la présence d'au moins de deux transitions électroniques dans le domaine du visible entre le terme électronique $^1A'$ et deux termes excités de même multiplicité de spin $^1A'$ et $^1A''$. En première approximation, les spectres obtenus à l'état solide sont analogues à ceux obtenus en solution hormis des variations d'intensité relative et des glissements de fréquence qui sont surtout observés pour NiHMK et NiDMK. D'autre part, pour ces deux composés, une bande supplémentaire vers les basses énergies a été relevée sur les spectres de réflexion diffuse ; elle est tout naturellement attribuée aux interactions cofaciales présentes. Cette bande n'apparaît pas sur le spectre de NiMMK obtenu dans les mêmes conditions ; ce qui n'est pas étonnant puisque la structure radiocristallographique indique aucune interaction cofaciale.



Le schéma ci-dessus montre de façon qualitative l'influence de l'interaction face à face des deux entités monomères NiHMK.

Le dédoublement de chaque niveau dans l'entité dimère (NiHMK)₂ explique le déplacement et l'élargissement des bandes d'absorption électroniques quand on passe de l'état solution à l'état solide.

Il apparaît qu'un comportement spectroscopique analogue entre NiHMK et NiDMK suggère une interaction moléculaire cofaciale pour les entités monomères du dernier composé. Une attribution expérimentale des transitions électroniques sera proposée dans un prochain paragraphe par spectroscopie Raman de résonance.

III.3. ETUDE VIBRATIONNELLE

L'étude vibrationnelle de NiMMK, NiHMK et NiDMK se base sur les spectres d'absorption infrarouge, obtenus à l'état solide et sur les spectres Raman enregistrés pour les solides et les solutions.

Afin de s'affranchir le plus possible de l'effet de résonance on a choisi la radiation excitatrice 647,1nm ; elle est plus éloignée de la première bande d'absorption électronique.

Si l'on exclut les modes de vibrations internes des substituants R₁, R₂ et CH₃, 48 modes de vibration moléculaire sont attendus. Ils se répartissent en 33A' et 15A'' dans la symétrie C_s ; tous ces modes sont actifs aussi bien qu'en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman.

La distinction entre les modes A' et A'' peut être effectuée par la mesure des taux de polarisation des bandes Raman obtenues pour les solutions dans CHCl₃.

Toutefois, la présence des substituants R₁ et R₂ amène un abaissement de symétrie de C_s à C₁ et dans ce cas les modes A' et A'' deviennent des modes A. Il est à noter que toutes les raies Raman observées sont totalement polarisées ($\rho \approx 0$) et il est difficile de conclure quelle est la symétrie réelle des molécules en solution en tenant compte des substituants R₁ et R₂.

Le tableau fournit la description approchée par type de symétrie des vibrations normales en termes de vibration de groupe.

Tableau 32 : Description des modes de vibration des macroligand dans NiMMK, NiHMK, NiDMK

ν C---C,	C---N,	N---N,	C---O	C_s	C_1
ν C-CH ₃ ,	ν C-H,	δ (CH ₃),	r (CH ₃),	γ C-H	A'
t CH ₃ ,	t C---C,	t N---N			A
δ OCC,	NCC,	NNC,	CCC		A''
ν C-CH ₃ ,	δ C-H,	δ CH ₃ ,	r CH ₃		
δ OCC,	NCC,	NNC,	CCC		
γ CH,	t CH ₃				

ν , élongation ; δ , déformation dans le plan ; γ , déformation hors du plan ; t, torsion ; r, balancement.

Attribution des modes de vibration

Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge les plus caractéristiques des composés NiMMK, NiHMK et NiDMK sont présentés sur les figures (37-41) tandis que les tableaux 33-35 fournissent une description des fréquences observées.

La zone de haute fréquence entre 4000-2000 cm⁻¹ a été omise par souci de clarté, car elle ne concerne que les vibrations ν C-H. Comme critères principaux d'attribution, nous avons utilisé : la polarisation des raies Raman des spectres de

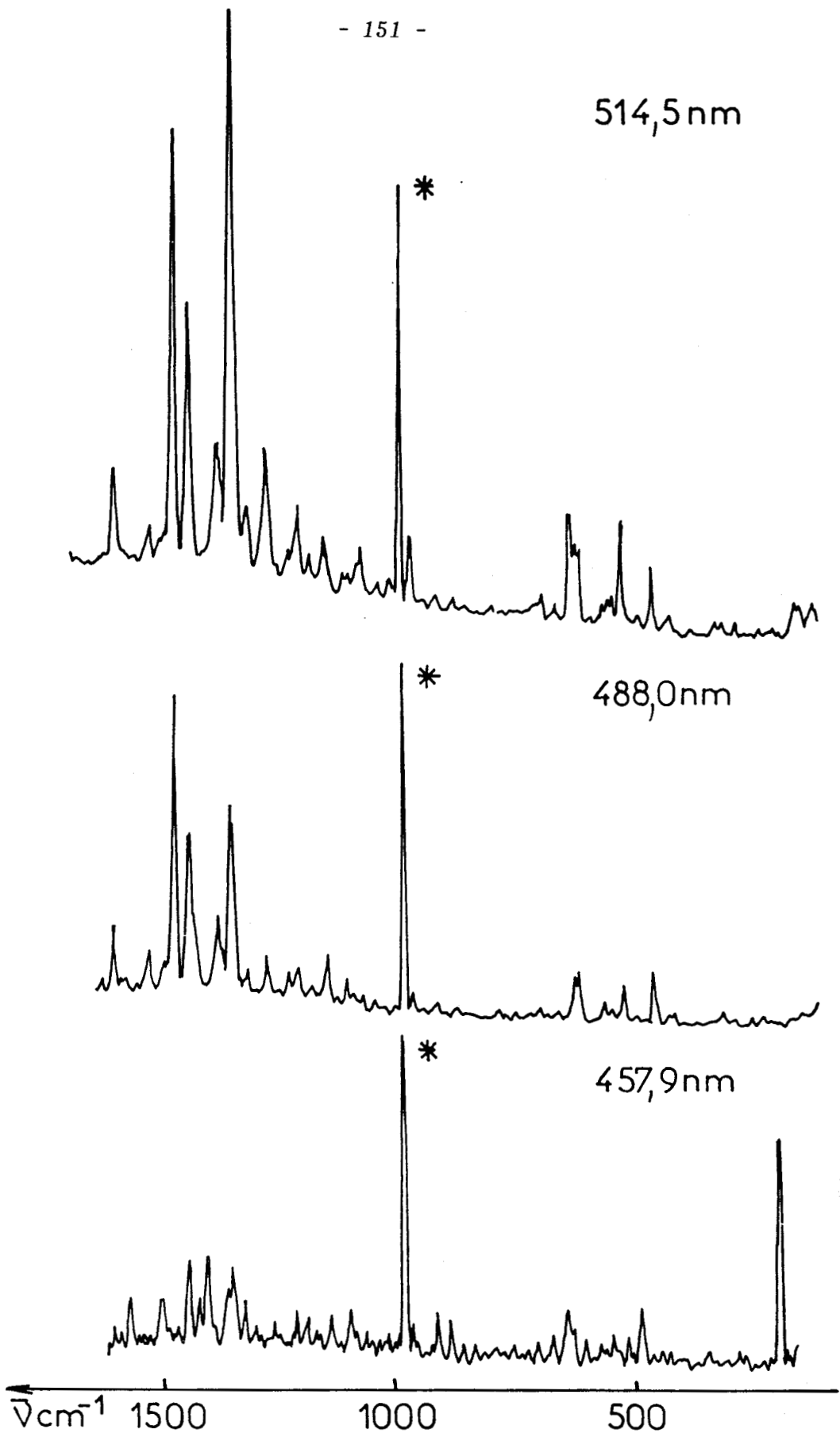


Figure 37 : Spectres Raman à l'état solide de NiMMK

* K_2SO_4 .

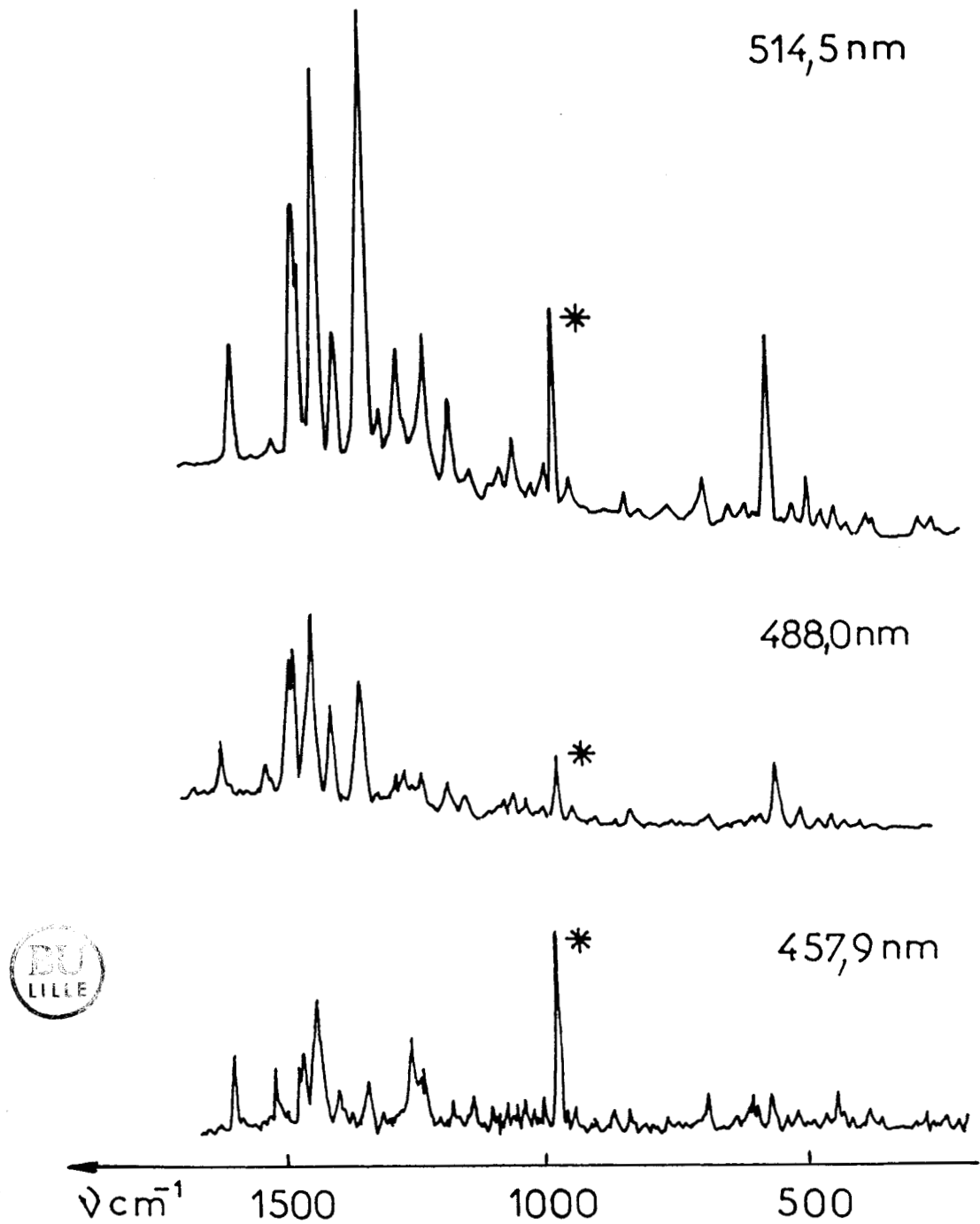


Figure 38 : Spectres Raman à l'état solide de NiHMK
* K_2SO_4 .

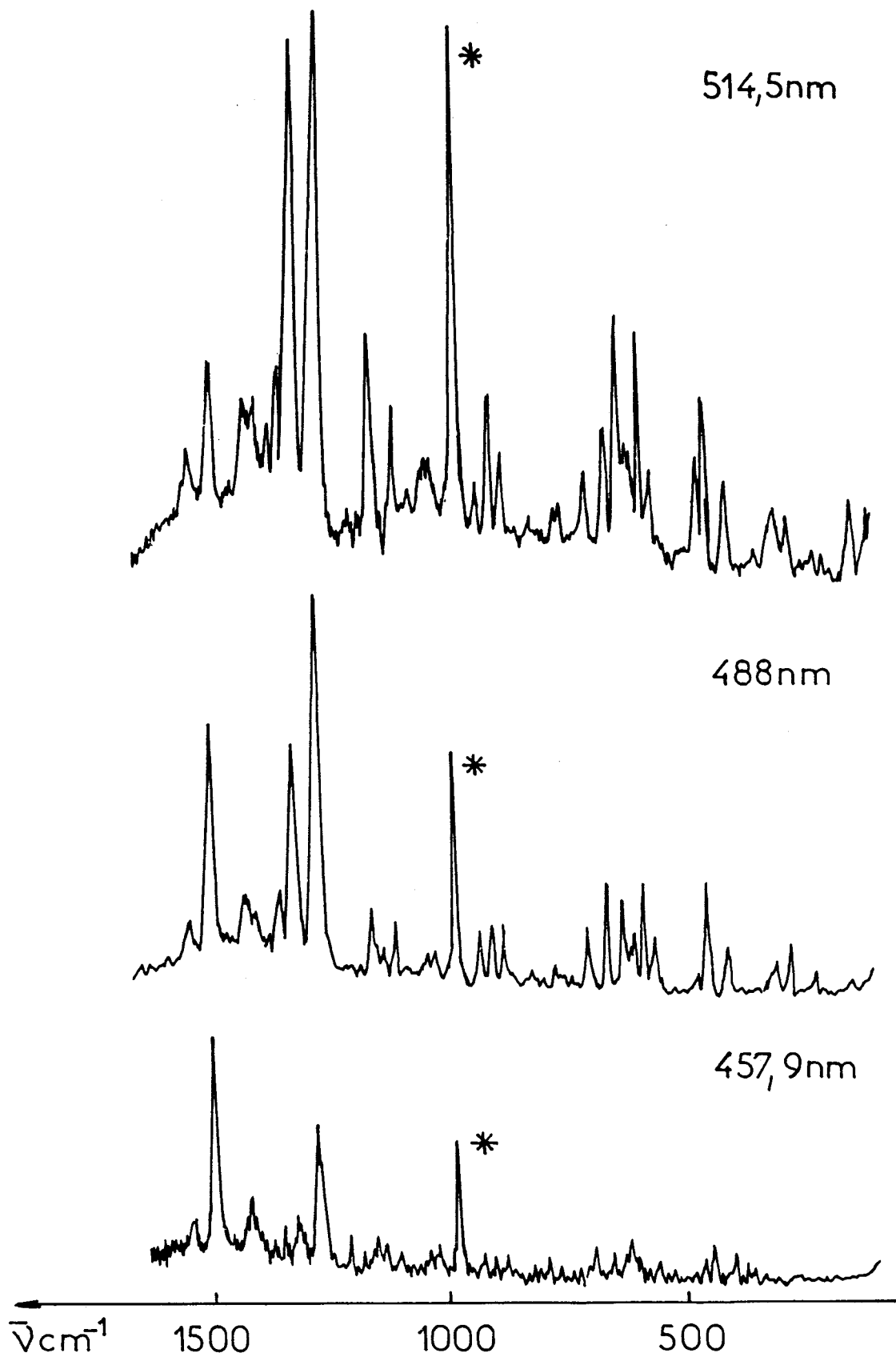


Figure 39 : Spectres Raman à l'état solide de NiDMK.

* K_2SO_4 .

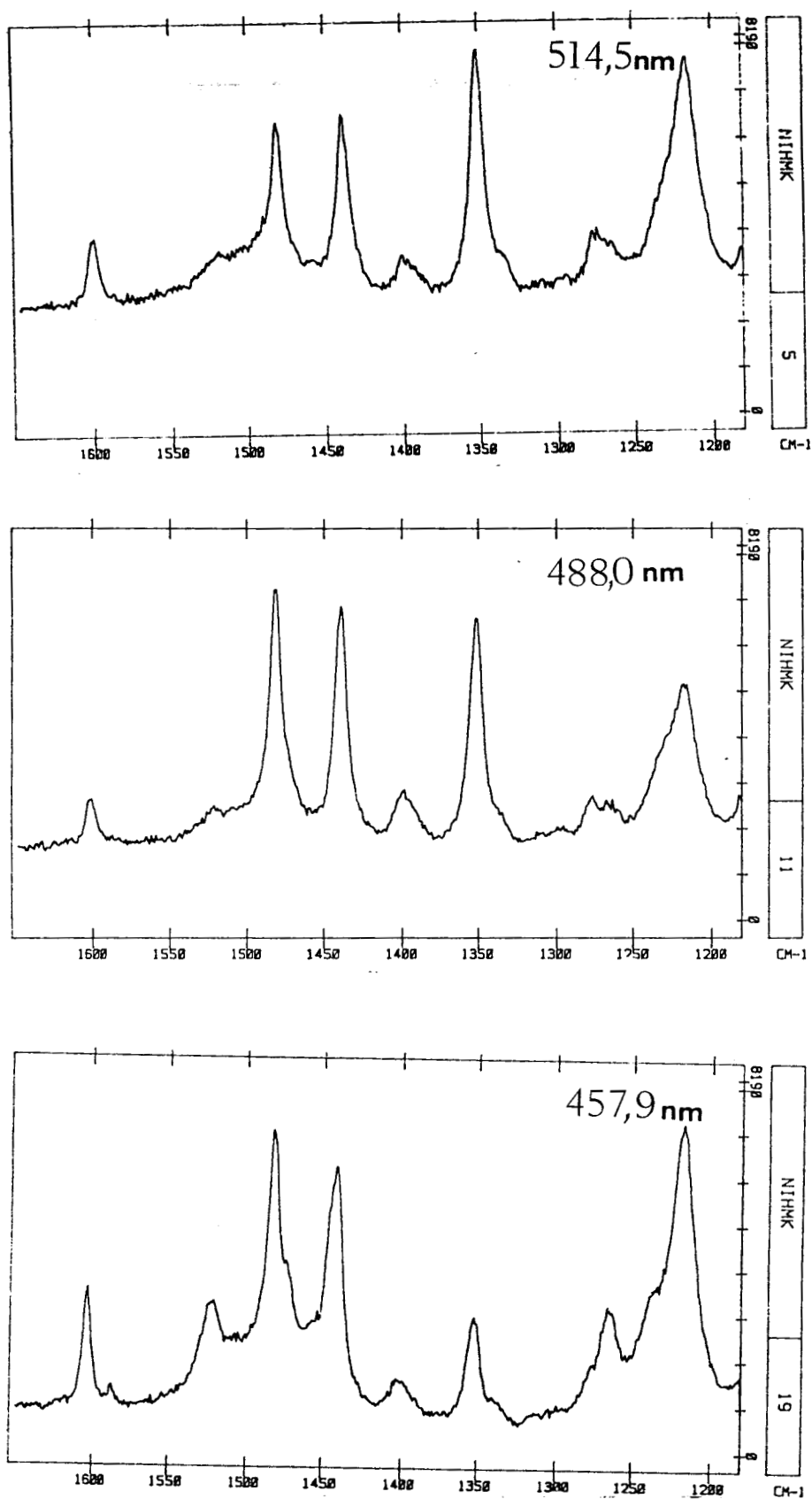


Figure 40 : Spectres Raman de NiHMK en solution dans CHCl_3 .

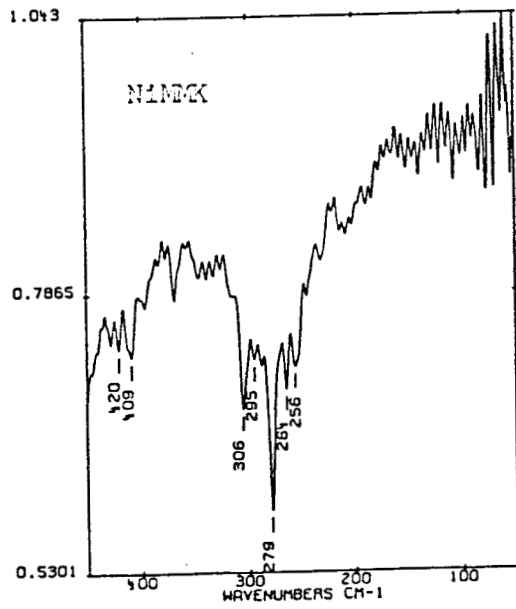
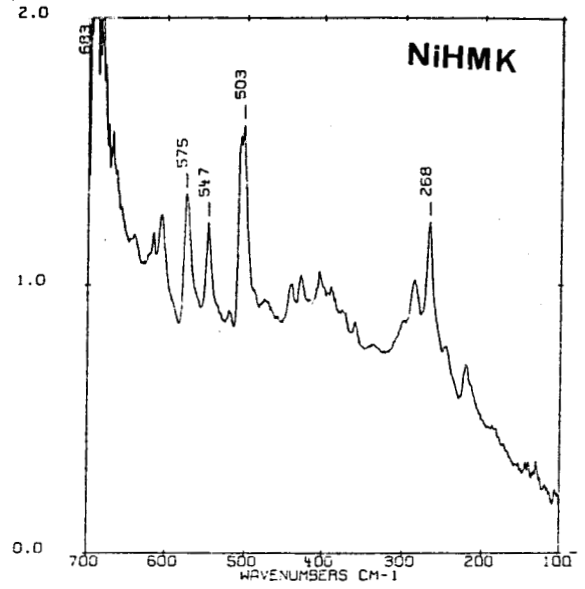
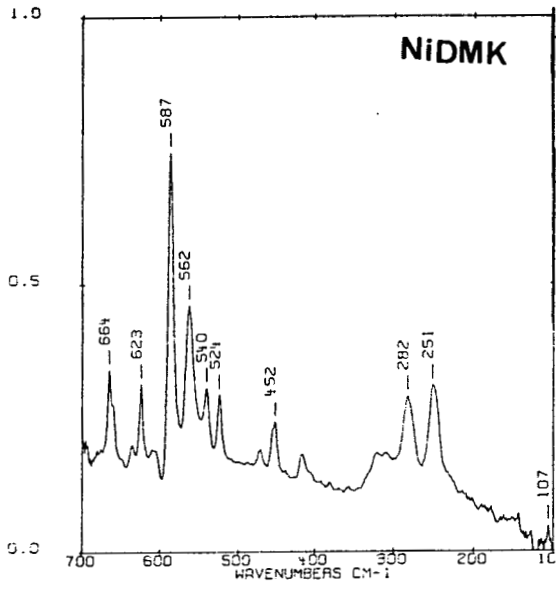


Figure 41 : Spectres infrarouges basse fréquence à l'état solide de NiDMK, NiMMK et NiHMK.

Tableau 33 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) de NiMMK

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	Attribution
1599F	1599TF	1601	
1576TF			
1528TF	1527m		Ph
1497m	1497f		
1479f			
1471m	1471F	1477	p ν C--O
1447F	1447m	1448	p ν C--N
1429F	1430F		
1373TF	1377TF	1378	δ CH
1349TF	1349TF	1348	p ν N--N
1313f	1313f	1308	δ CH
1281TF	1279F	1276	ν C--C
1232F	1232m	1239	
1207f	1210F		
1172m	1177m		ν C-C
1148TF	1148m		+
1103F	1102m		Ph
1073F			
1022m			
999f	1002F		
961F	962m		
936m	936f		
910m	910f		
880f	880f		
850f	850f		Ph
793TF	793f		
775F			
746TF			
703TF			
655f	655f		δ cycle chelate
608m			
545f	545f		
516F			
492f			
485f			
455f			ν Ni-O
409f	409f		ν Ni-N
306f	396f		δ N-Ni-N
272f			

Tableau 34 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) de NiHMK

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	Attribution
1599f	1599TF	1601	
1575F			Ph
1524F	1524m		
1479F	1480m	1480	p
1470TF	1470f		v C=O
1458TF	1460f		
1440TF	1440TF	1440	p
1430TF	1430TF		δ CH
1397TF	1397f	1399	v C--N
1347TF	1347TF	1353	p
1335m	1335F		δ CH
1315m	1315f		v N--N
1275m	1275F	1277	
1260m	1260m		δ CH
1240f	1250m		v C--C
	1230m		v C-C
1188F	1180F		+
1150F	1155f		Ph
	1140f		
1080f	1080f		
1070f	1070f		
1050f			
1003f	1003F		
950f	950f		
920f			
910f			
880TF			
860f	845f		
830f			
810f			
790TF			
770f	770f		
750f			
708TF	710f		
690F	695f		
640f	640f		
610	620f	608	
575F	575f	577	
547F			
	530f		
522Tf			
507TF			
503TF	500f		
477Tf			
443f	450f		v Ni-O
430f			
407f			v Ni-N
388f			
373f			
360f			
303ep			δ N-Ni-N
288m			
269F			
250ep			
223m			



Tableau 35 : Nombres d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) de NiDMK

Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Solution	Attribution
1547F	1545		ν C=O
1502f	1499	1498p	ν C=N
1455m			
1428F	1430		
1402F	1402		δ CH ₃
1370f	1370	1369	
	1350	1357	
1324TF	1324	1333p	ν N=N
1310F			
1277m	1276	1275p	ν C=C
1209F	1205		
1152F	1150		
1050	1048		ν C-CH ₃
986F	986		
	920		
	900		
	870		
	755		
720f			ν C-CH ₃
	700		
670d			
	655		
	625		δ cycle chelate
590F	600		
	580		
565f	555		
540f			
520f			
455f	460		ν Ni-O
	440		
420f			
	400		
	300		δ ν Ni-N (N-Ni-N)
280f			
250f	270		



solution et la comparaison avec d'autres composés ayant des structures analogues (86)(87).

En effet, la comparaison avec les spectres des monohydrzones correspondantes utilisées pour la synthèse n'apporte que peu de renseignements pour les modes ν_{C--C} , ν_{C--O} ; ν_{C--N} et ν_{N--N} . Lors de la réaction template, une protolyse s'opère et entraîne une délocalisation des charges sur l'ensemble de la molécule.

Quant à la comparaison avec les espèces déprotonées de produits dérivés de la phénylhydrazonopropane (88) est mieux en rapport avec la réalité.

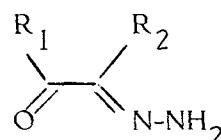
L'attribution des modes Raman dans le travail cité en référence (88) est proposée à partir de la substitution $^{14}\text{N} \longrightarrow ^{15}\text{N}$.

L'analogie générale tant structurale que spectroscopique des molécules NiMMK, NiHMK et NiDMK permet par souci de concision une description simultanée des raies Raman et infrarouge pour les modes impliqués dans les cycles chelates. Les modes de vibration interne des groupements C_6H_5 et CH_3 différencient principalement les propriétés vibrationnelles des trois composés.

La description de leurs modes de vibration a été effectuée par comparaison avec d'autres composés ayant des groupements phényles et méthyles (89)(90). Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (33-35) et ne nécessitent pas une discussion détaillée. Nous avons plutôt essayé de donner une description la plus exacte possible des modes de vibration des cycles chelates monoaza, diaza et triaza.

La chelation, la réaction template ainsi que la déprotonation provoque de grandes variations dans les indices de liaison. En effet les modes ν , C=O, C-C, C=N et N-N sont facilement relevés sur les spectres Raman et infrarouge des

monohydrzones qui sont utilisées pour la synthèse



(voir chapitre I).

Après réaction avec un composé carbonylé dans la sphère de coordination du nickel (II) ; les indices de liaison diminuent pour les doubles liaisons C=O et C=N et augmentent pour les simples liaisons C-C et N-N pour donner ν_{C--O} , ν_{C--C} ,

$\underline{C-N}$ $\underline{N-N}$.

En principe, les fréquences des modes d'élongation devraient diminuer pour $\nu \underline{C-O}$ et $\nu \underline{C-N}$ et augmenter pour $\nu \underline{N-N}$ et $\nu \underline{C-C}$.

Nous avons donc attribué le mode $\nu \underline{C-O}$ facilement identifié sur les spectres de NiDMK au mode de plus haute fréquence. Le mode $\nu \underline{C-N}$, quant à lui a été attribué à la bande dont la fréquence est immédiatement inférieure à celle de $\nu \underline{C-O}$.

La bande Raman intense située à 1320 cm^{-1} est commune aux trois composés et peut être assimilée aux modes $\nu \underline{N-N}$ relevée sur des composés hydrazono (88) par échange isotopique $^{14}\text{N} \longrightarrow ^{15}\text{N}$ après déprotonation.

Le mode $\nu \underline{C-C}$ est attribué aux bandes situées vers 1280 cm^{-1} . Cette attribution peut sembler arbitraire, surtout dans l'approximation de la vibration de groupe. Il est bien certain que ces modes sont couplés entre eux et avec d'autres modes d'ailleurs.

Néanmoins elle a le mérite d'être cohérente, à cause d'une très forte délocalisation au niveau des cycles chelates modifiant de façon considérable l'ordre des liaisons.

Les modes métal-ligand ont été attribués par analogie avec d'autres composés (38)(39).

Les différentes valeurs de nombre d'onde des modes caractéristiques des cycles chelates sont pratiquement identiques pour NiMMK et NiHMK mais nettement différentes pour NiDMK. Cette différence est expliquée par une plus grande délocalisation dans le cas de NiMMK et NiHMK à cause de la présence des groupements phényles.

III.4. DIFFUSION RAMAN DE RESONANCE ET PROFILS D'EXCITATION

Dans le paragraphe précédent, les spectres de diffusion Raman ont été obtenus avec une radiation excitatrice située à $647,1 \text{ nm}$ hors des bandes d'absorption des composés. Quand la longueur d'onde de la radiation excitatrice est comprise dans le domaine d'absorption du composé, l'intensité de la diffusion Raman est exaltée pour certains modes de vibration, c'est la diffusion Raman de prérésonance et de résonance. L'intensité totale de la diffusion Raman est donnée

par l'expression (91) :

$$I_s = \frac{2^3 \pi}{3^2 C^4} I_p \tilde{\nu}_s^4 \left| \sum_{\rho\sigma} e_{s\rho}^* \alpha_{\rho\sigma} e_{\rho\sigma} \right|^2$$

I_s intensité diffusée, I_p intensité incidente, C , vitesse de la lumière, $\tilde{\nu}_s$ nombre d'onde de la radiation diffusée, $e_{s\rho}^*$ et $e_{\rho\sigma}$ sont les composantes des vecteurs unités le long des axes principaux $\rho, \sigma = x, y, z$. L'expression du tenseur de diffusion est donnée par (91) :

$$\alpha_{\rho\sigma} = \sum_l \frac{\langle n|r_\rho|l\rangle \langle l|r_\sigma|m\rangle}{\tilde{\nu}_{lm} - \tilde{\nu}_p - i\tilde{\Gamma}_l} + \frac{\langle n|r_\sigma|l\rangle \langle l|r_\rho|m\rangle}{\tilde{\nu}_{ln} + \tilde{\nu}_p - i\tilde{\Gamma}_l}$$

où m, n et l sont respectivement les états initial, final et intermédiaire, r_ρ, r_σ sont les composantes du moment de transition électronique. $\tilde{\Gamma}_l$ est le facteur d'amortissement de l'état excité $|l\rangle$ qui est en relation avec la durée de vie de cet état excité $\tau_l = (4\pi c \tilde{\Gamma}_l)^{-1}$.

Dans le cas du Raman de résonance, on peut mettre $[\alpha_{p\sigma}]$ sous la forme générale de quatre contributions

$$\alpha_{p\sigma} = A+B+C+D$$

Les expressions théoriques de A,B,C,D sont données dans le travail cité en référence (92).

Les expressions sont données sous une forme simplifiée pour chaque cas expérimental.

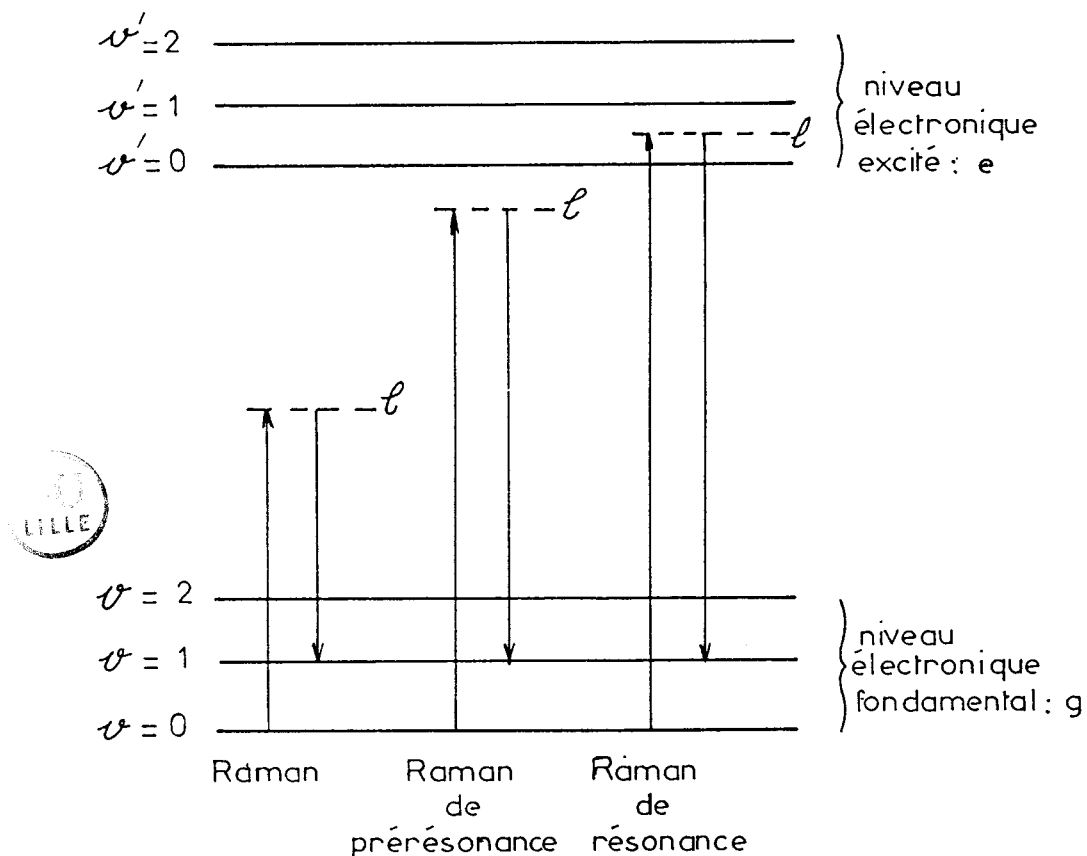


Fig. 42 : Schéma des niveaux énergétiques électroniques et vibrationnels impliqués dans la diffusion Raman stokes.

Il est aisé de voir dans l'expression du tenseur $\alpha_{p\sigma}$ que lorsque $\tilde{\nu}_p$ nombre d'onde de la radiation excitatrice atteint celui de la transition électronique, $\alpha_{p\sigma}$ aura des valeurs très grandes qui ne sont limitées que par le facteur d'amortissement.

Si l'on balaye la fréquence excitatrice $\tilde{\nu}_p$ en enregistrant l'intensité intégrée d'une raie Raman donnée, on obtient son spectre d'excitation ou son profil d'excitation (Figures 43-45 (a.b)). Le fait de pouvoir obtenir autant de profils que de modes vibrationnels est un avantage certain de cette technique par rapport à la spectrométrie d'absorption électronique. Il est à noter que si l'on intégrait tous les profils d'excitation, le profil résultant serait équivalent au spectre d'absorption électronique.

Si l'on peut obtenir une loi d'intensité, on peut également obtenir une loi de polarisation par le taux de dépolarisation, obtenue en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Les spectres Raman sont enregistrés avec un analyseur et le rapport des intensités intégrées $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ - donne le taux de dépolarisation I_{\perp} correspond à une direction de polarisation perpendiculaire à la direction d'analyse et I_{\parallel} à une direction de polarisation parallèle à la direction d'analyse. Dans le cas de molécules réparties de façon aléatoire, une solution par exemple :

$$\rho = \frac{5\Sigma^1 + 3\Sigma^2}{10\Sigma^0 + 4\Sigma^2}$$

où Σ^0 , Σ^1 et Σ^2 sont des invariants définies à partir des coordonnées cartésiennes x,y,z (91).

Les taux de dépolarisation obtenus pour les modes Raman les plus exaltés par la résonance sont tous proches de 0,33 et ce pour tous les trois composés NiMMK, NiHMK et NiDMK.

Dans ce cas seul $|\alpha_{zz}| \neq 0$, $\Sigma^1 = 0$, $\Sigma^0 = \frac{1}{3} |\alpha_{zz}|^2$

et

$$\Sigma^2 = \frac{2}{3} |\alpha_{zz}|^2 \quad (92)$$

$$|\alpha_{zz}|^2 = \langle \ell | r | m \rangle \left| \frac{1}{(\tilde{\nu}_{\ell m} - \tilde{\nu}_p)^2 + \tilde{\Gamma}_{\ell}^2} \right|$$

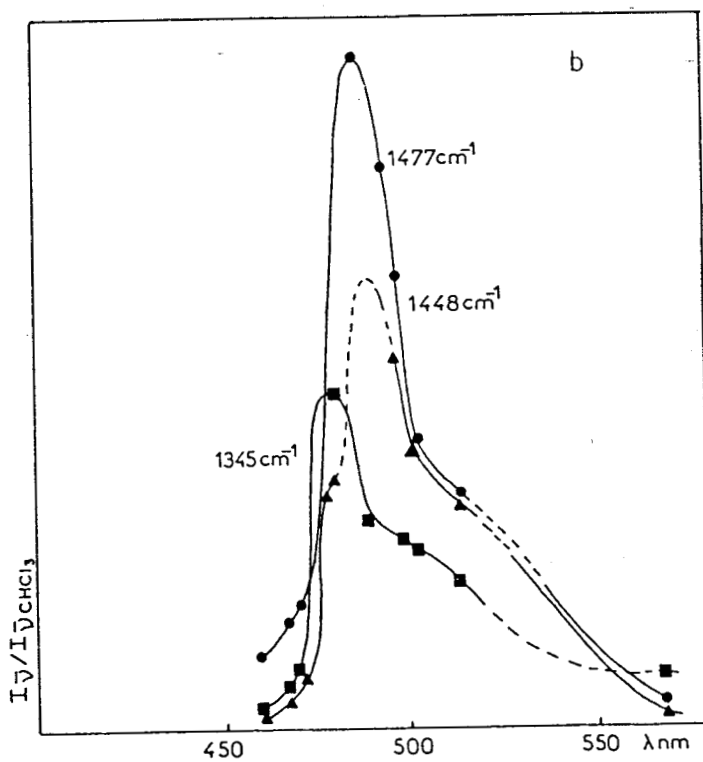
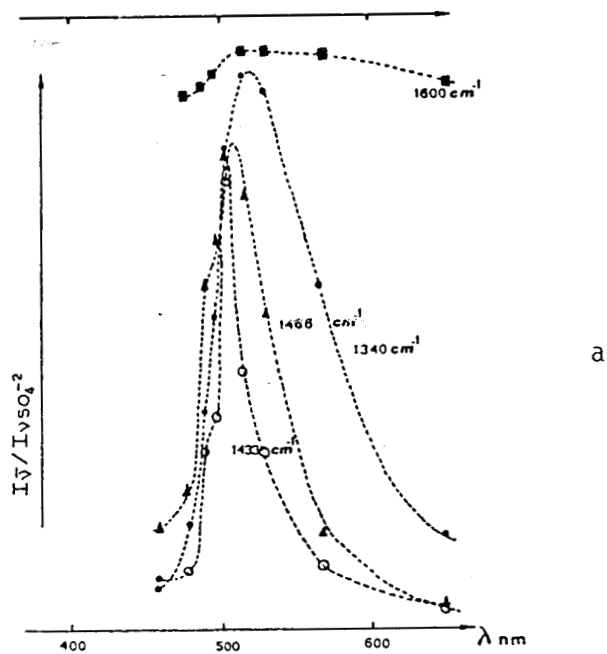


Figure 43 : Profils de résonance de NiMMK
a) à l'état solide
b) en solution.

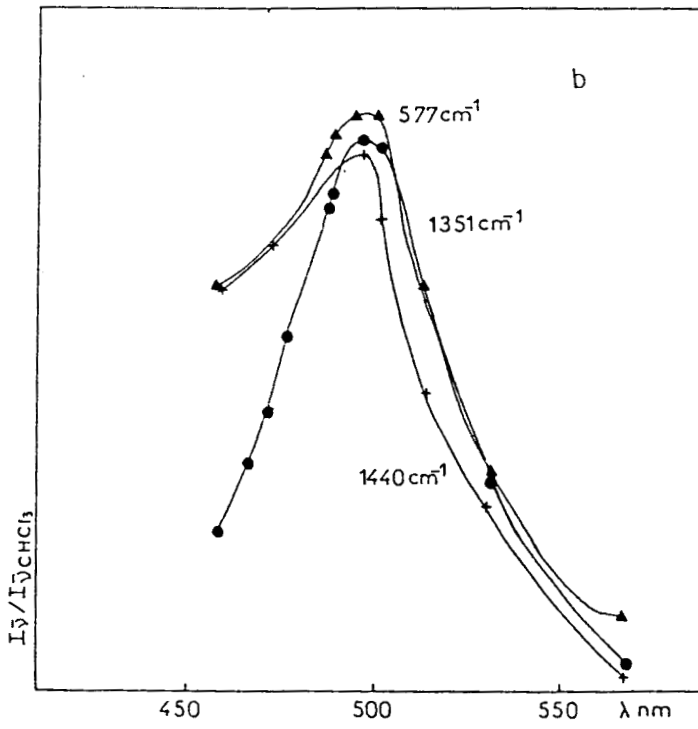
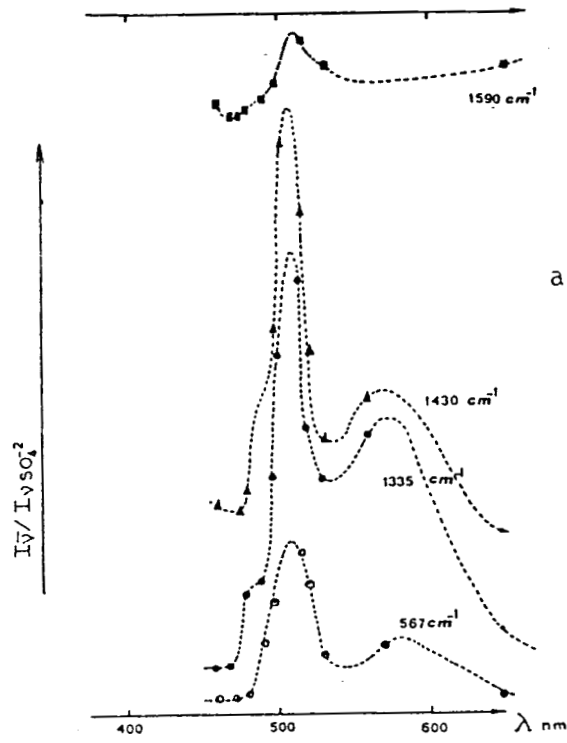


Figure 44 : Profils de résonance de NiHMK
a) à l'état solide
b) en solution.

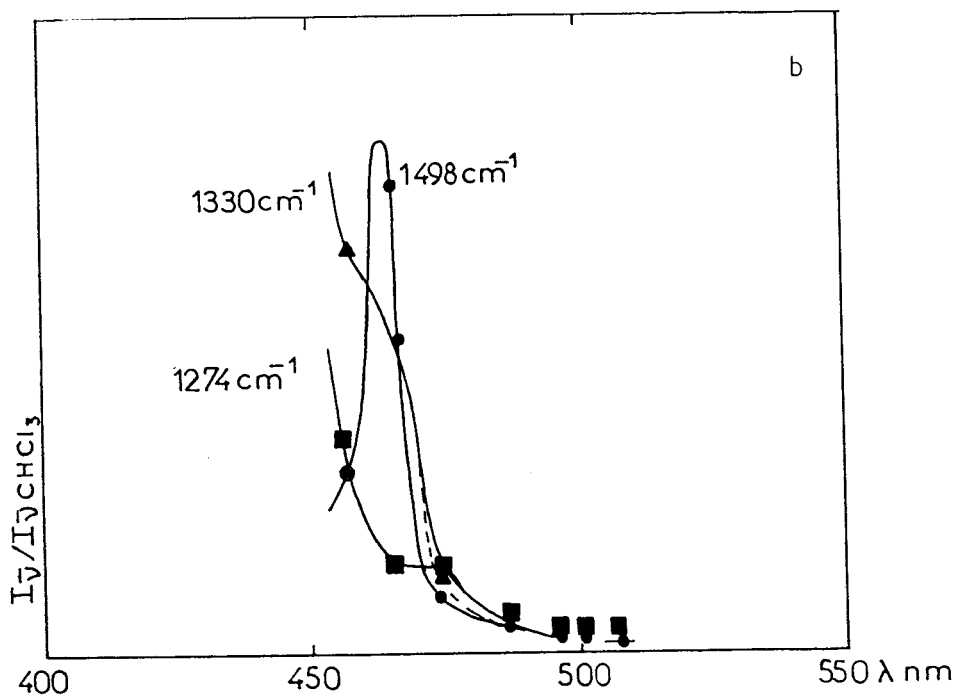
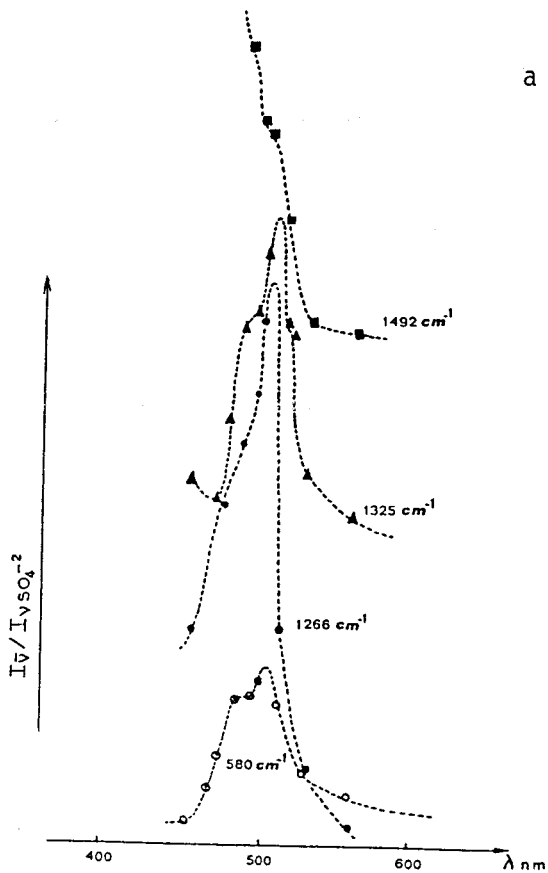


Figure 45 : Profils de résonance de NiDMK
a) à l'état solide
b) en solution.

Les raies Raman les plus affectées par l'effet de résonance sont attribuées aux modes totalement symétriques A' ν_{C-O} , ν_{C-N} , ν_{N-N} , ν_{C-C} ainsi qu'à un mode de déformation symétrique du cycle chelate. Il en découle alors que le terme A est la contribution principale du tenseur de polarisabilité. L'intensité diffusée corrigée de $\tilde{\nu}_s^4$ prend alors la forme suivante

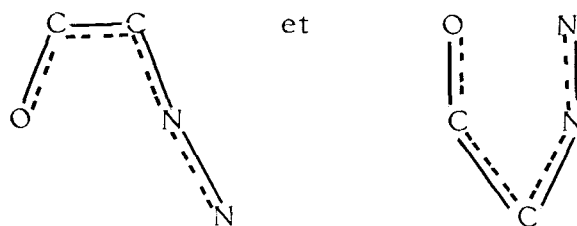
$$\frac{I_s}{\nu_s^4} = \frac{\tilde{\nu}_l^2 + \tilde{\nu}_p^2}{(\tilde{\nu}_l^2 - \tilde{\nu}_p^2)^2} = F^2 A$$

Si le terme d'amortissement est négligeable devant $\tilde{\nu}_l - \tilde{\nu}_p$, ce qui est le cas en prérésonance.

Les profils d'excitation de NiHMK et NiDMK obtenus en solution pour les modes les plus exaltés ne montrent pas de caractéristiques particulières (Figures 44.b, 45b). Les maxima coïncident approximativement avec le maximum de la bande d'absorption électronique de plus basse énergie, ceci caractérise un état électronique excité dont les caractéristiques géométriques sont peu différentes de celles de l'état fondamental.

La transition ($O \leftarrow O$) est la plus intense du spectre et la progression vibrationnelle n'est pas résolue sur les spectres obtenus en solution. Toutefois pour NiMMK, les profils d'excitation font apparaître une structure en deux bandes qui peuvent correspondre à deux transitions électroniques en interférence ou non, non résolues dans le spectre d'absorption, ou à une progression vibrationnelle ($O \leftarrow O$) et ($I \leftarrow O$) ce qui semble l'hypothèse la plus probable.

Il est à remarquer que sauf pour NiDMK, l'effet de résonance est réservé exclusivement à la transition électronique de plus basse énergie. Ceci semble indiquer que la deuxième transition électronique ne serait pas du type transfert de charge $\pi^* \leftarrow d$ mais du type $d \leftarrow d$. L'orbitale moléculaire π^* est propre aux cycles chelatants par les liaisons



$\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ et $\text{N}=\text{N}$ ainsi que par un mode de déformation des cycles chélates, observé en basse fréquence $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$.

Il n'a pas été constaté d'effet de résonance notable pour les modes Ni-O et Ni-N.

CONCLUSION

Les profils d'excitation de NiMMK obtenus à l'état solide pour les modes $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ et $\text{N}=\text{N}$ sont peu différents de ceux obtenus en solution, mis à part la mise en évidence d'une structure vibrationnelle de l'état excité ($0 \leftarrow 0$ et $1 \leftarrow 0$).

Un faible glissement bathochrome est constaté pour la transition $0 \leftarrow 0$ entre la solution et l'état solide. Par contre pour NiDMK cet effet bathochrome est très important (40nm) et il traduit une forte interaction moléculaire à l'état solide. La structure vibrationnelle de l'état excité ($0 \leftarrow 0$ et $1 \leftarrow 0$) est mise en évidence sur les profils d'excitation obtenus à l'état solide.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence sur les profils d'excitation de maxima correspondant à la bande d'absorption électronique vers 570nm vu la mauvaise qualité des spectres obtenus avec les raies laser disponibles dans ce domaine de longueur d'onde.

Pour NiHMK, un glissement bathochrome de 30 nm pour la transition $0 \leftarrow 0$ est observé entre les profils obtenus en solution et à l'état solide. En plus, l'amorce de maxima vers 560nm est constatée sur les profils obtenus. Ces deux constatations sont en accord avec l'interaction bimoléculaire cofaciale constatée dans la structure cristalline de NiHMK (84).

Il n'a pas été possible de donner une interprétation quantitative des profils d'excitation des composés NiMMK, NiDMK et NiHMK à partir des équations théoriques compte-tenu des radiations excitatrices disponibles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèses

Préparation du (1,2,8,9 tétraphényl-3,4,6,7-tétraaza- 5,5 diméthyl nona 1,3,6,8 -tétraène- 1,9 dioxy) nickel(II) NiMMK.

Dans un ballon sont introduits 6,73g ($3 \cdot 10^{-2}$ mole) de diphenylglyoxal monohydrazone et 180 cm³ d'éthanol absolu. La solution est chauffée jusqu'à limpidité. Alors sont ajoutés 11,5 cm³ ($15 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acétone puis 3,74g ($15 \cdot 10^{-3}$ mole) de Ni(CH₃Coo)₂·4H₂O en solution dans 120cm³ d'éthanol. Un précipité se forme dès l'ajout du sel de nickel.

La suspension est portée à reflux et agitée pendant sept jours. Alors le produit prend une coloration rouge orangée. Le contenu du ballon est filtré puis lavé à l'éthanol. En refroidissant le filtrat, il laisse déposer des cristaux orangés qui sont séparés sur le filtre. Le produit est recristallisé dans le butanol-1, le produit est obtenu sous forme de fines aiguilles rouge-orangées que l'on sèche sous vide.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₃₁H₂₆N₄NiO₂ : C=68,28 ; H=4,81 ; N=10,28 Ni=10,77 ; Trouvée (%) : C=68,20 ; H=4,92 ; N=10,26 ; Ni=10,27.

Spectrométrie de masse

m/z : 544 [M⁺] ; 516 (M-N₂)⁺ ; 488 (M-N₂-CO)⁺ ; 322 ; 280 ; 266 ; 240 ; 238 ; 224 ; 203 ; 192 ; 178 ; 166 ; 117 ; 105 ; 91 ; 77.

Préparation du (1,9-diphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5-diméthyl-mona 1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy) nickel(II) NiHMK.

2,68g ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) de phénylglyoxal sont dissous dans 100cm³ d'éthanol absolu ; on y ajoute 1cm³ ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) d'hydrate d'hydrazine.

La solution est portée à reflux pendant 5 heures puis on ajoute goutte à goutte la solution de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (2,5g dissous dans 100cm³ d'éthanol) et 7,4cm³ ($0,010^{-2}$ mole) d'acétone. Une coloration rouge intense apparaît dès l'ajout de sel de nickel ainsi qu'un précipité marron.

La solution est alors portée à reflux pendant six jours, durée où le précipité marron disparaît progressivement pour faire place à des cristaux orangés. Après avoir refroidi la solution, les cristaux sont collectés par filtration et lavés à l'éthanol puis séchés sous vide.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour C₁₉H₁₈N₄NiO₂ : C=58,05 ; H=4,61 ; N=14,25 ; Ni=14,93 ; Trouvée (%) : C=58,01 ; H=4,75 ; N=14,23 ; Ni=14,87.

Spectrométrie de masse

m/z (%) : 392 (M⁺, 27) ; 364((M-N₂)⁺,30) ; 336((M-N₂-CO)⁺,4) ; 266(10) ; 246(100) ; 204(42,3) ; 191(49,6) ; 176(15,2) ; 118(100) ; 105(30,7) ; 89(45) ; 77(64,1).

Préparation du (1,2,8,9-tétraméthyl-3,4,6,7-tétraaza-5,5 diméthyl nona-1,3,6,8 tétraène -1,9-dioxy) nickel(II).

A une solution chaude de $2 \cdot 10^{-2}$ mole de diacétylène ($1,75 \text{ cm}^3$) dans 100 cm^3 d'éthanol absolu est ajouté $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydrate d'hydrazine ($1,2 \text{ cm}^3$) puis chauffée à reflux pendant une heure.

Dans la solution précédente, on ajoute une solution chaude composée de 2,5g de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Coo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} mole) dans 100 cm^3 d'éthanol et de $7,4 \text{ cm}^3$ (10^{-1} mole) d'acétone. Une coloration rouge intense apparaît dès l'addition des premières gouttes du mélange.

En fin d'ajout, on observe une suspension marron de petites particules, le tout est ensuite porté à reflux et sous agitation pendant six jours.

La solution chaude est filtrée sous vide et le filtrat obtenu est laissé à la température ambiante afin de s'évaporer. On observe ainsi l'apparition des cristaux.

Analyse élémentaire : Calculée (%) pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NiO}_2$: C=44,48 ; H=6,10 ; Ni=19,76 ; N=18,86. Trouvée : C=44,44 ; H=6,06 ; N=18,85 ; Ni=19,67.

Spectrométrie de masse

m/z : $296(\text{M}^+)$, $281(\text{M}-\text{CH}_3)^+$; $268(\text{M}-\text{N}_2)^+$; 198 ; 156 ; 140 ; 128.

CONCLUSION

Le présent mémoire concerne la synthèse et une étude spectroscopique aussi complète que possible des nouvelles molécules poly-aza et de leurs complexes métalliques afin d'en dégager les principales propriétés vibrationnelles et électroniques.

Dans le premier chapitre sont décrites les synthèses originales de molécules chaînes de type poly-aza ainsi que leurs propriétés vibrationnelles.

La connaissance de quelques structures radiocristallographiques effectuées spécialement a permis de donner une base structurale pour l'étude vibrationnelle à l'état solide. La structure moléculaire tout trans du squelette des molécules chaînes n'est pas modifiée lors de la mise en solution, selon les résultats de la spectroscopie RMN. L'attribution des principaux modes de vibration a nécessité la synthèse spécifique de dérivés isotopiques de l'azote 15 ainsi que l'étude vibrationnelle complémentaire de molécules modèles.

Le chapitre II traite des interactions des molécules synthétisées au chapitre I avec des ions métalliques de transition porteurs de spin ou non ; cuivre (II) et zinc (II). La coordination des ions métalliques par les atomes d'azote des molécules chaînes contraint un changement de conformation des molécules poly-aza.

Les molécules poly-aza sont un moyen original de mettre en position côte à côte, deux, trois et peut être quatre ions métalliques ; ces ions étant unis par un même ligand. Les principales propriétés vibrationnelles et électroniques ont été dégagées à partir des résultats spectroscopiques infrarouge, Raman et UV-visible. Toutefois les observables des interactions électroniques entre entités métalliques sont mieux mis en évidence par la spectroscopie R.P.E. et les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température. Néanmoins, le manque de résultats radiocristallographiques n'a pas permis d'établir de corrélation structure-effet coopératif magnétique.

Le chapitre III fait état des principales propriétés vibrationnelles et électroniques des états fondamentaux et excités des complexes du nickel (II). Elles ont été obtenues à partir de la spectroscopie d'absorption électronique et des profils d'excitation Raman. Les structures radiocristallographiques disponibles pour deux éléments de la série des composés ont permis l'interprétation des propriétés

dans le solide par une position face à face des entités moléculaires planes.

Les propriétés en solution sont en bon accord avec les structures moléculaires déduites des spectres RMN ^1H et ^{13}C .

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Spectrométrie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus soit en solution, soit à l'état solide. L'échantillon solide est obtenu après pastillage dans KBr ou en émulsion dans du nujol. L'appareil utilisé est un appareil "Jobin Yvon Duospac 203" travaillant en double faisceaux de 200-850nm.

Les spectres de réflexion diffuse ont été obtenus après dispersion dans BaSO₄ sur un appareil Beckman.

Spectrométrie Infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Bruker IFS 113V travaillant par transformée de Fourier. Les échantillons sont pastillés dans KBr pour le domaine 4000-400 cm⁻¹ et dans le polyéthylène pour le domaine 700-100 cm⁻¹.

Des spectres infrarouges dans le nujol des échantillons ont été tracés sur un appareil à réseaux dispersifs de type Perkin-Elmer 1310.

Spectrométrie Raman

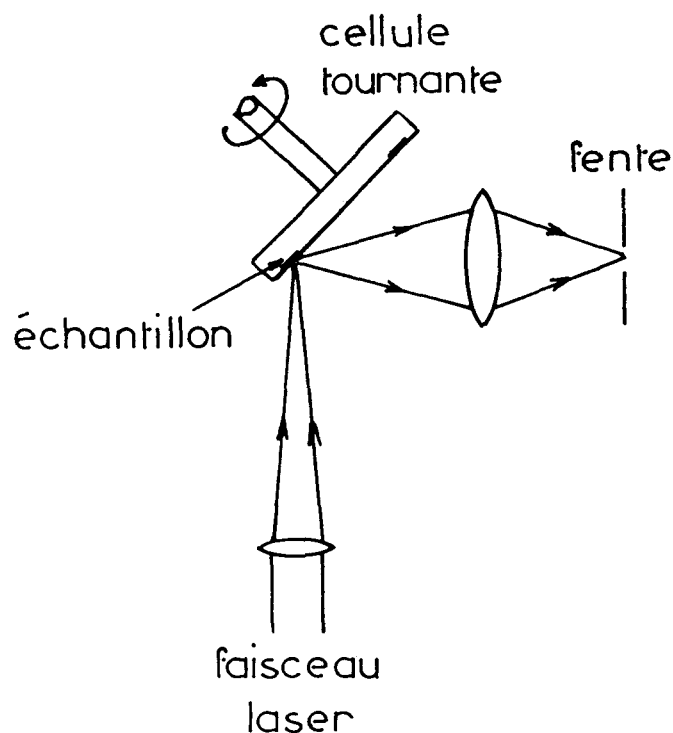
Les spectres Raman ont été obtenus avec un appareil Dilor RT.30 à triple monochromateur ou avec un autre appareil Coderg T.800, équipé d'un microordinateur et d'un système d'accumulation des spectres. Les radiations excitatrices sont celles d'un laser à argon ionisé et celles d'un krypton ionisé : 530,8, 568,2 et 647,1nm.

Les spectres Raman des échantillons solides ont été enregistrés dans des cellules cylindriques et tournantes.

Les spectres en solution ont été enregistrés dans des cellules parallélépipédiques ou cylindriques et tournantes pour les produits sensibles à la photolyse.

L'intensité intégrée des bandes est mesurée relativement aux bandes du solvant.

Les spectres des échantillons solides absorbants ont été obtenus après dispersion dans K_2SO_4 pastillés sur une cellule tournante de type suivant :



L'intensité intégrée des bandes est mesurée par rapport à celles de K_2SO_4 .

Dans le cas de solution concentrée et absorbante, des spectres Raman de bonne qualité ont été enregistrés au moyen de microsonde à effet Raman de type MOLE ou Microdil 28.

Les spectres Raman polarisés de monocristaux de petites tailles ont été enregistrés avec la radiation excitatrice 514,5nm sur la microsonde Mole. Ils sont obtenus en introduisant un analyseur sur le faisceau diffusé et en modulant la polarisation de la radiation excitatrice.

Spectroscopie R.M.N. ^1H et ^{13}C

Les spectres R.M.N. ^1H ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP.80 travaillant par transformée de Fourier.

Les spectres R.M.N. ^{13}C découplés du proton ont été obtenus à 20,15 MHz.

Les solvants utilisés sont le DMSO (D_6) et CDCl_3 et les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane : TMS.

Les techniques classiques de découplage "off resonance" se sont révélées mal adaptées pour nos problèmes. Ils ont été résolus en utilisant une séquence spéciale de découplage ^{13}C - ^1H adaptée par B. MOUCHEL.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés par impact électronique sur un spectromètre RIBER R.10610 et par introduction directe.

Microanalyse

Les analyses des éléments C,H,N,O,Cl,Br,Cu,Zn,Ni des produits synthétisés ont été faites au Service Central de microanalyse du CNRS, Vernaison.

Spectroscopie R.P.E.

Les spectres R.P.E. des produits microcristallins ont été enregistrés à la température ambiante et à celle de l'azote liquide. L'appareil utilisé est du type Varian E 109 travaillant en bandes X et à la fréquence 9500 MHz. Les tubes utilisés sont en quartz ayant un diamètre de 3mm. Les valeurs du tenseur g ont été déterminées graphiquement à partir des spectres de poudres en utilisant comme référence le signal de DPPH : $g = 2,0028$.

L'expérience est réalisée par le maintien de la fréquence microonde constante et une généralisation du champ appliqué jusqu'à ce que l'absorption soit observée.

Mesures de susceptibilité magnétique

La majeure partie des travaux publiés concernant le comportement magnétique des composés de coordination utilise le système d'unité C.G.S. non rationalisé. Les unités sont notées e.m.u.c.g.s. dans le présent mémoire par souci d'homogénéité et de comparaison.

La conversion dans le système international rationalisé MKSA peut être effectuée simplement en utilisant la table 9.2 (61).

Quand une substance est placée dans un champ magnétique, elle est le siège d'une induction magnétique.

$B = 4\pi M$ où M est l'intensité de magnétisation de la substance. M est en fait la réponse du matériau à l'effet de H .

Dans beaucoup de matériaux cristallins, B , H et M ne sont pas collinéaires. $B = \mu H$ où μ est le tenseur de perméabilité où $M = \chi_v H$, χ_v : susceptibilité par unité de volume. χ_v est un tenseur.

Dans le cas des milieux isotropes ou considérés comme tels, B , H et M ont la même direction. χ_v est un scalaire. On assimilera les poudres à des milieux isotropes. Souvent on utilise la susceptibilité par gramme. $\chi_g = \frac{\chi_v}{d}$ d étant la densité; et la susceptibilité molaire χ_m est exprimée en unités $\text{c g s cm}^3 \text{ mole}^{-1}$.

$\chi_m = \chi_g \times M$ où M est la masse moléculaire de la substance.

Si M et B sont de même sens, χ est < 0 : le milieu est dit diamagnétique et si M et B sont de sens contraire, χ est > 0 : le milieu est dit paramagnétique.

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque à tout atome, c'est un phénomène indépendant de la température ; en magnétochimie c'est un facteur correctif χ est de l'ordre de 10^{-6} cgs par atome.

La susceptibilité molaire diamagnétique est estimée par la somme d'incrémentes :

$\chi_m^{\text{dia}} = n_i \chi_i + \lambda$ où n_i nombre d'atomes de chaque type, χ_i contribution de chaque atome, λ terme correctif qui tient compte des liaisons entre atomes.

et χ_i sont disponibles dans les tables (constantes de Pascal).

Le paramagnétisme est la propriété des ions possédant des électrons non appariés. χ est positive et dépend de la température.

Le but principal de la magnétochimie est de caractériser le comportement magnétique des composés solides ayant des molécules ou des ions paramagnétiques afin de voir s'il existe un effet coopératif entre les différentes entités "paramagnétiques" : c'est le magnétisme coopératif (ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme).

Deux grandeurs fondamentales sont accessibles expérimentalement : la susceptibilité χ et l'aimantation M avec $M = \chi H$.

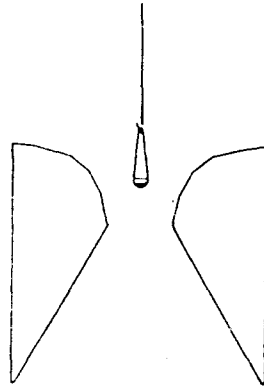
Expérimentalement, la susceptibilité est mesurée selon deux types de méthodes, à savoir : les méthodes de force et les méthodes d'induction. Pour notre cas, on a utilisé la méthode de Faraday.

Méthode de Faraday

On utilise une balance de Faraday qui permet de mesurer la susceptibilité d'un produit avec une prise d'essai de 30-100mg. L'échantillon est placé verticalement et se trouve entre les pôles d'un électroaimant dans une région où le gradient de champ est constant et maximal ($H \frac{\partial H}{\partial z} = \text{cte}$).

H et z sont perpendiculaires entre eux.

La variation du poids de la substance placée dans ce gradient de champ est observée à l'aide d'une balance de zéro. La force à laquelle l'échantillon est soumis, est enregistrée par une électrobalance qui a pour fonction de s'opposer à la force magnétique de façon à maintenir la substance immobile ainsi, on enregistre le courant qui parcourt la bobine de rééquilibrage.



Toute substance magnétique placée dans un champ magnétique H est soumise à une force f dans une direction z donnée. Cette force est exprimée comme suite.

$$dF_z = - \frac{\partial W}{\partial z} = M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z}$$

avec $\frac{\partial M}{\partial v} = M$ M : moment magnétique

en effet $dW = - dM.H$ (dW : travail élémentaire)

$dM = M dv$ (dv : volume élémentaire)

avec $M = \chi_v H$

on aura alors :

$$df_z = \chi_v dv (H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial z})$$

soit $df_z = \frac{\chi_v}{2} \frac{\partial H^2}{\partial z} dv$: la force magnétique qui s'applique dans la direction z sur un échantillon de volume dv.

Par construction de l'aimant le gradient de champ n'existe que dans la direction z et le champ dans la direction x, on a alors :

$$df_z = \chi_v H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} dv$$

Si on maintient le gradient $H_x \frac{\partial H_x}{\partial z}$ constant, la mesure de la force est liée directement à la susceptibilité en procédant à un étalonnage préalable de la balance.

Etalonnage de la balance :

Pour un gradient de champ donné ($H \frac{\partial H}{\partial z} = \text{cte}$) la force à laquelle est soumise une masse m de substance est $f = m \chi_g H_x \frac{\partial H_x}{\partial z}$

$$\text{Donc } \chi_g = \frac{f}{m} \frac{1}{H_x \frac{\partial H_x}{\partial z}} = \frac{f}{m} \beta$$

où χ_g est la susceptibilité par gramme d'échantillon.

β : terme d'appareillage dépendant du gradient de champ appliqué.

Pour déterminer β , il faut utiliser une substance étalon dont on connaît la loi de variation de χ_g en fonction de la température. On a utilisé le mercurithiocyanate de cobalt $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ obéissant à la loi suivante :

$$\chi_g = \frac{4985 \cdot 10^{-6}}{T+10} \quad \text{u e m c g s}$$

et on en déduit ainsi la valeur de β .

En effet, la susceptibilité mesurée est toujours la somme de différentes contributions

$$\chi_{g\text{mesurée}} = \chi_{g\text{para}} + \chi_{g\text{dia}} + \chi_{\text{nacelle}}$$

$\chi_{g\text{para}}$ = susceptibilité paramagnétique par gramme d'échantillon,

$\chi_{g\text{dia}}$ = susceptibilité diamagnétique par gramme d'échantillon,

χ_{nacelle} = susceptibilité para ou diamagnétique de la nacelle contenant l'échantillon.

Afin d'obtenir une susceptibilité intrinsèque du produit, il faut déduire la contribution de la nacelle.

Si $\Delta m'$ la variation de poids due à la nacelle est $\Delta m = kf$, la variation de poids due au produit f en cm est la déviation due au champ magnétique et lue sur l'enregistreur ; k est le coefficient de convention en gramme de lecture.

On a :

$$\chi_g = \beta \left(\frac{fcm^k + \Delta m'}{m} \right) \text{ où } m \text{ est la masse d'échantillon.}$$

En dernier, on corrige la susceptibilité magnétique mesurée de la susceptibilité diamagnétique de la substance en utilisant la table de Pascal.

$$\chi_g = \chi_{g\text{mesurée}} + |\chi_g^{\text{dia}}|$$

est donc

$$\beta = \left(\frac{m}{fk + \Delta m'} \right)$$

est indépendant de la température mais dépend du gradient.

Mesure de la susceptibilité d'un produit en fonction de la température

Sachant le coefficient β , on peut trouver la susceptibilité d'un échantillon m à l'aide de la relation suivante

$$\chi_{g\text{mesurée}} = \beta \left(\frac{fk + \Delta m'}{m} \right)$$

$$\chi_{g\text{para}} = \chi_{g\text{mesurée}} + |\chi_g^{\text{diam}}|$$

En variant la température à l'aide d'un cryostat à hélium liquide de 5K à 300K, on obtient ainsi la courbe χ_g ou χ_M en fonction de la température T qui est caractéristique du paramagnétisme ou du magnétisme coopératif.

Susceptibilités diamagnétiques des composés calculées à partir des tables (61).

$$\text{Cu}_2(\text{doxN}_2)\text{Cl}_4 : \chi_m^{\text{dia}} = - 236,5 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s.}$$

$$\text{Cu}_3(\text{doxN}_4)\text{Cl}_6 : \chi_m^{\text{dia}} = - 341,84 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s.}$$

$$\text{Cu}_2(\text{bpyN}_2)\text{Cl}_4 : \chi_m^{\text{dia}} = - 235,9 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s.}$$

$$\text{Cu}_2(\text{bpyN}_4)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O} : \chi_m^{\text{dia}} = - 311,74 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s.}$$

$$\text{Cu}_2(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O} : \chi_m^{\text{dia}} = - 326,38 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s.}$$

$$\text{Cu}_3(\text{bpyN}_6)\text{Cl}_6, 3\text{H}_2\text{O} : \chi_m^{\text{dia}} = - 402,38 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s.}$$

REACTIFS

Tous les réactifs et les solvants commerciaux employés au cours de ce travail sont cités ci-dessous.

L'origine de ces produits ainsi que les traitements spécifiques dont ils ont fait l'objet sont décrits.

- Benzile monohydrazone, $C_{14}H_{12}N_2O$. Aldrich 98%.
- Diacétyl, $C_4H_6O_2$. Fluka pur 99,5%.
- Hydrate d'hydrazine $N_2H_4.H_2O$. Fluka pur 99%.
- Phenylglyoxal monohydraté $C_8H_8O_3$. Fluka 97%.
- Acétate de nickel tétrahydraté $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$. Fluka 98%.
- Pyridine 2.carboxaldéhyde. Fluka 98%.
- Chlorure de cuivre dihydrate $CuCl_2.2H_2O$. Ventron.
- Bromure de cuivre $CuBr_2$. Ventron.
- Chlorure de zinc. $ZnCl_2$. Prolabo.
- Ethanol absolu. C_2H_5OH . R.P. Normapur Prolabo.
- Chloroforme $CHCl_3$. SDS 99,9%, distillé sous Na_2CO_3 see et sous Argon.
- Acétone $(CH_3)_2CO$ séché et distillé sur tamis moléculaire et sous Argon 99,9%.
- Biacétylmonoxime C_4H_7NO . Prolabo.
- Diméthylglyoxime $C_4H_8N_2O_2$. Prolabo.
- Benzène, C_6H_6 distillé sur Na sodium métallique et sous Argon 99,9%.
- Diéthyl éther $(C_2H_5)_2O$. Prolabo.
- Bromure de potassium, KBr pour spectroscopie Merck, séché à 130°C.
- Sulfate de potassium pour spectroscopie Merck, séché à 130°C.
- Acétonitrile CH_3CN pour spectroscopie Merck.
- Diméthylsulfoxyde DMSO.
- Pentaoxyde de phosphore P_2O_5 . Prolabo.

ANNEXE

ANNEXE

THEORIE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

La susceptibilité magnétique qui sera utilisée dans ce paragraphe est la susceptibilité magnétique corrigée des contributions diamagnétiques.

Les propriétés magnétiques d'un système moléculaire sont liées à la nature des niveaux d'énergie susceptibles d'être thermiquement peuplés. Ainsi pour interpréter les mesures de susceptibilité magnétique est-il nécessaire de connaître la nature du niveau fondamental et des niveaux excités dans la molécule libre et de savoir comment ces niveaux vont être perturbés par l'action d'un champ magnétique.

THEORIE DU PARAMAGNETISME (93)(94)(61)

Soient $E_n^{(0)}$ les niveaux d'énergie susceptibles d'être thermiquement peuplés en l'absence de champ magnétique et E_n ces mêmes niveaux en présence du champ magnétique. A chaque niveau n , on a associé un moment magnétique microscopique μ_n défini par :

$$\mu_n = \frac{\partial E_n}{\partial H} \quad (1)$$

Le moment magnétique macroscopique est obtenu en supposant que les niveaux n sont peuplés selon une loi de distribution de Boltzmann, soit pour une mole

$$M = \frac{N \sum_n \mu_n \exp(-E_n/KT)}{\sum_n \exp(-E_n/KT)} \quad (2)$$

N : nombre d'Avogadro, K = constante de Boltzmann.

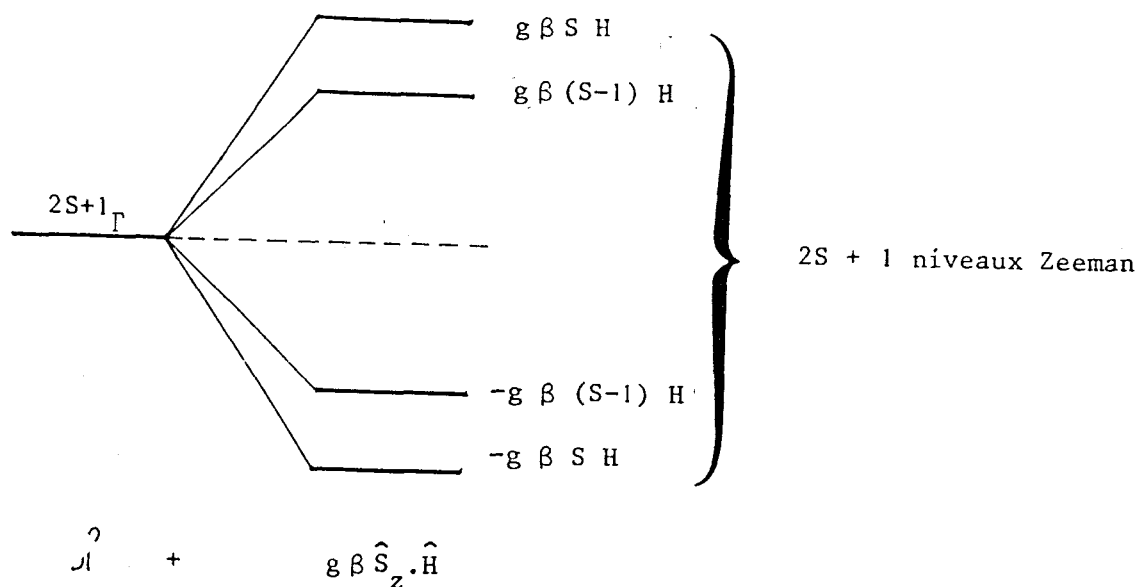
Dans le cas d'un complexe mononucléaire en l'absence du champ magnétique, le seul niveau susceptible d'être thermiquement peuplé est le terme spectroscopique fondamental $^{2S+1}\Gamma$ où $2S+1$ est dit : multiplicité de spin et Γ représentation irréductible du groupe pour laquelle les fonctions d'ondes associées à ce niveau forment une base.

Soit z la direction du champ magnétique H ; la perturbation engendrée par le champ s'écrit :

$$H_Z = \beta g \hat{S}_z \cdot H \quad (3)$$

Ce phénomène est dit : Effet Zeeman.

H_Z : Hamiltonien Zeeman, β : Magnéton de Bohr ; g : facteur de Landé ; \hat{S}_z : composante de spin selon la direction z . Cette perturbation lève la dégénérescence de spin en $2S+1$ niveaux dont leurs énergies par rapport au niveau non perturbé sont de $g\beta M_S H$ avec M_S . Le nombre quantique de spin associé à S_z et prend $2S+1$ valeurs allant de $-S$ à $+S$.



Ainsi les $(2S+1)$ termes μ_n qui interviennent dans (2) sont donc $g \beta M_s$.
L'expression (2) s'écrit :

$$M = Ng\beta \frac{\sum_{M_s} -M_s \exp(-M_s g\beta H/KT)}{\sum_{M_s} \exp(-M_s g\beta H/KT)} \quad (4)$$

Si H/KT est petit, les exponentielles peuvent être développées au premier ordre et l'on obtient :

$$M = \frac{Ng^2\beta^2}{3KT} S(S+1) H$$

Donc

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{3KT} S(S+1) \quad (5)$$

C'est la loi de Curie.

Souvent on définit aussi un moment effectif : μ_{eff}

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \quad \text{ou} \quad \mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3KT}{N\beta^2} \chi_M \right)^{1/2} \quad (6)$$

Dans tout ce qui précède, nous avons admis que le terme fondamental n'avait aucune contribution orbitale et est très séparé en énergie des premiers termes excités ; quand nous ne sommes pas dans ce cas, la susceptibilité magnétique ne suit plus la loi de Curie. Ainsi, afin de traiter de tels cas on a recours à l'équation de Van Vleck. Cette équation est utilisée uniquement quand $KT \gg g\beta H$.

$$\chi_M = \frac{N \sum_n \left[(E_n^{(1)})^2 / kT - 2E_n^{(2)} \right] \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad (7)$$

(7) est dite équation de Van Vleck, elle est obtenue à partir de (2). E_n sera développé en série de Taylor : $E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2E_n^{(2)} + \dots$ où $E_n^{(0)}$ énergie en absence du champ magnétique, $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ coefficient, Zeeman 1er et 2ème ordre.

En tenant compte des termes dont leurs énergies sont trop supérieures à kT , on doit ajouter à la susceptibilité magnétique une contribution notée $N\alpha$ qui est dite (TIP) : température indépendante du paramagnétisme.

Les cas où le terme fondamental possède un moment orbital et où certains termes excités sont suffisamment bas en énergie pour être thermiquement peuplés sont beaucoup plus délicats à étudier et l'équation de Van Vleck ne peut plus être simplifiée et chaque situation doit faire l'objet d'un examen particulier.

Théorie de l'échange magnétique pour les complexes binucléaires

Dans le paragraphe précédent, nous avons admis que chaque ion paramagnétique et magnétiquement isolé ; cette approximation n'est plus valable dans le cas des composés polynucléaires.

L'interprétation des mesures magnétiques nécessite la définition d'un Hamiltonien de spin.

L'Hamiltonien de spin peut être écrit comme la somme d'un Hamiltonien Zeeman et d'un Hamiltonien d'interaction spin-spin.

$$H = H_Z + H_{int}$$

L'Hamiltonien d'interaction contient une information assez intéressante pour les chimistes.

L'interaction la plus importante est observée dans des composés de coordination contenant des assemblages d'ions paramagnétiques séparés l'un de l'autre par des ligands organiques diamagnétiques.

L'Hamiltonien qui décrit ces systèmes est :

$$H = -2 \sum J_{ij} S_i S_j$$

où J est la constante d'échange ; le couplage spin-spin est considéré entre deux ions seulement.

Ainsi pour les composés binucléaires, l'Hamiltonien est réduit à :

$$H_{\text{int}} = -2 J_{12} S_1 \cdot S_2$$

Les niveaux d'énergie de l'Hamiltonien d'échange sont :

$$E(S') = -J_{12} [S'(S'+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$$

où S' prend les valeurs suivantes $S_1+S_2, S_1+S_2-1, \dots, -S_1-S_2$. Sous l'action d'un champ magnétique H, il y a levée de dégénérescence de l'état triplet en $(2S'+1)$ niveaux qui sont séparés en énergie de $g\beta H$.

Les niveaux d'énergie seront calculés ainsi : $E^{(1)} = M_{S'} g\beta H$, où $M_{S'} = S', S'-1, \dots, -S'$.

En remplaçant ces expressions d'énergie dans l'équation de Van Vleck, nous obtenons :

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{\sum_{S'} S'(S'+1) (2S'+1) e^{-E(S')/KT}}{\sum_{S'} (2S'+1) e^{-E(S')/KT}} + N\alpha$$

Les termes Zeeman du deuxième ordre $E_n^{(2)}$ sont rassemblés sous le paramètre indépendant de la température $N\alpha$.

Dans le cas d'un complexe homobimétallique du cuivre (II) $S_1=S_2=1/2$, l'expression de la susceptibilité devient :

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{\exp(2J/KT)}{1+3\exp(2J/KT)} + N\alpha$$

qui est l'équation de Bleaney-Bowers (62).

La susceptibilité est exprimée par atome de cuivre. Souvent il est nécessaire de tenir compte de la contribution paramagnétique des traces d'impuretés.

$$\chi_{\text{Cu}} = (1-\rho) \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{\exp(2J/KT)}{1+3\exp(2J/KT)} + \frac{N\beta^2g^2\rho}{4KT} + N\alpha$$

où ρ : impureté paramagnétique

N : nombre d'Avogadro

g : facteur de Landé

J : constante d'interaction d'échange

β : magnéton de Bohr

N : paramètre indépendant de la température $60.10^{-6} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1}$ dans le cas du cuivre (II).

Dans le cas des ions ayant des spins supérieurs à 1/2, il a été proposé un terme supplémentaire d'échange appelé : échange biquadratique.

$$H_{bi} = J_{ij} (S_i \cdot S_j)^2$$

pour mieux rendre compte des propriétés magnétiques. D'autre part pour des ions comme Co(II), le modèle isotrope d'Heisenberg n'est plus acceptable et il faut introduire un modèle d'anisotropie comme le modèle d'Ising par exemple (94)(61).

Quand les deux centres métalliques ne sont pas reliés par une quelconque symétrie, il est parfois nécessaire de faire intervenir un autre paramètre d'échange, le terme antisymétrique représenté par son Hamiltonien (94)(61)

$$H = D_{ij} \cdot [S_i \times S_j]$$

D_{ij} est un vecteur.

Parfois, on doit tenir compte de l'anisotropie d'échange intermoléculaire représentée par : $H_A = S_1 \cdot \Gamma_{ij} \cdot S_j$ où Γ_{ij} est un tenseur (94)(61).

Théorie de l'échange magnétique dans le cas des complexes trinucéaires linéaires

Dans le cas des composés trimétalliques, trois interactions spin-spin sont possibles suivant une variété de modes.

Le cas le plus simple a été examiné par Kambé (95).

L'expression générale pour l'Hamiltonien d'échange est :

$$H = -2 [J_{12}(S_1 \cdot S_2) + J_{23}(S_2 \cdot S_3) + J_{31}(S_3 \cdot S_1)]$$

Souvent deux interactions sont égales : $J_{12} = J_{23} = J$ et

$$H = -2[J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) + J_{31}(S_3 \cdot S_1)]$$

Cas où $S_1 = S_2 = S_3 = S$ les niveaux d'énergie s'expriment par :

$$E(S'S^*) = -J[S'(S'+1) - S^*(S^*+1) - S(S+1)] - J_{31} [S^*(S^*+1) - 2S(S+1)]$$

Souvent dans le cas des complexes linéaires $J_{31} = 0$

$$S^* = (S_3 + S_1) ; (S_3 + S_1 - 1) ; \dots, S_3 - S_1 = 2S, 2S-1 \dots 0$$

et $S' = (S^* + S) ; (S^* + S - 1), \dots, S^* - S.$

Cas où $S_1=S_2=S_3=S=1/2$ les trois niveaux d'énergie sont :

$$S^* = 1,0$$

$$S' = 3/2, 1/2$$

$$E(3/2,1) = -J ; E(1/2,0) = 0 \text{ et } E(1/2,1) = 2J$$

Si on introduit ces trois valeurs dans l'équation de Van Vleck, on obtient l'expression de la susceptibilité (71)

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{Ng^2\beta^2}{4KT} \frac{1+2\exp(-2J/KT)+10\exp(J/KT)}{1+\exp(-2J/KT)+2\exp(J/KT)} + N\alpha$$

Théorie de l'échange magnétique dans le cas des chaînes

L'Hamiltonien d'échange spin-spin pour une chaîne alternée de type Heisenberg s'écrit (96)

$$H = -2J \sum_{i=1}^{n/2} [S_{2i} \cdot S_{2i-1} + \alpha S_{2i} \cdot S_{2i+1}]$$

où J est la constante de couplage entre un spin et un autre qui lui est proche et α est la constante du même spin et les autres voisins dans la chaîne.

Le modèle intéressant est celui pour l'échange antiferromagnétique ($J < 0$) et pour $0 \leq \alpha \leq 1$.

Aux extrêmes quand $\alpha = 0$, le modèle se réduit à celui du dimère isolé et quand $\alpha = 1$, le modèle est réduit à celui d'une chaîne uniforme. Ce modèle a été étudié en détail précédemment (67)(68)(97).

L'expression de la susceptibilité dans le cas d'une chaîne alternée de cuivre (II) a été par décrite par Hatfield et coll. (68).

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{A+Bx+Cx^2}{1+Dx+Ex^2+Fx^3}$$

où $x = |J|/kT$

Les valeurs des paramètres A-F pour $0 \leq \alpha \leq 0,4$ sont :

$$A = 0,25$$

$$B = -0,12587 + 0,22752\alpha$$

$$C = 0,019111 - 0,13307\alpha + 0,509\alpha^2 - 1,3167\alpha^3 + 1,0081\alpha^4$$

$$E = 0,0028521 - 0,423462\alpha + 2,1953\alpha^2 - 0,82412\alpha^3$$

$$D = 0,10772 + 1,4192\alpha$$

$$F = 0,37754 - 0,067022\alpha + 5,9805\alpha^2 - 2,1678\alpha^3 + 15,838\alpha^4$$

Les valeurs des paramètres de A-F pour $0,4 \leq \alpha \leq 1$ sont :

$$A = 0,25$$

$$B = -0,13695 + 0,26387\alpha$$

$$C = 0,017025 - 0,12668\alpha + 0,49113\alpha^2 - 1,1977\alpha^3 + 0,87257\alpha^4$$

$$D = 0,070509 + 1,3042\alpha$$

$$E = -0,003567 - 0,40837\alpha + 3,4862\alpha^2 - 0,73888\alpha^3$$

$$F = 0,36184 - 0,065528\alpha + 6,65875\alpha^2 - 20,945\alpha^3 + 15,425\alpha^4$$

L'expression avec les paramètres A-F est valable seulement pour $kT/|J| > 0,5$ et pour les valeurs négatives de J.

Comme dans tous les cas où le cuivre (II) se trouve impliqué, il est parfois nécessaire d'effectuer une correction d'impuretés paramagnétiques, l'expression s'écrit alors :

$$\chi_{Cu} = (1-\rho) \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{A+Bx+Cx^2}{1+Dx+Ex^2+Fx^3} + \frac{\rho Ng^2\beta^2}{4 kT}$$

où ρ est la proportion d'impuretés dans le produit.

Interactions intermoléculaires et interchaînes

Dans les cas théoriques précédents, nous avons toujours considéré les entités bimétalliques, trimétalliques et les chaînes comme isolées magnétiquement entre elles. Néanmoins, dans certains cas, cette approximation n'est plus tout à fait valable surtout à très basse température.

Toutefois sans modifier les hypothèses de départ, les effets de faibles interactions entre spin sur la susceptibilité magnétique peuvent être traités dans l'approximation du champ moléculaire (66).

Le champ moléculaire d'échange magnétique qui s'exerce sur une molécule dans un réseau cristallin est fonction des spins des molécules voisines. L'intensité du champ moléculaire d'échange est donnée par (66) :

$$H'_z = \frac{2zJ}{Ng^2\beta^2} \chi'_z H_z$$

J est la constante d'échange, z est le nombre de molécules voisines en interaction, χ'_z est la susceptibilité de la molécule dans le réseau, H_z est le champ magnétique externe et H'_z est le champ magnétique d'échange moléculaire.



$$M_z = \chi_z (H_z + H'_z)$$

Avec χ_z qui est la susceptibilité de la molécule isolée si on définit :

$$\chi_z \equiv \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M_z}{H_z}$$

La susceptibilité corrigée est donnée alors par :

$$\chi'_z = \frac{\chi_z}{1 - (2zJ/Ng^2\beta^2)\chi_z}$$

L'approximation du champ moléculaire est très utile quand cela est nécessaire pour les interactions secondaires magnétiques. Il ne peut s'agir que d'un terme correctif qui doit être de 5 à 10 fois plus petit que le terme principal.

Si il n'en est pas ainsi, il faut reconsidérer le modèle théorique dans son ensemble.

Dans le cas où un composé obéit à la loi de Curie, l'introduction d'un champ moléculaire aboutit à une équation de type Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{Ng^2 S(S+1)}{3kT - 2S(S+1)zJ}$$

$$\theta = \frac{2S(S+1)zJ}{3k} \quad \theta: \text{ Constante de Weiss}$$

Il doit être signalé que cette constante doit être exclusivement réservée aux composés obéissant à la loi de Curie-Weiss et qu'il est incorrect de remplacer T par T- θ dans toute autre expression théorique de la susceptibilité magnétique (66).

- Procédé d'affinement des paramètres des expressions de la susceptibilité magnétique

Les meilleures valeurs des paramètres J, g, ρ , α présentes dans les expressions théoriques des susceptibilités magnétiques ont été obtenues en utilisant un programme de calcul par moindres carrés écrit par G. NOWOGROCKI.

Le programme minimise la fonction $\sum (X_{\text{obs}} - X_{\text{cal}})^2$ où N est le nombre de points expérimentaux et donne les valeurs de J, g, ρ et α correspondantes ainsi que les déviations standards. La répartition des résidus $|X_{\text{obs}} - X_{\text{cal}}|$ indique l'absence d'erreurs systématiques et montre la validité des expressions théoriques.

Constantes universelles :

N = Nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$.

h = Constante de Planck $6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg.S}$

C = Vitesse de la lumière $3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$

K = Constante de Boltzmann $1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ erg.K}^{-1}$

β = magnéton de Bohr $9,2732 \cdot 10^{-21} \text{ erg.oe}^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. R.G. SNYDER, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
2. - D.N. BATCHELDER et D. BLOOR, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, vol.11, 133, Edited R.J. Clark et R.E. Hester, Wiley, Heyden, 1984.
3. - Biofutur, Juin 1986, p.30.
4. - J. SIMON, J.J. ANDRE et A. SKOULIOS, Nouv. J. Chim., 10, 295, 1986.
5. - W.J. STRATTON et D.H. BUSCH, J. Am. Chem. Soc., 82, 4834, 1960.
6. - W.J. STRATTON et P.J. OGREN, Inorg. Chem., 9, 2588, 1970.
7. - W.J. STRATTON, Inorg. Chem., 9, 517, 1970.
8. - F. ABRAHAM, travaux non publiés.
9. - G. VERGOTEN, Thèse, Lille, 1977.
- 10 - A. PELUSO, M. SEEL et J. LADIK, Can. J. Chem., 63, 1553, 1985.
- 11 - S. SAITO et M. TASUMI, J. Raman Spectrosc., 14, 310, 1983.
- 12 - J.R. DURIG, S.E. HANNUM et S.C. BROWN, J. Phys. Chem., 75, 1946, 1971.
- 13 - N. NETO, M. MUNIZ-MIRANDA, L. ANGELONI et E. CASTELLUCCI, Spectrochim. Acta, 39 A, 97, 1983.
- 14 - E. CASTELLUCCI, L. ANGELONI, N. NETO et G. SBRANA, Chem. Phys., 43, 365, 1979.
- 15 - J.S. STRUKL et J.L. WALTER, Spectrochim. Acta, 27 A, 209, 1971.
- 16 - M. MEGNAMISI-BELOMBE et M.A. NOVOTNY, Inorg. Chem., 19, 2470, 1980.
- 17 - D.H. SVEDUNG, Acta Chem. Scand., 23, 2865, 1969.
- 18 - C.N. ELGLY, M.H. HARRISSON et D. NICHOLLS, Inorg. Chim. Acta, 57, 21, 1982.
- 19 - S.P. PERLEPES, D. NICHOLLS et M.R. HARRISSON, Inorg. Chim. Acta, 102, 61, 1985.
- 20 - R.C. STOUFER et D.H. BUSCH, J. Am. Chem. Soc., 82, 3491, 1960.
- 21 - R. BARIZ, C. BREMARD, J. LAUREYNS, et J.C. MERLIN, J. Mol. Structure, 142, 439, 1986.
- 22 - B. TABACIK et V. PELLEGRIN, Spectrochim. Acta, 35 A, 961, 1979.
- 23 - F. ABRAHAM, travaux non publiés.
- 24 - F.B. SCHÜGERL et H. KUZMANY, J. Chem. Phys., 74, 953, 1981.
- 25 - J.C. MERLIN et M.L. DELE, Comp. Biochem. Physiol., 84 (I), 97, 1986.

- 26 - J.C. MERLIN, *Pure Appl. Chem.*, 57 (5), 785n 1985.
- 27 - D.H. BUSCH et J.C. BAILEUR Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1137, 1956.
- 28 - W.J. STRATTON et D.H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1286, 1958.
- 29 - P.J. NIGREY "Extended linear chain compounds" Vol. 3, edited by J.S. Miller Plenum Press, New York, London, 1983.
- 30 - S. WOITELLIER, J.P. LAUNAY, *Proceeding of the XXIV International Conference on Coordination chemistry, Athènes, Grèce, Août 1986*, p. 541.
- 31 - C.J. O'CONNOR, R.J. ROMANANCH, D.M. ROBERTSON, E.E. EDUOK, F.R. FRONCZEK, *Inorg. Chem.*, 22, 449, 1983.
- 32 - F. ABRAHAM, J.M. CAPON, G. NOWOGROCKI, S. SUEUR, C. BREMARD, *Polyhedron*, 4, 1761, 1985.
- 33 - IUPAC, *J. Org. Chem.*, 35, 2849, 1970.
- 34 - J.M. CAPON, Thèse 3ème Cycle, Lille, 1984.
- 35 - R.E. WILDE, T.K.K. SRINIVASAN, S.N. GHOSH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1017, 1973.
- 36 - J.S. STRUKL et J.L. WALTER, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 223, 1971.
- 37 - A.A. Mc CONNELL, D.H. BROWN et W.E. SMITH, *Spectrochim. Acta*, 38 A, 265, 1982.
- 38 - J.R. FERRARO, "Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds", Plenum Press, New York, 1971,
- 39 - N. NAKAMOTO, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", J. Wiley Interscience, New York, 1978,
- 40 - A.T. KOWAL et J. SKARZEWSKI, *Spectrochim. Acta*, 41 A, 563, 1985.
- 41 - B.J. HATHAWAY et D.E. BILLING, *Coord. Chem. Rev.*, 5, 143, 1970.
- 42 - H. ENDRES, *Acta Cryst. Seet B*, B 34, 3736, 1978.
- 43 - R. PRINS, Paul J.M. W.L. BIRKER, J.G. HAASNOOT, G.C. VERSCHOOR, et R. REEDĲJK, *Inorg. Chem.*, 24, 4128, 1985.
- 44 - L. BANCI, A. BENCINI, D. GATTESCHI, *Inorg. Chem.*, 22, 2681, 1983.
- 45 - L. BANCI, A. BENCINI, A. DEI, D. GATTESCHI, *Inorg. Chem.*, 22, 4018, 1983.
- 46 - Y. JOURNAUX, J. SLETTEN, O. KAHN, *Inorg. Chem.*, 24, 4063, 1985.
- 47 - O. KAHN, S. SIKORAV, J. GOUTERON, S. JEANIN, Y. JEANIN, *Inorg. Chem.* 22, 2877, 1983.
- 48 - D. SONNENFROH, R.W. KREILICK, *Inorg. Chem.*, 19, 1259, 1980.
- 49 - C.P. LAUDEE, R.E. GREENEY, *Inorg. Chem.*, 25, 3771, 1986.
- 50 - F. NEPVEU, F.J. BORMUTH, L. WALZ, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1213, 1986.
- 51 - A. BENCINI, C. BENELLI, A. CANESHI, A. DEI, D. GATTESCHI, *Inorg. Chem.*, 25, 572, 1986.
- 52 - C. BENELLI, R.R. BUNTING, D. GATTESCHI, C. ZANCHINI, *Inorg. Chem.*, 23,

3074, 1984.

- 53 - G. VOS, Thèse, Leiden, 1984.
- 54 - S.J. GRUBER, C.M. HARRIS, E. SINN, J. of Chem. Phys., 49, 2183, 1968.
- 55 - H. MUHONEN, W.E. HATFIELD, Acta Chem. Scand., A 40, 41, 1986.
- 56 - W.E. HATFIELD, L.W. TER HAAR, M.M. OLINSTEAD, W.K. MUSKER, Inorg. Chem. 25, 558, 1986.
- 57 - A. BENCINI, C. BENELLI, D. GATTESCHI, C. ZANCHINI, Inorg. Chem., 25, 398, 1986.
- 58 - N.T. WATKINS, E.E. DIXON, VAN H. CRAWFORD, K.T. Mc GREGOR, W.E. HATFIELD J. Chem. Soc. Chem. Commun., 133, 1973.
- 59 - W.E. MARSH, K.C. PATEL, W.E. HATFIELD, D.J. HODGSON, Inorg. Chem. 22, 511, 1983.
- 60 - O. KAHN, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 834, 1985.
- 61 - E.A. BOUDREAU, L.N. MULAY "Theory and applications of molecular paramagnetism" Edt. J. Wiley and Sons-Inc. 1976.
- 62 - B. BLEANEY, K.D. BOWERS, Proc. R. Soc. London, Ser., A 214, 451, 1952.
- 63 - O. KAHN, Inorg. Chim. Acta, 3, 62, 1982.
- 64 - M. BOUCHAÏD, Thèse, Lille, 1987.
- 65 - Y. JOURNAUX, J. SLETTEN, O. KAHN, Inorg. Chem., 25, 439, 1986.
- 66 - C.J. O'CONNOR, Prog. Inorg. Chem., 29, 203, 1982.
- 67 - W. DUFFY, K.P. BARR, Phys. Rev., 165, 647, 1968.
- 68 - J.W. HALL, W.E. MARSH, R.R. WELLER, W.E. HATFIELD, Inorg. Chem., 20, 1033, 1981.
- 69 - B.E. MEYERS, I. BERGER, S.A. FRIEDBERG, J. Appl. Phys., 40, 1149, 1969.
- 70 - C.J. O'CONNOR, C.L. KLEIN, R.I. MAJESTE, L.M. TREFONAS, Inorg. Chem., 21, 64, 1982.
- 71 - D.B. BROWN, R. WASSON, J.W. HALL, W.E. HATFIELD, Inorg. Chem., 16, 2526, 1977.
- 72 - A. BENCINI, C. BENELLI, A. DEI, D. GATTESCHI, Inorg. Chem., 24, 695, 1985.
- 73 - R.K. BROWN, J.M. WILLIAMS, Inorg. Chem., 17, 2607, 1978.
- 74 - L.D. BROWN, D.W. KALINA, M.S. Mc. CLURE, S. SCHULTZ, S.L. RUDY, J.A. IBERS, C.R. KAMNEWURF, T.J. MARKS, J. Am. Chem. Soc., 101, 2937, 1979.
- 75 - A.E. UNDERHILL, D.M. WATKINS, Chem. Soc. 429, 1980.
- 76 - A. GLEIZES, F. MAURY, P. CASSOUX, J. GABY, Z. Krist., 155, 293, 1981.
- 77 - M. TSUTSUI, R.L. BOBSEIN, G. CASH, P. PATTERSON, Inorg. Chem., 18, 758, 1979.
- 78 - J. MARTINSEN, R.L. GREENE, S.M. PALMER, B.M. HOFFMAN, J. Am. Chem. Soc., 105, 677, 1983.
- 79 - B.M. HOFFMAN, J.A. IBERS, Acc. Chem. Res., 16, 15, 1983.

- 80 - Extended linear chain compounds, Vol. 1, Plenum Press, 1982.
- 81 - C.M. KERWIN, G.A. MELSON, Inorg. Chem., 11, 726, 1972.
- 82 - D.B. BONFOEY, G.A. MELSON, Inorg. Chem., 14, 309, 1975.
- 83 - F. ABRAHAM, J.M. CAPON, G. NOWOGROCKI, S. SUEUR, C. BREMARD, Acta Cryst., C 40, 1355, 1984.
- 84 - F. ABRAHAM, J.M. CAPON, G. NOWOGROCKI, S. SUEUR, C. BREMARD, Acta Cryst., C 41, 706, 1985.
- 85 - S.L. PATT, J.N. SHOOLERY, J. Magn. Reson., 46, 535, 1982.
- 86 - A. BIGOTTO, E. REISENHOFER, R. GIORDANI, Spectrochim. Acta, 40 A, 203, 1984.
- 87 - M. DATTA, D.H. BROWN, W.E. SMITH, Spectrochim. Acta, 39 A, 37, 1983.
- 88 - J.C. MERLIN, E.W. THOMAS, G. PETIT, Can. J. Chem., 63, 1840, 1985.
- 89 - L.J. BELLAMY "The infrared spectra of complex molecules" Edited by Chapman and Hall Ltd, 1975.
- 90 - N.B. COLTHUP, L.H. DALY, S.E. WIBERLEY "Introduction to infrared and Raman spectroscopy" Academic Press, 1975.
- 91 - O. SONNICH MORTENSEN, S. HASSING, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 6, p.1, 1980, Edited par R.J.H. Clark et R.E. Hester, Heyden.
- 92 - R.J.H. CLARK, T.J. DINES, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25, 131, 1986.
- 93 - O. KAHN, Structure électronique des éléments de transition. Presse Universitaire de France, 1977.
- 94 - R.L. CARLIN, Magnetochemistry, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.
- 95 - K. KAMBE, J. Phys. Soc. Japan, 5, 48, 1950.
- 96 - J.C. BONNER, M.F. FISCHER, Phys. Rev., 135, A 640, 1964.
- 97 - K.M. DIEDRIX, H.W.J. BLÖTE, J.P. GROEN, T.O. KLASSEN, N.H. POULIS, Phys. Rev. B. Condens. Matter, 19, 420, 1979.



De nouvelles molécules chaînes de type poly-aza ont été synthétisées. La sélectivité de la méthode permet l'obtention avec un bon rendement de molécules de taille différente. La connaissance de quelques structures radiocristallographiques donne une base structurale à l'étude vibrationnelle à l'état solide par absorption infrarouge et diffusion Raman. La structure tout trans du squelette des molécules n'est pas modifiée lors de la mise en solution selon les résultats RMN ^1H et ^{13}C . Les molécules chaînes poly-aza permettent la mise en position côte à côte d'ions métalliques porteurs de spin ou non, tels que cuivre (II) et zinc (II). La coordination des ions métalliques contraint un changement de conformation des molécules. Les principales propriétés vibrationnelles et électroniques ont été dégagées à partir des résultats spectroscopiques infrarouge, Raman et UV-visible.

Les observables des interactions électroniques sont mieux mises en évidence par la RPE et les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Les principales propriétés vibrationnelles et électroniques des états fondamentaux et excités de complexes plan poly-aza du nickel (II) sont obtenues en solution et à l'état solide par spectroscopie d'absorption électronique et les profils d'excitation Raman. Une position cofaciale des entités moléculaires dans l'état solide permet d'interpréter les différences entre les propriétés du solide et celles des solutions.



Mots-clés :

Chaînes poly-aza - Polymétalliques - I.R. - Raman - R.P.E. - Magnétisme