HAL
open science

Synthèse et caractérisation de complexes de coordination contenant des ligands redox-actifs

Amélie Kochem

To cite this version:

Amélie Kochem. Synthèse et caractérisation de complexes de coordination contenant des ligands redox-actifs. Sciences agricoles. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENV029 . tel-00859702

HAL Id: tel-00859702

https://theses.hal.science/tel-00859702

Submitted on 9 Sep 2013

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **CHIMIE INORGANIQUE ET BIO-INORGANIQUE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Amélie KOCHEM

Thèse dirigée par **Fabrice Thomas** et
codirigée par **Olivier Jarjayes**

Préparée au sein du **Département de Chimie Moléculaire**
(**Laboratoire de chimie inorganique redox)**
dans **l'École Doctorale Chimie et Science du Vivant**

Synthèse et caractérisation de complexes de coordination contenant des ligands rédox-actifs

Thèse soutenue publiquement le **26 octobre 2012**,
devant le jury composé de :

Madame Olivia REINAUD
Professeur à l'Université Paris V, Rapporteur
Monsieur Peter FALLER
Professeur à l'Université Paul Sabatier, Rapporteur
Monsieur Marc FONTECAVE
Professeur au Collège de France, Président
Madame Marinella MAZZANTI
Ingénieur CEA, Examinateur
Monsieur Fabrice THOMAS
Professeur à l'Université Joseph Fourier, Examinateur
Monsieur Olivier JARJAYES
Maitre de Conférences à l'Université Joseph Fourier, Examinateur

Remerciements :

Ce mémoire est la finalité d'une thèse et d'une histoire commencée voilà maintenant quatre ans depuis mon arrivée à Grenoble. Vallonnée comme les alentours de Grenoble, cette histoire fut pourtant jonchée de bien plus de pics que de creux. Ceci, je le dois à tous mes collègues, mes encadrants, mes amis et ma famille que je tiens à remercier.

En tout premier lieu, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, le Professeur Fabrice Thomas et le Docteur Olivier Jajayes. Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans leurs conseils, leurs encouragements, leurs corrections et leur soutien incontestable. Voilà deux personnes bien complémentaires tant au niveau scientifique qu'humain et je n'aurai pu rêver meilleures écoles pour apprendre autant tout en m'épanouissant dans mon travail. Je les remercie pour toutes nos discutions et leurs suggestions qui m'ont permis d'avancer à grand pas avec une motivation grandissante, ainsi que pour le temps qu'ils ont toujours pris pour répondre à mes nombreuses « petites questions » malgré leurs emplois du temps souvent chargés.

Je suis extrêmement reconnaissante au Docteur Nicolas Leconte. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour son professionnalisme et les nombreux conseils en chimie organique qu'il m'a toujours apporté avec sympathie et qui m'ont permis d'avancer à grand pas dans mon travail. Travailler à ses côtés pendant toute la seconde moitié de ma thèse m'aura beaucoup appris (même concernant les extinctions de feux de paillasse), et fut un réel plaisir. Je le remercie pour son sarcasme et ses blagues qui n'ont d'égal que lui-même qui ont occasionnés au laboratoire (et en dehors) bon nombre de franche rigolade et participé à une ambiance générale plus que plaisante. Plus qu'un collège et qu'un guide en chimie organique, j'ai découvert une personne droite remplie de qualités (cachées sous cet air bourru), un ami.

J'en profite pour remercier Gisèle Gellon auprès de laquelle j'ai passé la première moitié de ma thèse et qui m'a permis de m'intégrer et souvent conseillé alors que je ne connaissais pas le laboratoire. Je la remercie également pour son aide (notamment pour la synthèse d'un composé soufré utilisé dans ces travaux et qui n'était pas le plus sympathique à réaliser) ainsi que pour sa gentillesse connue de tous. J'en profite également pour remercier toutes les personnes du laboratoire que j'ai côtoyé tous les jours pour leurs conseils ou simplement pour les discutions plaisantes que nous avons pu avoir : Amaury d'Hardemare

(PdII, IV, VI ? ☺), Sylvain Hamann (pour ses blagues légendaires qu'il aimait surtout faire aux étudiantes comme celle du rotavapor s'allumant grâce à un claquement de main), Didier Gaude (pour les discutions houleuses au café à propos de politique auxquelles j'aimais prêter l'oreille et pour sa force de persuasion quant à nous faire prendre des heures de vacation pour lesquelles je lui suis aujourd'hui reconnaissante), Guy Serratrice (pour ses bons conseils en cinétique), Damien Jouvenot (ou « Dadou » pour son humour et son amitié) ainsi que Catherine Belle, Guy Royal et Saioa Cobo.

Je ne peux oublier le Docteur Christian Philouze et le Docteur Benoit Baptiste du service de cristallographie. Leur aide, leur travail et leur rapidité m'auront été plus que précieuses (avec 44 structures cristallographiques résolues de nouveaux composés comptées par Christian, sans parler de celles qui n'ont pas marchées). Ils m'ont toujours accueilli avec beaucoup de gentillesse (même si parfois on pouvait entendre en riant un « ho non pas elle ! » me voyant arriver toutes les semaines avec de nouveaux pots de cristallisation☺), et je les remercie sincèrement pour cela.

Je n'oublie pas non plus le Docteur Maylis Orio qui a réalisé la plupart des calculs théoriques présentés dans ces travaux. Je la remercie très sincèrement pour cela ainsi que pour son soutien et les nombreuses discutions que nous avons pu avoir à ce sujet qui m'ont fortement éclairée. Je remercie également le Professeur Tim Storr et son étudiant en thèse Linus Chiang que j'ai eu l'opportunité de rencontrer qui ont également réalisé des calculs théoriques présentés dans ces travaux.

Enfin je voudrais remercier tout mes collègues doctorants et mes amis et qui font que ces années m'ont finalement parue bien trop courtes. Un grand merci à Mickaaaaaaaaaa !!!! rencontré à Paris et avec qui j'ai découvert Grenoble, vécu moult aventures plus folles les unes que les autres et réalisé beaucoup de collaborations avec le CEA (quant à l'organisation de soirées). Merci également à Grégory Thiabault (ou le « mangeur de pâtes ») également rencontré à Paris qui fit partie du trio de départ et fut parfois l'élément central de souvenirs hilarants. Je remercie très sincèrement Laureline Lecarme, doctorante en deuxième année de thèse, collègue de bureau, confidente et amie. Je la remercie pour les belles qualités qu'elle possède (sa gentillesse, son courage, son humour ravageur) car la vie et l'ambiance au bureau (au laboratoire et en dehors) n'auraient pas pu être les mêmes sans elle. Je remercie loulou qui a contribué à rendre ces années encore bien plus jolies et les points Smile's de la SNCF qui

nous auront permis de nous offrir quelques restaurants gastronomiques dans la capitale. Un grand merci à toutes les très belles rencontres que j'ai faites à Grenoble et qui sont devenues des ami(e)s : Romaric (aussi connu sous le nom de roro ou dieu, enfin selon lui, ou l'homme le plus patient et le plus attentif aux autres que je connaisse), Sandrine (pour son franc parlé, son amitié et son accueil de bout en bout : au tout début quand je suis arrivée et à la toute fin quand je suis partie), Thibault (pour sa belle amitié et ses chansonnettes en fin de soirée), Alex (MPR et notre bonjour inimitable), Emilie (ou mimi, merci pour le choix de la couleur et ton amitié), Mariam (beaucoup de bonheur à toi, à vous… ☺), Jérome (salut « M'sieur »), Diego (trop tardivement devenu notre collège de bureau) et tout ceux que je ne cite pas mais qui comptent quand même.

Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours. J'ai tout appris et j'apprends encore d'eux. Je leur dois tout et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I. Introduction bibliographique……..…….……13

Partie 1. De la découverte de radicaux organiques libres par Moses Gomberg à la chimie radicalaire d'aujourd'hui. 15

1.1 Qu'est ce qu'un radical organique libre? 16

1.2 La découverte capitale de Gomberg 17

1.3 Un héritage de grande envergure 17

Partie 2. Les radicaux dans les protéines 19

2.1 Les radicaux, des espèces ubiquitaires. 19

2.2 La Galactose oxydase, une métalloenzyme unique. 20

Partie 3. Caractérisation et propriétés des radicaux phénoxyles 23

3.1 Structure électronique et stabilisation 23

3.2 Electrochimie des radicaux phénoxyles 24

3.3 Structure de radicaux phénoxyles non coordinés 26

3.4 Spectroscopie UV-Vis 27

3.5 Spectroscopie RPE. 27

Partie 4. Elaboration de complexes métal-radical bioinspirés de la Galactose Oxydase 29

4.1 Complexes dérivés de ligands tripodes 30

4.2 Complexes dérivés du macrocycle TACN (1,4,7-triazacyclononane) 34

4.3 Complexes d'*o*-catécholate, d'*o*-phenylènediimide, d'*o*-benzènedithiolate, d'*o*-iminothiophénolate et d'*o*-amidophénolate 37

4.3.1 Degrés d'oxydation accessibles des ligands 37

4.3.2 Complexes d'*o*-catécholate, d'*o*-phenylènediimide, d'*o*-benzènedithiolate 38

4.3.3 Complexes d'*o*-amidophénolate 41

4.4 Ligands salen (ou bases de Schiff) 43

Partie 5. Complexes salen 45

5.1 Structure générale et chimie de coordination des ligands salen 45

5.2 Synthèse des ligands et complexes salen 46

5.3 Réactivité de complexes salen 48

5.3.1 Réactions énantiosélectives catalysées par des complexes de salen. 48
5.3.2 Réactions d'époxydation 50
5.3.3 Résolution cinétique par hydrolyse d'époxydes terminaux. 51
5.4 Chimie radicalaire des complexes salen 53
5.4.1 Complexes d'oxovanadium (IV). 54
5.4.2 Complexes de manganese 55
5.4.3 Complexes de fer 56
5.4.4 Complexes de cobalt. 58
5.4.5 Complexes de Nickel. 59
5.4.6 Complexes de cuivre 64
5.4.7 Complexes de zinc 66

Chapitre II. Complexes radicalaires de cuivre et nickel……..……..……71

Partie 1. Influence de la fonctionnalisation en *para* des phénolates sur la structure électronique des complexes Ni(II)-salen phénoxyle. 73

1.1 Introduction 73
1.2 Synthèse des ligands et complexes [$Ni^{II}(1^{tBu})$], [$Ni^{II}(1^{OMe})$] et [$Ni^{II}(1^{NMe2})$]..... 75
1.3 Electrochimie de [$Ni^{II}(1^{tBu})$], [$Ni^{II}(1^{tBu})$] et [$Ni^{II}(1^{NMe2})$] 76
1.4 Caractérisation par calculs théoriques des complexes neutres et monooxydés 78
1.5 RPE de [$Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, [$Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et [$Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ 81
1.6 Résonance Raman (RR) des complexes neutres et monooxydés 83
1.7 Spectroscopie UV-visible (UV-vis) et proche infra rouge (IR) 84
1.8 Analyse par calcul théorique des transitions dans le proche IR 87
1.9 Conclusion 88

Partie 2. Activité redox centrée sur le pont phénylènediamine dans les complexes salophen ……..….91

2.1 Introduction 91
2.2 Synthèse des ligands et complexes [$Cu(2^{OMe})$] et [$Cu(^{OMe}2)$] 91
2.3 Caractérisation structurale des complexes neutres 92
2.4 Electrochimie de [$Cu(2^{OMe})$] et [$Cu(^{OMe}2)$] 92
2.5 Caractérisation structurale de [$Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ 93
2.6 Caractérisation par calculs théoriques des complexes neutres et monooxydés 95
2.7 Analyse par calcul théorique des transitions dans le proche IR 96

2.8 Résonance Raman (RR) des complexes neutres et monooxydés. 99
2.9 Conclusion 100

Partie 3. Complexes dissymétriques Ni(II)-salophen : déplacement du site d'oxydation induit par un effet de protonation. 101

3.1 Introduction 101
3.2 Synthèse des ligands et complexes $[Ni(3H)]^{+}$ et [Ni(3)] 101
3.3 UV-visible des complexes non oxydés [Ni(3)] et $[Ni(3H)]^{+}$ 102
3.4 Electrochimie de [Ni(3)] et $[Ni(3H)]^{+}$ 103
3.5 UV-visible des complexes monooxydés $[Ni(3)]^{\bullet+}$ et $[Ni(3H)]^{\bullet 2+}$ 104
3.6 Caractérisation par RPE et calculs DFT de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(3H)]^{\bullet 2+}$ 104
3.7 Caractérisation par calculs théoriques des complexes monooxydés 106
3.8 Conclusion 108

Partie 4. Complexes salen tétra-azotés de Cuivre et de Nickel 109

4.1 Introduction 109
4.2 Synthèse des ligands et complexes $[M(1_{N4}^{tBu})]$ et $[M(4_{N4}^{tBu})]$ 111
4.3 Caractérisation structurale de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})]$ 112
4.4 Caractérisation spectroscopique des complexes neutres en solution 114

4.4.1 Complexes de nickel $[Ni(1_{N4}^{tBu})]$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})]$ 114
4.4.2 Complexes de cuivre $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ et $[Cu(4_{N4}^{tBu})]$ 115

4.5 Electrochimie de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$, $[Ni(1_{N4}^{tBu})]$, $[Cu(4_{N4}^{tBu})]$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})]$ 117
4.6 Caractérisation structurale des complexes monooxydés 119
4.7 Caractérisation par calculs théoriques des complexes neutres et monooxydés 123
4.8 RPE de $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ 125
4.9 UV-visible et proche infra rouge (IR) des complexes monooxydés 127
4.10 Analyse par calcul théorique des transitions dans le proche IR 128
4.11 Conclusion 130

Partie 5. Complexes de thiosemicarbazones 131

5.1 Complexes de thiosemicarbazones symétriques 131

5.1.1 Introduction 131
5.1.2 Synthèse des complexes [Cu(6)] et [Ni(6)] 132
5.1.3 Electrochimie de [Cu(6)] et [Ni(6)] 132

5.1.4 UV-vis des complexes neutres, monooxydés et réduits 134
5.1.5 RPE des complexes neutres, monooxydés et réduits 136
5.1.6 Conclusion 139
5.2 Complexes hybrides phénol-thiosemicarbazone 140
5.2.1 Introduction 140
5.2.2 Synthèse des ligands et complexes Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] 141
5.2.3 Caractérisation structurale des complexes neutres [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] . 143
5.2.4 Electrochimie de [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] 144
5.2.5 UV-vis et proche IR de [Ni(7)], [Ni(8)], $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$. 147
5.2.6 RPE de $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ 149
5.2.7 Conclusion 151
Partie 6. Complexes hybrides dipyrrométhène-phénolates de cuivre et nickel 153
6.1 Introduction 153
6.1.1 Chimie redox des porphyrines 153
6.1.2 Ligands dipyrrométhènes 154
6.1.3 Ligand hybride bis(di-*tert*-butyl-phénol)-dipyrrine 155
6.2 Synthèse du ligand $H_3$10 et des complexes de Cu^{II} et de Ni^{II} 156
6.3 Caractérisation structurales des complexes neutres et calculs DFT 156
6.4 Electrochimie de $[Ni(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)^{\bullet}]$ 161
6.5 Caractérisation structurale des complexes dioxydés $[Ni(10)]^{+}$ et $[Cu(10)]^{+}$ et calculs DFT 163
6.6 Caractérisation RPE des composés $[Ni(10)^{\bullet}]$, $[Ni(10)]^{+}$, $[Cu(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)]^{+}$ 166
6.7 UV-vis et proche infra rouge de $[Ni(10)^{\bullet}]$, $[Ni(10)]^{+}$, $[Cu(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)]^{+}$ et analyse des transitions par calculs DFT 169
6.8 Conclusion : 174
Chapitre III. Complexes de cobalt(II) impliquant des ligands redox actifs…….....175
Partie 1. Complexes salen de Co(II) 177
1.1 Introduction. 177
1.2 Synthèse des ligands et complexes $[Co(1^{tBu})]$, $[Co(1^{OMe})]$, $[Co(1^{tBu})]^{+}$, $[Co(1^{OMe})]^{+}$, $[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^{+}$ et $[Co^{III}(1^{OMe})(im)_2]^{+}$. 178
1.3 Géométrie et structure électronique de $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$. 180

1.4 Electrochimie de $[Co(1^{OMe})]$, $[Co(1^{tBu})]$, $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ 184
1.5 Caractérisation des complexes monooxydés en présence de *N*-méthylimidazole... 187
1.6 Caractérisation des complexes monooxydés dans CH_2Cl_2. 189
1.7 Caractérisation des complexes dioxydés dans CH_2Cl_2. 193
1.8 Conclusion 198

Partie 2. Complexes salen tétra-azotés de Co(II) 201

2.1 Introduction 201
2.2 Synthèse des complexes $[Co(1_{N4}^{tBu})]$, $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ et $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ 201
2.3 Géométrie et structure électronique du complexe neutre $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ 203
2.4 Electrochimie de $[Co(L_{1N4}^{tBu})]$ et $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ 206
2.5 Caractérisation du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ dans CH_2Cl_2. 208
2.6 Caractérisation du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ en présence de *N*-méthylimidazole ou de pyridine. 212
2.7 Caractérisation du complexe dioxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ dans CH_2Cl_2 217
2.8 Conclusion 219

Partie 3. Complexes hybrides dipyrrométhène-phénolates de Co(II) 221

3.1 Introduction 221
3.2 Synthèse et caractérisation du complexe neutre [Co(10)] 221
3.3 Caractérisation du complexe dioxydé $[Co(10)]^+$ 225
3.4 Conclusion 228

Chapitre IV. Catalyse d'oxydation d'alcools par des comlplexes radicalaires.....229

Partie 1. Introduction 231

1.1 Introduction bibliographique 231

Partie 2. Catalyse d'oxydation aérobie d'alcools en aldéhydes 237

2.1 Conditions opératoires 237
2.2 Réactivité des complexes radicalaires pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en benzaldéhyde 238
2.3 Conclusion 242

Conclusion générale 245
Experimental section 251

1 General 251
2 Ligand synthesis 258
3 Complexes synthesis and chemical oxidation 263

Annexes 285

Publication des travaux 289

Bibliographie 291

Présentation générale

Présentation générale

Durant 3,8 milliards d'années d'évolution et de sélection naturelle, la nature s'est perfectionnée pour arriver à des solutions qui sont en parfaite harmonie avec le monde qui les entoure. Les enzymes, qui sont des catalyseurs biologiques non polluants, très efficaces et économes en énergie et en matériaux, en sont la preuve vivante. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des macromolécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés, capables de catalyser les réactions chimiques de la cellule, en les orientant et de les accélérant de manière extraordinaire (jusqu'à 10^{17} fois). Environ un tiers des enzymes sont des métalloenzymes, c'est-à-dire qu'elles possèdent un ou plusieurs ions métalliques au sein de leur structure. L'association métal-protéine leur confère des propriétés uniques et essentielles à leur activité catalytique ou au maintien de leur structure tridimensionnelle. « La vie n'est donc pas seulement organique mais aussi « minérale », la chimie biologique pas seulement bio-organique mais aussi bio-inorganique ».[1]

La vie est également radicalaire, car si l'existence des radicaux organiques a longtemps été controversée par la communauté des chimistes, il est aujourd'hui clairement établi que ces espèces jouent un rôle fondamental dans le monde du vivant (signalisation, lutte anti-infectieuse, catalyse…). De nombreuses enzymes radicalaires ont été décrites telles les cytochromes P450 ou la Galactose Oxydase. Cette dernière possède un radical tyrosyl stable coordiné à un ion cuivre(II) au sein de son site actif. Son activité (oxydation d'alcools en aldéhydes) est étroitement corrélée à la présence du cofacteur radicalaire et à la synergie métal-radical lors des cycles catalytiques. Depuis la découverte de la Galactose Oxydase au cours des années 90, l'interaction des métaux de transition avec les radicaux organiques, en particulier les phénoxyles, est devenue un domaine de recherche très actif. C'est dans ce domaine que se situent les travaux de cette thèse.

Comment la nature fonctionne-t-elle au niveau moléculaire ? Les seules caractérisations biochimiques et physico-chimiques des enzymes ne suffisent pas toujours à identifier finement leurs sites actifs et leurs modes de fonctionnement. C'est pourquoi depuis

[1] Cours « la chimie du vivant : enzymes et métalloenzymes, des bio-catalyseurs fascinants » de Fontecave, M. Collège de France, **2008-2009**.

plusieurs décennies, les chimistes travaillent de concert avec les biologistes afin de comprendre les aspects structuraux, électroniques et mécanistiques des sites actifs de métalloprotéines. Cette approche visant à synthétiser et à caractériser de petits composés modèles qui miment uniquement les propriétés spécifiques de ces sites actifs porte le nom de **chimie biomimétique**.

Mais il y a une différence fondamentale entre « faire du biomimétisme » et copier la nature. Il s'agit de "***refaire ce que la vie a fait, mais à notre façon***", comme le dit Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de chimie en 1987. Car le chimiste est aussi un créateur : il n'est pas limité à élaborer des complexes modèles qui miment au mieux les propriétés structurales et physico-chimiques du site actif des métalloenzymes, il peut également s'en inspirer pour créer des objets possédant de nouvelles propriétés structurales ou encore fonctionnelles qui n'ont pour limite que son imagination : c'est l'approche **bio-inspirée**. Ces études peuvent apporter des bénéfices considérables à la chimie, puisqu'en s'inspirant de métalloenzymes, de nouveaux catalyseurs (possédant une utilisation plus pratique : meilleure stabilité à long terme, plus large éventail d'application…) ainsi que de nouvelles méthodes de synthèse peuvent par exemple être développés.

Dans ce contexte, l'étude de la Galactose Oxydase est devenue un exemple classique de recherche interdisciplinaire, associant biologistes, chimistes et physico-chimistes pour comprendre comment la nature exploite les propriétés d'un radical pour faire de la catalyse tout en le rendant inoffensif pour la cellule. Un grand nombre de complexes biomimétiques ou bioinspirés de métaux de transition avec un, deux ou trois radicaux coordinés ont ainsi été synthétisés ces dernières années et ont fait l'objet de caractérisations physiques détaillées. Comprendre la structure électronique de complexes comportant des ligands redox-atifs pour pouvoir appréhender leur réactivité n'est cependant pas trivial, et l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales sophistiquées est souvent un pré-requis pour progresser dans ce domaine. Le cœur de ces travaux de thèse est la mise au point et l'élucidation de la structure électronique de complexes radicalaires impliquant des ligands phénoxyles, anilinyles, thiyles, ou π-diimine.

<u>Cette thèse est divisée en quatre chapitres principaux :</u>

- Dans le chapitre premier, on trouvera une présentation bibliographique allant de la découverte des radicaux organiques à la fin du XIXème siècle jusqu'à leur mise en évidence dans les protéines. Un intérêt particulier sera porté à la Galactose Oxydase et à son site actif

comportant un cœur Cu(II)-phénoxyle. Nous décrirons alors les techniques de caractérisations et les propriétés de radicaux phénoxyles libres. Nous verrons ensuite comment les chimistes ont élaboré des complexes bioinspirés de la Galactose Oxydase permettant de supporter une chimie redox centrée sur le ligand. Pour cela nous décrirons les différentes classes majeures de ligands redox actifs utilisés, en détaillant quelques exemples représentatifs de chaque famille.

- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude de la chimie redox de complexes de nickel(II) et de cuivre(II). Nous utiliserons des ligands de type salen, salen tétra-azotés, (bis)-thiosemicarbazones, ainsi que des ligands hybrides phénol/thiophénol-thiosemicarbazones et dipyrrométhène-phénols. Nous verrons qu'il est possible de contrôler le site d'oxydation et le caractère localisé *versus* délocalisé du radical en fonctionnalisant judicieusement les ligands salen par des groupements électronneurs ou en les dissymétrisant. Nous verrons que remplacer les phénols par des anilines au sein de salen, c'est-à-dire créer une sphère de coordination identique à celle des porphyrines, modifie profondément les propriétés des complexes oxydés et permet d'accéder aisément à des radicaux anilinyles coordinés très stables. Enfin, nous montrerons qu'il est possible d'élaborer des ligands possédant une chimie redox riche aussi bien en oxydation qu'en réduction en fonctionnalisant des fragments thiosemicarbazones ou dipyrrométhène par des di-*tert*-butyl-phénols.
- Le troisième chapitre concerne la caractérisation de complexes salen à base de cobalt(II) qui, à l'origine de ce travail, étaient supposés favoriser une activité redox centrée sur le métal. Comme nous le verrons, les complexes salens de Co^{II} oxydés (qui sont des catalyseurs réputés pour l'ouverture d'époxydes), ne peuvent être assimilés à des systèmes Co(III)-salen exclusifs. Le ligand participe peu ou prou à l'activité redox et ces complexes sont mieux décrits comme hybrides entre les formes Co(II)-radical et Co(III). Cette étude sera étendue à des systèmes impliquant des salen tétra-azotés et des ligands hybrides dipyrrométhène-phénolates afin d'évaluer l'influence du ligand sur la structure électronique.
- Enfin dans le quatrième chapitre, nous décrirons la réactivité des complexes radicalaires pour l'oxydation aérobie d'alcools en aldéhydes et étabirons des corrélations structure-activité.
- La dernière partie de ce manuscrit est une conclusion générale sur ces travaux.

Chapitre I

Introduction bibliographique

Partie 1. De la découverte de radicaux organiques libres par Moses Gomberg à la chimie radicalaire d'aujourd'hui. 15
Partie 2. Les radicaux dans les protéines 19
Partie 3. Caractérisation et propriétés des radicaux phénoxyles 23
Partie 4. Elaboration de complexes métal-radical bioinspirés de la Galactose Oxydase 29
Partie 5. Complexes salen 45

Partie 1. De la découverte de radicaux organiques libres par Moses Gomberg à la chimie radicalaire d'aujourd'hui.

Moses Gomberg, Professeur de chimie de l'Université du Michigan, découvrit pour la première fois en 1900 un radical organique libre avec un temps de vie mesurable et affirma ce qui était jusqu'alors considéré comme impossible. Un siècle plus tard, les chercheurs s'intéressant à la chimie des radicaux organiques libres considèrent Gomberg comme le fondateur de ce domaine. Son travail a conduit à des théories modernes sur la structure et la réactivité des molécules organiques dont l'application a eu un impact énorme sur la vie moderne.

Aujourd'hui nous savons que les radicaux organiques libres sont essentiels au fonctionnement de certaines enzymes du corps humain. Nous savons que les radicaux organiques libres sont impliqués dans le processus de vieillissement du corps, dans son bon fonctionnement, dans le développement de certains cancers et de certaines autres maladies graves. La compréhension des propriétés des radicaux organiques libres a aidé à expliquer la synthèse de l'ADN dans le corps ainsi que de nombreux autres phénomènes naturels, de la détérioration des aliments aux coups de soleil. Les radicaux organiques libres jouent également un rôle majeur dans la production de plastiques, de caoutchoucs synthétiques, et d'autres matériaux synthétiques largement utilisés.

En 2000, à l'Université du Michigan, lors de la cérémonie du 100ème anniversaire des découvertes de Gomberg, la Société Chimique Américaine désigna ses travaux sur les radicaux organiques libres comme étant une découverte chimique capitale, nationale et historique. Sur la plaque de commémoration on peut lire : "*In 1900, Moses Gomberg, Professor of Chemistry at the University of Michigan, confirmed the existence of a stable, trivalent organic free radical: triphenylmethyl. In so doing, he challenged the then prevailing belief that carbon could have only four chemical bonds. Gomberg's discovery made a major contribution to theoretical organic chemistry and fostered a field of research that continues to grow and expand. Today, organic free radicals are widely used in plastics and rubber manufacture, as well as medicine, agriculture and biochemistry.*"

1.1 Qu'est ce qu'un radical organique libre?

D'un point de vue sémantique, le mot **radical** provient du latin *radix* signifiant « racine ». Il peut avoir plusieurs significations : en linguistique, par exemple, un radical est la plus petite unité lexicale ; en mathématique le radical est un symbole exprimant l'extraction d'une racine d'un nombre.

En chimie, rappelons que les molécules sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes (liaisons chimiques) dans lesquelles chacun des atomes met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. La plupart des molécules contiennent un nombre pair d'électrons, alors qu'un **radical** (souvent appelé **radical libre**) est une espèce chimique (atome ou groupe d'atomes) possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. Il se note par un point ($R^{\bullet}$). La plupart du temps, la présence d'un électron célibataire confère à ces molécules, une grande instabilité (car elles ne respectent pas la règle de l'octet) : ceci signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés (atomes ou molécules) dans des processus le plus souvent non spécifiques, et que leur durée de vie en solution est très courte. Si un radical possède un, deux ou trois électrons célibataires, on le nomme **monoradical**, **biradical**, **triradical**, etc, et la stabilité de ces entités chimiques décroît généralement lorsque le nombre d'électrons célibataires augmente.

Un radical libre peut réagir avec un autre radical libre, mais celui-ci réagit plus souvent avec une molécule stable, dont tous les électrons sont appariés. Le radical peut réagir (Figure 1) : (1) en donnant un électron à une molécule, (2) en enlevant un électron d'une molécule, (3) en enlevant un groupe d'atomes d'une molécule, ou (4) en s'additionnant lui-même sur une molécule. Lorsque le radical réagit avec une molécule stable de cette manière, celle-ci est alors convertie en radical libre. Ceci conduit alors à une réaction radicalaire en chaîne.

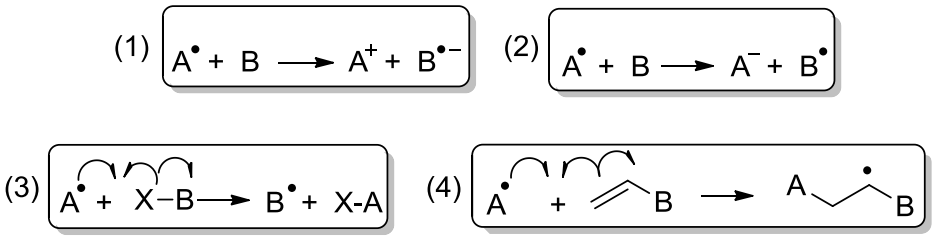


Figure 1: Exemples de réactions d'un radical.

1.2 La découverte capitale de Gomberg

Les scientifiques du XIX siècle supposaient qu'un radical libre porté par un carbone pouvait exister. Cependant après de nombreuses tentatives infructueuses pour isoler ce type d'espèce, ils conclurent qu'ils avaient tort et que le carbone devait toujours être tétravalent (formant quatre liaisons). Ceci changea brusquement en 1900 lorsque Moses Gomberg, alors qu'il tentait de synthétiser un composé carboné nommé hexaphényléthane, synthétisa le radical triphénylméthyle ou trityle (1) (Schéma 1) stable et persistant. Gomberg traita le chlorure de triphénylméthyle par un métal (argent ou zinc) et obtint une solution colorée, qui après réaction avec l'oxygène donna le peroxyde (2) (Schéma 1). En solution, Gomberg identifia cette espèce comme étant le radical libre triphénylméthyle, cette espèce si longtemps insaisissable, et montra que le carbone n'était pas toujours tétravalent - point de vue qui prévalait alors.

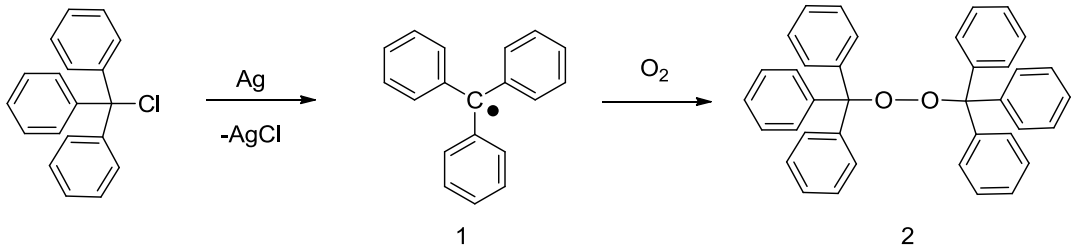


Schéma 1: Chlorure de triphénylméthyle, radical triphénylméthyle (1) et peroxyde correspondant (2).

Gomberg publia ses travaux en 1900,[2] mais l'existence du triphénylméthyle et d'autres radicaux libres resta un sujet de controverse pendant environ une décennie. Ces molécules furent considérées comme des curiosités, même après que la communauté scientifique eu reconnue leur existence. Ce n'est pas avant les années 1930 que les radicaux libres entrèrent dans le courant dominant de la chimie organique.

1.3 Un héritage de grande envergure

La communauté scientifique a commencé à reconnaître l'importance des radicaux libres en 1929, lorsque Friedrich Paneth et Wilhelm Hofeditz produisirent le radical libre méthyle, $^{\bullet}CH_3$.[3] Contrairement au radical trityle, le radical méthyle ne pût être isolé. Ceci montra que les radicaux organiques libres pouvaient exister transitoirement et suggéra que de nombreuses réactions chimiques pouvaient impliquer ces espèces.

[2] Gomberg, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. **1900**, *33*, 3150; Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc*. **1900**, *22*, 757.
[3] Paneth, F.; Hofedit, W. *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*. **1929**, *62B*, 1335.

Les premières réactions d'additions radicalaires furent mises en avant dès 1933 par Morris Kharasch et son élève, Frank Mayo.[4] Leur travail, couplé à celui de Gomberg et d'autres, ouvrit la voie au développement de matériaux synthétiques allant du caoutchouc aux matières plastiques par polymérisation radicalaire.

La polymérisation conventionnelle a continué d'être utilisée pour produire notamment du nylon. Mais la polymérisation radicalaire présente des avantages tels que la tolérance élevée aux impuretés chimiques et aux températures extrêmes, ainsi que la possibilité d'être utilisée avec une large gamme de monomères (molécules organiques). Aujourd'hui, les radicaux libres sont impliqués dans la synthèse de près de la moitié des polymères que nous utilisons, tels que les emballages de denrées alimentaires, peintures, adhésifs, films, moquettes, tuyauteries, cette liste n'étant pas exhaustive.

En médecine, la caractérisation de radicaux libres, en particulier ceux formés par l'oxygène, a permis de mettre en lumière la nature du stress oxydant. Il s'agit d'une situation caractérisée par une accumulation excessive de radicaux issus de l'oxygène moléculaire, comme le radical superoxyde ou le radical hydroxyle, qui dépasse les capacités anti-oxydantes de l'organisme. De telles situations extrêmes peuvent conduire à des pathologies graves. Ceci a permis de développer de nouvelles applications thérapeutiques, telles que l'utilisation d'antioxydants. Les radicaux sont également connus pour entrainer des liaisons dans l'ADN, aboutissant souvent à la formation de cancers ou d'autres maladies : nous savons, par exemple, que les radicaux libres formés par une exposition excessive aux rayons ultraviolets du soleil peuvent entraîner des cataractes.

Alors que certains radicaux peuvent être nocifs, il est aujourd'hui clairement établi que de nombreux radicaux libres sont des composants essentiels de certaines protéines, les enzymes.

[4] Kharasch, M. S.; Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2468.

Partie 2. Les radicaux dans les protéines

2.1 Les radicaux, des espèces ubiquitaires.

Il est généralement admis que les radicaux libres, espèces chimiques très réactives, sont des « poisons » pour les systèmes vivants qui ont élaboré des mécanismes efficaces pour s'en protéger et s'en débarrasser lorsqu'ils viennent à se former, par accident (cas du stress oxydant).[1]

Cette idée de l'incompatibilité biologique des radicaux doit être fondamentalement remise en cause à la lumière de toute une série d'observations biochimiques qui démontrent qu'une très grande quantité de réactions métaboliques et biosynthétiques font intervenir des intermédiaires radicalaires, remarquablement bien contrôlés, ouvrant largement le spectre des possibilités chimiques de transformation de la matière vivante. Les réactions radicalaires en enzymologie sont le plus souvent associées à des réactions dites difficiles en raison de leurs barrières cinétiques et/ou thermodynamiques élevées.[1]

Depuis les années 1970, il est établi que des radicaux stables existent dans les enzymes et qu'ils sont impliqués dans de nombreux processus biologiques. Ces quinze dernières années, un grand nombre de réactions enzymatiques utilisant la chimie radicalaire a été mis en évidence. Par exemple, les Ribonucléotides Réductases (RNR), essentielles à la synthèse de l'ADN, contiennent des radicaux de type cystéinyles (Figure 2-b) (RNR de classe I et II) ou de type glycyle (Figure 2-a) (RNR anaérobie de classe III). Des radicaux de type tryptophanyle (Figure 2-c) sont également bien connus et se trouvent par exemple dans les cytochrome c peroxydases.

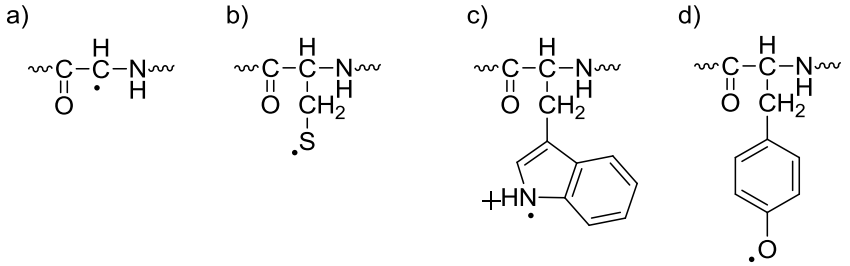


Figure 2: Radicaux a) glycyle, b) cystéinyle, c) tryptophanyle et d) tyrosinyle provenant de l'oxydation monoélectronique de chaîne de protéines.

C'est également durant les années 70, que Reichard et *al.*[5] ont montré que des radicaux phénoxyles (Figure 2-d) pouvaient provenir de l'oxydation monoélectronique du cycle phénolique des tyrosines dans certaines protéines, et qu'ils pouvaient donc être impliqués

[5] Ehrenberg, A.; Reichard, P. *J. Biol. Chem.* **1972**, *247*, 3485.

dans des processus biologiques. Le nouveau terme de **« tyrosinyle »** a ensuite été introduit pour désigner ces résidus (Figure 2-d). Lorsque ce terme est restreint à la structure phénolique on parle de **radical phénoxyle**. Les radicaux tyrosinyles constituent aujourd'hui la famille la plus importante et la plus représentative des radicaux biologiques et ceux-ci sont rencontrés dans bon nombre d'enzymes (Photosystème II, Prostaglandine Synthase, Galactose Oxydase, Glyoxal Oxydase etc).[6]

Presque toutes ces protéines sont des métalloenzymes, et le cofacteur organique sert à compléter ou à assister le transfert d'électron conduit par le métal. Parmis les enzymes qui sont sus-citées, certaines impliquent un radical libre ou en liaison H avec un donneur (imidazole d'His). Une des dernières plus grandes avancées dans l'histoire des radicaux tyrosinyles fut la caractérisation du site actif de la Galactose Oxydase dans le milieu des années 90. Pour la première fois, il fût démontré que ces radicaux pouvaient exister coordinés à un ion métallique.[7] La Galactose Oxydase et la Glyoxale Oxydase sont donc en ce sens uniques puisqu'elles possèdent un **radical directement coordiné à l'ion métallique**.

2.2 La Galactose oxydase, une métalloenzyme unique.

La Galactose Oxydase (GO) est une métalloenzyme à cuivre, d'origine fongique (*Dactylium dendroides* entre autre) qui fait partie de la classe des oxydases radicalaires à cuivre qui inclut également la Glyoxal Oxydase. La GO catalyse l'oxydation d'une large gamme d'alcools primaires en aldéhydes correspondants, avec la réduction concomitante de l'oxygène moléculaire en peroxyde d'hydrogène :

$$RCH_2OH + O_2 \rightarrow RCHO + H_2O_2$$

Le site actif de la GO est formé d'un atome de cuivre en géométrie pyramide à base carrée avec la Tyr495 qui occupe la position axiale (Figure 3). L'His581, l'His496, la Tyr272 et un ligand exogène (H_2O ou acétate qui remplace le substrat) sont coordinés au cuivre en positions équatoriales.[8,9] Une caractéristique notable de ces ligands est le lien thioéther entre la Cys228 et la Tyr272 en position *ortho* du groupement hydroxyle, dont le rôle est certainement d'abaisser le potentiel redox du couple tyrosyle/tyrosine.

---

[6] Voir la partie concernant les métalloenzymes radicalaires de : Whittaker, J. W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347.
[7] Whittaker, M. M.; Kersten, .P. J.; Cullen, D.; Whittaker, J. W. *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 36226.
[8] Ito, N.; Phillips, S. E. V.; Stevens, C.; Ogel, Z. B.; McPherson, M. J.; Keen, J. N.; Yadav, K. D. S.; Knowles, P. F. *Nature*. **1991**, *350*, 87.
[9] Ito, N.; Philips, S. E. V.; Yadav, K. D. S.; Knowles, P. F. *J. Mol. Biol.* **1994**, 794.

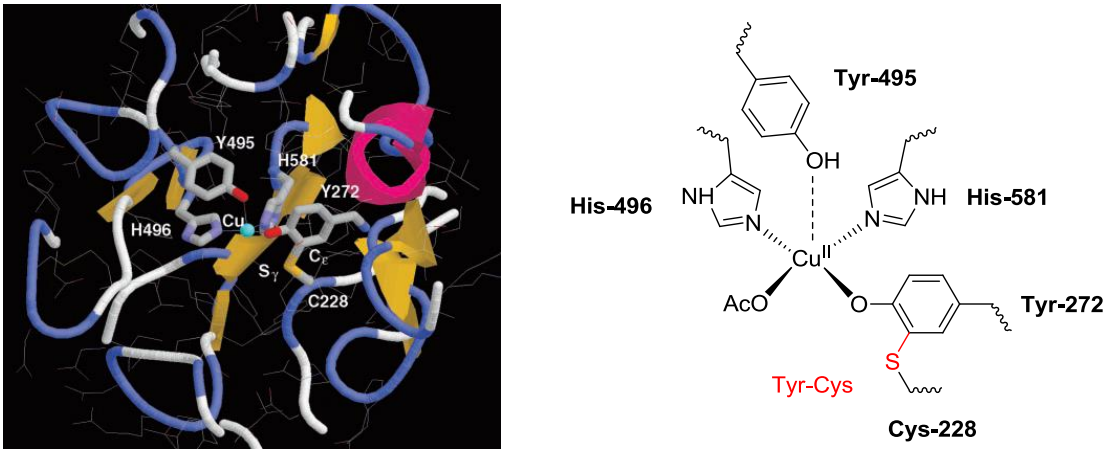


Figure 3: Site actif de la GO inactive : à gauche: structure cristallographique, à droite : représentation schématique avec la liaison covalente entre la Tyr-272 et la Cys-228 en rouge.

L'enzyme peut exister sous trois degrés d'oxydation bien connus : la forme oxydée cuivre(II)-radical tyrosinyle, la forme intermédiaire cuivre(II)-tyrosinate, et la forme réduite cuivre(I)-tyrosine :

$$Cu^{II}\text{-}O^{\bullet} \underset{-e-}{\overset{+e-}{\rightleftharpoons}} Cu^{II}\text{-}O \underset{-e-}{\overset{+e-}{\rightleftharpoons}} Cu^{I}\text{-}O(H)$$

Figure 4: Les trois états redox de la GO.

La première et la dernière forme sont les seules formes actives dans le cycle catalytique. La valeur du couple redox phénoxyle/phénolate a été estimée à +0.01V *vs* Fc^{+}/Fc à pH 7, et des études spectroscopiques menées sur la forme oxydée ont montré que le radical était principalement porté par le résidu Tyr272 lié en position équatoriale. L'enzyme est relativement stable sous sa forme oxydée avec un temps de demi-vie de 7.2 jours en absence de substrat.[10] Le radical de la GO conduit à un spectre UV-visible inhabituel pour une métalloprotéine à cuivre, avec des bandes intenses à 445 et 800 nm[11] principalement attribuées à des transitions de transfert de charge et π -π* du groupement tyrosinyle. Un fort couplage antiferromagnétique entre le radical tyrosinyle et l'ion cuivre(II) induit un état fondamental diamagnétique, avec un écart entre l'état singulet et triplet supérieur à 200 cm^{-1}.[12,13]

[10] Wright, C.; Sykes, A. G. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *85*, 237.
[11] Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 6074.
[12] Whittaker, M.M.; Ekberg, C. A.; Peterson, P.; Sendova, M. S.; Day, E. P.; Whittaker, J. W. *J. Mol. Cat. B.* **2000**, *8*, 3.
[13] Rokhsana, D.; Dooley, D. M.; Szilagyi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15550.

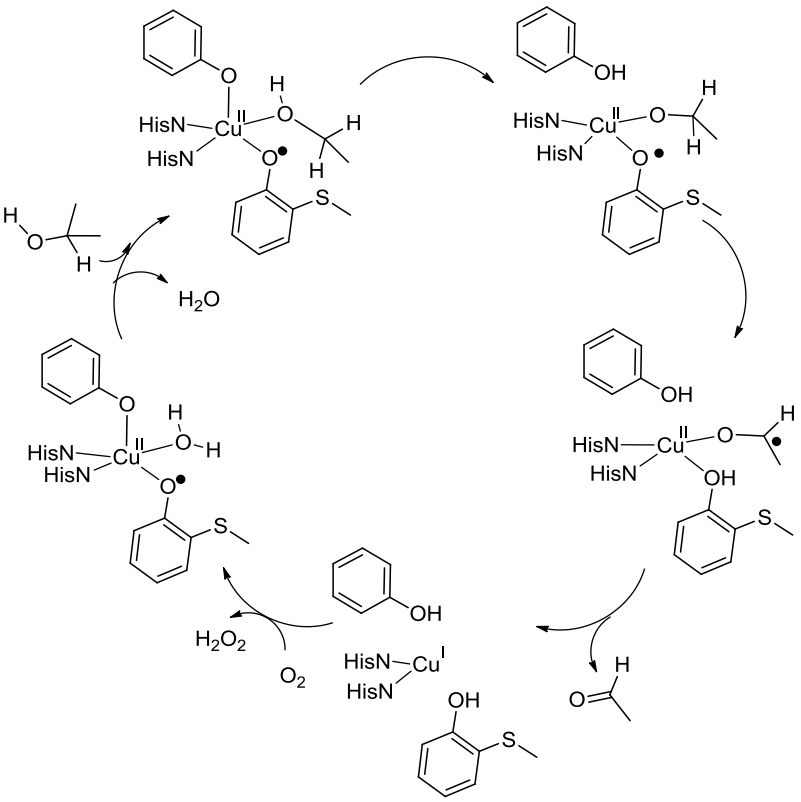


Figure 5: Cycle catalytique de la GO.

La catalyse par la GO procède selon un mécanisme de type ping-pong (Figure 5).[14,15,16] L'alcool se lie au site actif et le radical tyrosinyle réalise l'arrachage de l'atome d'hydrogène du substrat (l'affinité thermodynamique du radical tyrosinyle étant haute).[17] L'ion métallique réduit ensuite le radical carbonyl transitoire par transfert monoélectronique direct.[18,19] D'importants effets isotopiques ont été mesurés, montrant que l'abstraction d'hydrogène est l'étape limitante.[11] L'aldéhyde est ensuite libéré dans le milieu et le site cuivre(I)-tyrosine lie le dioxygène qui va rapidement être réduit en H_2O_2, régénérant ainsi l'état initial cuivre(II)-radical phénoxyle.

[14] Whittaker, M. M.; Ballou, D. P.; Whittaker, J. W. *Biochemistry*. **1998**, *37*, 8426.
[15] Branchaud, B. P.; Montague-Smith, M. P.; Kosman, D. J.; McLaren, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 798.
[16] Wachter, R. M.; Branchaud, B. P. *Biochim. Biophys. Acta*. **1998**, *1384*, 43.
[17] Fontecave, M.; Pierre, J. L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 653.
[18] Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. *Biochemistry*. **2001**, *40*, 7140.
[19] Minasian, S. G.; Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. *Biochemistry*. **2004**, *43*, 13683.

Partie 3. Caractérisation et propriétés des radicaux phénoxyles

Le terme de radical « phénoxyle » a été introduit pour la première fois en 1914 par Pummerer[20] pour désigner des espèces impliquées dans l'oxydation de naphtols et phénanthroles ; ce n'est que durant les années 60 que leur existence a été démontrée par RPE. Même si certains radicaux phénoxyles ont été désignés comme stables en 1967,[21] ceux-ci restent cependant rares à cette période comparés aux nitroxydes par exemple. C'est la déficience en électrons de ces espèces qui les rend hautement instables.[20] Même si certaines techniques spécifiques telles que la photolyse flash ou la radiolyse pulsée (avec suivi UV-vis ou RPE) ont été utilisées avec succès pour les détecter, ces études restent marginales. Les chimistes ont donc développé des stratégies pour les stabiliser suffisamment pour permettre leur manipulation et leur caractérisation par des techniques plus classiques.

3.1 Structure électronique et stabilisation

Le défi consistant à stabiliser les radicaux phénoxyles a été relevé en considérant leur distribution électronique. Le « trou » électronique des radicaux phénoxyles est souvent considéré comme localisé sur l'atome d'oxygène. Cette représentation n'est pourtant pas entièrement vraie puisque la densité de spin n'est pas exclusivement localisée sur cet atome. Une description plus correcte est obtenue en considérant les formes de résonance représentées dans la Figure 6. Celles-ci montrent clairement qu'une partie significative de la densité de spin est délocalisée sur les positions *ortho* et *para*, conduisant à une réactivité accrue sur ces positions. La stabilisation des radicaux phénoxyles implique donc une substitution au niveau de ces positions. Certains exemples de radicaux phénoxyles stables n'étant pas protégés en position *para* existent néammoins, mais restent très rares.[22,23]

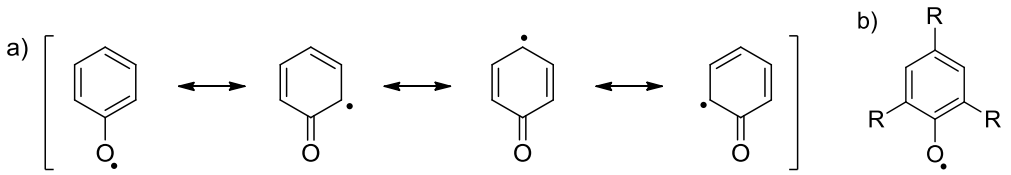


Figure 6: a) formes de résonance de radicaux phénoxyles, b) stabilisation par fonctionnalisation en positions *ortho* et *para* du radical phénoxyle.

[20] Pummerer, R.; Frankfurter, F. *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 1479.
[21] Altwicker, E. R. *Chem. Rev*. **1967**, *67*, 475.
[22] Zurita, D.; Gautier-Luneau, I.; Ménage, S.; Pierre. J.L.; Saint-Aman, E. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 46.
[23] Shimazaki, Y.; Huth, S.; Hirota, S.; Yamauchi, O. *Inorg. Chim. Acta*. **2002**, *331*, 168.

Dans le but d'augmenter la stabilisation, des substituants doivent être capables de compenser efficacement le déficit électronique par effet inductif ou mésomère. A l'heure actuelle, les radicaux phénoxyles les plus stables sont ceux substitués au niveau des positions *ortho* et *para* par des groupements aromatiques, des hétéroamotes substitués (-OR, -NR_2, -SR) ou des groupements alkyles stériquement encombrés. Parmi ceux-ci, le groupement *tert*-butyl est le plus représentatif, certainement du fait de la disponibilité commerciale de nombreux précurseurs pour la synthèse organique. Des espèces de type Cu(II)-radical classées par stabilité décroissante sont représentées dans la Figure 7.[24,25] Le temps de demi-vie accru de (a) comparé à (b) s'explique par le fait que le groupement méthoxy est plus électrodonneur comparé au *ter*t-butyl (σ^+ Hammet = -0.778 comparé à -0.256).

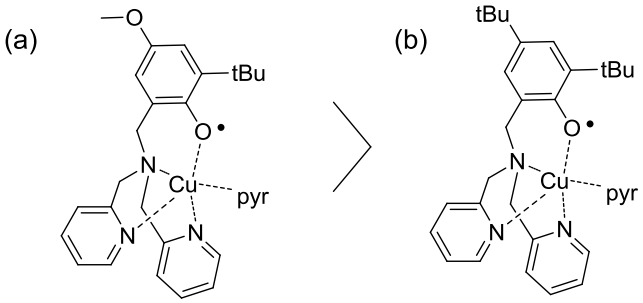


Figure 7: Stabilité relative de complexes de cuivre(II)-radical phénoxyle (pyr = pyridine).

3.2 Electrochimie des radicaux phénoxyles

Les radicaux phénoxyles sont généralement obtenus par oxydation d'un précurseur phénol. En absence de métal, l'oxydation doit être réalisée dans des conditions alcalines, pour deux raisons fondamentales. Premièrement le potentiel d'oxydation d'un phénol est élevé, il est par exemple de 1.07 V par rapport au couple de référence Fc^+/Fc pour le le tri-*tert*-butylphénol qui est un des phénols les plus facilement oxydables.[26,27] Lorsque des mesures électrochimiques sont réalisées en présence d'une base forte (comme NaOH), cette valeur diminue à -0.68 V.[28] La forme déprotonée phénolate (pKa = 12.2 pour le tri-*tert*-butylphénol

[24] Philibert, A.; Thomas, F.; Philouze, C.; Hamman, S.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. -L. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3803.
[25] Michel, F.; Thomas, F.; Hamman, S.; Saint-Aman, E.; Bucher, C.; Pierre, J. -L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4115.
[26] Bordwell, F. G.; Cheng, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1736.
[27] Dans le but de faciliter la comparaison, tous les potentiels sont donnés par rapport à la référence Fc^+/Fc. Lorsque les potentiels sont reportés par rapport à un autre standard, les corrections sont appliquées selon les références suivantes: (a) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877. (b) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorg. Chim. Acta*. **2000**, *298*, 97.
[28] Webster, R. D. *Electroch. Commun.* **2003**, *5*, 6.

dans l'eau)[29] est plus enrichie en électrons (chargée négativement) et par conséquent plus facilement oxydable (l'oxydation correspondant formellement à l'abstraction d'un électron).

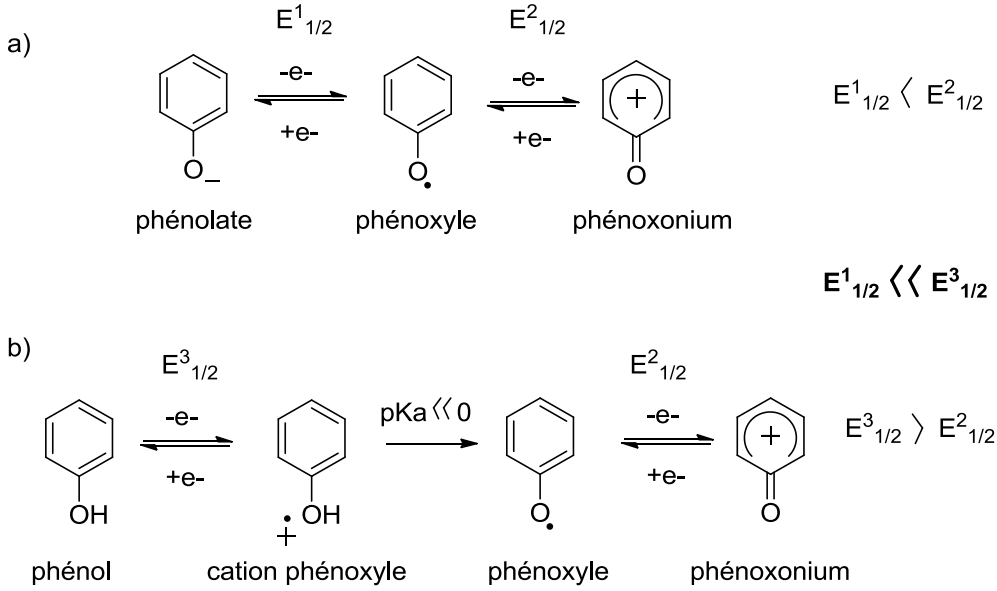


Figure 8 : Transferts électronique et de proton impliqués dans l'oxydation d'un phénolate a) et d'un phénol b).

La seconde raison est mécanistique. L'oxydation d'un phénolate est un processus très simple du point de vue électrochimique, puisque c'est un simple transfert électronique (Figure 8-a). L'oxydation d'un phénol implique quant à elle plusieurs étapes élémentaires (Figure 8-b) (à l'exception de certaines conditions)[30] : la première étape est l'abstraction de l'électron qui conduit au radical phénoxyle cationique. Son pKa a été estimé à environ -9.5 dans le cas du tri-*tert*-butylphénoxyle.[26] De telles espèces ne pouvent donc être observées que dans des milieux fortement acides (H_2SO_4 12 M). Dans des acides plus modérés, le radical cation se déprotone pour donner un radical phénoxyle (transfert de proton couplé au transfert électronique). Le potentiel redox du couple phénoxonium/phénoxyle $E^2_{1/2}$ étant plus bas que le potentiel d'oxydation du phénol de départ $E^3_{1/2}$, le phénoxyle est donc encore oxydé à un électron pour donner l'ion phénoxonium. Le mécanisme général est donc une oxydation à deux électrons, conduisant à un phénoxonium et au relargage d'un proton. Les phénols coordinés à un cation métallique s'oxydent à haut potentiel et leur électrochimie a donc été peu étudiée. L'oxydation de phénolates coordinés, qui nous intéresse, s'effectue à un potentiel intermédiaire entre celui de phénols coordinés (ou non) et de phénolates. Le mécanisme implique un transfert électronique simple, conduisant à un radical phénoxyle :

[29] Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4428.
[30] Bard, A. J.; Lund, H. (Eds), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. XI, Organic section, Marcel Dekker, New York, 1976.

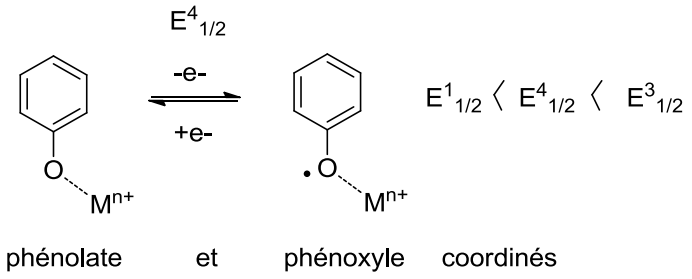


Figure 9: oxydation d'un phénolate coordiné à un métal.

3.3 Structure de radicaux phénoxyles non coordinés

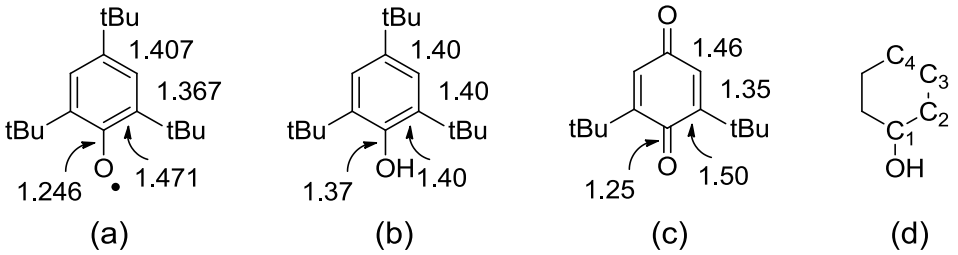


Figure 10: Longueurs de liaison dans: (a) le radical tri-*tert*-butylphénoxyle; (b) le tri-*tert*-butylphénol; et (c) la di-*tert*-butylquinone. La numérotation utilisée dans le texte est notée dans (d).

Si les radicaux phénoxyles sont connus depuis maintenant plus de six décennies, très peu de structures cristallographiques par diffraction des rayons X de ces radicaux non coordinés ont été décrites.[31] Ceci est la conséquence de la faible stabilité de ces molécules, combinée à leur très forte solubilité dans la plupart des solvants communs. Ainsi, jusque très récemment, l'aspect structural n'était étudié que par des méthodes théoriques. La première structure cristallographique par diffraction des RX à haute résolution a été décrite en 2008 et concerne le radical tri-*tert*-butylphénoxyle.[32] Les distances observées dans le radical tri-*tert*-butylphénoxyle sont comparées à celles de son précurseur tri-*tert*-butylphénol dans la Figure 10. La longueur de la liaison C1-O dans le radical est significativement plus courte que dans le phénol, et similaire à la longueur de liaison C1=O dans la 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone.[33] Les longueurs de liaison C-C dans le cycle sont inéquivalentes, la liaison C2-C3 étant plus courte que la liaison C3-C4, elle-même plus courte que la liaison C1-C2. Cette alternance reproduit celle observée dans des quinones telles que la 2,6-di-*tert*-butyl-4-quinone, et reflète le caractère double liaison significatif des liaisons C1-O et C2-C3 résultant de l'existence des formes limites décrites dans la Figure 6.

[31] Williams, D. E. *Mol. Phys.* **1969**, *16*, 145.
[32] Manner, V. W.; Markle, T. F.; Freudenthal, J. H.; Roth, J. P.; Mayer, J. M. *Chem. Comm.* **2008**, 256.
[33] Aleksandrov, G. G.; Struchkov, Y. T.; Kalinin, D. I.; Neigauz, M. G. *Zh. Strukt. Khim.* **1973**, *14*, 852.

3.4 Spectroscopie UV-Vis

La couleur intense des radicaux phénoxyles, qui a été reportée il y a plusieurs dixaines d'années, contraste avec celle de leurs précurseurs phénolates souvent moins colorés.[34,35] Les premiers spectres UV-vis de radicaux phénoxyles ont été décrits dans les années 50. Le trait caractéristique le plus commun de ces espèces est la présence d'une bande intense aux alentours de 370-440 nm, et d'une transition moins intense à plus haute longueur d'onde (600-800 nm), comme représenté dans la Figure 11. La position de ces bandes est légèrement (mais significativement) dépendante des propriétés des substituants, ainsi que de l'état de protonation du radical. La valeur de λ_{max} du radical tri-*tert*-butylphénoxyle à 400 nm est par exemple déplacée à 419 nm dans l'acide sulfurique à 12 M (conduisant à la protonation de l'oxygène).[36] La coordination à un métal peut aussi déplacer ces transitions et augmenter leurs intensités. Ces bandes proviennent de transitions π-π*, bien que leur attribution exacte ait été débattue pendant plusieurs années.[37] En présence d'un ion métallique, des complications du spectre UV-vis sont souvent observées. Ceci est principalement dû à la présence de bandes additionnelles correspondant à des transferts de charge (CT) et à des transitions d-d.

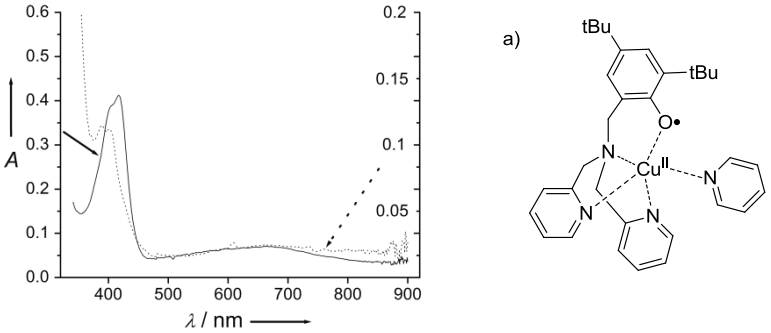


Figure 11: Spectre UV-vis de: ligne pleine : complexe (a) représenté dans cette figure (0.11 mM dans l'acétonitrile). Ligne en pointillé: radical du ligand libre (0.24 mM dans le dichlorométhane). L'absorbance est sous estimée dans la dernière espèce qui est instable.

3.5 Spectroscopie RPE.

Les radicaux phénoxyles sont des espèces paramagnétiques (S = 1/2) qui peuvent facilement être caractérisées par RPE. La structure électronique du radical peut être élucidée à partir du tenseur g et des constantes de couplage hyperfin. La plupart des radicaux phénoxyles

[34] Goldschmidt, S.; Schmidt, W. *Ber.* **1922**, *55*, 3197.
[35] Cook, C. D.; Depathi, C. B.; English, E. S. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1356.
[36] Das, T. N. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 3344.
[37] Radziszewski, J. G.; Gil, M.; Gorski, A.; Spanget-Larsen, J.; Waluk, J.; Mróz, B. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9733.

possèdent un signal isotrope à une valeur du tenseur g comprise entre 2.003 et 2.0047.[38] L'anisotropie peut être résolue en augmentant la fréquence (à une valeur supérieure à 95 GHz).[39,38]

La coordination à un métal affecte fortement le spectre RPE des radicaux phénoxyles. La coordination d'un radical phénoxyle à un métal diamagnétique conduit à un système (S = 1/2). Pour des radicaux phénoxyles contenant des atomes d'hydrogène benzyliques diastéréotopiques, un fort couplage hyperfin avec un atome d'hydrogène est en général observé, ainsi qu'une interaction supplémentaire avec le spin nucléaire du métal, si ce dernier est différent de zéro. En présence d'un ion métallique paramagnétique, le système ne doit plus être décrit par des états de spin locaux S_{rad} et $S_{métal}$, mais par un état total de spin (S_t) provenant d'interactions d'échanges et dipolaires entre le métal et le spin électronique du radical. Ceci provoque de profonds changements du spectre RPE qui seront décrits plus en détail dans les chapitres suivants.

[38] Yamaji, T.; Saiful, I. S. M.; Baba, M.; Yamauchi, S.; Yamauchi, J. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, *111*, 4612.
[39] Bresgunov, A. Y.; Dubinsky, A. A.; Poluektov, O. G.; Lebedev, Y. S.; Prokov'ev, A. I. *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 1123.

Partie 4. Elaboration de complexes métal-radical bioinspirés de la Galactose Oxydase

Dans le but de mieux comprendre l'association métal-radical phénoxyle présente dans la Galactose Oxydase (GO), les chimistes ont développé de nombreux complexes contenant des radicaux phénoxyles coordinés.[40,41,42,43,44] Le challenge dans ce type de chimie est la description correcte de la structure électronique de l'entité M^{n+}-OPh (où OPh représente un groupement phénolate) lorsqu'elle est oxydée à un électron. L'oxydation peut en effet advenir soit au niveau du centre métallique ($M^{(n+1)+}$-OPh), soit au niveau du ligand (M^{n+}-$^{\bullet}$OPh). Comme il le sera montré plus tard, ces deux écritures dépendent de nombreux facteurs tels que la nature de l'ion métallique, la denticité du ligand, la géométrie de coordination, le type de substituants du précurseur phénolate, et même la température.

La coordination du radical à un ion métallique augmente sa stabilité, et exerce un contrôle extraordinaire de ses propriétés magnétiques et de ses réactivité (des oxydations régio- et stéréosélectives pouvant être promues par un radical). La description exhaustive de tous les radicaux phénoxyles coordinés est une tache difficile tant cette chimie a connu un essor formidable durant ces dernières décennies. Historiquement, les complexes impliquant des métaux de transition de la première ligne du tableau périodique ont été les premiers à être décrits et sont aujourd'hui certainement les plus connus et les mieux compris.

Au vu de la multitude de complexes utilisant des métaux et des ligands différents, et pour des raisons de clarté, nous nous limiterons à un aperçu général des principales classes de ligands élaborés pour stabiliser les espèces radicalaires. Les ligands possédant au moins un phénol coordinant sont extrêmement nombreux, et sont tous *a priori* des précurseurs de radicaux phénoxyles coordinés. La discussion se limitera ici principalement aux ligands spécifiquement élaborés pour stabiliser des radicaux phénoxyles coordinés, c'est-à-dire ceux contenants des phénols protégés en *ortho* et *para* par des groupements électrodonneurs et/ou encombrants. Après une discussion générale concernant l'architecture des ligands, nous décrirons quelques exemples marquants de complexes radicalaires appartenants à chacune des

[40] Jazdzewski, B. A.; Tolman, W. B. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 633.
[41] Krüger, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 627.
[42] Itoh, S.; Taki, M.; Fukuzumi, S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 3.
[43] Chaudhuri, P.; Wieghardt, K. *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *50*, 151.
[44] Thomas, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2379.

classes. Ces exemples seront principalement illustrés par des complexes de cuivre et de nickel qui ont été majoritairement étudiés dans ces travaux.

4.1 Complexes dérivés de ligands tripodes

Les ligands tripodes comptent parmi les meilleurs modèles structuraux de la GO et les plus étudiés. Cependant leur chimie en solution est assez complexe et le contrôle de la géométrie de coordination nécessite la prise en compte de nombreux facteurs (sphère de coordination, pH de la solution, nature du contre-ion ou du solvant utilisé) que nous détaillerons ci-dessous.

Ces ligands possèdent une structure comprenant un azote pivot central sur lequel sont présents un phénol et deux pyridines, ou deux phénols et une pyridine (Figure 12), offrant ainsi une sphère de coordination de type N3O ou N2O2. Les propriétés de ces ligands ont été principalement modulées en modifiant i) la longueur de la chaîne alkyle liant la pyridine à l'azote central, ii) l'encombrement stérique induit par le substituant en *ortho* du phénol, iii) les propriétés électroniques du substituant en *para* du phénol et iv) la basicité de la pyridine. Récemment, les propriétés structurales de complexes tripodes N2O2 ont été reportées pour de nombreux métaux, et reflètent l'aptitude extraordinaire de ces ligands à chélater des métaux de nature diverse et variée. Ainsi, la plupart des complexes de métaux de transition du bloc d et des complexes de lanthanides et d'actinides ont été reportés avec une diversité structurale très importante.[45] Nous nous focaliserons ci-dessous sur plusieurs exemples marquants de complexes Cu(II)-phénoxyle de cette famille.

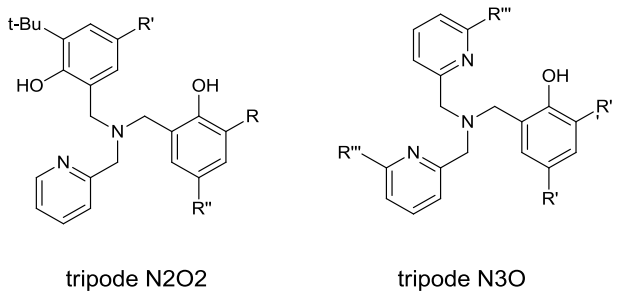


Figure 12: Ligands tripodes représentatifs.

La plupart de ces complexes Cu(II)-phénolates précurseurs de radicaux phénoxyles ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Ils contiennent un ion métallique pentaccordiné et se présentent dans la plupart des cas sous la forme de monomères de formule générale

[45] Wichmann, O.; Sillanpääa, R.; Lehtonen, A. *Coord. Chem. Rev*. **2012**, *256*, 371.

[Cu(L)X] (dans lesquels quatre des sites de coordination sont occupés par le ligand avec une molécule de solvant ou un contre-ion qui complète la sphère de coordination), ou dimères $[Cu_2(L)_2]$ (avec deux atomes de cuivre(II) pentacoordinés où les atomes d'oxygène de deux phénolates font office de pont). Les données structurales d'espèces cuivre(II)-phénoxyle sont toujours manquantes dans cette famille de complexe.

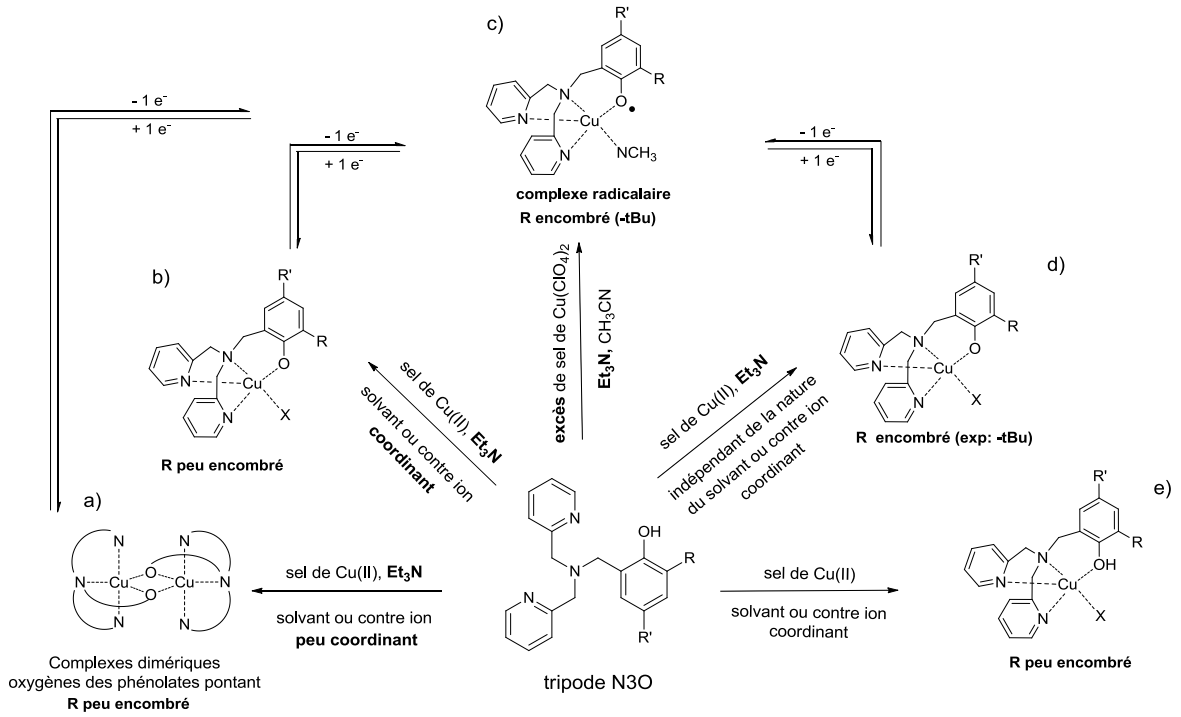


Figure 13: Chimie en solution et chimie redox de complexes tripodes N3O de Cu^{II}.

Les complexes tripodes N3O de cuivre ayant été beaucoup plus étudiés que leurs homologues N2O2, nous débuterons la discution par la description de ceux-ci. La nucléarité des complexes est corrélée aux conditions expérimentales telles que la présence de base (Et_3N), la nature des contre-ions ou du solvant (coordinant ou non)… (Figure 13). L'introduction de groupements encombrants R (R = tBu) conduit systématiquement à des complexes monomères (Figure 13-d). Des complexes dimères sont en revanche obtenus lorsque R est peu encombrant et le solvant non coordinant. Les dimères peuvent le plus souvent être convertis en complexes monomères par addition de pyridine ou d'acétate au milieu. Dans les complexes monomères, le cuivre adopte une géométrie pyramide à base carrée dans laquelle le phénolate peut occuper la position axiale ou équatoriale. Cette différence de positionnement a été attribuée par Palaniandavar *et al.*[46] à des effets

[46] Vaidyanathan, M.; Palaniandavar, M. *Proc. Indian. Sci* (*Chem. Sci).* **2000**, *112*, 223.

électroniques dus au groupement en *para* du phénolate, alors que Fenton *et al.*[47,48] ont proposé que la nature du bras pyridinique gouvernait ce phénomène. Plus récemmnent, au laboratoire, il a été proposé que l'encombrement des pyridines (méthylpyridine, quinoléine…) favorisait le positionnement équatorial du phénolate.[49]

La voltamétrie cyclique des complexes phénolates [Cu(L)(X)] présente une seule vague d'oxydation réversible monoélectronique correspondant à l'oxydation du phénolate en phénoxyle (Figure 13-b et -d). Ces complexes sont généralement facilement oxydables, $[Cu(L)(CH_3CN)]$ s'oxydant par exemple à $E_1^{1/2}$ = 0.01 V pour R' = OMe et à 0.15 V pour R' = tBu.[24] La stabilité des espèces oxydées radicalaires dépend du σ^+ Hammet du substituant en *para* du phénolate[24] et des propriétés de l'azote donneur du groupement pyridinique.[50] A titre d'exemple, à 298 K, le complexe $[Cu(L)^{\bullet}(CH_3CN)]^{2+}$ est plus stable lorsque R' = OMe (k_{decay} = 0.008 min^{-1}) que lorsque R' = tBu (k_{decay} = 0.155 min^{-1}). L'oxydation des dimères $[Cu_2(L)_2]$ s'effectue généralement à plus haut potentiel (à substituants phénoliques équivalents) du fait de l'environnement de l'oxygène plus électropositif (coordiné à deux cuivre plutôt qu'un seul). Elle est associée à un réarrangement du complexe qui conduit au monomère contenant un radical phénoxyle (Figure 13-a).[25]

La voltamétrie cyclique de complexes monomères protonés (Figure 13-e) a été reportée et présente une vague irréversible à haut potentiel (supérieure à 0.8 V pour R' = tBu, OMe, F ou NO_2).[24] Notons enfin que l'ajout d'un excès de perchlorate de Cu^{II} au ligand libre en solution dans l'acétonitrile en présence de base conduit directement au complexe radicalaire $[Cu(L)^{\bullet}(CH_3CN)]^{2+}$ avec formation de Cu^{I} solvaté (Figure 13-c, Équation 1).[25] Ce phénomène résulte d'une oxydation du complexe phénolate par le cuivre(II) en excès en solution dans l'acétonitrile. On notera que l'addition de ligand à cette solution conduit au complexe non radicalaire du fait d'une antidismutation (Équation 1) :

$$H_2L \underset{Et_3N\ excès}{\overset{Cu^{II}\ 1eq}{\rightleftharpoons}} [Cu^{II}(L)(CH_3CN)]^+ \xrightarrow{Cu^{II}\ 1eq} [Cu^{II}(L)^{\bullet}(CH_3CN)]^{2+} + Cu^{I} \xrightarrow{H_2L\ 1eq} 2[Cu^{II}(L)(CH_3CN)]^+$$

Équation 1: Formation du complexe radicalaire en présence d'un excès de sel de Cu^{II} et réaction d'antidismution

[47] Adams, H.; Bailey, N. A.; Rodriguez de Barbarin, C. O.; Fenton, D. E.; Qing-Yu, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2323.
[48] Adams, H.; Bailey, N. A.; Campbell, I. K.; Fenton, D. E.; Qing-Yu, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2233.
[49] Michel, F.; Hamman, S.; Philouze, C.; Perez Del Valle, C.; Saint-Aman, E.; Thomas, F. *Dalton Trans.* **2009**, 832.
[50] Shimazaki, Y.; Huth, S.; Hirota, S.; Yamauchi, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1187.

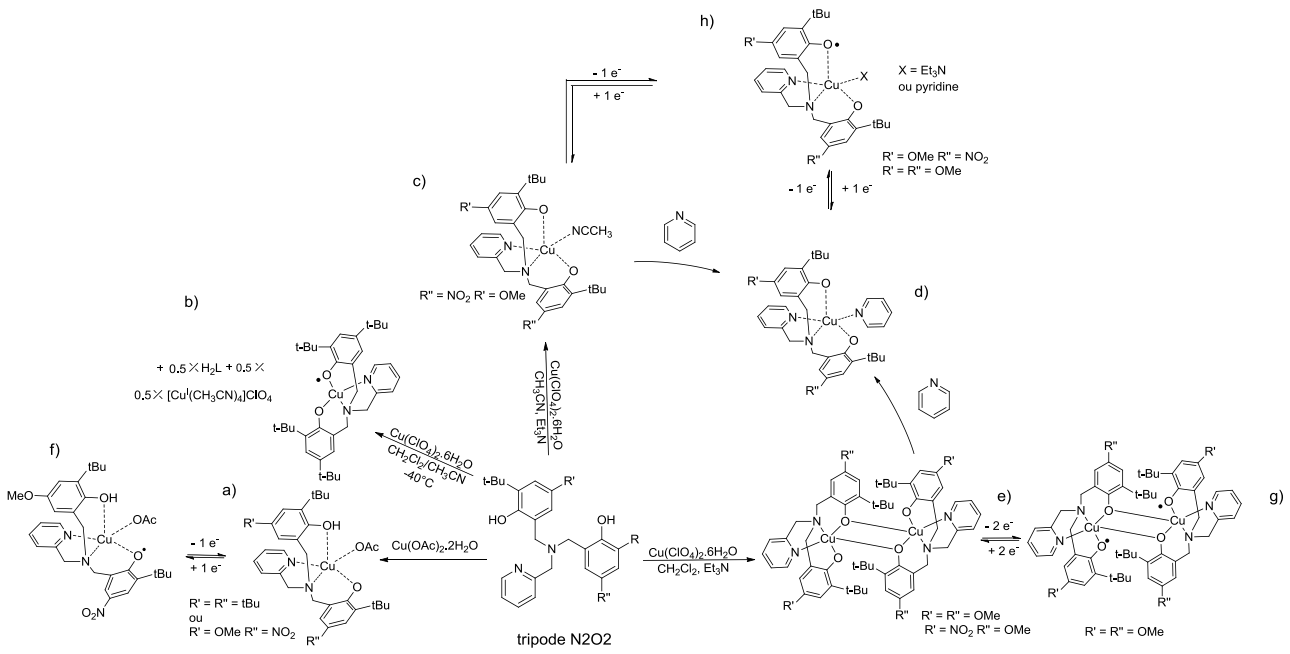


Figure 14 : Chimie en solution et chimie redox de complexes tripodes N2O2 de Cu^{II}.

Les ligands mono(pyridyl)alkylamines (N2O2) possèdent deux phénols mimant les deux tyrosines du site actif de la GO (Tyr 495 et Tyr 272) dans une même entité. L'introduction de groupements encombrants en position *ortho* des phénols dans ces ligands n'empêche pas la formation des structures dimères de type $[Cu_2(L)_2]$ en solvants non coordinants ou à l'état solide. Les complexes mononucléaires de cuivre(II) mono(pyridyl)alkylamines ne sont obtenus que dans des solvants coordinants (Figure 14-c), en protonant les oxygènes des phénolates (Figure 14-a) ou en additionnant une base fortement coordinante telle que la pyridine (Figure 14-d). Les complexes [Cu(HL)(OAc)] sont des structures typiques de monomères, qui impliquent un ligand monodéprotoné HL^- (Figure 14-a).[51,52] Dans ces derniers, au moins un anion du sel métallique de départ utilisé est coordiné au métal et le bras phénol neutre est faiblement coordiné. L'oxydation de [Cu(HL)(OAc)] ($E_1^{1/2}$ = +0.075 V) où R' = OMe et R'' = NO_2 (Figure 14-f) conduit au radical *para*nitrophénoxyl coordiné en position équatoriale et couplé antiferromagnétiquement au Cu^{II}, le phénol en position axiale restant protoné.[52] Les complexes dinucléaires de Cu(II) possèdent un coeur Cu_2O_2 où deux atomes d'oxygène des phénolates font office de pont. Ces dimères sont très intéressants puisqu'ils possèdent deux phénolates différents, l'un étant pontant et l'autre non. Le radical phénoxyle généré par oxydation de ces dimères se forme sur le phénolate non

[51] Shimatzaki, Y.; Huth, S.; Odani, A.; Yamauchi, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1666.
[52] Thomas, F.; Gellon, G.; Gautier-Luneau, I.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. -L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3047.

pontant, car il est le plus facilement oxydable (Figure 14-g), car coordiné à un seul ion cuivrique. Par conséquent les espèces mono et diradicalaires restent dimériques, contrairement aux dimères N3O pour lesquels l'oxydation génère des espèces radicalaires monomériques.[25] Comme pour les ligands N3O l'ajout de perchlorate de cuivre(II) au ligand N2O2 dans l'acétonitrile conduit à l'espèce radicalaire (Figure 14-b). Néammoins le radical est obtenu dés les premiers ajouts (un excès de cuivre(II) n'est ici pas nécessaire), montrant que cette espèce résulte d'un phénomène de dismutation (Figure 14-a).[51] Notons de plus que la stabilité de radicaux issus de ligands N2O2 est généralement moindre par rapport aux ligands N3O, le temps de demi-vie du composé radicalaire $[Cu(HL)^{\bullet}(OAc)]^{+}$ (R' = OMe, R'' = NO_2, Figure 14-a) étant par exemple estimé à moins d'une minute à 25°C.[24]

4.2 Complexes dérivés du macrocycle TACN (1,4,7-triazacyclononane)

Le macrocycle 1,4,7-triazacyclononane (TACN) est un châssis modulable avec une haute capacité complexante. Le TACN coordine un ion métallique par ses trois azotes, et des structures dérivées peuvent incorporer un, deux, ou trois groupements coordinants supplémentaires tels que des phénols (Figure 15). Cette modularité en fait de bons chélateurs pour des métaux nécessitant un coordinance de quatre, cinq ou six comme le sont les métaux de la première ligne.

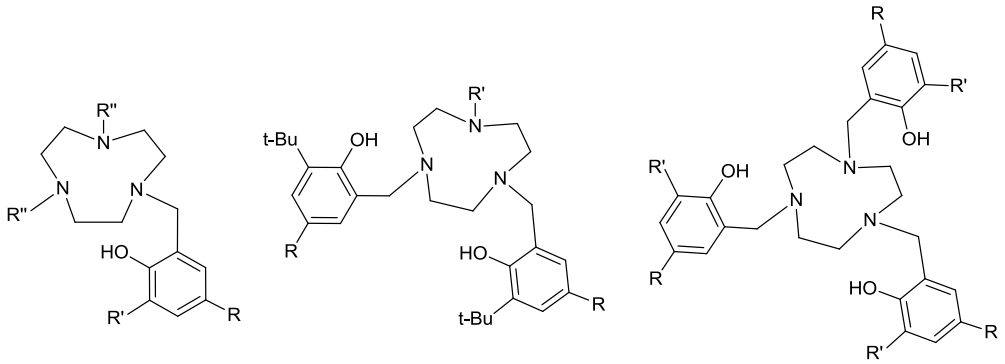


Figure 15: Ligands représentatifs de type TACN mono-, bis- et tris-phénol.

Les « bras » phénolates peuvent être des précurseurs de radicaux phénoxyles au sein de complexes s'ils sont coordinés et susbtitués en position *ortho* et *para* par des groupements encombrants (*tert*-butyl, méthoxyl…). L'oxydation de tels complexes dérivés de TACN peut être centrée sur le métal ou sur le ligand et a été étudiée avec différents métaux tels que le chrome(III), [53] le manganèse(III),[54] le cobalt(III),[54] le nickel(II)[54] et le cuivre(II). [55,56,57] Nous

[53] Sokolowski, A.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Chem. Comm.* **1996**, 1671.

nous attarderons plus particulièrement sur les complexes de cuivre(II) et de chrome(III). Dans les complexes de cuivre(II), l'ion métallique se trouve dans un environnement pyramide à base carré avec le ou les phénolates systématiquement coordinés en position équatoriale.[55,56,57]

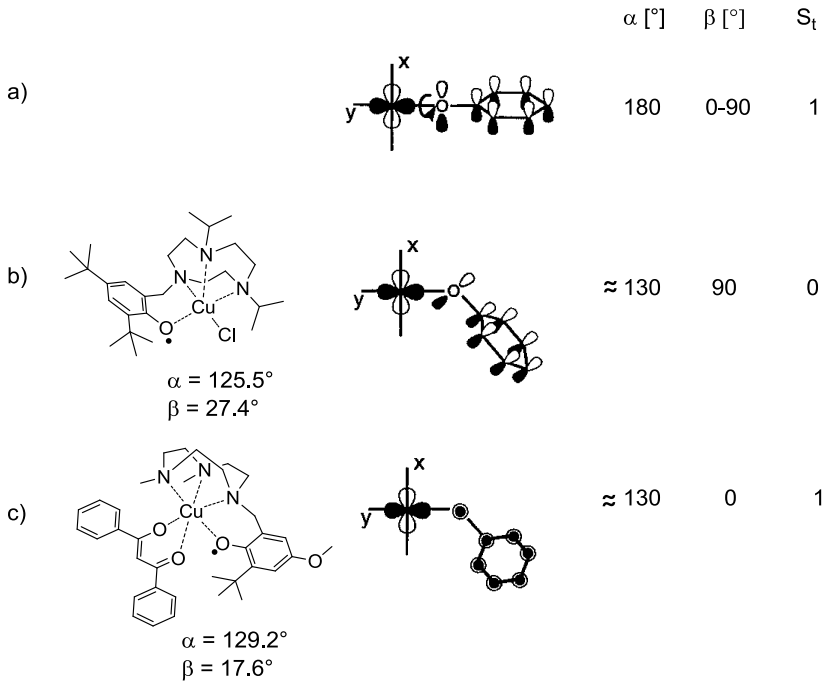


Figure 16: Orientations relatives des orbitales magnétiques de l'ion Cu^{II} d_{x2-y2} dans le plan x,y relatif à celui de l'orbitale π à demi occupée du radical phénoxyle.[54]

Des complexes hexacoordinés de TACN mono-phénolate avec un ligand bidentate exogène de type acétylacétonate (acac) ou dérivé (Ph_2acac, Figure 16-c) ont été décrits par Wieghardt *et al.*[58,54] Une conclusion tout à fait remarquable de ces travaux est la mise en évidence d'une corrélation entre la valeur de l'angle α (entre les atomes Cu^{II}-O-C) et de l'angle dièdre β (entre le plan x,y de l'ion cuivre(II) et du cycle benzénique du phénoxyle) avec le signe du couplage magnétique entre l'ion cuivre(II) et le radical phénoxyle. Cette analyse qualitative des orientations relatives de l'orbitale de l'ion cuivre(II) (d_{x2-y2}) et du radical phénoxyle (une orbitale π à demi occupée) révèle qu'elles sont strictement orthogonales pour un angle α de 180°, indépendamment de la valeur de β. Il n'y a donc aucun recouvrement entre ces orbitales et il en résulte un couplage ferromagnétique (S = 1). Lorsque

---

[54] Müller, J.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Ould-Moussa, L.; Glaser, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1998**, *37*, 616.
[55] Sokolowski, A.; Leutbecher, H.; Weyhermüller, T.; Schnepf, R.; Bothe, E.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Wieghardt, K. *J. Biol. Inorg. Chem*. **1997**, *2*, 444.
[56] Halfen, J. A.; Jazdzewski, B. A.; Mahapatra, S.; Berreau, M. L.; Wilkinson, E. C.; Lawrence Que, Jr.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 8217.
[57] Bill, E.; Müller, J.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem*. **1999**, *38*, 5795.
[58] Müller, J.; Kikuchi, A.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Hildebrandt, P.; Ould-Moussa, L.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta***. 2000**, *297*, 265.

l'angle α est d'environ 130° un recouvrement significatif entre les orbitales magnétiques peut s'effectuer pour β = 90° stabilisant ainsi un état fondamental singulet (S = 0, couplage antiferromagnétique), et lorsque β = 0° aucun recouvrement ne peut s'effectuer, conduisant à un état fondamental (S = 1). La modification du nombre de coordination autour du cuivre(II) (pentacoordiné : Figure 16-b à hexacoordiné : Figure 16-c) induit une variation significative des valeurs de α et β conduisant à un changement du recouvrement orbitalaire suffisant pour inverser le signe du couplage magnétique entre le cuivre(II) et le radical.

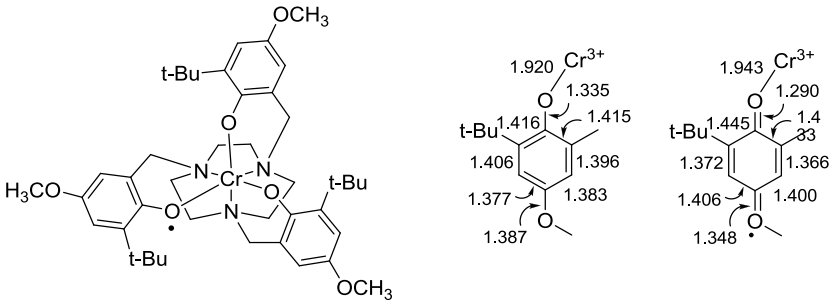


Figure 17: Structure et longueurs de liaison dans le complexe métal-phénoxyle cristallisé ($[Cr^{III}(L)^{\bullet}]^{+}$).[53]

Historiquement, le complexe de chrome $[Cr^{III}(L)^{\bullet}]^{+}$ représenté dans la Figure 17 est le premier composé métal-phénoxyle dont la structure cristallographique par diffraction des rayons X a été résolue (1996).[53] L'ion chrome(III) est redox innocent dans la gamme de potentiels classiques, paramagnétique (S_{Cr} = 3/2), et favorise une géométrie octaédrique. Il est donc ici coordiné aux trois azotes du TACN et aux trois oxygènes des phénolates. Sa structure montre une distribution quinoïde des longueurs de liaison dans le cycle phénoxyle, telle qu'observée pour le radical tri-*tert*-butylphénoxyle (Figure 17). La liaison métal-oxygène du cycle phénoxyle est affaiblie comparée au phénolate libre car le radical est un moins bon donneur. La présence de liaisons métal oxygène non équivalentes suggère également que le « trou » électronique est localisé sur un seul cycle. La voltamétrie cyclique présente une vague cathodique (correspondant à la réduction du phénoxyle) à $E^{1}_{1/2}$ = -0.03 V *vs* Fc^{+}/Fc, ainsi que deux vagues anodiques ($E^{2}_{1/2}$ = 0.24 V et $E^{3}_{1/2}$ = 0.45 V) montrant que les espèces radicalaires di- et triphénoxyles sont également accessibles (Équation 2), bien que non caractérisées structurellement.

$$[Cr^{III}(L)] \underset{+e-}{\overset{E^{1}_{1/2}\ -e-}{\rightleftharpoons}} [Cr^{III}(L)^{\bullet}]^{+} \underset{+e-}{\overset{E^{2}_{1/2}\ -e-}{\rightleftharpoons}} [Cr^{III}(L)^{\bullet\bullet}]^{2+} \underset{+e-}{\overset{E^{3}_{1/2}\ -e-}{\rightleftharpoons}} [Cr^{III}(L)^{\bullet\bullet\bullet}]^{3+}$$

Équation 2 : Processus redox observés pour $[Cr^{III}(L)]$

4.3 Complexes d'*o*-catécholate, d'*o*-phenylènediimide, d'*o*-benzènedithiolate, d'*o*-iminothiophénolate et d'*o*-amidophénolate

Les radicaux *o*-semiquinonate qui découlent des ligands *o*-catecholate (Figure 18-a) ont été intensivement étudiés dans les années 1980 à 1990.[59,60,61,62] Les complexes radicalaires d'*o*-diiminosemiquinonate, d'*o*-dithiosemiquinone, d'*o*-aminothiophénol et d'*o*-iminobenzosemiquinone ont été développés plus récemment, certains avec pour finalité la modélisation du site actif de la GO. Dans les sous parties suivante nous décrirons premièrement de manière générale les degrés redox accessibles de ces ligands, puis nous reviendrons sur quelques exemples marquants de complexes d'*o*-catécholate, d'*o*-phenylènediimide, d'*o*-benzènedithiolate dans une seconde partie, et enfin de complexes d'*o*-amidophénolate. Nous reviendrons sur la chimie redox des complexes d'*o*-amidophénolate dans la partie 6.2 du chapitre II.

4.3.1 Degrés d'oxydation accessibles des ligands

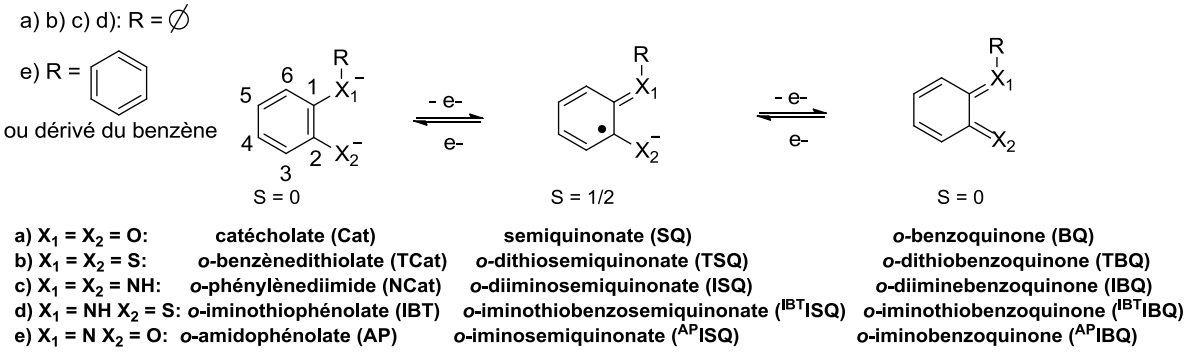


Figure 18: Etats redox accessibles de l'o-catécholate, de l' o-benzènedithiolate et de l'o-phénylènediimide et numérotation du cycle.

Les *o*-catecholate, *o*-phenylènediimide, *o*-benzènedithiolate, o-iminothiophénolate et o-amidophénolate sont des ligands bidentates redox actifs. Sous leur forme déprotonée dianionique (diamagnétique), ils peuvent subir successivement deux oxydations monoélectroniques pour conduire à un radical (S = ½) monoanionique puis à une forme diamagnétique (S = 0) (Figure 18).

La cristallographie par diffraction des rayons X a largement été utilisée pour discriminer l'état redox de ces ligands au sein de complexes. En effet, la charge anonique des

[59] Pierpont, C. G.; Buchanon, R. M. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45.
[60] Pierpont, C. G.; Lange, C. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331.
[61] Pierpont, C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99.
[62] Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9766.

sous unités bidentates radicalaires, combinée à la délocalisation de la SOMO sur les deux hétéroatomes rend les radicaux extrêmement robustes et stables. A titre d'exemple, pour les *o*-catecholate, *o*-phenylènediimide, *o*-benzènedithiolate, les longueurs de liaison dans le cycle aromatique sont similaires (Figure 19-a). L'oxydation à un électron (forme seminonate) provoque l'apparition d'une distorsion quinoïde et le raccourcissement des liaisons C-X (Figure 19-b). L'oxydation en quinone induit un raccourcissement encore plus significatif des liaisons C-X (Figure 19-c).

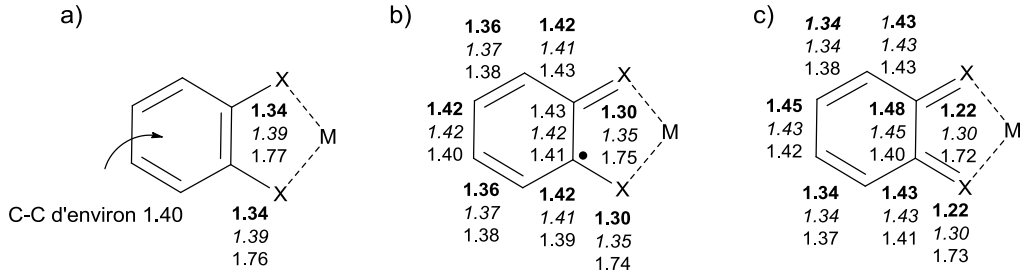


Figure 19: Longueurs de liaison (en Å) pour les trois degrés d'oxydation des fragments (texte en gras : X = O[63,6466], en italique : X = N[65], normal X = S[66,67]) coordinés.

4.3.2 Complexes d'*o*-catécholate, d'*o*-phenylènediimide, d'*o*-benzènedithiolate

Les ligands dérivés de catécholates peuvent coordiner des métaux dans leur forme catécholate, semiquinonate (SQ) ou *o*-benzoquinone[68] et il en est de même pour les ligands dérivés d'*o*-phenylènediimide et *o*-benzènedithiolate (Figure 18). De nombreux complexes comportant deux ou trois ligands coordinés à un métal de transition ont été reportés ($[M^{II}(SQ)_2]$ ou $[M^{III}(SQ)_3]$ par exemple).[59,62] A la fois les ligands coordinés (qui peuvent potentiellement se trouver sous différents degrés redox) et le métal peuvent posséder une activité redox et les complexes résultants présentent en général une chimie redox très riche. La forme SQ de ces ligands étant stabilisée par coordination à un métal, les complexes préparés en mélangeant un métal de transition et le ligand neutre diamagnétique, sont isolés sous forme radicalaire.

De nombreux complexes de cobalt, cuivre et fer présentent des propriétés de tautomérisme de valence peuvent être observés (Figure 20). Cette caractéristique intéressante s'explique du fait que les orbitales moléculaires du ligand et du métal sont proches d'un point

[63] (a) Chun, H.; Verani, N. C.; Chaudhuri, P.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4157. (b) Carter, S. M.; Sia, A.; Shaw, M. J.; Heyduk, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5838.
[64] Whalen, A. M.; Bhattacharya, S.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* , 347.
[65] Chłopek, K.; Bothe, E.; Neese, F.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6298.
[66] Ray, K.; Weyhermüller, T.; Goossens, A.; Craje, M. W. J.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4082.
[67] Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345.
[68] Saito, Y.; Takemoto, J.; Hutchinson, B.; Nakamoto, K. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2003.

de vue énergétique, ce qui permet des transferts électroniques intramoléculaires induit par la température ou l'irradiation par exemple.

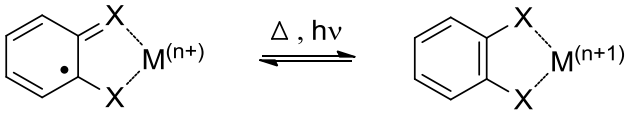


Figure 20: Tautomérisme de valence dans des complexes impliquant des ligands de type SQ et dérivés.

Déterminer la structure électronique de ces complexes n'est pas toujours aisé et nécessite souvent des études structurales, spectroscopiques et de magnétisme combinées à des études de chimie théorique. A titre d'exemple, les complexes plans carrés de nickel incluant deux *o*-semiquinonate $[Ni(SQ)_2]$ (ou *o*-dithiosemiquinonate ou *o*-diiminosemiquinonate) font partie des premiers à avoir été synthétisés et caractérisés au niveau structural. Cependant, la description de la structure électronique correcte de ces complexes a longtemps été un sujet de converse. Un degré d'oxydation supérieur à (+II) pour le nickel ayant été proscrit dans le complexe $[Ni(SQ)_2]$,[69] deux structures électroniques ont été proposées de manière très controversée dans la littérature. Dans le premier modèle, Gray *et al.*[69] ont proposé que ces espèces pouvaient être décrites par un état diradicalaire singulet (avec un couplage antiferromagnétique) (Figure 21-2a), alors que Holm *et al.*[70] ont proposé que l'état fondamental pouvait être décrit *via* deux hybrides de résonance (structure non radicalaire) (Figure 21-2b). La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est une technique de choix pour caractériser l'état de spin de ces complexes et donc déterminer leur structure électronique. Or ces composés sont diamagnétiques même à température ambiante et il fut donc impossible de faire la distinction expérimentale entre les deux modèles proposés. Ce n'est qu'en 2002 que Wieghardt *et al.*[71] ont montré par calculs DFT que l'écart énergétique entre l'état singulet et triplet était trop important (-908 cm^{-1} pour $[Ni^{II}(SQ)^{\bullet}_2]$, -3043 cm^{-1} pour $[Ni^{II}(ISQ)^{\bullet}_2]$ et -4913 cm^{-1} pour $[Ni^{II}(TSQ)^{\bullet}_2]$, Figure 18) pour pouvoir mesurer une constante de couplage. Notons que pour peupler l'état triplet (S = 1) cela nécessiterait de chauffer à 1036 K (avec un écart énergétique de 908 cm^{-1}). Ainsi ces complexes sont des diradicaux avec un fort couplage antiferromagnétique entre les spins, qui apparaissent diamagnétiques à températures ambiante et cryogénique.

[69] Stiefel, E. I.; Waters, J. H.; Billig, E.; Gray, H. B. *J. Am. Chem.Soc.* **1965**, *87*, 3016.
[70] (a) Holm, R. H.; O'Connor, M. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *14*, 241. (b) Forbes, C. E.; Gold, A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2479. (c) Balch, A. L.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201.
[71] Bachler, V.; Olbrich, G.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179.

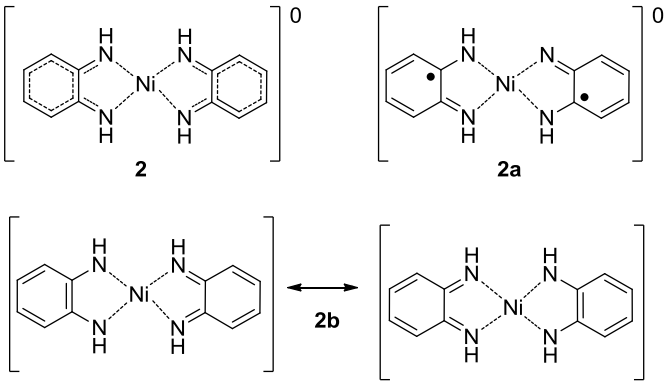


Figure 21: Complexe d'o-phénylènediamine coordiné au Ni.

De manière similaire, plusieurs structures électroniques ont été proposées pour le complexe de cuivre coordiné à deux ligands TCat (Figure 22). Wieghardt *et al*. ont montré que dans le complexe monoanionique, le cuivre se trouve au degré d'oxydation (+III) ($[Cu^{III}(TCat)_2]^-$).[67] L'oxydation de ce complexe est centrée sur le ligand et conduit à l'espèce neutre $[Cu^{III}(TCat)(TSQ)]$, alors que la réduction est centrée sur le métal et conduit à l'espèce dianionique paramagnétique $[Cu^{II}(TCat)_2]^{2-}$ (S = ½).

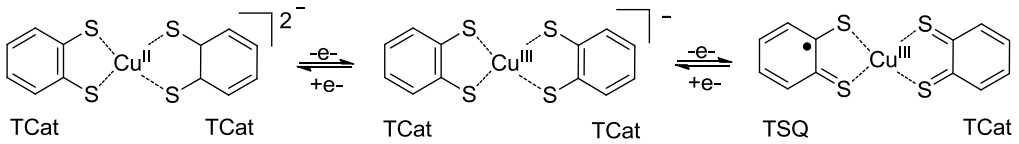


Figure 22: Processus redox observés pour $[Cu^{III}(TCat)_2]^-$

Lorsque l'énergie des orbitales redox actives du métal et du ligand sont significativement différentes, les processus redox peuvent être clairement attribués (centrés sur le métal ou le ligand). Dans le cas contraire, lorsque ces orbitales sont proches en énergie, celles-ci peuvent se recouvrir fortement et l'attribution des processus redox devient ambigüe. C'est le cas des complexes de cobalt. Les ligands *o*-benzenedithiolate et *o*-phénylènediamine peuvent être oxydés à un électron lorsqu'ils sont coordinés au cobalt(II). Dans les complexes plans carrés anioniques correspondants, Wieghardt *et al.* ont montré que les orbitales du métal et du ligand se mélangeaient, générant une orbitale simplement occupée (SOMO) possédant un caractère à la fois métallique et organique (Figure 23).[72] L'oxydation des complexes dianioniques ne peut donc pas être formellement attribuée à un processus centré sur le ligand ou le métal, et les trois formes de résonance représentées dans la Figure 23 doivent être

[72] (a) Ray, K.; Begum, A.; Weyhermüller, T.; Piligkos, S.; van Slageren, J.; Neese, F.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4403. (b) Ray, K.; Petrenko, T.; Wieghardt, K.; Neese, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1552. (c) Sproules, S.; Kapre, R. R.; Roy, N.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2702.

considérées pour décrire correctement la structure électronique des complexes monoanioniques.

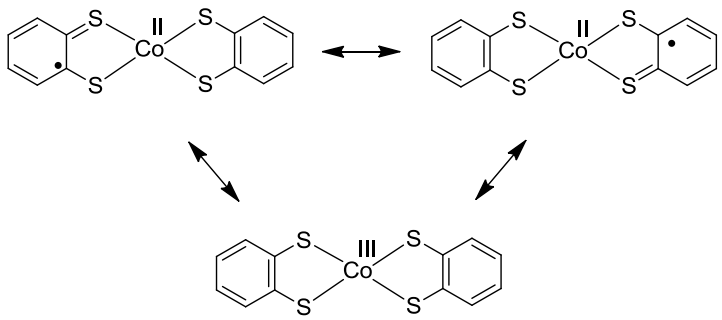


Figure 23: Exemple de complexe radicalaire de cobalt impliquant des ligands dithiosemiquinonate.

4.3.3 Complexes d'*o*-amidophénolate

Les *o*-amidophénolate (AP) stériquement encombrés constituent une classe de ligands redox non innocents, qui peuvent être vus comme des structures intermédiaires entre l'*o*-phénylènediimide et l'*o*-catécholates (Figure 18-e). Bien que les radicaux *o*-iminosemiquinonate (^{AP}ISQ) correspondants furent utilisés comme modèles du site actif de la GO, ils sont moins intimement reliés à la GO que les authentiques phénoxyles du fait de leur charge et des possibilités accrues de résonance. Les radicaux *o*-iminosemiquinonates offrent cependant l'avantage de posséder une très haute stabilité. La plupart de ces espèces peuvent être isolées et cristallisées sous différentes formes radicalaires, ce qui a fortement contribué à leur succès. Ces données structurales, combinées à des études spectroscopiques et des calculs théoriques, ont permis d'attribuer sans ambigüité l'état d'oxydation de ces ligands au sein de nombreux complexes.

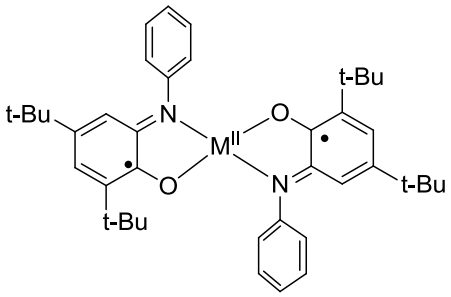


Figure 24: Complexes plan carrés diradicalaires [M(^{AP}ISQ)$_2$] (M = Cu^{II}, Ni^{II}, Pd^{II} et Pt^{II})

Pour des raisons synthétiques, la forme di-*tert*-butylée de l'*o*-iminosemiquinonate est principalement utilisée (Figure 24). Le ligand 2-anilino-4,6-di-tertbutylphénol peut être coordiné dans sa forme protonée *o*-aminophénolate $(HAP)^-$ ou entièrement déprotonée amidophénolate $(AP)^{2-}$ (Figure 18); mais il peut également être oxydé et se lier dans sa forme monoanionique radicalaire *o*-iminosemiquinonate $(^{AP}ISQ)^{\bullet-}$ (Figure 18). La réaction de deux

équivalents de ligand H_2AP avec des sels métalliques de Ni^{II}, Cu^{II} et Pd^{II} conduit aux complexes neutres plans carrés $[M(^{AP}ISQ)_2]$ (M = Cu^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}) contenant deux ligands radicalaires $(^{AP}ISQ)^{\bullet-}$ qui sont fortement couplés antiferromagnétiquement (Figure 24). [73] En voltamétrie cyclique, ces complexes de cuivre et de palladium présentent deux vagues monoélectroniques réversibles en réduction et en oxydation qui ont toutes été attribuées à des processus centrés sur les ligands. Le complexe de nickel présente deux vagues de réduction réversibles monoélectroniques et une seule vague réversible biélectronique en oxydation correspondant à la formation de $[Ni^{II}(^{AP}IBQ)_2]^{2+}$. Ces processus sont également centrés sur le ligand. Leur chimie redox peut se résumer selon l'Équation 3.

$$[M(AP)_2]^{2-} \overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons} [M(AP)(^{AP}ISQ)]^{-} \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} [M(^{AP}ISQ)_2] \overset{E^3_{1/2}}{\rightleftharpoons} [M(^{AP}IBQ)(^{AP}ISQ)]^{+} \overset{E^4_{1/2}}{\rightleftharpoons} [M(^{AP}IBQ)_2]^{2+}$$

Équation 3: Processus redox observés pour $[M(^{AP}ISQ)_2]$ (M = Cu^{II} ou Pd^{II}). Voir Figure 18 pour les abbréviations.

Il a été montré que la réaction de sels de Co(II) avec deux équivalents d'aminophénols (H_2AP) stériquement encombrés conduisait à des complexes de Co(II) impliquant deux ligands *o*-iminosemiquinonates radicalaires coordinés (Figure 25-a).[74] Lorsqu'un ligand anionique est coordiné en position axiale, de tels complexes peuvent également être isolés dans leur forme Co(III) pyramide à base carré avec deux ligands *o*-iminosemiquinonates (Figure 25-b).[75,76]

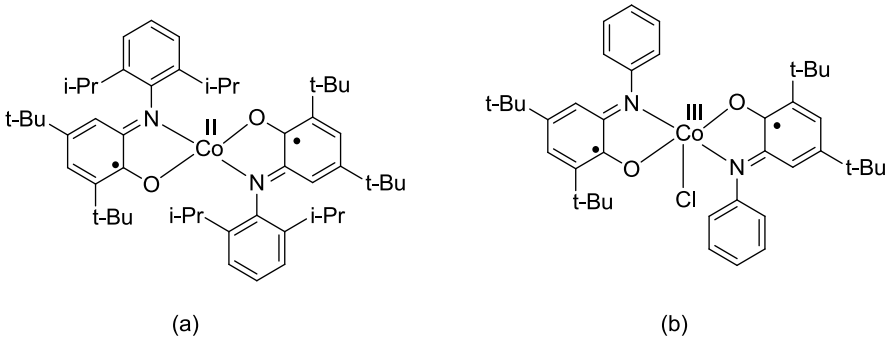


Figure 25: Exemples de complexes de cobalt radicalaires impliquant des ligands *o*-iminosemiquinonate.

[73] Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller,T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
[74] Peng, P.-H.; Cheng, H.-Y.; Lin, C. C.; Peng, S. M. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, *169*, 119. (b) Poddel'sky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Fukin, G. K.; Bubnov, M. P.; Abakumova, L. G.; Abakumov, G. A. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 3632.
[75] (a) Herebian, D.; Ghosh, P.; Chun, H.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1957. (b) Bill, E.; Both, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, C.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 204.
[76] (a) Smith, A. L.; Clapp, L. A.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. *Polyhedron* **2010**, 29, 164; (b) Smith, A. L.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358. (c) Dzik, W. I.; van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356.

Bien que cette unité élémentaire bidentate ait été utilisée pour obtenir de nombreux complexes métalliques radicalaires simplement en contrôlant judicieusement la stœchiométrie ligand:métal, celle-ci a également été incorporée dans bon nombre d'architectures tri- et tétradentates dans le but d'obtenir des catalyseurs efficaces pour l'oxydation d'alcools en aldéhydes.[77,78,79] Nous reviendrons plus largement sur cette activité dans le chapitre IV dédié à la réactivité des complexes.

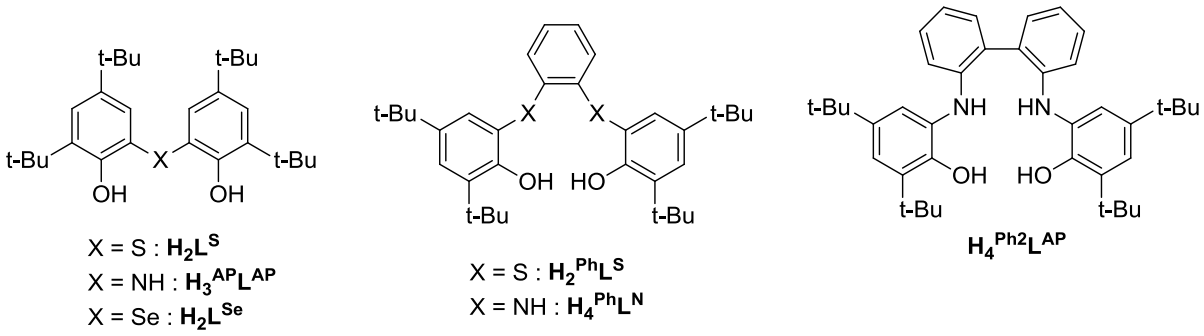


Figure 26: Ligands tri et tétradentates représentatifs de type aminophénoles.[77,78,79]

4.4 Ligands salen (ou bases de Schiff)

La dernière grande famille d'intérêt est celle des bases de Schiff qui furent ainsi nommées d'après le nom d'Hugo Schiff, chimiste allemand (1834 – 1915). Une base de Schiff possède un groupement fonctionnel contenant une double liaison entre un carbone et un azote, l'azote pouvant être connecté à un hydrogène ou à un groupement alkyle ou aryle. Les ligands salen sont des bases de Schiff particulières puisqu'ils possèdent comme leur nom l'indique implicitement, deux unités salicylidènes, reliées par un espaceur variable. Ces ligands salen ont constitué la pierre angulaire des travaux décrits dans cette thèse, c'est pourquoi la Partie 5 leur est entièrement consacrée.

[77] Chaudhuri, P.; Hess, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. 1**999**, *38*, 1095.
[78] Chaudhuri, P.; Hess, M.; Müller, J.; Hildenbrand, K.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 9599.
[79] Chaudhuri, P.; Wieghardt, K.; Weyhermüller, T.; Paine, T. K.; Mukherjee, S.; Mukherjee, C. *Biol. Chem.* **2005**, *386*, 1023.

Partie 5. Complexes salen

La charpente salen est une classe fondamentale de ligands en chimie de coordination, connue depuis 1933.[80] Ils ont été étudiés intensivement et plus de 2500 composés différents ont été synthétisés. L'intérêt porté à ces composés s'est intensifié dans les années 1990 lorsque les groupes de Jacobsen et Katsuki ont découvert que l'époxydation énantiosélective d'alcènes non fonctionnalisés pouvait être catalysée par des complexes chiraux Mn(salen).[81] Depuis ce temps, de nombreuses réactions de nature extrêmement variée catalysées par des complexes salen ont été décrites. Ceci a fortement contribué à l'accroissement du nombre de ces composés dans la littérature, et une attention particulière s'est portée sur l'étude des propriétés redox de ceux-ci. Dans cette partie nous décrirons tout d'abord la structure générale de ces ligands, leur chimie de coordination et leur synthèse. Nous décrirons ensuite l'implication des complexes salen en catalyse de manière non exhaustive. Enfin nous nous interesserons à la chimie radicalaire de ces complexes qui a constitué le cœur des travaux de cette thèse.

5.1 Structure générale et chimie de coordination des ligands salen

Les ligands salen tétradentates sont constitués de deux moitiés salicylidènes jointes par un espaceur. Ces ligands sont capables de complexer de nombreux métaux *via* les deux atomes d'azote des imines (ou amines) et les deux oxygènes des phénols déprotonés. La nature de l'espaceur module la géométrie autour de l'ion métallique (Figure 27) : le pont binaphthyle contraint par exemple l'ion métallique dans un environnement tétraédrique alors que le pont *o*-phénylènediamine rend le ligand plan et hautement conjugué, favorisant un environnement plan carré autour de l'ion métallique.

[80] Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T. *Justus Liebigs Ann. Chem*, **1933**, *503*, 84.
[81] Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 7063.

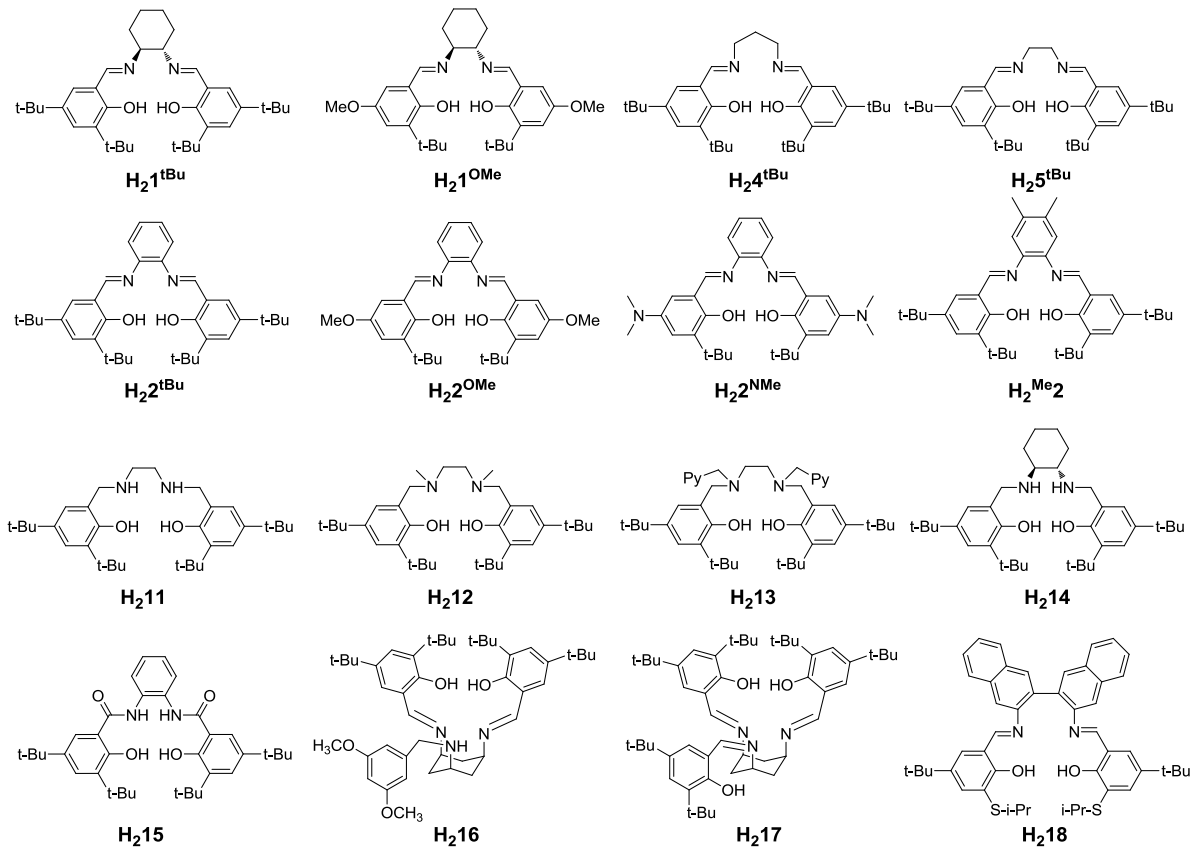


Figure 27: Ligands représentatifs de type salen et salen réduit.

5.2 Synthèse des ligands et complexes salen

Les premier complexes de base de Schiff de type salen ont été synthétisés en 1933 par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec l'éthylènediamine en présence de différents sels métalliques en une seule étape. [80] Plus tard, il est devenu plus commun de synthétiser et d'isoler dans un premier temps le ligand salen puis de le métaller avec le sel métallique désiré. Ces ligands sont préparés en une étape par condensation de deux équivalents de dérivé salicylaldéhyde avec un équivalent de diamine, le plus souvent dans un solvant protique polaire (méthanol ou éthanol) pour former les deux imines et libérer deux molécules d'eau (Figure 28).

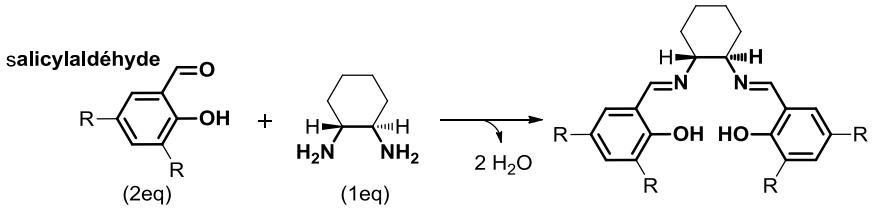


Figure 28: Synthèse de ligands salen.

Ils sont souvent isolés directement de la solution de réaction par précipitation avec des rendements quasi quantitatifs. Des versions chirales de ces ligands peuvent être préparées par

exemple en utilisant des diamines chirales faisant office de pont (Figure 28 : cas de la *R,R*-cyclohexanediamine).

Des structures dissymétriques peuvent également être obtenues en synthétisant dans un premier temps un synthon mono(imine) par condensation d'un équivalent d'aldéhyde sur un large excès de diamine afin d'éviter la formation du ligand symétrique.[164] La condensation du deuxième aldéhyde de nature différente sur ce synthon conduit au ligand dissymétrique (Figure 29-a). Néammoins, la réaction de condensation est plus ou moins déplacée dans le sens de la formation de ce précurseur imine selon l'aldéhyde ou l'amine utilisée et cette synthèse peut conduire à un mélange de ligands symétriques et dissymétrique difficilement séparables. Ce problème peut néammoins être surmonté par synthèse en une étape par addition d'un équivalent du sel métallique désiré sur le synthon monoimine, puis d'un équivalent du deuxième aldéhyde en présence de base (Et_3N). Dans ce dernier mécanisme, le métal joue le rôle de gabarit et évite la formation de structures symétriques (Figure 29-b)

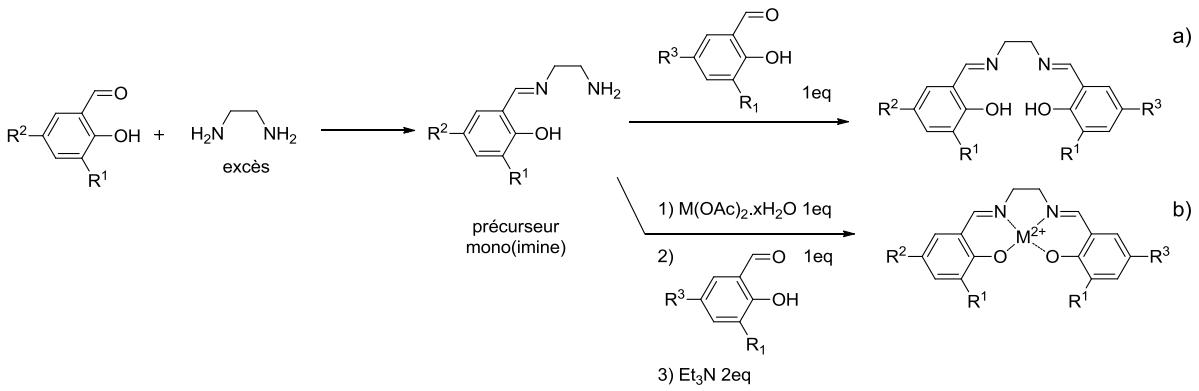


Figure 29: Synthèse de ligands et complexes salen dissymétriques.

Les complexes métalliques de ligands salen sont préparés facilement à partir d'une large variété de sels métalliques de métaux de transitions de la première et de la deuxième ligne ainsi que des métaux des principaux groupes. Habituellement, la réaction de complexation du ligand avec le sel métallique est réalisée dans un solvant de type alcool. Lorsque le complexe désiré est soluble dans les solvants organiques, un excès de sel métallique est typiquement utilisé pour favoriser la réaction, le reste du sel métallique pouvant être retiré par lavage avec de l'eau par exemple. Les complexes métalliques sont purifiés par recristallisation et parfois par chromatographie, bien que la plupart de ceux ci se dégradent dans ces dernières conditions.

La synthèse des complexes salen est aisément modulable ce qui permet par exemple faire varier l'encombrement stérique ou les propriétés électroniques de ces ligands en modifiant le contre-ion (lorsque les complexes résultants ne sont pas neutres), la nature du pont ou encore la fonctionnalisation du salicylaldéhyde. Ce type de ligand permet donc d'accéder facilement à un très grand nombre de structures différentes ce qui a certainement contribué au succès de cette classe de ligands.

5.3 Réactivité de complexes salen

Si cette partie ne constitue pas l'objet majeur des travaux de cette thèse, nous ne pouvons décrire la chimie des salen sans évoquer leur riche réactivité en tant que catalyseurs de réactions énantiosélectives. Les réactions de catalyse énantiosélective, dans lesquelles la chiralité d'un catalyseur asymétrique induit la formation préférentielle d'un énantiomère d'un produit donné, ont été l'une des plus importantes réalisations de la chimie du 20ème siècle. Initialement, le succès des réactions énantiosélectives utilisant des catalyseurs chiraux homogènes était limité à des hydrogénations stéréospécifiques d'alcènes utilisant des ligands chiraux binaphthylphosphine, et à l'époxydation de Sharpless d'alcools allyliques utilisant des dérivés d'acide tartrique comme ligands.[91] Après avoir prouvé le principe de la catalyse énantiosélective, les chimistes tentèrent d'étendre ces résultats à pratiquement n'importe quel substrat et n'importe quelle réaction. Cependant, l'époxydation énantiosélective de Sharpless ne pouvait induire une énantiosélectivité qu'à partir d'alcènes simples (ne possédant pas de groupement hydroxyle), et constituait ainsi une limitation. C'est dans ce contexte que s'est alors développée la catalyse énantiosélective utilisant les salen.

5.3.1 Réactions énantiosélectives catalysées par des complexes de salen.

Les ligands salen chiraux comportant des substituants volumineux créent un environnement fortement stéréogène au niveau du centre actif métallique, produisant une discrimination remarquable entre les deux états de transitions conduisant à chaque énantiomère. La chiralité peut être transmise très efficacement au produit de réaction avec de fort excès énantiosélectifs et ceci pour une large gamme de substrats et de types de réactions. Les ligands salen font également partie des systèmes les plus facilement synthétisables pour la catalyse asymétrique et leur structure peut facilement être modifiée aussi bien d'un point de vue stérique qu'électronique. Toutes ces propriétés ont conduit à l'émergence d'un fort intérêt pour ces complexes salen chiraux utilisés comme catalyseurs versatiles d'une large gamme de

réactions d'intérêt aussi bien au niveau industriel qu'académique. Parmis les nombreuses réactions catalysées, les plus représentatives sont les cyclopropanations et sulfimidations (complexes de ruthémium), des aziridinations (complexes de cuivre), des cyanations d'aldéhyde (complexes de vanadium), des hétéro-diels-alder et ouvertures de cycles époxydes (complexes de chrome) et bien d'autres encore. Ces travaux ont fait l'objet de nombreuses revues,[82,83,84,85,86,87,88,89,90] et la Figure 30 fournit un résumé non exhaustif (de nouvelles réactivités sont régulièrement reportées) des excès énantiomériques obtenus pour les différents types de réactions décrites.

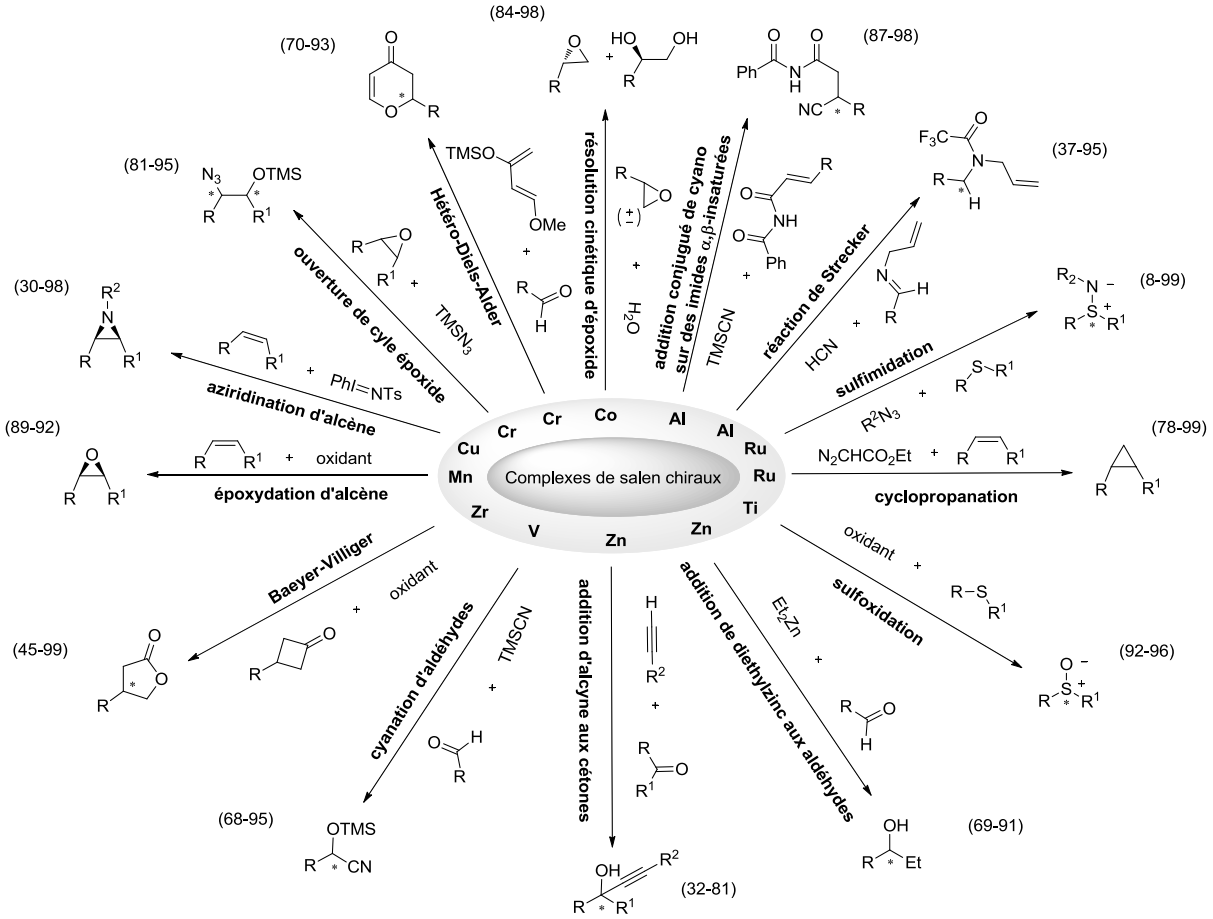


Figure 30: Types de réactions et excès énantioméres atteints (entre parenthèse) en utilisant des complexes chiraux de métal-salen comme catalyseurs.[84]

---

[82] Zulauf, A.; Mellah, M.; Hong, X.; Schulz, E. *Dalton. Trans*. **2010**, *39*, 6911.
[83] Walsh, P. J; Li, H.; de Parrodi, C. A. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 2503.
[84] Baleizao, C.; Garcia, H. *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 3987.
[85] Wang, Z.; Chen, G.; Ding, K. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 322.
[86] Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Mayoral, J. A. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 360.
[87] Trindade, A. F.; Gois, P. M. P.; Afonso, C. A. M. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 418.
[88] Barbaro, P.; Liguori, F. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 515.
[89] Bergbreiter, D. E.; Tian, J.; Hongfa, C. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 530.
[90] Lu, J.; Toy, P. H. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 815.

Nous nous focaliserons au cours des deux parties suivantes sur deux systèmes constitués par les complexes de manganèse et de cobalt. Ce choix arbitraire est basé sur le fait que le premier système est le plus célèbre et le premier à avoir été décrit, tandis que le deuxième a été décrit plus récemment et utilise un métal qui fait partie de ceux que nous avons étudié au cours de ce travail.

5.3.2 Réactions d'époxydation

Le premier exemple d'époxydation énantiosélective d'oléfines non fonctionnalisées catalysée par des complexes de Mn(III)-salen fut reporté en 1990 par Jacobsen,[81] et reste un domaine d'étude actif depuis ce temps.[91] L'une des versions les plus pratiques de ce processus asymétrique utilise le complexe [Mn(1^{tBu})(Cl)] (Figure 31) comme catalyseur avec de l'eau de javel comme oxydant stœchiométrique. Des centaines de variations des conditions expérimentales, de la structure du ligand, du centre métallique ou de l'oxydant terminal ont été réalisées mais elles n'ont jamais surpassé la praticité du processus décrit ci-dessous qui ne nécessite souvent qu'un très faible pourcentage de catalyseur.

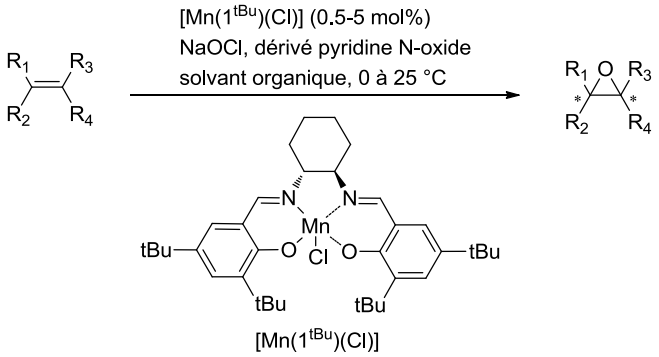


Figure 31: Conditions générales pour l'époxydation assymétrique d'oléfines conjuguées catalysée par [Mn(1^{tBu})(Cl)].[91]

Le mécanisme de cette réaction a longtemps été controversé[92] et plusieurs intermédiaires plausibles ont été proposés. Il est maintenant établi que l'époxydation est initiée par l'oxydation du Mn(III) en oxomanganèse(V) (Mn(V)=O) sous l'action du NaOCl. Le mécanisme de cette époxydation est basé sur un processus radicalaire illustré dans la Figure 32.

[91] Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123.
[92] Linker, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060.

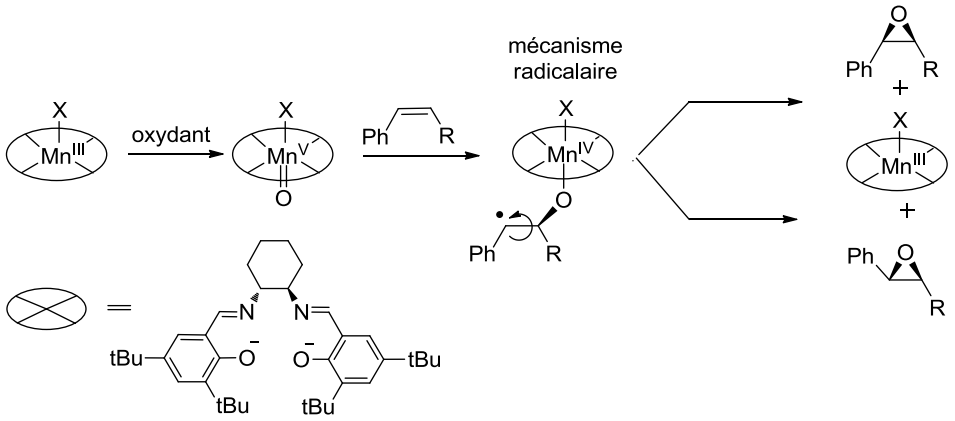


Figure 32: mécanisme d'époxydation d'oléfines catalysée par un complexe de Mn(III)-salen.

Jacobsen et Katsuki ont prouvé que les complexes chiraux de Mn(III)-salen étaient des catalyseurs hautement énantiosélectifs (excès énantiosélectif souvent supérieur à 95 %) pour l'époxydation asymétrique d'alcènes conjugués. Ce processus est utilisé pour l'époxydation asymétrique d'oléfines cycliques et permet d'accéder avec une grande pureté énantiosélective à plusieurs dérivés pharmaceutiques d'époxydes comme des agents antihypertenseurs tels que la cromakalim, l'EMD-52,692 et la BRL55834. Notons que dans le cas d'alcène non cycliques les isomères *cis* et *trans* peuvent néammoins être obtenus du fait de la rotation du radical carbonyle intermédiaire (Figure 32).

5.3.3 Résolution cinétique par hydrolyse d'époxydes terminaux.

Tous les substrats, en particulier les alcènes terminaux, ne peuvent pas être utilisés pour produire des époxydes asymétriques grâce au catalyseur Mn(III)-salen. Ceci a été surmonté avec succès par la découverte de la résolution cinétique d'époxydes racémiques terminaux avec de l'eau, catalysée par des complexes de Co(III)-salen chiraux. Cette réaction découverte en 1997 par Jacobsen[93] (HKR en anglais pour : hydrolytic kinetic resolution) permet de produire des époxydes fortement énantioenrichis et des 1,2-diols (Figure 33).[91] Le dédoublement passe par l'ouverture stéréosélective d'un des époxydes pour le transformer en diol, l'autre énantiomère étant quant à lui non réactif vis-à-vis des conditions opératoires. Il y aura donc une résolution racémique, ou dédoublement racémique. L'HKR a été rapidement appliqué au niveau industriel à grande échelle (> 100 Kg) pour donner accès au niveau commercial à de nombreuses structures de bases chirales telles que l'oxyde de propylène, le propylène glycol, le 3-chloro-1,2-propanediol avec de forts excès énantiomériques.[91]

[93] (a) Tokunaga, M.; Larrow, J. F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E. N. *Science*. **1997**, *277*, 936. (b) Furrow, M. E.; Schaus, S. E.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 6776.

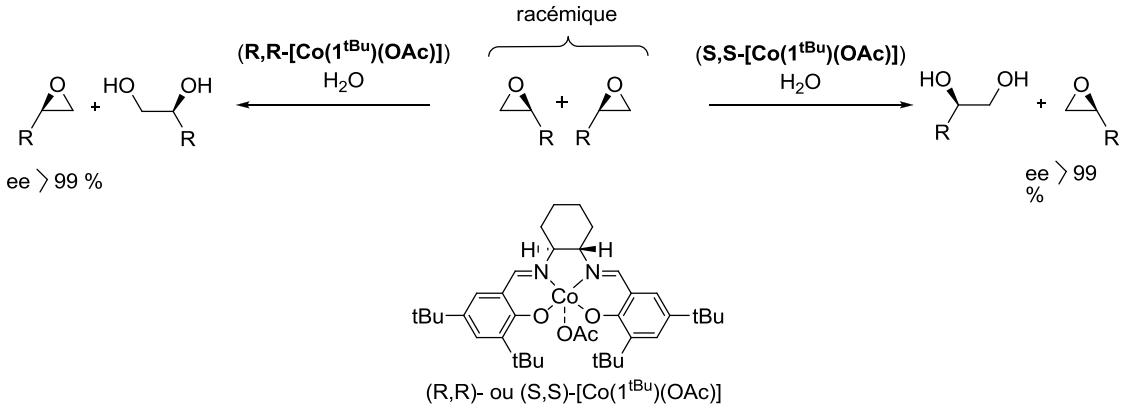


Figure 33: Résolution cinétique par hydrolyse (HKR) d'époxydes racémiques par le complexe [Co(1^{tBu})(OAc)].

Ce processus d'HKR est donc l'une des transformations asymétriques les plus pratiques et les plus utilisées. Le catalyseur pour l'ouverture de cycle époxyde est préparé en deux étapes : le ligand réagit premièrement avec un sel de $Co(OAc)_2$, conduisant au complexe Co(II)-bis(phénolate). Dans une seconde étape, le complexe résultant est oxydé à un électron soit par l'air (en présence d'acide acétique), soit par un réactif chimique (un oxydant à un électron tel que le ferrocenium) pour donner l'espèce active du catalyseur (dont nous discuterons la structure électronique dans un chapitre ultérieur). Des études cinétiques ont montrées que la vitesse du processus d'HKR est de second ordre par rapport à la concentration du catalyseur. L'HKR procède donc par un mécanisme coopératif bimétallique (Figure 34) qui comporte une phase d'activation durant laquelle l'époxyde est associé à une molécule de catalyseur via une liaison entre l'oxygène et le métal.[94] Le nucléophile hydroxyle est formé par la coordination d'une molécule d'eau sur une autre molécule de catalyseur et par sa déprotonation du fait de l'acidité de Lewis du métal.

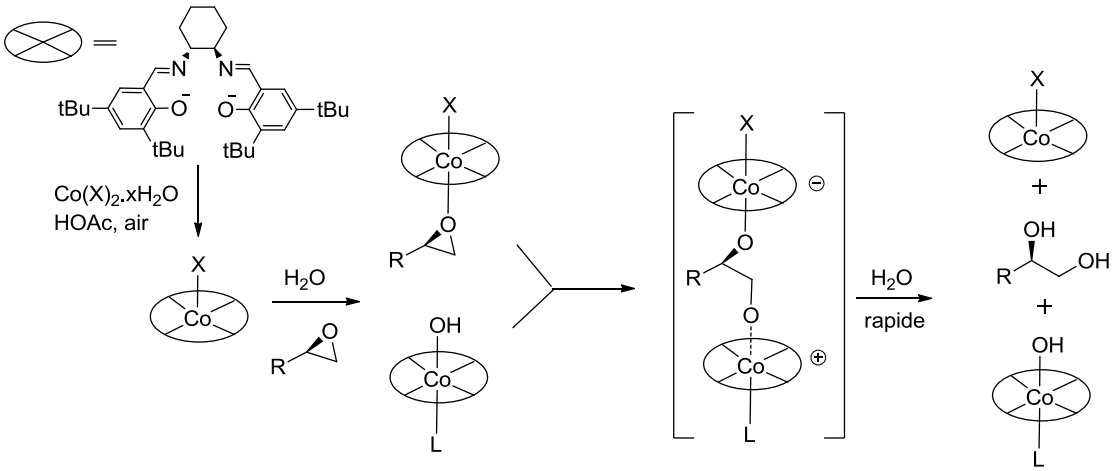


Figure 34: Processus bimétallique proposé pour l'HKR (X= OAc^-, Cl^-, SbF_6^- ou autre selon le sel métallique de départ utilisé, L = ligand exogène contenu dans le milieu).[94]

[94] Nielsen, L. P. C.; Stevenson, C. P.; Blackmond, D.G.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360.

En dépit du fait que l'HKR est une résolution cinétique et que le rendement théorique maximum est de 50%, celle-ci possède des caractéristiques rendant ce processus idéal au niveau industriel :

- Premièrement, la plupart des époxydes terminaux simples sont facilement accessibles à bas coût dans une forme racémique, et quasiment tous les époxydes monosubstitués peuvent être substrats de l'HKR (environs 100 substrats évalués).
- Comme dans toute résolution cinétique, un fort excès énantiomérique (ee) de l'époxyde récupéré peut être obtenu à condition que la conversion effectuée durant la réaction soit suffisante. Les fortes sélectivités obtenues dans l'HKR, permettent d'effectuer la résolution d'époxydes avec des ee généralement supérieurs à 99 %. Cette réaction donne accès en une étape à des époxydes énantiopures qui n'étaient pas accessibles dans le passé. Cette méthode donne également accès à de nombreux 1,2-diols d'une grande pureté énantiosélective.
- Les réactions d'HKR sont typiquement menées en absence de solvant, et les produits diol et époxyde résolus sont souvent facilement séparables par distillation ou extraction.

5.4 Chimie radicalaire des complexes salen

Les complexes salen encombrés possèdent une chimie redox riche qui a été très étudiée. La présence de substituants en *ortho* et *para* des phénolates, notamment des *tert*-butyl, permet de les enrichir fortement en électrons et de stabiliser d'éventuels radicaux phénoxyles. On notera que la chimie redox peut toujours être soit centrée sur le métal, soit sur le ligand. Les complexes de vanadium présentent par exemple une chimie redox plutôt centrée sur le métal que nous verrons dans la première sous-partie. Les sous-parties suivantes seront consacrées aux complexes de manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre de salen encombrés, pour lesquels à la fois le métal et le ligand sont redox actifs. Une attention particulière sera portée aux complexes de nickel et de cuivre qui ont récemment fait l'objet d'un fort intérêt. La dernière sous-partie sera consacrée aux complexes de zinc, pour lesquels la chimie redox est exclusivement centrée sur le ligand. Des métaux tels que le tungstène,[95,96] le molybdène[96] ou le ruthénium[97] coordinés à des salen *tert*-butylés ont été décrits, mais les caractérisations

[95] Motevalli, M.; Parkin, C.; Ramnauth, R.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans*. **2000**, 2661.
[96] Motevalli, M.; Oduwole, A. D.; Parkin, B. C.; Ramnauth, R.; Sullivan, A. C.; Kaltsoyannis, N. *Dalton. Trans*. **2003**, 3591.
[97] Leung, W. H.; Chan, E. Y. Y.; Chow, E. K. F.; Williams, I. D.; Peng, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1229.

des espèces oxydées sont très spéculatives. Ces complexes seront donc omis dans ce chapitre. Dans cette partie, ainsi que dans les autres chapitres de cette thèse, tous les potentiels redox (sauf exceptions mentionnées) sont donnés par rapport au couple de référence Fc^+/Fc.

5.4.1 Complexes d'oxovanadium (IV).

Les complexes de base de Schiff contenant un cœur oxovanadium(IV), $(VO)^{2+}$, ont été largement développés au cours des dernières décennies. Ils trouvent de nombreuses applications, notamment pour la catalyse de cyanation d'aldéhydes (Figure 30), d'oxydation d'alcènes ou de sulfoxydation.[84,98] Il est connu que la chimie redox de ces complexes est centrée sur le métal qui peut se présenter sous deux degrés d'oxydation stables, (+IV) et (+V). Le potentiel du couple redox V^{IV}/V^{V} est bas, de l'ordre de 0 V pour des salens comportant des di-*tert*-butyl ou des *tert*-butyl-méthoxyphénolates, ce qui explique cette bistabilité. L'oxydation des complexes de V^{IV}, initialement paramagnétiques car le vanadium(IV) est d^1, conduit à une extinction du signal RPE (V^V d^0).[102] Les spectres UV-vis des cations $[VO^V(L)]^+$ ne présentent pas de bande d'absorption à ≈ 400 nm (typique de phénoxyles) comme on pouvait s'y attendre, mais un transfert de charge aux alentours de 615-780 nm (ε = 1300-3090 M^{-1} cm^{-1}). Des données structurales existent à la fois pour les complexes salen de V^{IV} et V^V.[99] Elles mettent en évidence des changements de géométrie de coordination au cours de l'oxydation (Figure 35). Dans le complexe de V^{IV} le métal adopte une géométrie pyramide à base carrée avec l'oxo coordiné en axiale et le métal sortant significativement du plan équatorial.[100,101,102] En ce qui concerne le V^V, le métal réside dans un environnement octaédrique, avec une molécule d'eau et l'oxo qui occupent chacune des positions axiales.

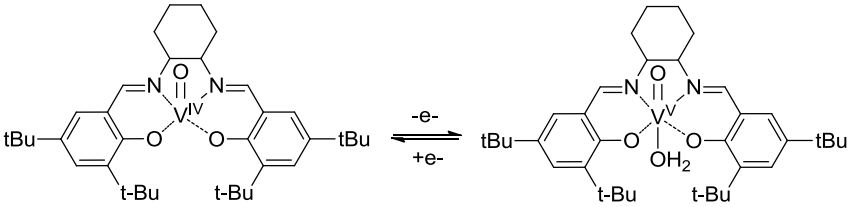


Figure 35: Processus redox pour le complexe [VO(1^{tBu})].[99]

Un deuxième processus d'oxydation s'observe à plus haut potentiel (aux alentours des 1 V) lorsqu'un pont alkyle avec un nombre de chaînons important est utilisé. Il est irréversible

[98] Adao, P.; Pessoa, J. C.; Henriques, R. T.; Kuznetsov, M. L.; Avecilla, F.; Maurya, M. R.; Kumar, U.; Correia, I. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3542.
[99] Belokon, Y. N.; Carta, P.; Gutnov, A. V.; Maleev, V.; Moskalenko, M. A.; Yashkina, L. V.; Ikonniko, N. S.; Voskoboev, N. V.; Khrustalev, V. N.; Noth, M. *Helv. Chim. Acta*. **2002**, *85*, 3301.
[100] Weberski Jr, M.P.; McLauchlan, C. C.; Hamaker, C. G. *Polyhedron*. **2006**, *25*, 119.
[101] Liang, S.; Derveer, D. V.; Qian, S. Y.; Sturgeon, B.; Bu, X. R. *Polyhedron*. **2002**, *21*, 2021.
[102] Kasumov, V.T.; Köksal, F.; Aslanoglu, M.; Yerli, Y. *Spectrochim. Acta A*. **2010**, *77*, 630.

et a été attribué à la formation d'un radical phénoxyle $[VO^{V}(L)^{\bullet}]^{++}$ très instable qui n'a pu être caractérisé.[102]

5.4.2 Complexes de manganese

L'ion manganèse adopte généralement des degrés redox allant de +II, +III à +IV au sein de complexes salen dans la gamme usuelle de potentiels, le degré +III étant le plus stable. Dans ces complexes, le manganèse (+III) occupe le plus souvent une géométrie pyramide à base carrée avec un contre-ion (souvent Cl^- ou OAc^-) coordiné en position apicale.

La chimie radicalaire de complexes salen de manganèse impliquant des phénolates protégés en position *ortho* et *para* a été décrite récemment par Fujii *et al.*[103,104] La caractérisation spectroscopique d'espèces monooxydées de plusieurs complexes salen symétriques et dissymétriques de Mn(III) a été reportée en 2011.[104] Le site d'oxydation de ces complexes salen manganèse(III) est proposé comme étant centré sur le ligand, et non sur le métal, conduisant à des espèces Mn^{III}-radical phénoxyle (Figure 36). La possibilité de délocalisation du radical sur la totalité du ligand a été étudiée en fonction du caractère électrodonneur des groupements en *para* des phénols et de la dissymétrisation du ligand (substituants en *para* de chaque phénolate de nature différente). Ces auteurs ont montré que dans tous les cas de figure le radical possède un caractère localisé (sur un seul cycle). Ces complexes sont décrits comme des systèmes de valence mixte de classe II selon la classification de Robin-Day, c'est-à-dire des systèmes dans lesquels le transfert électronique entre le phénolate et le phénoxyle (passant par le métal) ne peut s'effectuer qu'en présence d'un stimulus externe tel que la lumière. Ces auteurs ont proposé que la localisation du radical au sein de ces complexes était dûe à la charge formelle (+III) du Mn. Cette charge importante induit un fort gap énergétique entre les orbitales moléculaires centrées sur le ligand et celles centrées sur le métal, rendant difficile la communication entre les deux cycles (la communication passe par les orbitales moléculaires du métal).

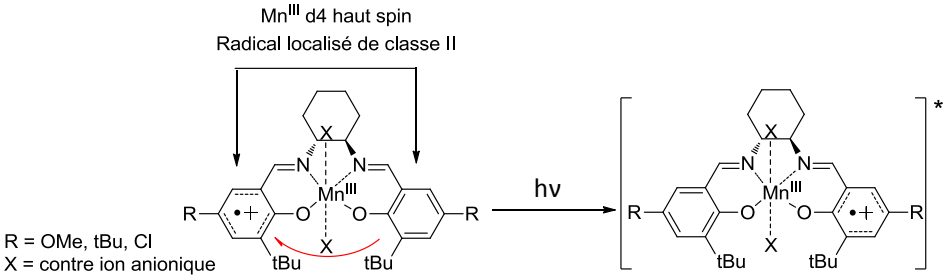


Figure 36 : Localisation du radical dans des complexes salen de Mn^{III}.

[103] Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Tosha, T.; Shiro, Y.; Kitagawa, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1674.
[104] Kurahashi, T.; Fujii H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8307.

5.4.3 Complexes de fer

Dans la gamme usuelle de potentiel, le fer peut exister aux états redox (+II), (+III), voir (+IV) dans les complexes impliquant des ligands phénolates. Le degré d'oxydation le plus stable est le degré (+III) du fait de l'abaissement significatif du potentiel redox du couple fer(III)/fer(II) induit par la coordination des phénolates.

$$Fe^{II}\text{-phénolate} \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}\text{-phénolate ou } Fe^{II}\text{-phénoxyle} \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} Fe^{III}\text{-phénoxyle ou } Fe^{IV}\text{-phénolate}$$

Équation 4: Processus redox possibles pour des complexes salen de fer.

L'ion fer occupe classiquement une géométrie pyramide à base carrée, similaire à celle rencontrée pour le Mn^{III}, avec un ligand exogène lié en position axiale. En fonction des propriétés des ligands (axial et salen), de nombreux états de spin de l'ion fer(III) peuvent être obtenus (S_{Fe} = 1/2, 3/2 ou 5/2). Si nous envisageons la formation d'un complexe radicalaire, le spin du radical et de l'ion métallique peuvent être en interaction magnétique, ce qui rend le nombre d'états fondamentaux possibles encore plus élevé. Cette versatilité, combinée au fait que des techniques telles que la RPE ou des mesures magnétiques ne donnent accès qu'au spin total du système S_t (et non au spin local), font que la description de la structure électronique de ces complexes est un véritable défi. En réalité, la détermination de l'état de spin local est plus aisée qu'il n'y parait, puisque le fer possède un effet Mössbauer. L'état de spin local du fer peut donc être facilement et spécifiquement déterminé par cette technique, facilitant grandement l'étude de ces complexes.

Kurahashi *et al.* ont synthétisés le complexe de fer(III) décrit dans la Figure 37-a.[105,106,107] L'ion fer(III) est pentacoordiné dans une géométrie pyramide à base carrée avec un ligand chlorure exogène coordiné en position axiale.

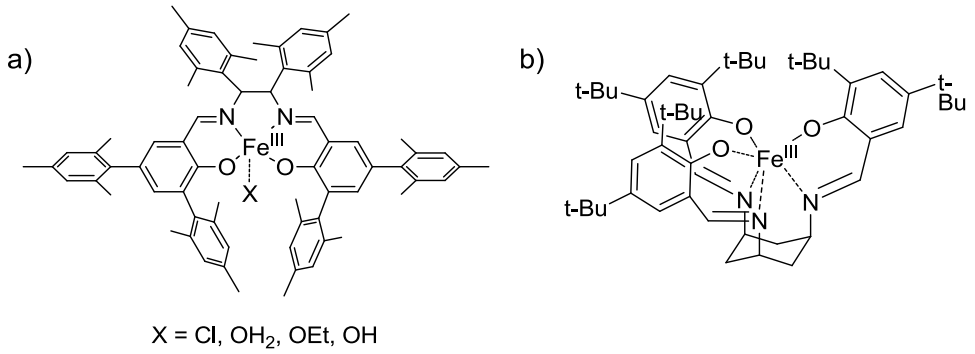


Figure 37: Complexes a) [Fe^{III}(17)] et b) [Fe^{III}(L)(X)]

[105] Fujii, H.; Funahashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3638.
[106] Kurahashi, T.; Kobayashi, Y.; Nagatomo, S.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8156.
[107] Kurahashi, T.; Oda, K.; Sugimoto, M.; Ogura, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7709.

Ce complexe possède deux vagues d'oxydation réversibles à +0.85 et +0.96 V à 233 K, qui ont été attribuées à l'oxydation successive des deux phénolates en phénoxyles. Les valeurs hautes des potentiels d'oxydations s'expliquent du fait que les groupements mésityl en position *ortho* et *para* des phénolates sont très peu électrodonneurs par rapport aux groupements *tert*-butyls. L'effet du cinquième ligand a été étudié en remplaçant l'ion chlorure par H_2O, EtO^- ou OH^-. Ce remplacement n'affecte quasiment pas les potentiels d'oxydation du complexe de fer (les deux sites d'oxydation restant inchangés) mais induit une forte distortion de la géométrie pyramide à base carrée vers la bipyramide trigonale ($Cl^- << RO^- < H_2O$) dans les complexes neutres. Floquet *et al.* ont proposé le même type de comportement en oxydation pour les complexes monomères Fe(III)-salen impliquant un espaceur Trien (triéthylènetétramine).[108] Des ligands salen réduits tels que $H_2$12 (Figure 27) permettent de synthétiser des complexes ferriques dinucléaires $[(12)Fe^{III}(\mu\text{-}O)Fe^{III}(12)]$ avec les deux atomes de fer pontés par un ligand oxo.[109,110] Ce complexe présente deux vagues d'oxydation réversibles à 0.27 et 0.44 V qui ont été attribuées à des oxydations centrées sur le ligand. Notons que ces potentiels sont relativement bas et résultent du remplacement des fonctions imines par des méthylamines plus électrodonneurs. Les monocations et dications correspondants ont été décrits comme des espèces dinucléaires radicalaires mono- et diphénoxyles $[^{\bullet}(12)Fe^{III}(\mu\text{-}O)Fe^{III}[(12)]^+$ et $[^{\bullet}(12)Fe^{III}(\mu\text{-}O)Fe^{III}[(12)^{\bullet}]^{2+}$ respectivement. La décomposition du complexe dinucléaire monoradicalaire $[^{\bullet}(12)Fe^{III}(\mu\text{-}O)Fe^{III}[(12)]^+$ conduit aux complexes mononucléaires $[Fe^{III}[(12)]^+$ et $[Fe^{IV}O[(12)]$ suite au clivage de la liaison $Fe^{III}(\mu\text{-}O)$. Dans le cas de $[^{\bullet}(12)Fe^{III}(\mu\text{-}O)Fe^{III}[(12)^{\bullet}]^{2+}$, les produits de décomposition identifiés par spectroscopie Mössbauer sont les complexes $[Fe^{III}[(12)^{\bullet}]^{2+}$ et $[Fe^{IV}O[(12)]$.

Le complexe tris(phénolate) $[Fe^{III}(17)]$ (Figure 37-b) possède deux vagues d'oxydation réversibles à +0.20 et +0.55 V, correspondant à l'oxydation successive de deux phénolates en radicaux phénoxyles (le trication est instable). [111] L'oxydation de $[Fe^{III}(17)]$ en $[Fe^{III}(17)^{\bullet}]^+$ et $[Fe^{III}(17)^{\bullet\bullet}]^{++}$ est accompagnée de l'apparition de bandes π-π^* des radicaux phénoxyles à 405 nm et de la perte de l'intensité de la transition correspondant au transfert de charge du phénolate vers le fer.

---

[108] Floquet, S.; Ottenwaelder, X.; Boillot, M. -L. *Inorg. Chem. Comm*. **2007**, *10*, 1549.
[109] Strautmann, J. B. H.; DeBeer George, S.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Stammler, A.; Bögge, H.; Glaser, T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6804.
[110] Strautmann, J. B. H.; Freiherr von Richthofen, C. G.; Heinze-Brückner, G.; DeBeer, S.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Stammler, A.; Bögge, H.; Glaser, T. *Inorg. Chem*. **2011**, *50*, 155.
[111] Nairn, A. K.; Bhalla, R.; Foxon, S. P.; Liu, X.; Yellowlees, L. J.; Gilbert, B. C.; Walton, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1253.

5.4.4 Complexes de cobalt.

L'ion cobalt est communément rencontré dans son état redox paramagnétique (+II) et (souvent) diamagnétique (+III). En fonction de la géométrie (tétra ou héxacoordinée), l'un ou l'autre état redox peut être stabilisé. En principe, l'oxydation à un électron d'un complexe phénolate (Co^{II}-L) peut conduire soit à une oxydation centrée soit sur le ligand (Co^{II}-$L^{\bullet}$) soit sur le métal (Co^{III}-L) selon l'Équation 5.

$$Co^{II}\text{-phénolate} \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} Co^{III}\text{-phénolate ou } Co^{II}\text{-phénoxyle}$$

Équation 5 : Processus redox observés pour des complexes salen de cobalt

Etonnamment, en dépit du fait que les complexes salen de cobalt aient largement été étudiés pour leurs propriétés catalytiques (voir partie 5.3.3), peu de complexes salen radicalaires de cobalt ont été décrits.[112,113] Le complexe [$Co^{II}(1^{tBu})$], ainsi que plusieurs dérivés oxydés à un électron en présence de différents anions coordinants ont été décrits comme étant l'isomère de valence Co(III)-bis(phénolate), même si leur structure est très spéculative dans plusieurs cas (plan carré ou pyramide à base carré avec l'anion coordiné en axial). On notera également qu'en solvant fortement coordinant (pyridine par exemple), des complexes octaédriques de Co(III) sont obtenus, et sont pour la plupart très bien caractérisés.[206,207] Concernant le complexe [$Co^{II}(1^{tBu})$], sa forme oxydée à deux électrons en présence d'acide acétique a été décrite comme une espèce de type [$Co^{III}(1^{tBu})^{\bullet}(OAc)_2$].[113] Celle-ci est caractérisée par un signal RPE à g_{moy} = 2.001 correspondant à un radical phénoxyle coordiné à un ion Co(III) d^6 diamagnétique (S = ½), avec des couplages hyperfins dûs à l'interaction du spin du radical avec le ^{59}Co ([I = 7/2]. Il a été proposé que cette espèce provient de la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire par le complexe de cobalt en présence de HOAc (Figure 38) :

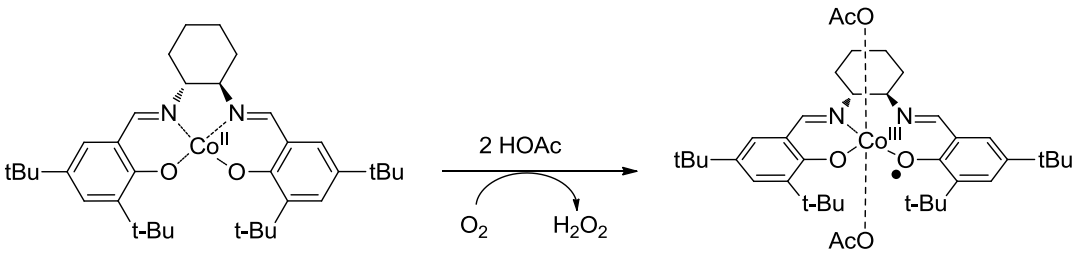


Figure 38: Oxydation de [$Co^{II}(1^{tBu})$] en présence d'acide acétique.

[112] Vinck, E.; Murphy, D. M.; Fallis, I. A.; Van Doorslaer, S. *Appl. Magn. Reson.* **2010**, *37*, 289.
[113] Vinck, E.; Murphy, D. M.; Fallis, I. A.; Strevens, R. R.; Van Doorslaer, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2083.

Des études récentes concernant la chimie oxydative de complexes cobalt-tétrahydrosalen ont établi que l'oxydation à un électron de l'entité cobalt(II)-phénolate était centrée sur le métal, conduisant aux complexes cobalt(III)-phénolate. [114] Ainsi le complexe de cobalt synthétisé à partir du ligand $H_2$12 (Figure 27) a été décrit comme une espèce de type $[Co^{III}(12)Cl]$ qui peut être successivement oxydée en espèce mono puis diradicalaire (instable) $[Co^{III}(12)^{\bullet}]^{+}$ et $[Co^{III}(12)^{\bullet\bullet}]^{2+}$. On notera enfin que l'oxydation des salen amidates de Co(II) conduit à des complexes de Co(III),[115] voir des complexes de Co(IV).[116] Cette forte stabilisation des hauts degrés d'oxydation du métal semble résulter du fort caractère électrodonneur de l'espaceur amidate.[115]

5.4.5 Complexes de Nickel.

L'ion nickel est un métal redox actif qui peut exister aux degrés d'oxydation (+II) d^8 ou (+III) d^7 dans la gamme usuelle de potentiels. Dans le premier état d'oxydation le nickel peut être soit paramagnétique (octaédrique) ou diamagnétique (plan carré). Avant les années 2000, il était globalement admis que l'oxydation de complexes salen-Ni(II) conduisait à des espèces salen-Ni(III).[117] Dans certains cas, un signal radicalaire fortuit pouvait être détecté en RPE après oxydation monoélectronique des complexes de Ni^{II}. Il fut souvent attribué à une impureté paramagnétique résultant de la décomposition du complexe de Ni^{III}.[118]

En 2003, Shimazaki *et al.* ont publié un article clé concernant le comportement en oxydation de complexes de Ni^{II} salen plans carrés.[119] Ils ont montré que le complexe nickel(II)-phénolate $[Ni^{II}(1^{tBu})]$ pouvait être oxydé en une espèce paramagnétique Ni^{II}-radical phénoxyle (S = ½), et que le site d'oxydation pouvait être déplacé en fonction du solvant et/ou de la température (Figure 39). Des mesures de RPE ont révélé que dans le DMF le processus d'oxydation est centré sur le métal, alors que dans le dichlorométhane un équilibre thermique existe entre les formes nickel(II)-radical et nickel(III)-phénolate. Par exemple, le spectre RPE enregistré dans le dichlorométhane à -40°C présente un signal isotrope à ≈ 2.04, typique d'un radical, qui devient anisotrope en dessous du point de congélation du solvant avec g_1= 2.30, g_2= 2.23, g_3= 2.02. Ce dernier signal fortement rhombique est typique de complexes nickel(III)-phénolate (Figure 39).

---

[114] Thomas, F.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O. *Inorg. Chim. Acta*. **2010**, *363*, 3122.
[115] Jiménez, C. A.; Belmar, J. B.; Alderete, J.; Delgado, F. S.; Lopez-Rodriguez, M.; Pena, O.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C. *Dalton Trans.* **2007**, 2135.
[116] Anson, F. C.; Collins, T. J.; Coots, R. J.; Gipson, S. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5037.
[117] de Castro, B.; Freire, C. *Inorg. Chem*. **1990**, *29*, 5113.
[118] Pinho, D.; Gomes, P.; Freire, C.; de Castro, B. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2001**, 1483.
[119] Shimazaki, Y.; Tani, F.; Fului, K.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10512.

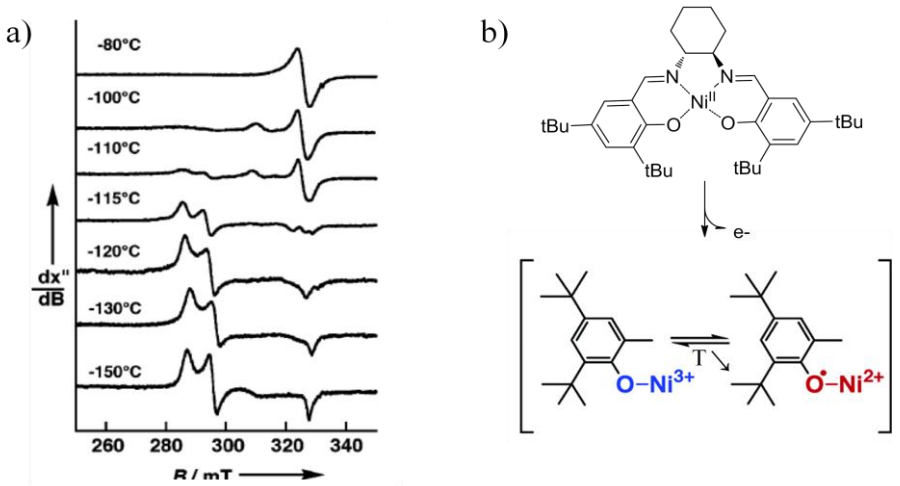


Figure 39: a) Spectre RPE en bande X en fonction de la température de [$Ni^{II}(1^{tBu})$] monooxydé à 0.5 mM dans CH_2Cl_2. Puissance microonde : 1 mW, amplitude de modulation : 0.63 mT. b) représentation des deux tautomères de valence en équilibre dans CH_2Cl_2.

Le processus centré sur le métal dans un solvant coordinant (DMF) n'est pas surprenant : l'ion nickel(III) est connu pour adopter une géométrie octaédrique, les molécules de solvant peuvent donc facilement venir compléter la sphère de coordination autour du métal de quatre à six après l'oxydation.

En revanche, la « tautomérie de valence » observée dans le dichlorométhane est plus intéressante puisqu'elle implique une redistribution électronique induite par des changements de température, en dépit du fait que l'ion nickel(III) ne peut en principe pas être tétracoordiné. Les complexes monooxydés de triple-salen (où trois ligands tétradentates salen sont liés de manière covalente par une unité 1,3,5-trihydroxybenzene commune) présentent également un spectre RPE dépendant de la température.[120] Plus tard, il a été reporté que la nature de l'espaceur (phényle, éthyle, cyclohéxyle) dans les salens influençait peu ce phénomène,[121,122] mais que la qualité du solvant pouvait grandement l'affecter. Ainsi, le remplacement du dichlorométhane conventionnel (distillé avant les mesures) par du dichlorométhane anhydre de haute qualité (> 99.8 %) conduit à la seule formation de l'espèce nickel(II)-radical quelle que soit la température comme en témoigne le signal isotrope en RPE à une valeur de g proche de 2 et la présence de bandes d'absorption dans tout le spectre visible (transferts de charge impliquant le radical phénoxyle). Dans le but d'expliquer ces résultats, les constantes d'affinité d'un ligand exogène de type pyridine, ont été déterminées pour une série de

[120] Glaser, T.; Heidemeier, M.; Frölich, R.; Hildebrandt, P.; Bothe, E.; Bill, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467.
[121] Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Del Valle, C. P.; Philouze, C.; Thomas, F. *Chem. Comm.* **2007**, 4462.
[122] Benisvy, L.; Kannappan, R.; Song, Y. F.; Milikisyants, S.; Huber, M.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Gamez, P.; Bernasconi, L.; Baerends, E. J.; Hartl, F.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 631.

complexes de nickel(II)-radical. Une conclusion importante de ces travaux est que la pyridine se lie fortement aux complexes monooxydés et que son affinité augmente lorsque la température diminue.[123] Les valeurs de l'équilibre ci-dessous sont de $10^{8.8}$ à 243 K et de $10^{6.7}$ à 298 K.

$$[Ni^{II}(2^{tBu})^{\bullet}]^{+} + 2\ Py \rightleftharpoons [Ni^{III}(2^{tBu})(Py)_2]^{+}$$

Il a donc été proposé que des ligands exogènes faiblement coordinants présents dans le dichlorométhane (impuretés ou électrolyte support) pouvaient suffisamment se coordiner à basse température pour induire la conversion radical-Ni^{II} plan carré $\longleftrightarrow$ phénolate-Ni^{III} octaédrique. Cette hypothèse a été confirmée par trois faits :

Premièrement, dans le complexe nickel(II)-radical $[Ni^{II}(15)^{\bullet}]^{-}$ (où les imines sont remplacées par des groupements amidates et qui possède une constante d'affinité plus faible pour la pyridine ($10^{5.4}$ à 238 K)), aucun phénomène de tautomérisme de valence dépendant de la température n'est observé (Figure 40). Il est intéressant de noter qu'habituellement, les groupements amidates stabilisent l'ion Ni(III), ce qui n'est pas le cas ici. Le tautomère de valence $[Ni^{III}(15)(pyr)_2]^{-}$ n'est ainsi observé qu'en présence de ligand exogène fortement coordinant (pyridine).

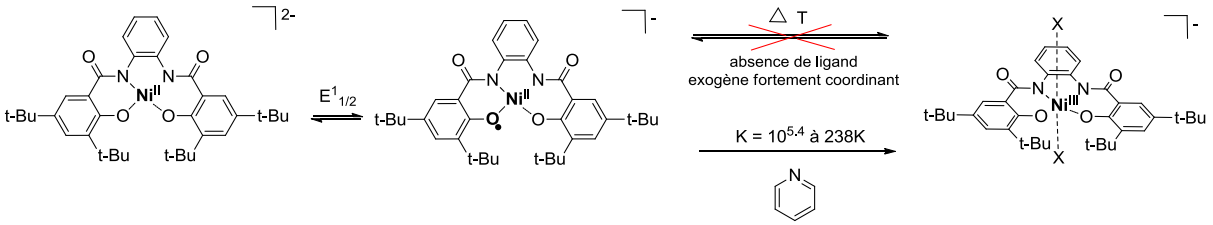


Figure 40 : Oxydation de $[Ni^{II}(15)^{\bullet}]^{2-}$ et représentation des deux tautomères de valence en présence de pyridine.

Deuxièmement, des mesures RPE sur un échantillon de poudre en fonction de la température, ont montré que l'espèce nickel(II)-radical $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ reste radicalaire quelle que soit la température à l'état solide.[124]

Finalement, la structure cristallographique par diffraction des rayons X de l'espèce $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ a été résolue en 2007 et a définitivement confirmé l'état radicalaire du complexe (Figure 41).[125]

---

[123] Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Thomas, F.; Philouze, C.; Del Valle, C. P.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2293.
[124] Shimazaki, Y.; Yajima, T.; Tani, F.; Karasawa, S.; Fukui, K.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2559.
[125] Storr, T.; Wasinger, E. C.; Pratt, R. C.; Stack, T. D. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5198.

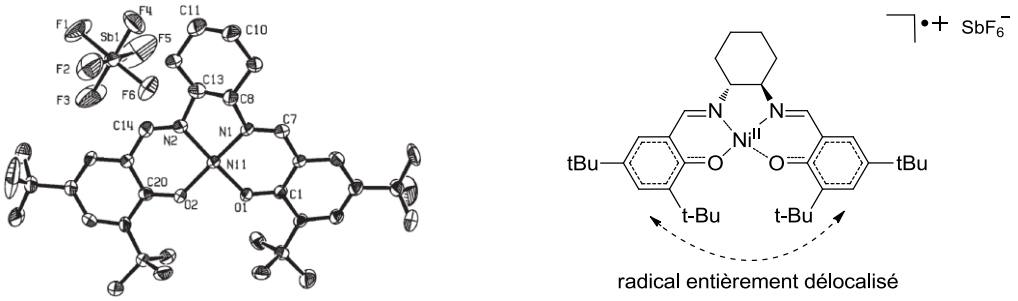


Figure 41: Structure cristallographique par diffraction des rayons X de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et représentation schématique.

Une caractéristique interessante dans la structure de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est la contraction des liaisons métal-oxygène et métal-azote induite par l'oxydation (dans d'autres complexes radical phénoxyle les distances de ces liaisons augmentent) : les liaisons Ni-O et Ni-N qui sont de 1.856 et 1.861 Å dans le complexe neutre précurseur $[Ni^{II}(1^{tBu})]$ sont raccourcies à 1.827 et 1.830 Å pour Ni-O, et à 1.825 et 1.843 Å pour Ni-N dans $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Ceci s'explique du fait que l'électron est enlevé d'une orbitale antiliante principalement basée sur le ligand, ce qui conduit à une augmentation de la rétrodonation M→L. Une autre particularité de cette structure est l'absence de structure quinoïque des cycles. Ceci résulte principalement du fait que le radical est délocalisé sur les deux cycles aromatiques du système.

La même année, une série de complexe de nickel(II)-radical phénoxyle a été obtenue à partir de ligands salen possédant des phénolates substitués en *para* par des groupements de propriétés électroniques différentes.[126] Les substituants les plus électrodonneurs donnent logiquement lieu à des complexes plus facilement oxydables. Fait interressant, les mesures de RPE en solution révèlent un déplacement de la valeur de g_{iso} de 2.006 (une valeur typique pour des complexes zinc(II)-radical phénoxyle de ligands salen) pour le substituant le plus électrodonneur $N(CH_3)_2$, à 2.017 pour le substituant intermédiaire OMe et à 2.034 pour le groupement *tert*-butyl le moins électrodonneur (Figure 42). Le groupement $N(CH_3)_2$ est donc suffisament électrodonneur pour compenser le déficit électronique du cycle phénoxyle sans que le métal n'intervienne. La SOMO possède alors un fort caractère radicalaire (faible valeur de g). Par opposition, le groupement le moins électrodonneur (*tert*-butyl) ne peut compenser suffisamment le trou électronique et les orbitales du métal prennent alors la relève. La SOMO possède alors un caractère métallique plus marqué (la valeur de g augmente).

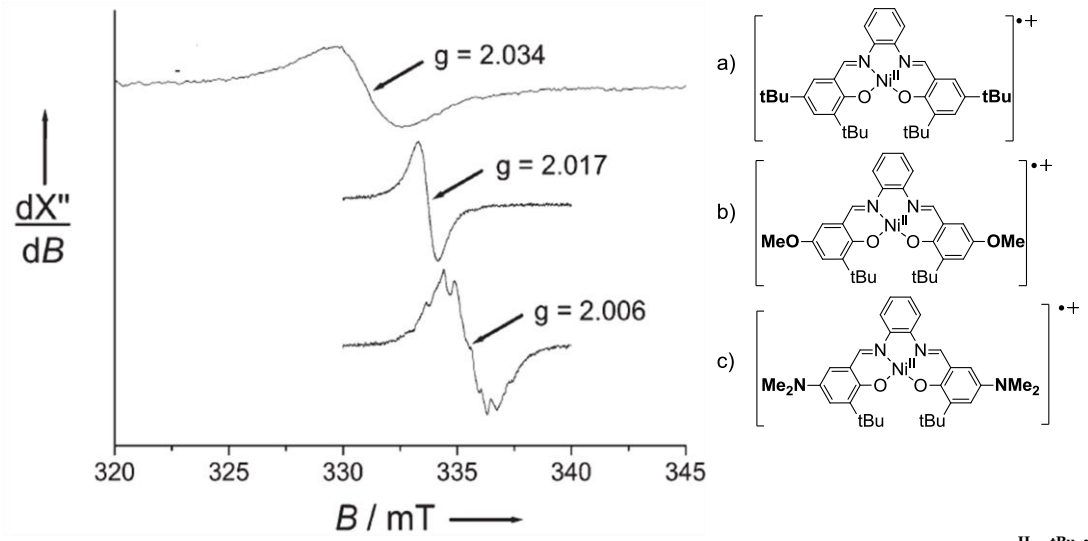


Figure 42: Spectres RPE en bande X de solutions à 1 mM dans le dichlorométhane de : (a) $[Ni^{II}(2^{tBu})^{\bullet}]^{+}$; (b) $[Ni^{II}(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(2^{NMe})^{\bullet}]^{+}$.[121]

Bien qu'un environnement octaédrique autour de l'ion métallique dans des complexes dérivés de salen semble favoriser le tautomère de valence nickel(III)-phénolate, des complexes octaédriques radicalaires de nickel(II) ont été reportés.[126] Ils sont cependant obtenus uniquement par oxydation de complexes de salen réduits dans lesquels l'ion nickel(II) est initiallement octaédrique et haut spin (Figure 42-b et -c). Le complexe $[Ni^{II}(13)^{\bullet}]^{+}$ possède des bandes d'absorption intenses caractéristiques d'un radical à 391 (3160), 405 (3140) et 611 nm (2160 $M^{-1}.cm^{-1}$), et un signal RPE isotrope à g_{iso} = 2.22, suggérant un couplage antiferromagnétique (S_{tot} = 1/2) entre l'ion nickel (S_{Ni} = 1) et le spin du radical (S_{rad} = 1/2) (Figure 43). Il a également été montré que la nature du couplage entre le nickel et le radical dépend de la géométrie, puisqu'en solution dans la pyridine le complexe $[Ni^{II}(12)^{\bullet}(Py)_2]^{+}$ possède un état fondamental (S_{tot} = 3/2) résultant d'un couplage ferromagnétique (Figure 43).

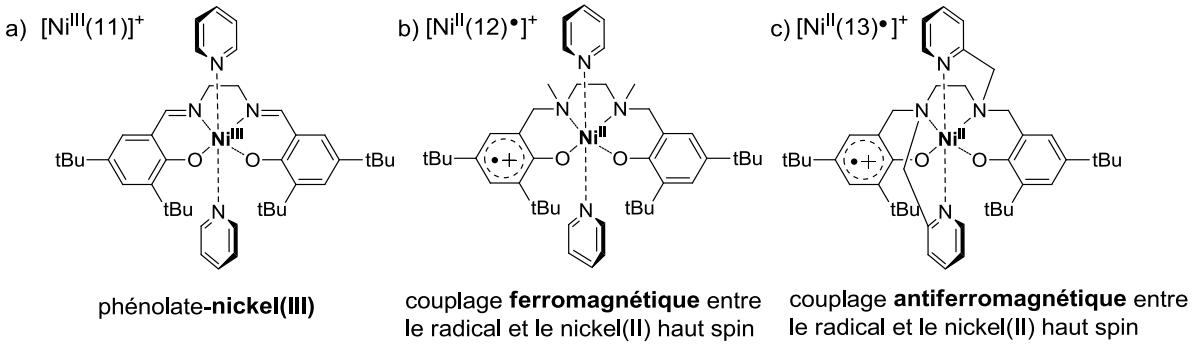


Figure 43: Modulation du site d'oxydation et de l'état de spin induit par le champ de ligand et la coordination de pyridine.[126]

[126] Rotthaus, O.; Thomas, F.; Jarjayes, O.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6953.

Une conclusion importante à retenir de cette série de complexes est que la nature du solvant, les substituants phénoliques, la température ou encore le caractères sp2 des azotes coordinants sont autant de paramètres qui influencent la structure électronique des complexes de nickel(II) oxydés.

5.4.6 Complexes de cuivre

Les complexes de cuivre ont été largement décrits comme modèles de l'entité cuivre-radical dans la GO. Les premiers complexes de salen radicalaires furent d'ailleurs des complexes de cuivre décrits en 1996.[127]

$$[Cu^{II}(L)] \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} [Cu^{II}(L)^{\bullet}]^{+} \text{ ou } [Cu^{III}(L)]^{+} \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Cu^{II}(L)^{\bullet\bullet}]^{++}$$

Équation 6 : Processus redox observés pour des complexes salen de cuivre.

Le complexe $[Cu^{II}(18)]$, historiquement le premier pour lequel une chimie radicalaire fut mise en évidence, comporte des phénolates substitués en position *ortho* par un groupement électrodonneur SCH_3, mimant ainsi la liaison thioéther de la GO.[127] L'oxydation à +0.62 V de $[Cu^{II}(18)]$ conduit à l'espèce $[Cu^{II}(18)^{\bullet}]^{+}$ (Équation 6). Bien que les transitions π-π* du radical phénoxyle soient masquées par les transitions intenses de transfert de charge, la prévalence de l'état redox cuivre(II)-radical plutôt que Cu(III)-phénolate a clairement été établie par spectroscopie EXAFS et absorption des rayons X. De plus, le complexe $[Cu^{II}(18)^{\bullet}]^{+}$ est silencieux en RPE en raison d'un couplage magnétique entre les spins du radical et de l'ion métallique. L'intérêt du pont binaphthyle est d'induire une distorsion significative autour de l'atome de cuivre, permettant de stabiliser la forme réduite cuivre(I) de ce complexe. De ce fait, ce complexe possède une activité catalytique significative pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en benzaldéhyde, comme la GO. Nous détaillerons davantage cet aspect catalytique dans le chapitre IV.[128]

[127] Wang, Y.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13097.
[128] Wang, Y.; Dubois, J. L.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Stack, T. D. P. *Science*, **1998**, *279*, 537.

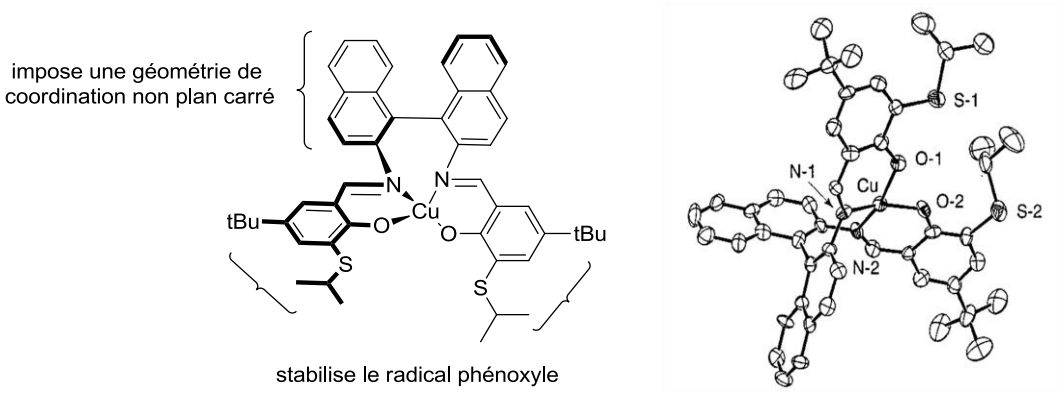


Figure 44: Représentation du complexe [Cu^{II}(18)] (à gauche) et de sa structure cristallographique par diffraction des rayons X (à droite).[128]

D'autres complexes salen ont été synthétisés dans le but de moduler la flexibilité du pont et la géométrie autour de l'ion métallique.[129,130,131] Il est intéressant de noter qu'un châssis plus rigide comme dans [Cu^{II}(2^{tBu})] augmente la valeur de ΔE_{ox} (= $E^2_{1/2}$ - $E^1_{1/2}$) dans cette série (Équation 6). Une valeur importante de ΔE_{ox} reflète généralement une communication électronique importante entre les deux sites phénolates. Un châssis plus rigide semble donc augmenter la communication entre les deux moitiés phénolates (Figure 45).

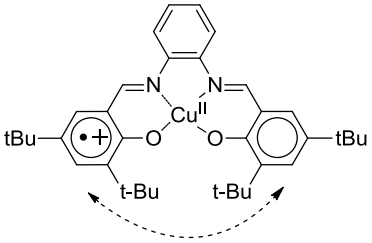
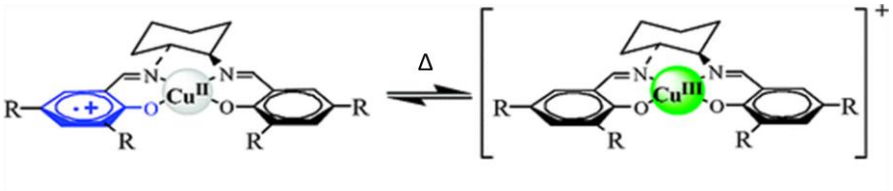


Figure 45: Pont phénylènediamine rigidifiant la structure [Cu^{II}(2^{tBu})$^{\bullet}$]$^{+}$: communication électronique accrue.

Le complexe [Cu^{II}(1^{tBu})$^{\bullet}$]$^{+}$ est le premier pour lequel des données proche infra rouge ont été reportées. Il présente des bandes de forte intensité à 570 et 1750 nm. Cette dernière est attribuée à un transfert de charge phénolate-phénoxyle, mettant clairement en évidence son caractère radicalaire.[129] Récemment, la structure cristallographique par diffraction des rayons X de ce complexe a été résolue.[132] En contradiction avec les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X, l'atome de cuivre s'y trouve dans un état d'oxydation (+III), et le ligand reste dans sa forme phénolate. Ces résultats ont été rationalisés en considérant l'existence d'un équilibre en solution dépendant de la température entre les formes cuivre(II)-radical phénoxyle et cuivre(II)-phénolate :

[129] Pratt, R. C.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8716.
[130] Thomas, F.; Jarjayes, O.; Duboc, C.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Dalton Trans.* **2004**, 2662.
[131] Sylvestre, I.; Wolowska, J.; Kilner, C. A.; McInnesb, E. J. L.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2005**, 3241.
[132] Storr, T.; Verma, P.; Pratt, R. C.; Wasinger, E. C.; Shimazaki, Y.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15448.



Des complexes de cuivre diradicalaires ont été obtenus à partir de ligands salen. Les spectre RPE en bande X de $[Cu^{II}(1^{tBu})^{\bullet\bullet}]^{2+}$ et $[Cu^{II}(2^{tBu})^{\bullet\bullet}]^{2+}$ présentent un signal distribué sur toute la fenêtre spectrale caractéristique d'un état de spin (S_{tot} = 3/2), et montrent donc un couplage ferromagnétique dominant entre le spin du Cu^{II} et chaque radical. Le spectre RPE du composé $[Cu^{II}(5^{tBu})^{\bullet\bullet}]^{2+}$ diffère des autres complexes de cette série. En effet il s'agit de la superposition de deux spectres, l'un typique d'un radical organique (avec un signal fin à g = 2.005), et l'autre correspondant à un complexe de cuivre (II) mononucléaire. Le pont éthyl serait donc trop flexible pour maintenir les deux radicaux phénoxyles coordinés à l'ion métallique.[130]

Les complexes salen réduits de cuivre(II) sont plus facilement oxydables que les salen correspondants, le premier transfert électronique étant par exemple observé à 0.02 V pour $[Cu^{II}(11)]$.[133] Les complexes correspondants cuivre(II)-phénoxyle présentent un spectre UV-vis assez proche de complexes Cu(II)-phénoxyle impliquant une charpente TACN ou tripode, voir même de phénoxyles non coordinés avec des bandes à ≈410 et 600 nm en plus de la bande à 1600 nm.[133,134,135] La réactivité des différents complexes de cuivre pour l'oxydation d'alcool en aldéhyde sera discutée dans le chapitre IV.

5.4.7 Complexes de zinc

De prime abord, les complexes radicalaires de Zn^{II} sont plus simples à étudier que les complexes précédents puisque ce métal (d^{10}) est redox inactif et diamagnétique (S = 0). Tous les processus redox sont donc uniquement centrés sur le ligand. Les exemples de complexes salen radicalaire de zinc(II) restent cependant rares.[136] Le complexe neutre $[Zn^{II}(2^{tBu})(EtOH)]$ se caractérise par un ion zinc pentacoordiné dans une géométrie pyramide à base carrée, avec une molécule d'éthanol qui occupe la position apicale. Cette structure est très intéressante

[133] Saint-Aman, E.; Ménage, S.; Pierre, J. L.; Defrancq, E.; Gellon, G. *New J. Chem.* **1998**, 393.
[134] Dos Anjos, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Caro, M. S. B.; Friedermann, G. R.; Mangrich, A. S.; Neves, A. *Inorg. Chim. Acta*. **2005**, *358*, 3106.
[135] Dos Anjos, A.; Bortoluzzi, A. J.; Osorio, R. E. H. M. B.; Peralta, R. A.; Friedermann, G. R.; Mangrich, A. S.; Neves, A. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 249.
[136] Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Thomas, F.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Dalton Trans.* **2007**, 889.

puisque l'éthanol est un substrat de la GO et du complexe de cuivre radicalaire (plan carré) correspondant $[Cu^{II}(2^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Ce complexe peut être oxydé en espèce radicalaire $[Zn^{II}(2^{tBu})^{\bullet}(EtOH)]^{+}$ ($E^{1}_{1/2}$ = 0.45 V), qui est caractérisé par un signal RPE isotrope à g ≈ 2.005. Aucune interaction hyperfine avec les hydrogènes benzyliques ne peut être observée puisqu'ils sont orientés parallèlement au cycle phénoxyle. Le spectre UV-vis de cette espèce radicalaire -qui présente une transition intense à 430 nm (12380 $M^{-1}.cm^{-1}$), un épaulement à 539 nm (820 $M^{-1}.cm^{-1}$) et des bandes plus large à 831 nm (940 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 960 nm (940 $M^{-1}.cm^{-1}$) toutes attribuées à des transitions π-π* typiques du radical phénoxyle- est beaucoup plus simple que celui des analogues de cuivre, nickel ou fer car il n'y a pas de transfert de charge pouvant masquer ces bandes typiques de radicaux phénoxyles. Des complexes de zinc(II)-radical phénoxyle penta- et hexadentate élaborés à partir de salen réduits tel que $[Zn^{II}(H13)^{\bullet}]^{2+}$ ont été décrits, mais leur faible stabilité chimique, même à basse température, ne permet pas d'étudier finement leurs propriétés.[134]

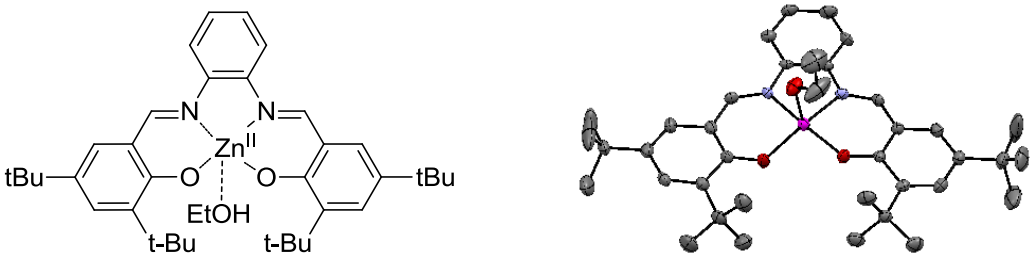


Figure 46: $[Zn^{II}(2^{tBu})(EtOH)]$ et sa structure cristallographique par diffraction des rayons X.[136]

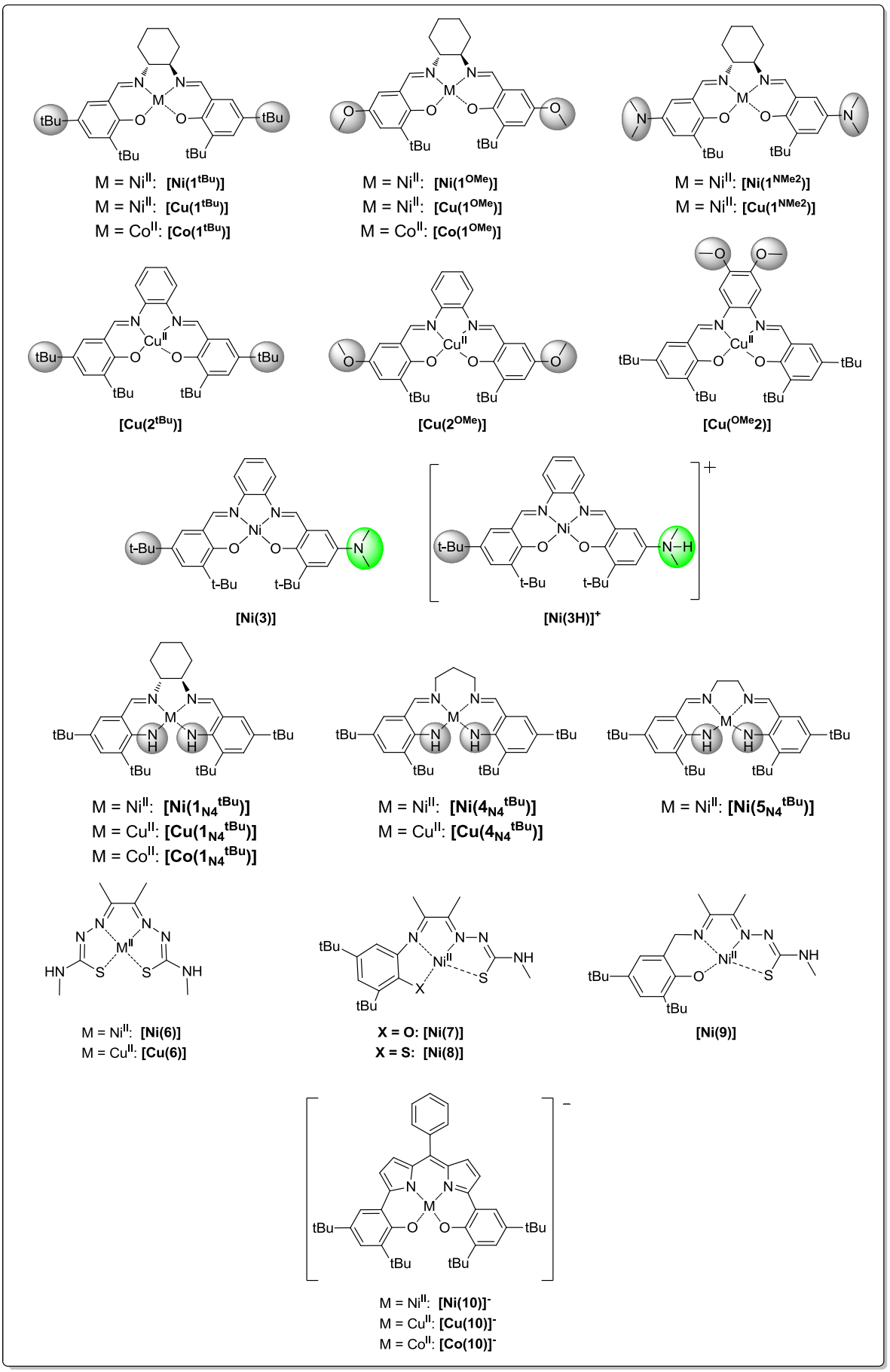


Figure 47 : Nomenclature des complexes étudiés dans ces travaux.

Chapitre II

Complexes radicalaires de cuivre et nickel

Partie 1. Influence de la fonctionnalisation en *para* des phénolates sur la structure électronique des complexes Ni(II)-salen phénoxyle. 73

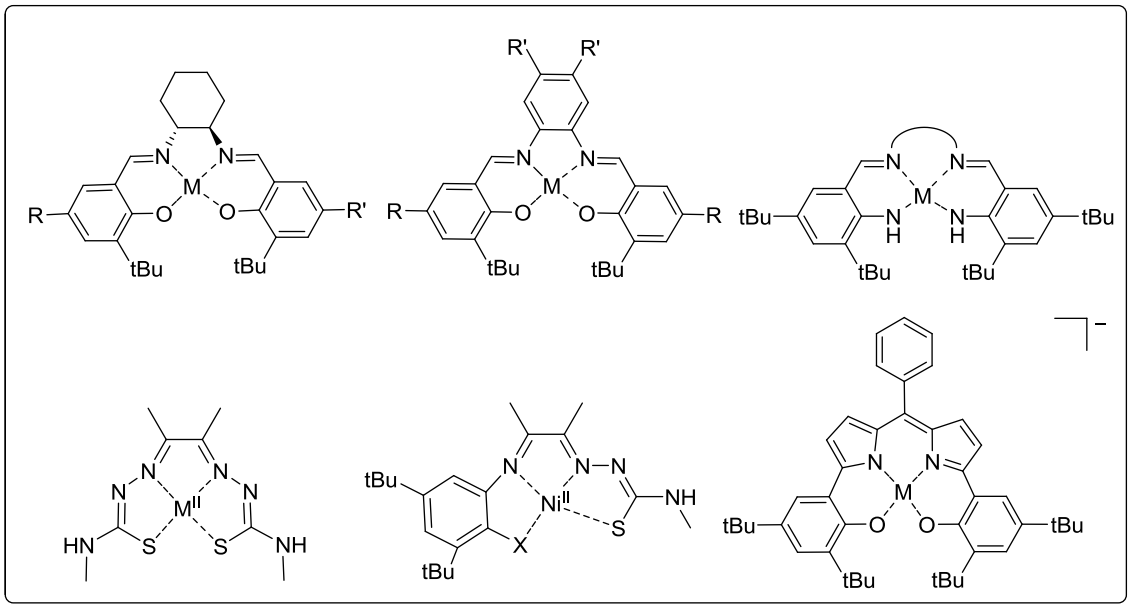
Partie 2. Activité redox centrée sur le pont phénylènediamine dans les complexes salophen …….. 91

Partie 3. Complexes dissymétriques Ni(II)-salophen : déplacement du site d'oxydation induit par un effet de protonation. 101

Partie 4. Complexes salen tétra-azotés de Cuivre et de Nickel 109

Partie 5. Complexes de thiosemicarbazones 131

Partie 6. Complexes hybrides dipyrrométhène-phénolates de cuivre et nickel..... 153



Partie 1. Influence de la fonctionnalisation en *para* des phénolates sur la structure électronique des complexes Ni(II)-salen phénoxyle.

1.1 Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence des propriétés électroniques du substituant phénolique[121,137,138,139,104] sur la délocalisation du radical dans des complexes nickel-salen oxydés à un électron ([$Ni^{II}(1^{tBu/OMe/NMe2})$] (Figure 49).

Les premières structures cristallographiques de complexes salen radicalaires de nickel ont été publiées récemment, permettant d'appréhender très finement leur structure électronique :[125,137,139] la sphère de coordination du complexe $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est par exemple symétrique et contractée autour du métal comparé à son précurseur neutre, et les longueurs de liaison sont similaires d'un cycle phénolique à l'autre. [125] Dans le complexe $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, l'un des cycles aromatiques possède les caractéristiques d'un phénolate, alors que le second possède une structure quinoique typique du radical phénoxyle.[139] De plus, la sphère de coordination est très assymétrique, avec une liaison Ni-O relativement longue, attribuée à la moitié phénoxyle. Ces résultats montrent que dans $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ l'orbitale moléculaire simplement occupée du radical (SOMO) est entièrement délocalisée, alors qu'elle est partiellement localisée sur un des cycles phénoliques dans $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$.

La spectroscopie proche infra rouge (IR) est complémentaire de la diffraction des rayons X car il s'agit là d'une mesure en solution par opposition aux RX. C'est une autre technique de choix pour étudier la délocalisation du radical dans cette classe de composés radicalaires et classer ces composés selon la classification de Robin-Day. Au départ, la classification de Robin-Day était utilisée dans des systèmes à valence mixte pour analyser le couplage électronique entre deux centres métalliques reliés par un pont organique.[140] Hush fournit un modèle théorique pour les transferts de charge d'intervalence, et ce travail a

[137] Storr, T.; Verma, P.; Shimazaki, Y.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8980.
[138] Verma, P.; Pratt, R. C.; Storr, T.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2011**, *108*, 18600.
[139] Orio, M.; Jarjayes, O.; Kanso, H.; Philouze, C.; Neese, F.; Thomas, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4989.
[140] Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.

récemment été appliqué à des systèmes où la valence mixte est portée par le ligand,[141] et où le couplage électronique se fait grâce à un ion métallique.[73, 121,142]

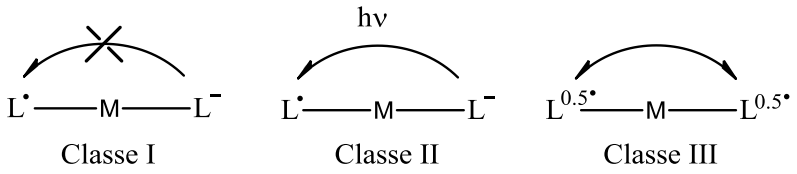


Figure 48: Classification des complexes radicalaires selon Robin-Day. La flèche correspond au transfert de charge d'intervalence (IVCT).

La classe I est un cas limite où le couplage électronique entre les deux sites redox actifs organiques est négligeable et où l'électron célibataire est localisé sur l'un des deux sites. La classe II est un cas intermédiaire où l'interaction électronique entre les deux sites est faible mais possible. Dans ce type de systèmes, l'électron est partiellement délocalisé entre les deux sites et un transfert électronique peut être promu par un stimulus externe thermique ou optique qui donne lieu à une bande d'absorption de transfert de charge d'intervalence (IVCT) dans le proche infra-rouge (IR). Dans l'autre cas limite, la classe III, le couplage électronique entre les deux sites redox actif organiques est très fort et l'électron est totalement délocalisé sur les deux sites qui sont alors indiscernables. Ces systèmes de classe II, borderline classe II/III et classe III présentent une bande d'IVCT dans la proche IR.

L'analyse[125] de la largeur et de l'intensité des bandes proche IR permet de classer les composés : une bande fine et intense est cractéristique de composés de classe III, une bande plus large et moins intense étant plutôt l'indice que le composé est de classe II borderline. C'est ainsi que l'analyse du spectre proche IR de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ apporta une preuve supplémentaire permettant de classer ce composé comme un complexe d'intervalence de classe III (entièrement délocalisé) selon Robin-Day.[143] En effet ce complexe présente une bande très intense à 4700 cm^{-1} (ε = 21700 $M^{-1}.cm^{-1}$) attribuée à une transition IVCT (transfert de charge d'intervalence). Fujii *et al.*[104] ont récemment publié le spectre proche IR de $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$. Celui-ci possède une bande de moindre intensité comparé à $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, confirmant la localisation partielle du radical sur le ligand dans $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ comme suggérée par sa structure à l'état solide.[139] En premier lieu, il fut postulé que l'accroissement du caractère électrodonneur des substituants méthoxy en *para* des cycles devrait augmenter le caractère ligand de la SOMO dans $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ (moindre participation du métal à la SOMO),

[141] Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
[142] Lu, C. C.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3181.
[143] Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.

et conduire à une délocalisation accrue du radical comparé à $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Les résultats expérimentaux de Fujii *et al.* montrent pourtant exactement le contraire. Dans le but de mieux comprendre la structure électronique et le couplage entre les deux phénolates redox actifs, nous avons donc étudié une série de complexes $[Ni^{II}(1^{tBu/OMe/NMe2})^{\bullet}]^{+}$ (Figure 49) par des méthodes à la fois expérimentales et théoriques. Le composé $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ contenant un groupement *N,N*-dimethylamino (NMe_2) fortement électrodonneur (NMe_2 > OMe > tBu) en *para* des cycles a été synthétisé, permettant de compléter cette série de composés.

Les calculs théoriques de DFT (Density Functional Theory), ont précédemment apporté de nombreuses informations concernant les liaisons, la délocalisation du radical, et les transitions électroniques advenant dans les systèmes métal-ligand radicalaire. Cependant, les calculs menés avec la fonctionnelle B3LYP tendent à favoriser des structures symétriques hautement délocalisées,[144] en opposition avec les résultats expérimentaux. Une autre approche CAM-B3LYP (Coulomb-Attenuated Method[145]) sera employée dans ces travaux.

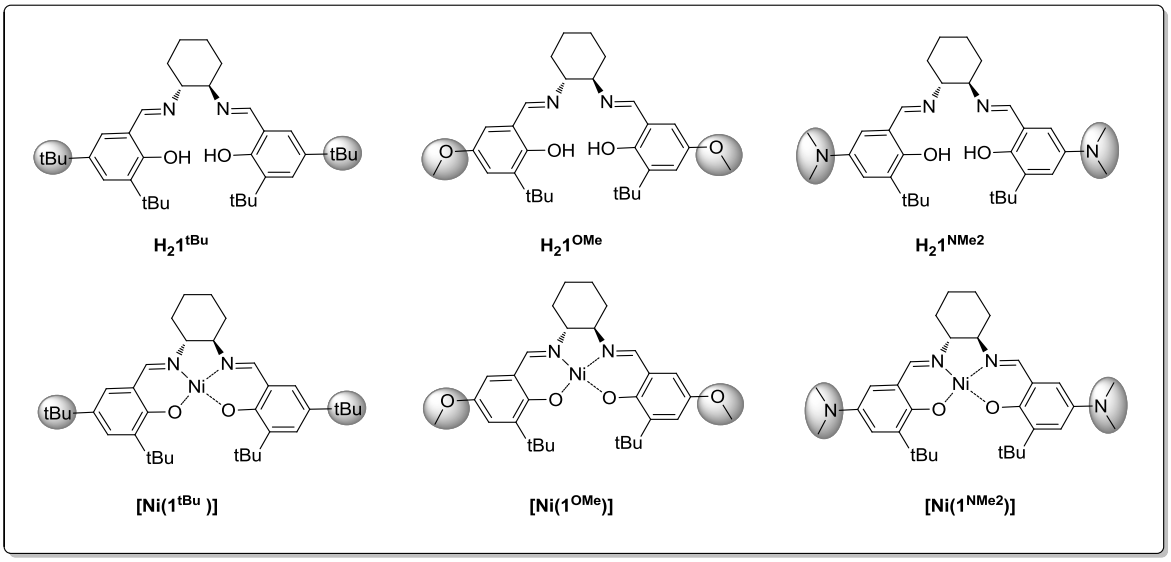


Figure 49 : Structures des ligands et des complexes de Ni(II)-salen étudiés dans cette partie.

1.2 Synthèse des ligands et complexes $[Ni^{II}(1^{tBu})]$, $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$

Le ligand H_21^{NMe2} a été synthétisé de manière classique par condensation de la *R,R*-cyclohexanediamine en présence de deux équivalents de 3-*tert*-butyl-5-dimethylamino-2-

[144] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*; 2nd ed.; Wiley: West Sussex, England, **2004**.
[145] (a) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51. (b) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.

hydroxy-benzaldehyde.[146] Le complexe [$Ni^{II}(1^{NMe2})$] est obtenu par métallation du ligand avec un sel de $Ni(OAc)_2.4H_2O$ en présence de deux équivalents de base Et_3N. Les structures à l'état solide des composés [$Ni^{II}(1^{tBu})$] et [$Ni^{II}(1^{OMe})$] ont été précédemment décrites, et les deux possèdent une sphère de coordination essentiellement symétrique dont les principales longueurs de liaison sont résumées dans le Tableau 1.[119,139] Nous n'avons pu obtenir des cristaux d'une qualité suffisante pour le composé [$Ni^{II}(1^{NMe2})$] afin qu'ils puissent être analysés par diffraction des rayons X.

Tableau 1: Paramètres métriques expérimentaux et calculés (CAM-B3LYP entre crochets)[a] de la sphère de coordination dans les complexes [$Ni^{II}(1^{tBu/OMe/NMe2})$] et [$Ni^{II}(1^{tBu/OMe/NMe2})^{\bullet}]^{+}$ donnés en Å.

Complexe	Ni-O1	Ni-O2	Ni-N1	Ni-N2	C-O1	C-O2
[$Ni^{II}(L_1^{tBu})$][b]	1.852 [1.830]	1.854 [1.830]	1.852 [1.843]	1.860 [1.843]	1.304 [1.298]	1.311 [1.298]
[$Ni^{II}(L_1^{tBu})]^{+\bullet}$ [c]	1.827 [1.801]	1.831 [1.800]	1.824 [1.828]	1.843 [1.828]	1.298 [1.299]	1.302 [1.299]
[$Ni^{II}(L_1^{OMe})$][d]	1.817 [1.830]	1.817 [1.830]	1.827 [1.843]	1.827 [1.842]	1.323 [1.299]	1.323 [1.299]
[$Ni^{II}(L_1^{OMe})]^{+\bullet}$ [d]	1.816 [1.793]	1.863 [1.854]	1.839 [1.825]	1.843 [1.852]	1.274 [1.271]	1.333 [1.314]
[$Ni^{II}(L_1^{NMe2})$]	[1.829]	[1.829]	[1.842]	[1.843]	[1.299]	[1.299]
[$Ni^{II}(L_1^{NMe2})]^{+\bullet}$	[1.859]	[1.798]	[1.852]	[1.825]	[1.269]	[1.310]

[a]Voir section expérimentale pour les détails; [b][119]; [c][125]; [d][139]

1.3 Electrochimie de [$Ni^{II}(1^{tBu})$], [$Ni^{II}(1^{tBu})$] et [$Ni^{II}(1^{NMe2})$]

L'électrochimie des complexes [$Ni^{II}(1^{tBu})$] à [$Ni^{II}(1^{NMe2})$] a été étudiée par voltamétrie cyclique dans le dichlorométhane anhydre en présence de 0.1 M de tétra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP) comme électrolyte support. Chaque complexe posséde deux vagues d'oxydation réversibles à un électron. Les potentiels redox (par rapport au couple Fc^{+}/Fc) et la différence de potentiel entre la première et la deuxième oxydation ($\Delta E_{ox}=E_{1/2}^{2}-E_{1/2}^{1}$) sont résumés dans le Tableau 2. Les deux couples redox des composés sont attribués à des processus d'oxydation centrés sur le ligand, conduisant à la formation d'espèces de type radical phénoxyle selon l'équation ci-dessous.[126]

$$Ni^{II}\text{-bis(phénolate)} \overset{E^{1}_{1/2}}{\rightleftharpoons} Ni^{II}\text{-(phénoxyle)(phénolate)} \overset{E^{2}_{1/2}}{\rightleftharpoons} Ni^{II}\text{-bis(phénoxyle)}$$

Équation 7: Processus redox observés pour [$Ni^{II}(1^{tBu})$], [$Ni^{II}(1^{OMe})$] et [$Ni^{II}(1^{NMe2})$]

La variation de $E_{1/2}^{1}$ observée pour les trois complexes est représentative de l'influence du caractère électrodonneur du groupement en *para* de chaque phénolate [$E_{1/2}^{1}$ ([$Ni^{II}(1^{tBu})$]) > $E_{1/2}^{1}$ ([$Ni^{II}(1^{OMe})$]) > $E_{1/2}^{1}$ ([$Ni^{II}(1^{NMe2})$])]. Plus le caractère électrodonneur de ce groupement augmente (NMe_2 > OMe > tBu) plus le complexe correspondant est facilement

[146] Braun, M.; Fleischer, R.; Mai, B.; Schneider, M.-A.; Lachenicht, S. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 474.

oxydable. Ceci s'explique du fait que l'accroissement du pouvoir électrodonneur de ce groupement permet de mieux stabiliser le radical déficient en électron. Il est aussi intéressant d'analyser la différence de potentiel entre la première et la deuxième vague d'oxydation (ΔE_{ox}) dans chaque complexe puisque cette valeur est représentative du degré de couplage entre les deux centres redox (les deux phénolates), ainsi que du degré de délocalisation du radical.[147] Dans un complexe symétrique contenant deux sites redox actifs équivalents (ici les deux phénolates), l'absence de couplage électronique entre ces deux sites devrait se traduire par la présence de deux systèmes redox séparés par une valeur théorique de ΔE_{ox} = R.T/F.ln2. Ceci correspond à une seule vague bi-électronique en voltamétrie cyclique car la valeur de séparation de pic (ΔEp) est supèrieure à ΔE_{ox}. Ceci n'est pas observé expérimentalement, ce qui montre que l'état d'oxydation d'un cycle influence les propriétés redox de l'autre. Les processus redox, et la stabilité relative du complexe monoxydé vis-à-vis de l'antidismutation (K_c) peuvent être décrits selon les équations 1 à 3 ci dessous. Les valeurs de ΔE_{ox} et de K_c pour chacun des trois dérivés sont notées dans le Tableau 2.

$$[ML] + [ML^{\bullet\bullet}] \rightleftharpoons 2[ML^{\bullet}] \quad (1)$$

$$K_c = \frac{[ML^{\bullet}]^2}{[ML][ML^{\bullet\bullet}]} \quad (2)$$

$$K_c = \exp\left(\frac{\Delta E_{ox} F}{RT}\right) \quad (3)$$

Tableau 2: Potentiels redox des complexes [Ni^{II}(1^{tBu})] [Ni^{II}(1^{OMe})] et [Ni^{II}(1^{NMe2})] dans CH_2Cl_2 + 0.1M TBAP [α]

Complexe	$E_{1/2}^1$ (mV)	$E_{1/2}^2$ (mV)	ΔE_{ox} ($E_{1/2}^2$ - $E_{1/2}^1$) (mV)	K_c
[Ni^{II}(1^{tBu})]^a	370	850	480	2.6 x10^{10}
[Ni^{II}(1^{OMe})]^b	220	640	420	1.3 x 10^9
[Ni^{II}(1^{NMe2})]	-240	-80	160	2.9 x 10^3

[α] Les potentiels sont donnés en V par rapport au couple Fc^+/Fc, T = 298 K, les concentrations des complexes sont de 0.5 mM; les valeurs de $E_{1/2}$ sont obtenues par des mesures DPV en ajoutant la moitié de l'amplitude du pulse à la valeur E_p. L'incertitude est de ±0.005 V. [a][125]; [b][139]

Les valeurs importantes de ΔE_{ox} et de K_c pour les composés [Ni^{II}(1^{tBu})] et [Ni^{II}(1^{OMe})] suggèrent qu'il y a un fort couplage entre les deux phénolates redox actifs. Le composé [Ni^{II}(1^{tBu})$^{\bullet}$]$^+$ a été décrit précédemment comme un radical entièrement délocalisé de classe III.[125] Les valeurs de ΔE_{ox} et de K_c pour le composé [Ni^{II}(1^{OMe})$^{\bullet}$]$^+$, bien que légèrement inférieures à celles du composé [Ni^{II}(1^{tBu})$^{\bullet}$]$^+$, suggèrent aussi un fort couplage entre les deux unités redox actives. Ces valeurs sont nettement diminuées pour le composé [Ni^{II}(1^{NMe2})$^{\bullet}$]$^+$.

[147] D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424.

La présence de substituants fortement électrodonneurs (NMe_2) en *para* des phénols diminue donc le couplage entre les deux phénolates redox actifs. Bien que la mise en relation directe des valeurs de ΔE_{ox} et de K_c avec le degré de couplage dans les systèmes à valence mixte doive être utilisée avec prudence,[147,148] ces résultats montrent une corrélation entre le degré de délocalisation du radical et les propriétés des substituants phénoliques dans ces composés. Ces résultats ont été confirmés par des études spectroscopiques et des calculs théoriques décrits ci-dessous.

1.4 Caractérisation par calculs théoriques des complexes neutres et monooxydés

Des calculs de DFT (density functional theory) ont été menés sur les complexes précurseurs neutres $[Ni^{II}(1^{tBu})]$, $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ en utilisant la fonctionnelle B3LYP[149] (Tableau 3), ou CAM-B3LYP (Coulomb-Attenuated Method) (Tableau 1).[145] Ces deux méthodes de calculs prédisent des structures symétriques pour tous les complexes neutres et les longueurs de liaison prédites à l'intérieur de la sphère de coordination reproduisent à ± 0.03 Å les valeurs obervées expérimentalement dans les structures RX de $[Ni^{II}(1^{tBu})]$ et $[Ni^{II}(1^{OMe})]$.[125,139]

Afin de décrire les structures géométriques et électroniques de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, des calculs de DFT ont précédemment été menés en utilisant la fonctionnelle B3LYP.[139,125] Alors que la contraction de la sphère de coordination symétrique observée expérimentalement lorsque $[Ni^{II}(1^{tBu})]$ est oxydé en $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est correctement prédite,[125] un complexe symétrique est également prédit pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, ce qui est en désaccord avec les données expérimentales (Tableau 3). On notera cependant que lorsqu'un contre-ion (SbF_6^- sur la base des données cristallographiques) est inclus dans les calculs menés sur $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, une structure dissymétrique similaire aux donnés expérimentales est prédite.[139] Les calculs de DFT ont tendance à favoriser des structures hautement symétriques ce qui peut expliquer le fait qu'en absence de contre-ion des complexes radicalaires symétriques soient obtenus.[144] Cet effet de délocalisation a précédemment été observé lors de calculs de DFT menés sur des complexes salen oxydés de Pd, ainsi que de Mn. [150]

---

[148] Launay, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
[149] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623
[150] Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Shiro, Y.; Hada, M.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6664.

Nous avons cherché à savoir si une autre fonctionnelle de DFT était plus adaptée pour décrire les structures géométriques et électroniques de complexes salen radicalaires. Dans ce but, la fonctionnelle CAM-B3LYP a été testée. Celle-ci a en effet été utilisée avec succès pour prédire les énergies de systèmes délocalisés,[151] ainsi que des transitions de transfert de charge à longue distance.[152] Dans le cas de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, une contraction de la sphère de coordination symétrique est prédite et reproduit les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP. Les calculs menés avec la fonctionnelle CAM-B3LYP aboutissent à une structure assymétrique pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ même en absence de contre-ion. L'assymétrie des longueurs de liaison (Ni-O et Ni-N) dans la sphère de coordination ainsi que les longueurs de liaison C-O dans les cycles sont parfaitement reproduites. Les calculs prédisent également un complexe assymétrique dans le cas de $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, avec un radical phénoxyl localisé sur un seul cycle phénolique.

Tableau 3: Paramètres métriques expérimentaux et calculés (B3LYP, entre crochets) de la sphère de coordination dans les complexes $[Ni^{II}(1^{tBu})]$, $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]^{+}$ donnés en Å.

Complexe	Ni-O1	Ni-O2	Ni-N1	Ni-N2	C-O1	C-O2
$[Ni^{II}(1^{tBu})]$	1.852 [1.846]	1.854 [1.846]	1.852 [1.848]	1.860 [1.848]	1.304 [1.304]	1.311 [1.304]
$[Ni^{II}(1^{tBu})]^{+\bullet}$	1.827 [1.823]	1.831 [1.823]	1.824 [1.839]	1.843 [1.839]	1.298 [1.302]	1.302 [1.302]
$[Ni^{II}(1^{OMe})]$	1.817 [1.847]	1.817 [1.847]	1.827 [1.847]	1.827 [1.847]	1.323 [1.305]	1.323 [1.305]
$[Ni^{II}(1^{OMe})]^{+\bullet}$	1.816 [1.830]	1.863 [1.830]	1.839 [1.841]	1.843 [1.841]	1.274 [1.301]	1.333 [1.301]
$[Ni^{II}(1^{NMe2})]$	[1.846]	[1.846]	[1.847]	[1.847]	[1.305]	[1.305]
$[Ni^{II}(1^{NMe2})]^{+\bullet}$	[1.834]	[1.834]	[1.841]	[1.841]	[1.299]	[1.299]

Les densités de spin (DS) calculées pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ en utilisant la fonctionnelle B3LYP ou CAM-B3LYP sont représentées dans les Figure 50, Figure 51 et dans le Tableau 4. Dans le cas de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, la DS est délocalisée sur tout le ligand avec une proportion significative portée par le centre métallique Ni (> 15%) (B3LYP et CAM-B3LYP). Notons que pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP aboutit également à une DS partagée entre les cycles A et B. L'utilisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP conduit à des résultats tout à fait différents. Dans le cas de $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ la DS est localisée sur le cycle A (91.0 %), et la contribution du métal à la DS totale (3.6 %) diminue par rapport à $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ (Tableau 4). Dans le cas de $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, un léger accroissement de la localisation du radical sur le ligand (cycle A, 95.7

[151] Rostov, I. V.; Amos, R. D.; Kobayashi, R.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 5547.
[152] (a) Jacquemin, D.; Michaux, C.; Perpete, E. A.; Maurel, F.; Perrier, A. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *488*, 193. (b) Jacquemin, D.; Perpete, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 123. (c) Mikolajczyk, M. M.; Zalesny, R.; Czyznikowska, Z.; Toman, P.; Leszczynski, J.; Bartkowiak, W. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2143.

%) est observé par rapport à $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, et cette localisation est corrélée à une diminution de la DS sur le métal (1.7 %). Pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, des longueurs de liaison typiques d'un radical phénoxyle sont observées dans le cycle A (distribution quinoïde). Dans le cycle A, la population de spin se trouve majoritairement sur les atomes d'oxygènes ($[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$: 25.6%, $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$: 20.3%) et les carbones C_{ortho} ($[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$: 23.3%, $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$: 9.8%), et C_{para} ($[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$: 27.4%, $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$: 15.4%). Notons que dans $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, le groupement NMe_2 est coplanaire au cycle aromatique portant le radical (cycle A), ce qui n'est pas le cas dans l'autre cycle (B) non radicalaire. L'azote du groupement NMe_2 participe donc à la SOMO du ligand radicalaire comme en témoigne la population de spin portée par cette unité NMe_2 dans le cycle A (30%). De plus, il n'est pas surprenant d'observer que la population de spin portée par l'unité NMe_2 de l'autre cycle (B) non radicalaire est négligeable. Un comportement identique est observé pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, puisque le groupement OMe du cycle A porte 11 % de la DS. Ces résultats montrent que l'insertion de groupements fortement électrodonneurs (OMe ou NMe_2) en position *para* des cycles phénoliques conduit à la localisation de la densité de spin sur un de ces cycles. Un effet similaire a récemment été étudié dans une série de complexes salen monooxydés de cuivre substitués en *para* par un groupement thiolate.[138] Tous ces résultats montrent que la localisation du radical phénoxyle et la DS portée par le métal observées dans $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ sont corrélées à l'effet électronique des substituants en *para* des cycles.

Tableau 4 : Densité de spin (DS) calculée en tuilisant les fonctionnelles B3LYP et CAL-B3LYP pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$.[a]

	B3LYP			CAM-B3LYP		
Complexe	**DS sur le Ni**	**DS sur le cycle A[b]**	**DS sur le cycle B[b]**	**DS sur le Ni**	**DS sur le cycle A[b]**	**DS sur le cycle B[b]**
$[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	**15.8%**	**41.8%**	**42.3%**	**15.7%**	**42.1%**	**42.1%**
$[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$	**8.9%**	**45.4%**	**45.3%**	**3.6%**	**91.0%**	**5.2%**
$[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$	**5.0%**	**47.4%**	**47.3%**	**1.7%**	**95.7%**	**2.3%**

[a]Voir section expérimentale pour le détail des calculs. [b]Voir la Figure 50 pour la nomination des cycles.

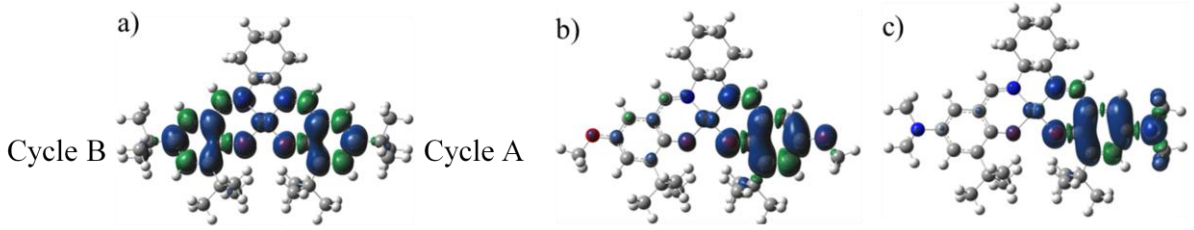


Figure 50 : Représentation de la densité de spin calculée pour: a) $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, b) $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, et c) $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP.

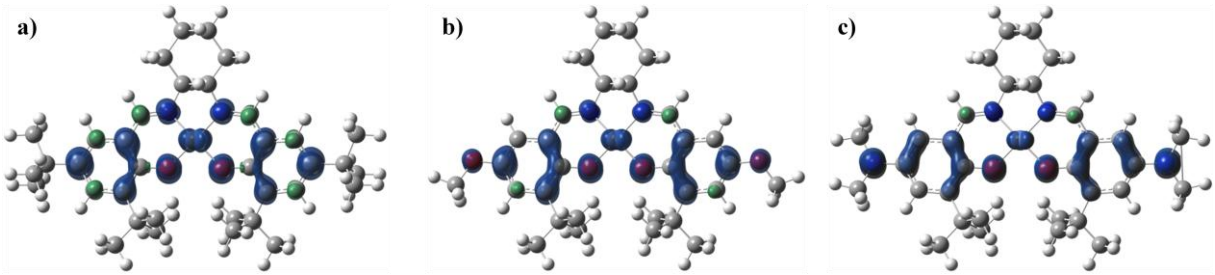


Figure 51: Représentation de la densité de spin calculée pour: a) $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, b) $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et c) $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, en utilisant la fonctionnelle B3LYP.

1.5 RPE de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$

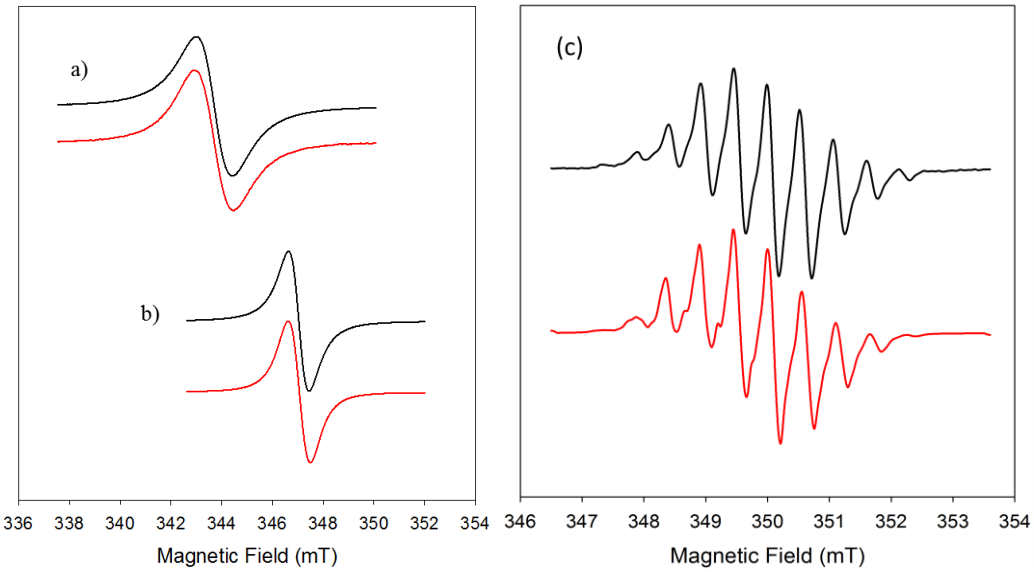


Figure 52: Spectres RPE en bande X des composés a) $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, b) $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et c) $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ (données expérimentale : ligne noire, simulation du spectre : ligne rouge). Conditions: fréquence, 9.379 GHz pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, 9.383 GHz pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et 9.381 GHz pour $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$; puissance, 2.0 mW; modulation de fréquence, 100 kHz; amplitude, 0.6 mT pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et 0.2 mT pour $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$; T = 298 K.

Les composés monooxydés $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ ont été générés quantitativement par électrochimie ou par oxydation chimique (avec un sel de $AgSbF_6$). Les spectres RPE de ces complexes ont été enregistrés en bande X à 298 K. Les complexes

$[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ présentent tous deux un large signal isotrope centré à g_{iso}= 2.045 et 2.023 respectivement (Figure 52-a et -b et Tableau 5).[139,125] D'après la bibliographie, les complexes salen radicalaires de Zn^{II} possèdent une valeur de g caractéristique d'un radical phénoxyle « pur » coordiné sans participation du métal à la SOMO.[136] La valeur de g habituellement reportée est de g_{iso}= 2.005. La valeur de g d'un complexe de Ni^{III} varie entre 2.13 et 2.17 et est représentative d'une SOMO purement centrée sur le métal. [153] Les valeurs de g_{iso} des composés $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ sont intermédiaires entre ces deux valeurs et sont supérieures à la valeur de g de l'électron libre (g_e = 2.0023). Elles traduisent donc une contribution des orbitales d du métal à la SOMO. La valeur de g_{iso} du complexe $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ de 2.005 est similaire à celle d'un complexe radicalaire de Zn^{II}, ce qui montre que le métal ne contribue que très faiblement à la SOMO dans ce cas (Figure 52-c et Tableau 5).

Tableau 5: Corrélation entre les valeurs de g isotrope de RPE en bande X et les valeurs de densité de spin (DS) portée par le centre métallique prédites par calculs pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$.

Complexe	DS portée par le Ni (CAM-B3LYP)	Valeur de g (à 298 K)	Valeurs de A simulées (MHz)
$[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	15.7%	2.045	–
$[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$	3.6%	2.023	–
$[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$	1.7%	2.005	A_{N1} = 19.2; A_{N2} = 8.3; 6 A_{H1} = 19.4; A_{H2} = 3.9; AH_3 = 2.4

La valeur de g déterminée expérimentalement par RPE pour chacun des complexes diminue lorsque le caractère électronneur du groupement en *para* des phénols augmente (Tableau 5) (g_{iso} de 2.045, 2.023 et 2.005 respectivement pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$) ce qui reflète la moindre participation du métal à la SOMO. De plus, les densités de spin calculées sur le centre métallique reproduisent parfaitement les résultats expérimentaux de RPE (15.7 %, 3.6 % et 1.7 % pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$). Des couplages hyperfins qui sont absents des spectres de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ sont observés dans le spectre RPE de $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ (Figure 52-c) et les paramètres utilisés pour simuler ce spectre (Tableau 5) sont deux atomes d'azotes (A_{N1} = 19.2 MHz, A_{N2} = 8.3 MHz), six atomes d'hydrogène du substituant NMe_2 (A_{H1} = 19.4 MHz) et deux atomes d'hydrogène supplémentaires (A_{H2} = 3.9 MHz, AH_3 = 2.4 MHz). Les constantes de couplages A_{N1} et A_{H1} sont attribuées au substituant dimethylamino situé sur le cycle aromatique portant le radical, avec les constantes A_{H2} et A_{H3} correspondant aux hydrogènes

[153] (a) Ottenwaelder, X.; Ruiz-Garcia, R.; Blondin, G.; Carasco, R.; Cano, J.; Lexa, D.; Journaux, Y.; Aukauloo, A. *Chem. Comm.* **2004**, 504. (b) Drago, R. S.; Baucom, E. I. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2064. (c) Kruger, H. J.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3645.

en position méta de ce cycle. La constante de couplage A_{N2}, qui est plus faible, correspond donc sans doute à l'azote d'une imine (Figure 53 et Tableau 5). On notera que le spectre RPE du composé $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ n'est pas correctement reproduit lorsqu'il est simulé en considérant un radical entièrement délocalisé de manière symétrique sur les deux cycles. Ces résultats RPE fournissent donc une preuve expérimentale supplémentaire du caractère localisé du radical sur un seul cycle dans le complexe $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$.

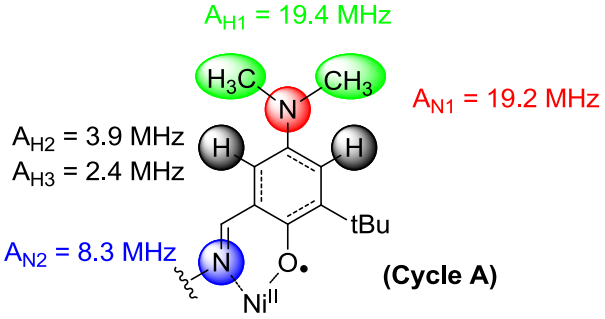


Figure 53: Représentation de l'attribution des constantes de couplages hyperfins pour le cycle A de $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$.

1.6 Résonance Raman (RR) des complexes neutres et monooxydés

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires quant aux propriétés structurales et électroniques de ces complexes, des expériences de Résonance Raman (RR) ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Prof. Shimazaki (Ibaraki University, Japan). Les spectres de RR des précurseurs neutres $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ et de leurs espèces oxydées à un électron ont été enregistrés à deux longueurs d'ondes d'excitation (λ_{ex}) différentes (413.1 nm et 457.9 nm), puisque les composés $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ possèdent des valeurs de λ_{max} différentes (Figure 54). L'excitation des composés à ces deux longueurs d'ondes n'induit pas de changements notables au niveau de leurs spectres de RR dans la gamme d'énergie située entre 1400 à 1700 cm^{-1}. Seuls les spectres enregistrés pour λ_{ex} = 413.1 nm sont donc présentés.

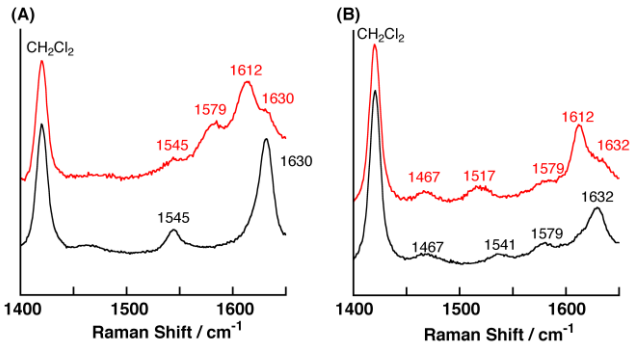


Figure 54: Spectres de Résonance Raman des complexes $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ (A) et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ (B) et de leurs espèces monooxydées enregistrés à la longueur d'onde d'excitation λ_{ex} = 413.1 nm à -60 °C. Lignes noires : complexes neutres, lignes rouges : complexes monooxydés.

Des différences significatives sont observées lorsque les spectres de RR des complexes neutres sont comparés à ceux des complexes monooxydés. Dans chaque complexe, l'oxydation provoque l'apparition d'une nouvelle bande à 1612 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_{8a} (C_{ortho}-$C_{méta}$) du radical phénoxyle.[154]

L'oxydation du complexe $[Ni^{II}(1^{tBu})]$ en $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ provoque la disparition totale des bandes de vibrations des deux phénolates au profit de l'apparition de deux bandes de vibrations ν_{7a} (C=O) et ν_{8a} (C_{ortho}-$C_{méta}$) correspondants au radical phénoxyle.[119] Ceci montre que dans ce composé, le caractère phénolate a totalement disparu et que le radical est entièrement délocalisé sur les deux cycles phénoliques. En comparaison, des bandes correspondants aux complexes neutres $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ persistent après oxydation dans les spectres des composés $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ en plus de la bande ν_{8a} du radical. Un comportement similaire a été observé dans le spectre d'un complexe salen radicalaire de Pd^{II},[155] où le radical est partiellement localisé sur un cycle phénolique. Nous noterons que la bande ν_{7a} du radical phenoxyl qui devrait se situer à environ 1500 cm^{-1} est absente du spectre du complexe $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$. L'absence de cette bande ν_{7a} a été précédemment décrite pour certains complexes impliquant un phenoxyle coordiné et ce phénomène pourrait être dû à la corrélation du couplage vibrationnel avec les transitions π-π^* du radical phénoxyle. La vibration ν_{7a} est observée dans le spectre du complexe $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ à 1517 cm^{-1}, et cette valeur est similaire à celle observée pour la vibration ν_{7a} d'un radical p-aminophénoxyl libre.[156] Ces résultats confirment la caractère relativement localisé du radical (caractère Ni^{II}(phénolate)(phénoxyle)) dans les complexes $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ contrairement au complexe $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$.

1.7 Spectroscopie UV-visible (UV-vis) et proche infra rouge (IR)

Les spectres UV-vis et proche IR des composés de départ $[Ni^{II}(1^{tBu})]$, $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ sont typiques de complexes salen de Ni^{II} où le métal est dans une géométrie plan carré dans une configuration électronique d^8 bas spin (Figure 55). Ces complexes neutres ne présentent pas de bandes aux énergies inférieures à 17 000 cm^{-1}.

---

[154] Schnepf, R.; Sokolowski, S.; Müller, J.; Bachler, V.; Wieghardt, K.; Hildebrandt, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2352.
[155] Shimazaki, Y.; Huth, S.; Karasawa, S.; Hirota, S.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7816.
[156] Tripathi, G. N. R.; Schuler, R. H. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1706.

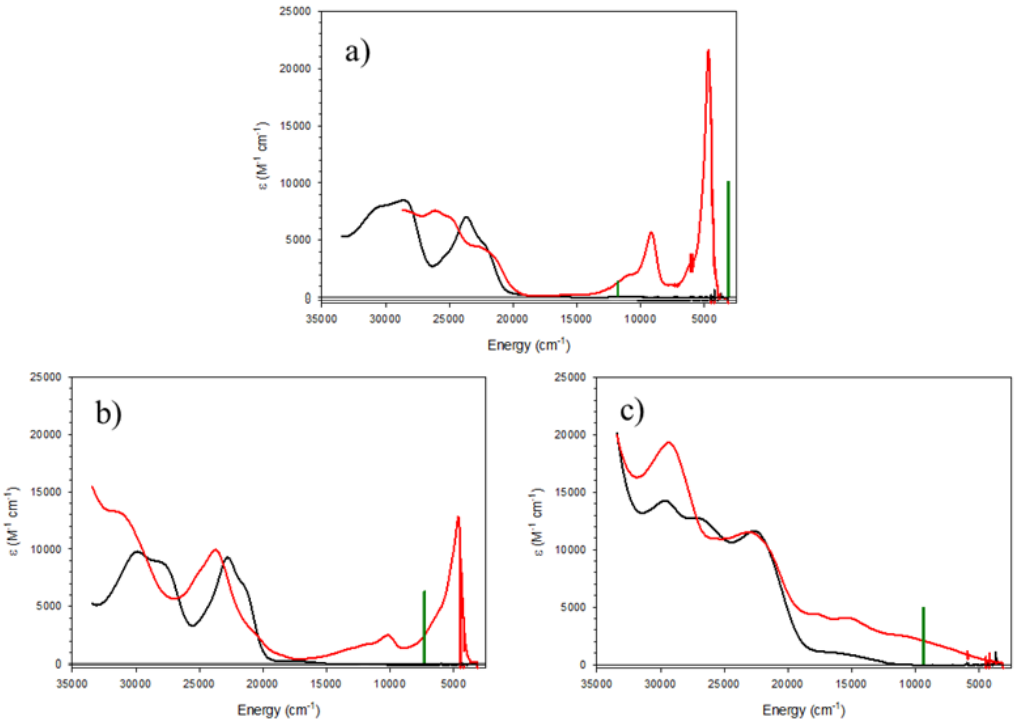


Figure 55: Spectres UV-vis-proche IR des complexes de Ni (neutre: ligne noire; monooxydé: ligne rouge): a) $[Ni^{II}(1^{tBu})]$ et $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$; b) $[Ni^{II}(1^{OMe})]$ et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$; c) $[Ni^{II}(1^{NMe2})]$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$.

Tableau 6: Propriétés électroniques des complexes

Complexe	λ_{max}, cm^{-1} (ε, M^{-1} cm^{-1})
$[Ni^{II}(1^{tBu})]$	30400 (8000), 28600 (8500), 25100 (sh, 3900), 23600 (7100), 22400 (sh, 4800)
$[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	26100 (7600), 25000 (7100), 22400 (4400), 11000 (2000), 9100 (5700), 4700 (21600)
$[Ni^{II}(1^{OMe})]$	29900 (9900), 28100 (9000), 22800 (9200), 21700 (7100)
$[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$	31500 (13400), 25000 (8100), 23700 (10000), 11700 (1700), 10100 (2400), 6000 (4900), 4600 (12700)
$[Ni^{II}(1^{NMe2})]$	29600 (14200), 26900 (12700), 22600 (11600), 17000 (1200)
$[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$	29300 (19200), 22900 (11400), 17700 (4400), 15400 (4000), 11000 (2600)

Tableau 7: Paramètres de forme des bandes pour les transitions dans le proche IR de $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$

Complexe	ν_{max} (cm^{-1})	ε (M^{-1} cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})
$[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	4700	21700	660
$[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$	4600	12800	1250
$[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$	11000	2550	8630

Des transitions sont observées dans le proche IR pour les complexes oxydés. Les spectres enregistrés pour les composés $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ sont en accord avec ceux déjà décrits dans la bibliographie par Stack *et a.l*[125] et Fujii *et al.*[104] (Tableau 6, Figure 55). L'énergie de la transition proche IR des composés $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ (λ_{max} = 4700 cm^{-1}) et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ (λ_{max} = 4600 cm^{-1}) est similaire, alors que le composé $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ présente

une bande décalée vers le bleu (λ_{max} = 11000 cm^{-1}) et beaucoup plus large. L'analyse de l'énergie et de la forme des bandes dans le proche IR (intensité et largeur à mi hauteur) permet d'évaluer le degré de délocalisation dans ces systèmes à valence mixte. Les systèmes entièrement délocalisés de classe III sont en effet décrits comme possédant une bande de transfert de charge de type intervalence (IVCT) fine ($\Delta\nu_{1/2} \leq 2000$ cm^{-1}), intense ($\varepsilon \geq 5000$ $M^{-1}.cm^{-1}$) et indépendante du solvant.[148] Les systèmes localisés de classe II sont décrits comme possédant une bande d'IVCT large et peu intense et les systèmes borderline classe II/III présentent un comportement intermédiaire.

Le composé $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ présente une bande fine dans le proche IR ($\Delta\nu_{1/2}$ = 660 cm^{-1}) et intense (ε = 21700 cm^{-1}). Il peut donc être décrit comme un radical entièrement délocalisé sur les deux cycles phénoliques du ligand, confirmant les analyses précédentes (Tableau 7).[125] Le composé $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ présente une bande dans le proche IR plus large ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1250 cm^{-1}), et modérément intense (ε = 12800 cm^{-1}). Ces résultats suggèrent donc que dans $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ le radical est davantage localisé sur un des deux cycles, en accord avec les données RX.[139] D'après l'analyse de ces bandes, Fujii *et al.*[104] ont récemment décrit ce composé comme un système de type « borderline » Classe II/III. La valeur de $\Delta\nu_{1/2}$ qu'ils ont reporté pour ce composé (2900 cm^{-1}) est plus importante que celle donnée dans ce travail, et la forme de la bande dans le NIR est différente. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans les travaux de Fujii *et al.* le composé $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ est généré par électrochimie. L'enregistrement du spectre proche IR s'est donc effectué en présence d'un large excès de sel de fond (triflate de tétrabutylammonium).

La bande proche IR du composé $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ est elle très large ($\Delta\nu_{1/2}$ = 8630 cm^{-1}) ce qui suggère que le radical est significativement localisé (caractère Ni^{II}(phénolate)(phénoxyle)). Les spectres ont également été enregistrés en fonction de la température. Ni l'intensité, ni la largeur de la bande proche IR ne sont affectées par la température dans le composé $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ qui est donc décrit comme un composé à valence mixte de Classe II.

Dans cette série de complexes monooxydés, l'énergie, l'intensité et la forme des bandes proche IR tendent toutes à montrer que la localisation du radical est fortement affectée par le caractère électrodonneur du groupement en *para* des phénolates.

1.8 Analyse par calcul théorique des transitions dans le proche IR

Des calculs de TD-DFT[149] (time-dependent density functionnal theory) ont été entrepris pour les composés neutres et oxydés, afin d'attribuer les transitions observées dans le proche IR. En utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP, les calculs reproduisent les résultats expérimentaux : des transitions électroniques sont prédites pour les complexes monooxydés $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ dans la région des faibles énergies (Figure 55 : ligne verticale verte, Tableau 8), et ces calculs prédisent l'absence de transition dans cette région pour les complexes neutres correspondants. Dans les complexes monooxydés, plus le radical phénoxyle est localisé ($[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ > $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ > $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$) plus l'énergie calculée de la transition dans le NIR augmente, en accord avec les données expérimentales (Tableau 8). En utilisant la fonctionnelle B3LYP, les calculs prédisent des bandes intenses dans le NIR pour chacun des trois complexes oxydés (Tableau 8), mais l'énergie et l'intensité prédites pour ces bandes ne reproduisent pas les résultats expérimentaux. Ceci montre encore l'effet de la « sur-délocalisation » induite par cette fonctionnelle (B3LYP). La fonctionnelle CAM-B3LYP est donc beaucoup plus apte à prédire correctement les propriétés géométriques et électroniques dans ce type de complexes.

Tableau 8: Transitions dans le proche IR expérimentales et prédites par TD-DFT[a] pour $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$

Complexe	Transition (OM)	Energies (cm^{-1})			Force d'oscillateur		Attribution
		Exp.	Calc.				
			CAM-B3YP	B3LYP	CAM-B3YP	B3LYP	
$[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	β-HOMO → β - LUMO	4700	3100	5700	0.210	0.180	LLCT
$[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$	β -HOMO → β - LUMO	4600	7300	5000	0.105	0.209	LLCT
$[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$	β -HOMO → β - LUMO	11000	9400	4200	0.107	0.278	LLCT

[a] Voir section expérimentale pour le détail des calculs

Pour les trois complexes monooxydés la bande proche IR correspond à une transition β-HOMO→ β-LUMO (Figure 56) (transfert de charge du ligand vers le ligand ou LLCT). Dans le cas du complexe $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ les orbitales donneuse (β-HOMO) et acceptrice (β-LUMO) correspondent à un système π délocalisé sur les deux cycles aromatiques (Figure 56-a).[125] En comparaison, dans les complexes $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$, l'orbitale donneuse est localisée sur un seul cycle phénolique et l'orbitale acceptrice correspond à l'autre cycle phénolique (Figure 56-b et -c). D'après les calculs de DFT menés en utilisant la fonctionnelle

CAM-B3LYP, les complexes $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ sont donc prédits comme des composés à valence mixte de Classe II, alors que $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est décrit comme un composé de classe III.

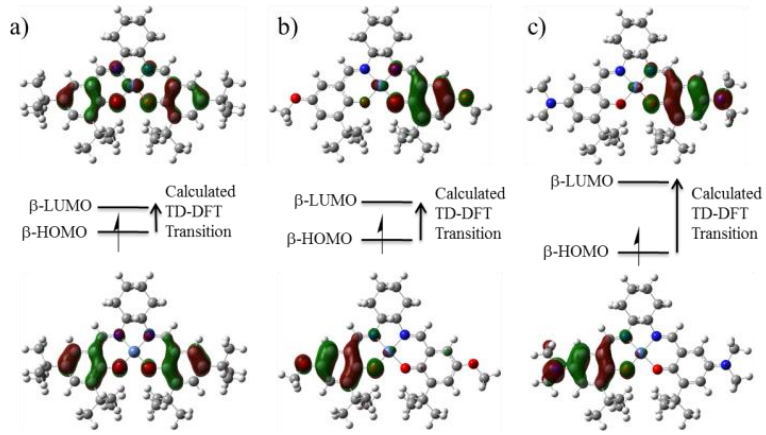


Figure 56: Attribution par TD-DFT des transitions calculées dans le NIR pour: a) $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, b) $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et c) $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$. β-HOMO : orbitale la plus basse, β-LUMO : orbitale la plus haute

1.9 Conclusion

Dans ces travaux, nous avons montré que plus le ligand est enrichi en électron, plus le complexe est facile à oxyder et plus le caractère métallique de la SOMO décroit dans l'espèce radicalaire correspondante. De plus, nous avons montré qu'il existait une corrélation entre la localisation du radical et le pouvoir électrodonneur des substituants en *para* des cycles. Cette localisation a été indépendamment mise en évidence par différentes techniques : électrochimie, proche IR, résonance raman et RPE. Ainsi dans les complexes contenant des substituants fortement électrodonneurs de type –OMe ($[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$) ou -$NMe_2$ ($[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$) le radical est significativement localisé sur un des deux cycles phénoliques alors qu'il est totalement délocalisé sur les deux cycles dans $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Dans cette série de complexes de Ni^{II}, nous avons également montré que les calculs utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP prédisent correctement la structure électronique des complexes oxydés, et plus particulièrement la localisation du radical sur le ligand ainsi que le type de transition électronique dans le proche IR qui y est associée. L'utilisation de cette fonctionnelle peut être considérée comme une avancée comparée à l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP (communément utilisée) qui a tendance à favoriser des structures fortement symétriques et délocalisées. Les résultats expérimentaux et théoriques combinés soulignent le rôle important du métal sur le couplage entre les deux phénolates redox actifs. Ce couplage est rendu possible par la proximité énergétique de l'orbitale d_{xz} du Ni^{II} et des orbitales moléculaires appropriées du ligand. Dans le ligand le moins enrichi en électron $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, il y a une forte

contribution du métal à la SOMO qui s'explique du fait de la proximité énergétique des orbitales d du métal et π du ligand. La communication entre les deux cycles aromatiques est optimale et le radical délocalisé. Ainsi, le complexe radicalaire $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est décrit comme un composé à valence mixte de Classe III selon la classification de Robin-Day (entièrement délocalisé). Dans les ligands plus électro-enrichis ($[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$), les orbitales d et π sont trop éloignées en énergie pour que la contribution du métal à la SOMO soit significative. La communication entre les cycles aromatiques diminue et le radical acquiert un caractère localisé. Le composé $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ est décrit comme un composé borderline de Classe II/III et le composé $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ comme un composé de Classe II.

Partie 2. Activité redox centrée sur le pont phénylènediamine dans les complexes salophen

2.1 Introduction

Les ligands salophen qui impliquent un espaceur de type phénylènediamine sont largement utilisés pour contraindre un ion métallique tétracoordiné dans une géométrie plan carré.[157] Une différence clé existe entre les ponts aliphatiques (comme dans le complexe 2_{Cu}) et les phénylènediamines. Dans ce dernier cas, le système π délocalisé peut rendre le pont phénylènediamine redox actif, ajoutant un site d'oxydation potentiel dans les complexes. Le rôle du pont dans les phénomènes redox et son influence sur les propriétés électroniques de complexes oxydés sont donc cruciaux.

Il a été montré dans la partie précédente que la fonctionnalisation en *para* des phénolates par des groupements électrodonneurs permettait de favoriser la formation de radicaux phénoxyles. Afin d'évaluer l'aptitude redox du pont dans les complexes salophen, nous avons synthétisé des complexes enrichis préférentiellement soit *en para* des phénols [Cu(2^{OMe})], soit au niveau de la phénylènediamine [Cu($^{OMe}2$)] (Figure 57).

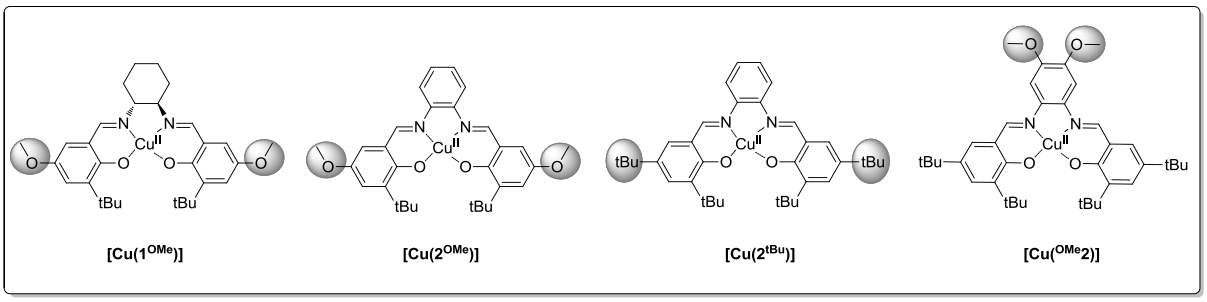


Figure 57 : Structures des complexes neutres initiaux de cuivre.

2.2 Synthèse des ligands et complexes [Cu(2^{OMe})] et [Cu($^{OMe}2$)]

Le ligand $H_2{}^{OMe}2$ a été synthétisé selon la procédure décrite précédemment dans la bibliographie.[158] Le complexe de cuivre correspondant [Cu($^{OMe}2$)] a été obtenu par métallation du ligand $H_2{}^{OMe}2$ par un sel de $Cu(OAc)_2.H_2O$ en présence de base (Et_3N). Le complexe [Cu(2^{OMe})] est quant à lui obtenu par une synthèse en une étape en additionnant directement un équivalent de *o*-phénylènediamine à une solution de $Cu(Cl)_2.2H_2O$ (un

[157] Reed, J. E.; Arola Arnal, A.; Neidle, S.; Vilar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5992.
[158] Pike, J. D.; Rosa, D. T.; Coucouvanis, D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 761.

équivalent) et de 3-(*tert*-butyl)-2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (2 équivalents) en présence de base (Et_3N).

2.3 Caractérisation structurale des complexes neutres

Les structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X des complexes [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(2^{OMe})] (Figure 58-a et -b) montrent l'ion métallique Cu^{II} dans une géométrie plan carré.[130] Les longueurs des liaisons Cu-O (cuivre à l'oxygène des phénolates) sont respectivement de 1.884 Å et 1.888 Å pour les complexes [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(2^{OMe})], les longueurs des liaisons Cu-N (cuivre à l'azote des imines) sont respectivement de 1.934 Å et 1.931 Å pour les complexes [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(2^{OMe})]. Ces longueurs de liaisons sont très proches et tout à fait en accord avec les valeurs reportées pour des complexes salen ou salophen de Cu^{II}.[121,123,125,130,129,132,139,159]

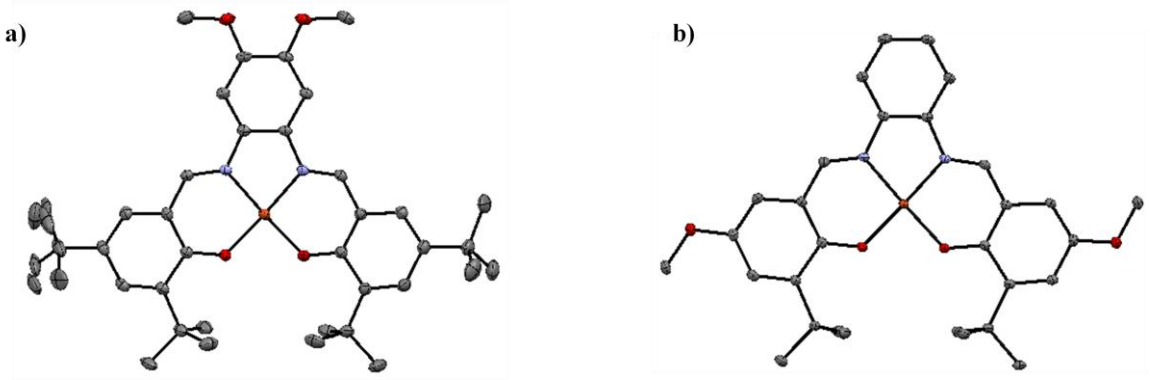


Figure 58: Structures cristallographiques des complexes a) [Cu(^{OMe}2)] et b) [Cu(2^{OMe})] (ellipsoïdes à 30 %).

2.4 Electrochimie de [Cu(2^{OMe})] et [Cu(^{OMe}2)]

Les études électrochimiques des composés [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(2^{OMe})] ont été réalisées dans le dichlorométhane anhydre (+ 0.1 M de tétrabutylammonium perchlorate). Tous les potentiels d'oxydation sont donnés par rapport au couple de référence Fc^+/Fc.

La voltamétrie cyclique de [Cu(^{OMe}2)] présente deux vagues d'oxydation réversibles à un électron aux potentiels $E_{1/2}^1$ = 0.41 V et $E_{1/2}^2$ = 0.70 V (Figure 59-a). Le complexe analogue [Cu(2^{tBu})] qui n'est pas fonctionnalisé au niveau du pont par des groupements OMe a été précédemment décrit dans la bibliographie et présente également deux vagues d'oxydation à des valeurs de potentiel $E_{1/2}^1$ = 0.64 V et $E_{1/2}^2$ = 0.83 V qui ont été attribuées à

[159] Shimazaki, Y.; Stack, T. D. P.; Storr, T. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8383.

l'oxydation successive des phénolates en phénoxyles.[130] Bien que les phénolates soient identiques dans ces deux complexes, les potentiels d'oxydation du composé [Cu(^{OMe}2)] sont significativement abaissés comparé au composé [Cu(2^{tBu})]. Ces résultats suggèrent donc que le pont phénylène n'est pas innocent dans les processus redox.

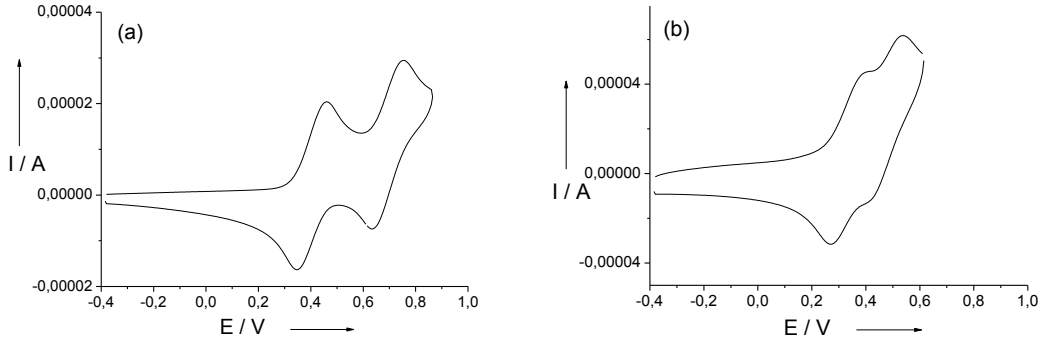


Figure 59: Courbes de voltamétrie cyclique de : a) [Cu(^{OMe}2)] et b) [Cu(2^{OMe})] (solutions à 1 mM dans CH_2Cl_2 +0.1 M TBAP)

La voltamétrie cyclique du complexe [Cu(2^{OMe})] est similaire à celle du composé [Cu(^{OMe}2)] et présente deux vagues d'oxydation réversibles à $E_{1/2}^1$ = 0.38 V et $E_{1/2}^2$ = 0.49 V (Figure 59-b). Ces valeurs sont également significativement abaissées comparées au composé analogue [Cu(2^{tBu})].[130] Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'abaissement des potentiels d'oxydation lors du remplacement des substituants tBu en *para* des phénolates par des substituants OMe s'explique aisément du fait de leur caractère beaucoup plus électrodonneur qui permet d'enrichir électroniquement les deux phénolates et donc de faciliter leur oxydation. Ces résultats suggèrent donc que le site d'oxydation est identique dans les composés [Cu(2^{OMe})] et [Cu(2^{tBu})] et centré sur le phénolate (s'oxydant en phénoxyle).

Dans le but de déterminer les structures électroniques des complexes monooxydés [Cu(^{OMe}2)]$^{\bullet+}$ et [Cu(2^{OMe})]$^{\bullet+}$ par les diverses techniques spectroscopiques, ceux-ci ont été générés quantitativement par électrochimie ou par oxydation chimique par un sel de $AgSbF_6$. Les études spectroscopiques des complexes monooxydés générés par l'une ou l'autre des méthodes conduisent aux mêmes résultats. Seuls les études menées sur les complexes générés chimiquement ([Cu(^{OMe}2)]$^{\bullet+}$.SbF_6^- et [Cu(2^{OMe})]$^{\bullet+}$.SbF_6^-) seront donc présentées par la suite.

2.5 Caractérisation structurale de [Cu(^{OMe}2)]$^{\bullet+}$.SbF_6^-

Lors des tentatives de cristallisation des espèces monooxydées [Cu(^{OMe}2)]$^{\bullet+}$.SbF_6^- et [Cu(2^{OMe})]$^{\bullet+}$.SbF_6^-, leur stabilité dans le temps a été évaluée. Alors que le complexe [Cu(^{OMe}2)]$^{\bullet+}$.SbF_6^- est stable en solution à température ambiante pendant plusieurs jours, le

composé $[Cu(2^{OMe})]^{\bullet+}.SbF_6^-$ se décompose durant la journée pour redonner le complexe neutre (non oxydé) de départ. Les radicaux phénoxyles substitués en *para* par un groupement de type OMe sont en général plus stables que ceux substitués par un groupement tBu moins électrodonneur. Nous observons justement l'effet inverse expérimentalement, ce qui suggère que le site d'oxydation est différent dans ces deux molécules.

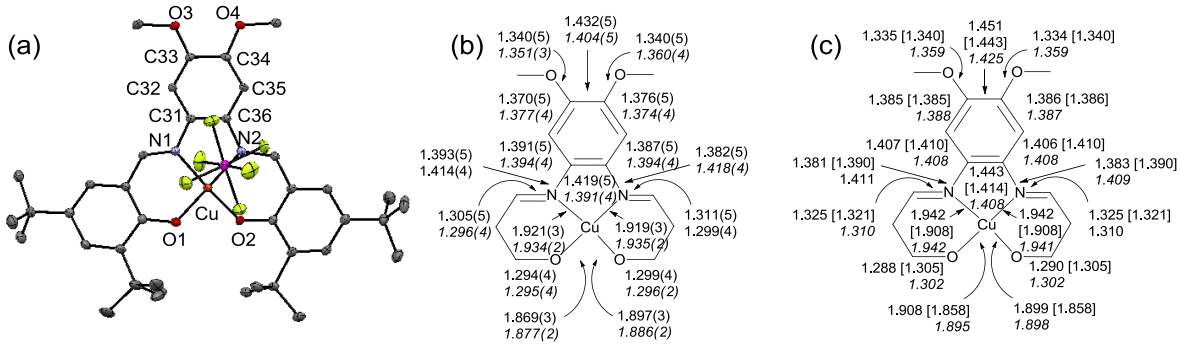


Figure 60: a) Structure cristallographique par diffraction des rayons X du complexe $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ généré par oxydation chimique (ellipsoïdes à 30 %), b) longueurs des liaisons expérimentales (Å) dans $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ (texte normal) et dans $[Cu(^{OMe}2)]$ (texte en italique) et c) Longueurs de liaisons calculées (Å) : dans le complexe $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}$ en le considérant dans un état Cu^{II}-radical en incluant un contre-ion (texte normal), ou Cu^{III}-bis(phénolate) (texte entre crochet) et dans le complexe $[Cu(^{OMe}2)]$ (italique).

Des cristaux du composé $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ ont pu être obtenus et ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 60-a). L'analyse de la structure cristallographique ne montre pas de différence significative entre les longueurs de liaisons C-C et C-O à l'intérieur des deux cycles phénoliques en comparaison avec le composé neutre 4 de départ (Figure 60-b). L'oxydation ne semble donc pas être centrée sur une des deux moitiés phénoliques. Une légère contraction des liaisons Cu-O (1.869 et 1.896 Å) et Cu-N (1.920 et 1.921 Å) est observée. Ces longueurs restent tout de même plus importantes que celles observées dans un complexe salen de Cu^{III} récemment cristallisé dans lequel les longueurs des liaisons Cu-O et Cu-N sont d'environ 1.841 Å et 1.876 Å.[132] Les complexes de Cu^{III} cristallisés et décrits dans la bibliographie sont en général dans une géométrie plan carré stricte avec une forte contraction de la sphère de coordination autour du métal,[132] alors que dans $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ le cuivre se trouve dans une géométrie significativement distordue vers le tétraèdre. Tous ces résultats vont donc à l'encontre d'une oxydation centrée sur le métal. Les différences de longueurs de liaison les plus significatives entre le composé neutre et monooxydé se situent au niveau du pont phénylène. Les liaisons C33-O3, C34-O4, C31-N1 et C36-N2 sont raccourcies de 0.010, 0.018, 0.022 et 0.036 Å, alors que les liaisons C31-C36 et C33-C34 sont allongées de 0.028 Å (Figure 60). Un tel comportement ressemble à ce que Wieghardt *et al.* avaient rapporté lors de l'oxydation d'aminophénolates en radicaux *ortho*-

iminosemiquinonate.[73,160] Ces résultats indiquent donc que l'oxydation est centrée au niveau du pont phénylène dans $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$.

2.6 Caractérisation par calculs théoriques des complexes neutres et monooxydés

Dans le but de confirmer la nature du complexe monooxydé $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}.SbF_6^-$, les changements de longueurs de liaison associés à l'oxydation de $[Cu(^{OMe}2)]$ en $[Cu(^{OMe}2)]^{\bullet+}$ ont été calculées par chimie théorique en utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP (Figure 60-c). Si l'oxydation est centrée sur le métal (complexe diamagnétique Cu^{III}-bis(phénolate)), les calculs prédisent une contraction de la sphère de coordination d'environs 0.04 Å, ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Si en revanche l'oxydation est centrée sur le ligand (complexe paramagnétique), celle-ci ne devrait pas provoquer de contraction significative des liaisons Cu-O et Cu-N, ce qui reproduit les résultats expérimentaux de diffraction des rayons X. De plus, des variations significatives de longueurs de liaison C-C, C-O et C-N sont prédites au niveau de l'espaceur phenylènediamine comme observé expérimentalement (Figure 60). On notera que les deux formes sont assez proches en énergie, la forme radicalaire (Cu^{II}-radical π) étant cependant la plus stable puisqu'elle est abaissée en énergie de 3.0, 3.3, 3.6 et 5.7 kcal.mol^{-1} à 300, 200, 100 et 0 K respectivement comparé à la forme Cu^{III} (avec de telles valeurs l'état Cu(III) pourrait être accessible dans différentes conditions de solvant par exemple).[132]

L'analyse des deux SOMOs du complexe radicalaire $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ montre que l'orbitale centrée sur le métal possède un caractère d_{x2-y2} alors que l'orbitale centrée sur le ligand est proportionnellement plus développée sur le cycle phénylène (74%) avec une délocalisation sur les deux moitiés phénoliques (26%).

Les calculs menés sur les complexes $[Cu(2^{OMe})]$ et $[Cu(2^{OMe})]^{\bullet+}$ ne prédisent pas de modifications significatives des longueurs de liaison dans la sphère de coordination. L'analyse des SOMOs dans $[Cu(2^{OMe})]^{\bullet+}$ montre que l'orbitale centrée sur le ligand est exclusivement située sur les cycles phénoliques (Figure 62). L'absence de contribution du cycle phénylènediamine montre que l'oxydation du complexe $[Cu(2^{OMe})]$ conduit à un radical

[160] (a) Sun, X.; Chun, H.; Hildenbrand, K.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *41*, 4295. (b) Chun, H.; Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 790. (c) Ghosh, P.; Begum, A.; Herebian, D.; Bothe, E.; Hildenbrand, K.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 563.

phénoxyle « pur » comme dans le complexe $[Cu(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$.[139] Ces résultats mettent ainsi en évidence un changement de site d'oxydation entre les complexes $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$.

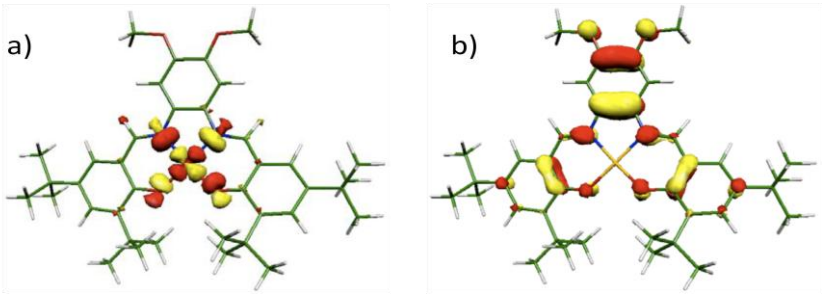


Figure 61: Localisation des SOMOs (a) centrées sur le métal et b) sur le ligand) dans le complexe $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$

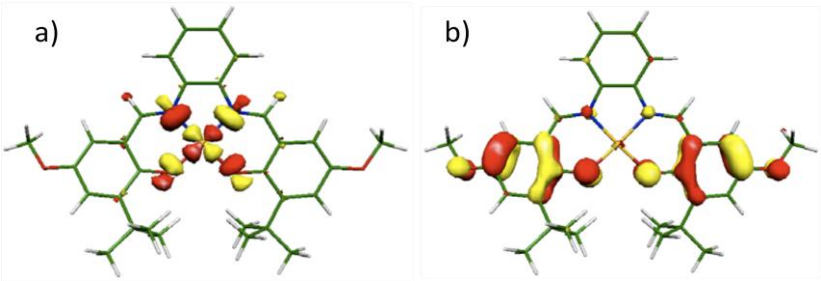


Figure 62: Localisation des SOMOs (a) centrées sur le métal et b) sur le ligand) dans le complexe $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$

Il est intéressant de noter que dans les complexes $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ les deux SOMOs (l'orbitale d_{x2-y2} centrée sur le métal et l'orbitale du radical organique π) sont strictement orthogonales, ce qui conduit à un couplage ferromagnétique avec un état fondamental de spin (S = 1).[139] Des expériences de nutation en RPE impulsionelle et des mesures de temps de relaxation spin-spin (T_2), qui ne sont pas détaillées ici, ont été réalisées et confirment ce point.[161] Par calculs CASSCF nous avons pu évaluer les constantes de couplage J de 105 cm^{-1} et de 310 cm^{-1} pour $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ respectivement.

2.7 Analyse par calcul théorique des transitions dans le proche IR

Les complexes monooxydés présentent d'intéressantes bandes dans le proche IR à 6050 (6300 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 9300 cm^{-1} (6400 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour le composé $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ (Figure 63-(A)), et 7500 cm^{-1} (ε = 1060 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour le composé $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ (Figure 63-(B)). Ces bandes sont absentes dans les composés neutres de départ $[Cu(^{OMe}2)]$ et $[Cu(2^{OMe})]$.

[161] Kochem, A.; Jarjayes, O.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Vézin, H.; Tsukidate, K.; Tani, F.; Orio, M.; Shimazaki, Y.; Thomas, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1068.

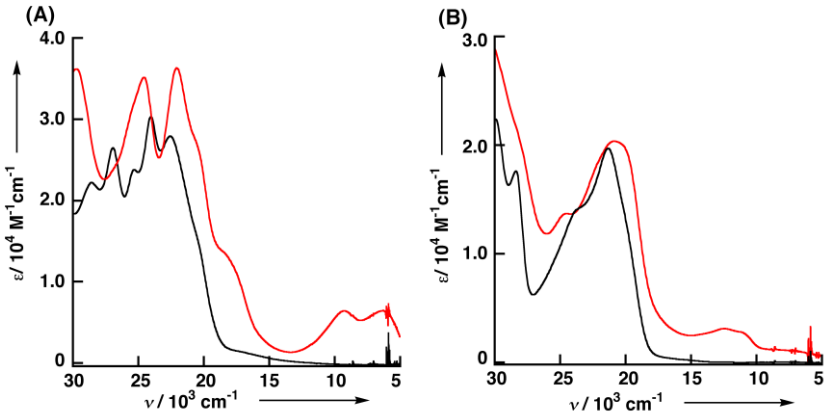


Figure 63: Spectres électroniques des complexes neutres (lignes noires) et monooxydés générés par oxydation chimique (lignes rouges): (A) [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$, (B) [Cu(2^{OMe})] et [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$

Les calculs de TD-DFT montrent que dans les deux complexes monooxydés, la bande de plus basse énergie observée expérimentalement ne correspond pas à une bande d'intervalence IVCT, comme nous avons pu l'observer dans les complexes de Ni^{II}-radical de la partie précédente ([Ni(1^{tBu})$^{\bullet}$]$^{+}$, [Ni(1^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$, [Ni(1^{NMe2})$^{\bullet}$]$^{+}$) mais à une simple transition de transfert de charge (βHOMO-1→βLUMO). Dans le cas du complexe [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$ (Figure 64), les orbitales donneuses et acceptrices impliquées dans cette transition sont toutes deux constituées par le système π délocalisé impliquant à la fois les deux phénolates et la partie phénylènediamine (excitation calculée: 5788 cm^{-1}, f = 0.104). Dans le cas du complexe [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$ (Figure 65), le transfert de charge s'effectue du système π délocalisé impliquant à la fois les phénolates et la partie phénylène vers des orbitales acceptrices possédant un caractère phénoxyle marqué (excitation calculée: 8836 cm^{-1}, f = 0.117). Notons qu'un transfert de charge de type intervalence est calculé à 2629 cm^{-1} pour ce composé. L'enregistrement du spectre IR de la poudre de [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$ n'a malheureusement pas permis d'observer cette transition.

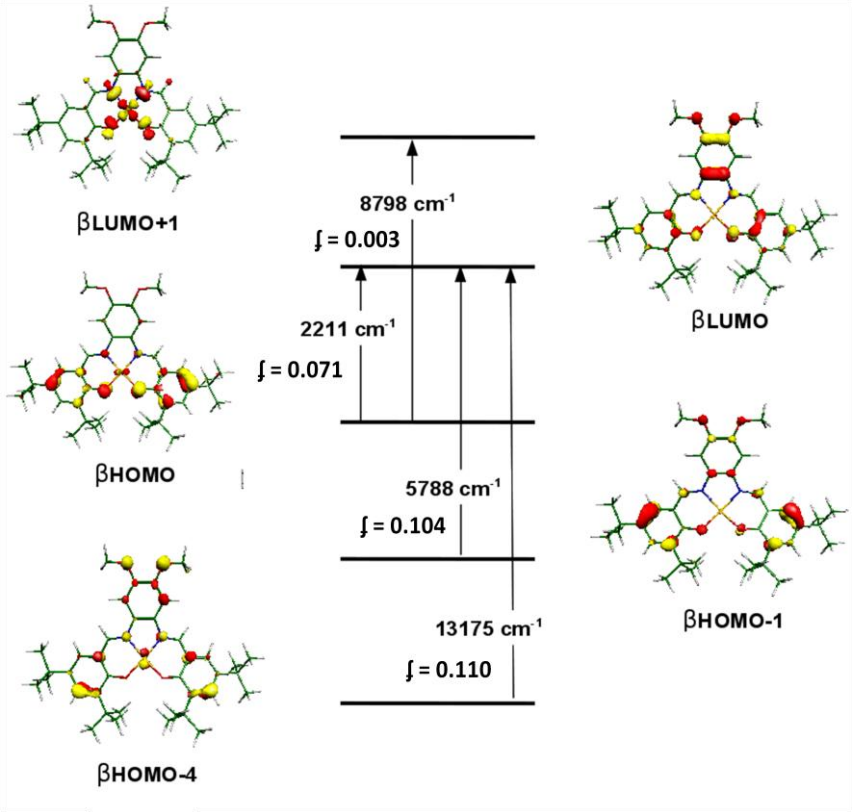


Figure 64: Attribution des transitions NIR du complexe $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ par TD-DFT.

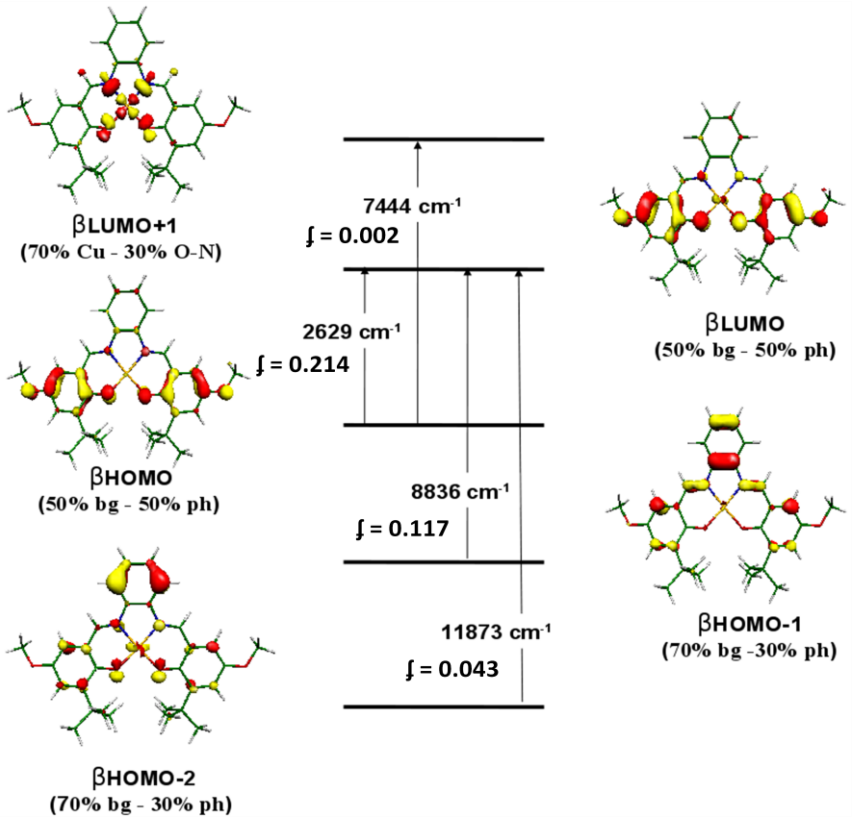


Figure 65: Attribution des transitions NIR du complexe $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ par TD-DFT et pourcentage des groupes aux orbitales moléculaires : bg = pont phénylènediamine, ph = phénoxyle/phénolate.

2.8 Résonance Raman (RR) des complexes neutres et monooxydés.

Les spectres de résonance raman (RR) des composés [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$ sont obtenus par excitation des composés en solution à 413 nm et sont représentés dans la Figure 66-A.

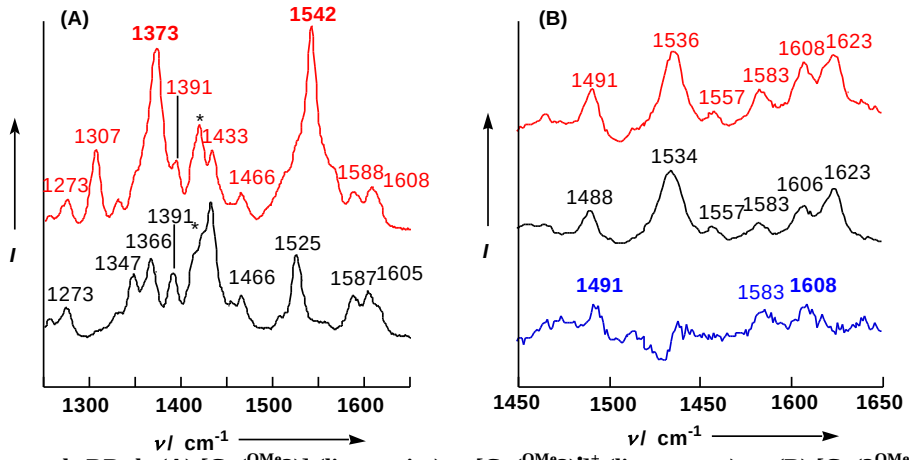


Figure 66: Spectres de RR de (A) [Cu(^{OMe}2)] (ligne noire) et [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$ (ligne rouge), et (B) [Cu(2^{OMe})] (ligne noire) et [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$ (ligne rouge) enregistrés dans CH_2Cl_2 à 210 K (λex = 413.1 nm); l'astérisque dans (A) correspond au pic du CH_2Cl_2, et le spectre bleu dans (B) correspond à la différence entre le spectre de [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$ et de [Cu(2^{OMe})].

La différence majeure entre le spectre du composé [Cu(^{OMe}2)] et celui du composé oxydé [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$ est l'apparition de deux bandes de fortes intensités à ν = 1373 et 1542 cm^{-1}. D'après la bibliographie[162] la valeur de la fréquence de vibration de la liaison C-O caractéristique d'une unité quinone (ν = 1630-1640 cm^{-1}), semiquinone (ν = 1350-1500 cm^{-1}) ou catécholate (ν = 1250-1275 cm^{-1}) peut être utilisée pour discriminer l'une ou l'autre de ces structures qui diffèrent de par leur degré d'oxydation. Cette bande à 1373 cm^{-1} peut donc être attribuée à une vibration du pont phénylène (vibration des liaisons C-C aromatiques) mélangée avec la vibration des liaisons C-O de celui-ci. La bande à 1542 cm^{-1} peut elle être attribuée à la vibration ν_{8a} du radical diiminobenzene,[163] tandis qu'aucune bande typique de radical phénoxyle n'est observée pour ce composé.[119] Ces résultats confirment que l'oxydation dans le composé [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$ est centrée sur le pont avec une délocalisation partielle du radical sur les orbitales des phénolates.

Les spectres de RR du composé [Cu(2^{OMe})] et de son espèce oxydée [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$ sont tout à fait différents des spectres précédents (Figure 66-B). L'oxydation provoque ici l'apparition d'une bande caractéristique ν_{7a} (C=O) à 1491 cm^{-1}du radical phénoxyle, qui confirme que l'oxydation est centrée dans ce cas sur le phénolate, en accord avec les résultats de DFT et de cristallographie.

---

[162] Vlcek, A. *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 207.
[163] (a) Kessel, S. L.; Emberson, R. M.; Debhrunner, P.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1170. (b) Matsunaga, Y. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1609.

2.9 Conclusion

Nos résultats montrent que le pont phénylènediamine peut être non innocent vis-à-vis des phénomènes redox. En effet, l'oxydation des complexes [Cu(^{OMe}2)] et [Cu(2^{OMe})] est centrée sur le ligand dans chaque cas, mais la nature du radical est différente. L'introduction de groupements électrodonneurs OMe au niveau du pont dans [Cu(^{OMe}2)] favorise la formation d'un radical π-diiminobenzene stable (en solution comme à l'état solide), alors que dans le complexe [Cu(2^{OMe})] les groupements OMe en *para* des phénolates favorisent la formation d'un radical phénoxyle coordiné au Cu^{II} (Figure 67). Nous avons ici établi pour la première fois que des complexes salophen pouvaient être oxydés au niveau du pont. La nature du radical dans un complexe monooxydé de type Cu^{II} salophen peut donc être contrôlée par la position des groupements électrodonneurs methoxyles. Ces résultats démontrent en outre que les niveaux d'énergie respectifs du pont phénylènediamine et des phénolates sont très proches dans les complexes Cu(salophen).

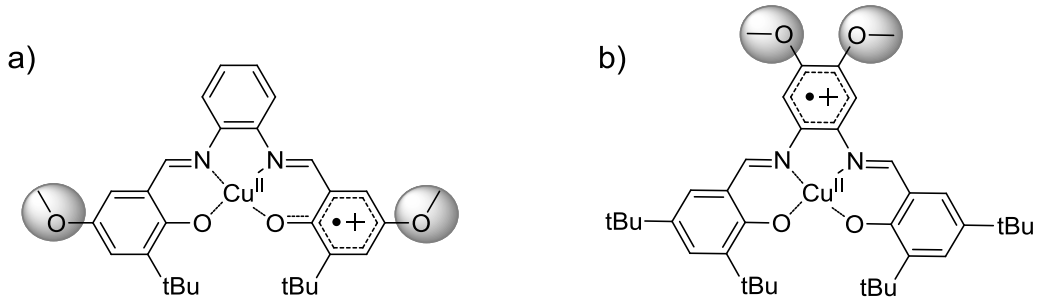


Figure 67: Structures électroniques des complexes a) [Cu(2^{OMe})$^{\bullet}$]$^{+}$ et b) [Cu(^{OMe}2)$^{\bullet}$]$^{+}$.

Partie 3. Complexes dissymétriques Ni(II)-salophen : déplacement du site d'oxydation induit par un effet de protonation.

3.1 Introduction

Dans la partie 1, nous avons mis en évidence l'influence de la nature des groupements en *para* des phénolates sur le caractère localisé *vs* délocalisé du radical dans des complexes salen symétriques de nickel monooxydés. Nous nous interressons ici à l'influence de la dissymétrisation de ces complexes salen. Pour cela, nous avons étudié deux complexes nommés [Ni(3)] et $[Ni(3H)]^+$ qui sont élaborés à partir d'un ligand salen dissymétrique comportant une sous unité 2,4-di-*tert*-butylphénolate et une sous unité 2-*tert*-butyl-4méthylaminophénolate (Figure 68). Nous étudierons égalemenent l'effet de la protonation du groupement *N*,*N*-diméthylamino sur la localisation de la SOMO.

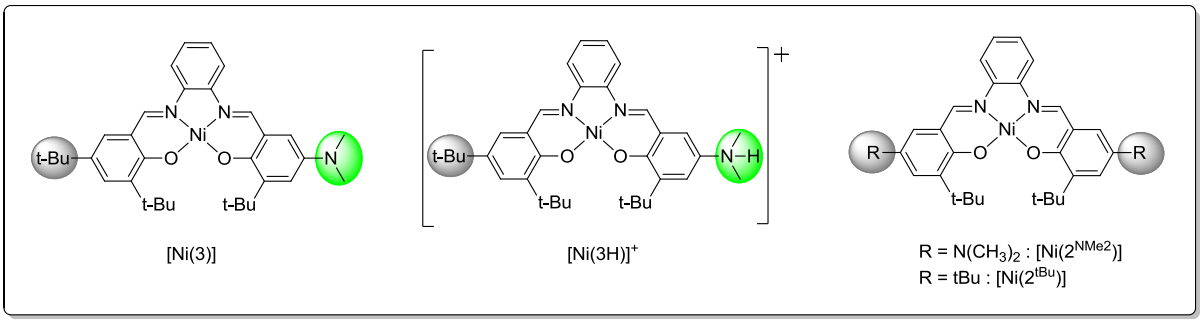


Figure 68: Structures des complexes initiaux de nickel.

3.2 Synthèse des ligands et complexes $[Ni(3H)]^+$ et [Ni(3)]

Le complexe $[Ni(3H)]^+$ est obtenu en faisant réagir le 2-[(2-amino-phenylimino)-methyl]-4,6-di-*tert*-butyl-phenol (préalablement synthétisé selon une procédure décrite[164]) avec le 3-*tert*-butyl-5-diméthylamino-2-hydroxy-benzaldehyde en présence d'un sel de $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ (Figure 69). Le complexe [Ni(3)] est obtenu par déprotonation *in situ* du complexe $[Ni(3H)]^+$ en présence de triéthylamine (Et_3N).

[164] Munoz-Hernandez, M. A.; Keizer, T. S.; Parkin, S.; Patrick, B.; Atwood, D. A. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4416.

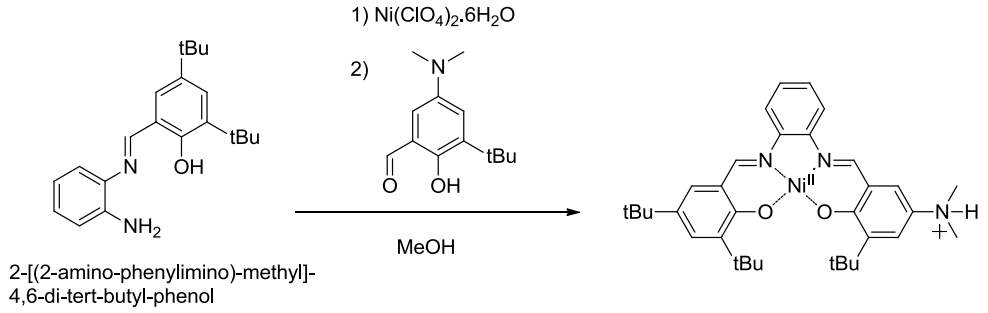


Figure 69: Synthèse de $[Ni(3H)]^+$.

3.3 UV-visible des complexes non oxydés [Ni(3)] et $[Ni(3H)]^+$

Le spectre UV-visible du complexe $[Ni(3H)]^+$ présente une bande d'absorption à 379 nm (20900 M^{-1} cm^{-1}) attribuée à des transitions π-π* du ligand et une bande à 490 nm (6690 M^{-1} cm^{-1})) correspondant à des transferts de charge. L'ajout de triéthylamine au complexe $[Ni(3H)]^+$ provoque un déplacement vers le rouge de ces deux bandes d'absorption, qui s'observent alors à 386 nm (21 300 M^{-1} cm^{-1}) et 507 nm (6440 M^{-1} cm^{-1}). Ceci traduit un accroissement du pouvoir électrodonneur en *para* du phénolate et donc traduit la déprotonation du groupement *N,N*-diméthylamonium en *N,N*-diméthylamine.[121]

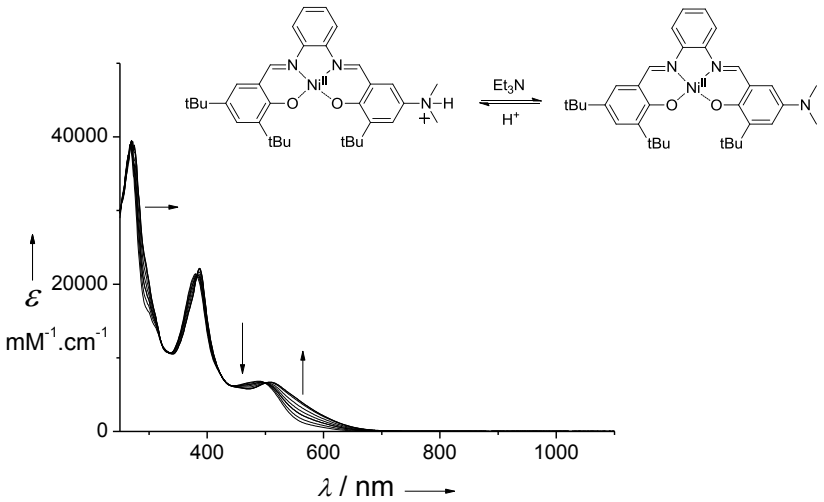


Figure 70: Titrage de $[Ni(3H)]^+$ (0.05 mM dans CH_2Cl_2) par 0 à 1 équivalent molaire de Et_3N (2.5 mM). Les flèches indiquent les changements du spectre lors de l'ajout de Et_3N. T = 298 K, l = 1.000 cm.

3.4 Electrochimie de [Ni(3)] et [Ni(3H)]$^+$

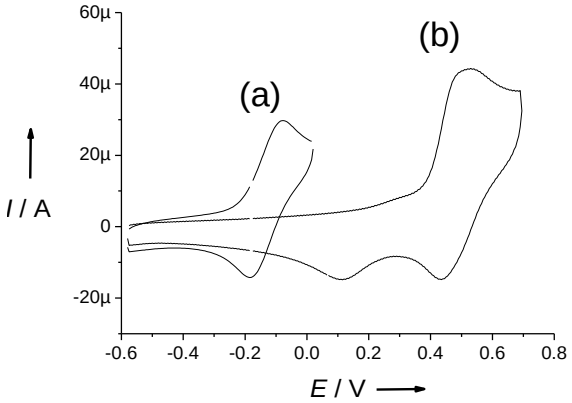


Figure 71: Courbes de voltamétrie cyclique de solutions à 1 mM des complexes (a) [Ni(3)] et (b) [Ni(3H)]$^+$ dans CH_2Cl_2 (+ 0.1 M TBAP). Vitesse de balayage: 0.1 V s^{-1}, T = 298 K. Les potentiels sont donnés par rapport au couple Fc^+/Fc.

La voltamétrie cyclique du composé [Ni(3)] montre une vague d'oxydation réversible à un électron à $E_{1/2}^1$ = -0.14 V (Figure 71-a). Le composé [Ni(2^{NMe2})] qui possède deux unités *N*,*N*-diméthylaminophénolate équivalentes, a été décrit précédemment dans la bibliographie.[121] Celui-ci possède deux vagues d'oxydation réversible à un électron à $E_{1/2}^1$ = -0.14 V et $E_{1/2}^2$ = 0 V, correspondant à l'oxydation successive des deux moitiés phénolates. Les valeurs des potentiels de première vague des composés [Ni(3)] et [Ni(2^{NMe2})] étant identiques, ces résultats suggèrent donc que l'oxydation du composé [Ni(3)] conduit à un radical *N*-diméthylaminophénoxyle. Dans le cas du composé protoné [Ni(3H)]$^+$ la vague d'oxydation est fortement déplacée vers les plus hauts potentiels $E_{1/2}^1$ = 0.47 V (Figure 71-b). Cette valeur de potentiel est de plus assez similaire à la valeur du potentiel de première vague du composé [Ni(2^{tBu})] possédant deux unités phénolates substituées par des groupements tBu.[119,120,122,124,126165] Ces résultats suggèrent donc que la protonation du groupement *N*-diméthylamine induit un déplacement du site d'oxydation du cycle 2-*tert*-butyl-4-diméthylamoniumphénolate vers le cycle 2,4-di-*tert*-butylphénolate. En effet la protonation du groupement *N*-diméthylamine rend ce substituant fortement électroattracteur ce qui défavorise la stabilisation du radical phénoxyle.

Les complexes monooxydés [Ni(3)]$^{\bullet+}$ et [Ni(3H)]$^{\bullet2+}$ ont été générés quantitativement par électrochimie afin de pouvoir étudier leurs structures électroniques.

[165] Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Philouze, C.; Perez Del Vallee, C.; Thomas, F. *Dalton Trans.* **2009**, 1792.

3.5 UV-visible des complexes monooxydés $[Ni(3)]^{\bullet+}$ et $[Ni(3H)]^{\bullet2+}$

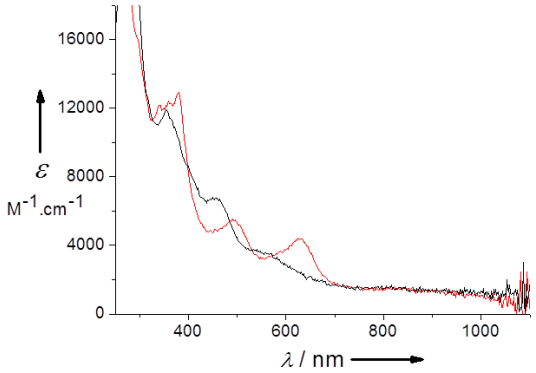


Figure 72: Spectre UV-Vis de ($[Ni(3)]^{\bullet+}$ (rouge) et $[Ni(3H)]^{\bullet2+}$ (noir) dans CH_2Cl_2 (+0.005 M TBAP). T = 243 K, l = 1.000 cm.

L'oxydation du composé [Ni(3)] provoque un éclatement de la bande d'absorption à 386 nm en deux bandes à 360 nm (19 600 M^{-1} cm^{-1}) et 378 nm (20 100 M^{-1} cm^{-1})) ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande à 624 nm (7750 M^{-1} cm^{-1}) (Figure 72). Le spectre UV-vis du complexe monoradicalaire $[Ni(2^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ présente des caractéristiques similaires (630 nm, 7890 M^{-1} cm^{-1}),[121] confirmant que le site d'oxydation dans le complexe $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ est localisé sur le cycle *N*,*N*-dimethylaminophenolate. Le spectre du composé $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ possède une bande intense à 355 nm (12 000 M^{-1} cm^{-1}) avec deux épaulements à 464 nm (6680 M^{-1} cm^{-1}) et 569 nm (3500 M^{-1} cm^{-1}), ainsi qu'une bande d'absorption large et de faible intensité à 900 nm (< 2000 M^{-1} cm^{-1}). Ces caractéristiques sont différentes de celles des composé $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(2^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ mais sont proches de celles du spectre du composé $[Ni(2^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ précédemment décrit. De plus, alors que le composé $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ est relativement stable, avec un temps de demi-vie de 152 minutes à 298 K, le composé $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ se décompose rapidement, même à 243 K. Ces résultats confirment donc que la lacune électronique se déplace du 4-*N*,*N*-diméthylamino-2-*tert*-butylphénoxyle vers le 2,4-di-*tert*-butylphénolate en condition acide.

3.6 Caractérisation par RPE et calculs DFT de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(3H)]^{\bullet2+}$

Dans le but d'obtenir un complément d'information quant aux structures électroniques et géométriques des complexes monooxydés $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(3H)]^{\bullet2+}$, des mesures de RPE et des calculs DFT ont été réalisés. Le spectre RPE du composé $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ dans CH_2Cl_2 (+0.1 M TBAP) réalisé en bande X à 100 K est représenté dans la Figure 73-a. Celui-ci est caractérisé par un signal isotrope (S = ½) centré à g_{iso} = 2.005, avec un couplage hyperfin attribué à

l'interaction du spin électronique du radical avec le groupement *N,N*-diméthylamino. Les constantes de couplage hyperfin sont obtenues à partir de la simulation du spectre mesuré en solution fluide (condition isotrope) à 223 K (Figure 74) : A^1_H = 23.0 MHz (6H, provenant des deux groupements méthyl de $N(CH_3)_2$), A_N = 13.2 MHz, A^2_H = 28 MHz and A^3_H = 10.1 MHz (g_{iso} = 2.006). Les constants de couplages hyperfines A^2_H et A^3_H sont attibués aux hydrogènes qui sont en position *méta* du cycle phénoxyle. L'existence de fortes constantes de couplage hyperfines A^1_H and A_N indiquent qu'une quantité de spin significative est délocalisée sur le groupement *N,N*-diméthylamino. La valeur de g_{iso} est de plus très proche de celles reportées pour des complexes salen zinc-phénoxyle (dans lesquels le radical ne peut être délocalisé sur le métal), ce qui indique que le radical est purement centré sur le ligand. Un comportement similaire avait par ailleurs été reporté pour le composé $[Ni(2^{NMe2})^{\bullet}]^+$. Cette valeur de g_{iso} est correctement reproduite par les calculs DFT (g_{iso} = 2.006) qui prédisent une anisotropie du tenseur g de g_1 = 1.997, g_2 = 2.007 and g_3 = 2.013.

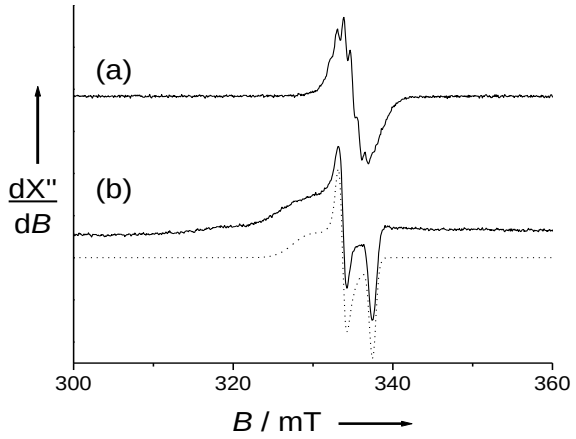


Figure 73: Spectres RPE en bande X de solution à 1mM dans CH_2Cl_2 (contenant 0.1 M TBAP) de (a) $[Ni(3)^{\bullet}]^+$ et (b) $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$. Les lignes pleines représentent les spectres expérimentaux, la ligne en pointillé représente la simulation réalisée en utilisant les paramètres donnés dans le texte. T = 100 K, fréquence microonde 9.42 GHz, puissance 20 mW, modulation de fréquence 100 KHz, amplitude 0.04 mT (a) et 0.16 mT (b).

Le spectre RPE du composé $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ dans CH_2Cl_2 (+0.1M TBAP) à 100 K est représenté dans la Figure 73-b. Celui-ci se caractérise par un signal fortement anisotrope (*S* = 1/2) à g_1 = 1.994, g_2 = 2.017, and g_3 = 2.045 (g_{iso} ~ 2.02). Ces valeurs de g sont proches de celles précédemment décrites pour le composé radicalaire symétrique $[Ni(2^{tBu})^{\bullet}]^+$ (g_1 = 1.991 (large), g_2 = 2.014, g_3 = 2.06).[121] De plus, la valeur de g_{iso} s'écarte significativement de la valeur de g décrite pour un radical phénoxyle libre (2.005). Ceci signifie que le métal participe de manière non négligeable à la SOMO.[119,120,122,123,124,125,126,165,139] Ces valeurs de g sont correctement reproduites par les calculs DFT (g_1 = 1.994, g_2 = 2.016, g_3 = 2.037, g_{iso} = 2.016). Il est à noter que la similitude des spectres RPE de $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ et $[Ni(2^{tBu})^{\bullet}]^+$ suggère soit que le radical est localisé sur un seul cycle aromatique dans le dernier complexe, soit que

la délocalisation sur les deux cycles n'affecte pas de manière significative l'anisotropie du tenseur g. Compte tenu des résultats obtenus dans les parties précédentes, il semblerait que la première explication soit la plus probable.

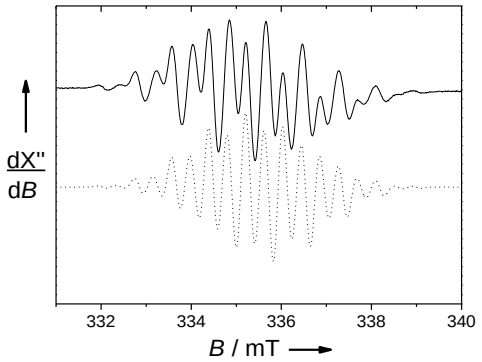


Figure 74: Spectre RPE isotrope d'une solution à 1 mM dans CH_2Cl_2 (contenant 0.1 M TBAP) de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$. Ligne pleine: spectre expérimental, ligne en pointillé: simulation realisée en utilisant les parameters donnés dans le texte. T = 223 K, fréquence microonde 9.42 GHz, puissance 20 mW, modulation de fréquence 100 KHz, amplitude 0.1 mT.

3.7 Caractérisation par calculs théoriques des complexes monooxydés

Des études de DFT ont été menées sur les composés $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ dans le but de déterminer leurs caractéristiques structurales et de confirmer leurs structures électroniques (Figure 75-a).

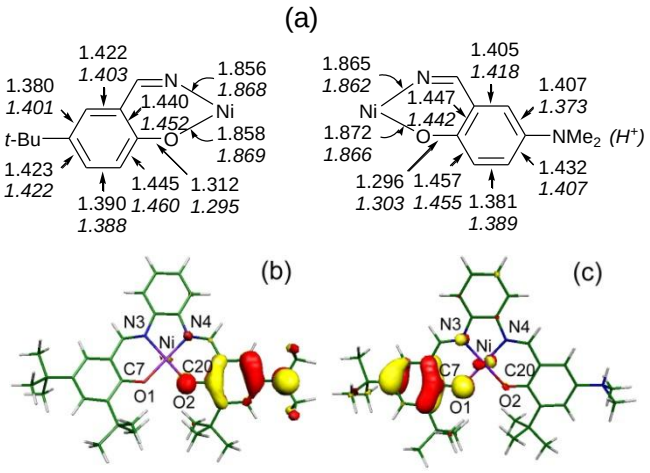


Figure 75: (a) Longueurs de liaison (en Å) dans les cycles phénolate/phénoxyle de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ (texte normal) et $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ (texte en italique) obtenues par optimisation de géométrie (pour plus de clarté seul le substituant en para est représenté) et localisation de la SOMO de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ (b) et $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ (c).

Dans le composé $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ le trait caractéristique le plus marquant est la non-équivalence des longueurs de liaison Ni-O : la liaison Ni-O2 est plus longue de 0.014 Å par rapport à la liaison Ni-O1. Les longueurs de liaison calculées dans le cycle substitué par le groupement $N(Me)_2$ sont typiques d'une structure quinoïque : la liaison C-O ainsi que les liaisons C_{ortho}–C_{meta} sont plus courtes et les liaisons C_{meta}–C_{para} sont plus longues. Ces

résultats indiquent que le radical du complexe $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ est préférenciellement localisé sur un seul cycle de la molécule,[139] et dans ce cas sur le cycle 4-*N*,*N*-diméthylamino-2-*tert*-butylphénoxyle. Dans le complexe $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ la longueur de liaison Ni-O1 est plus importante et la liaison Ni-O2 est plus courte que pour $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$. De plus, l'analyse des longueurs de liaison montre une distortion quinoïde située cette fois ci dans le cycle di-*tert*-butylé. Ces résultats indiquent donc que la protonation du groupement $N(Me)_2$ induit un déplacement du site d'oxydation du cycle 4-*N*,*N*-diméthylamonium-2-*tert*-butylphénoxyl vers le cycle di-*tert*-butylé.

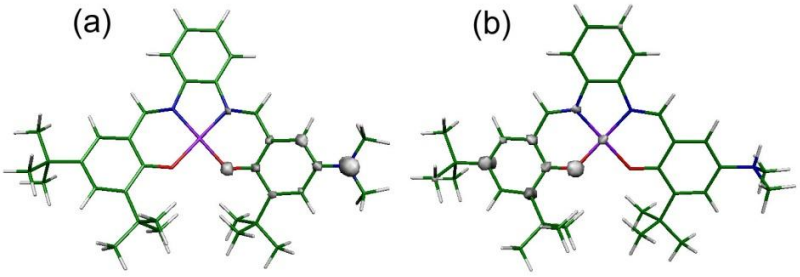


Figure 76: Représentation de la densité de spin dans $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ (a) et $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ (b).

L'analyse de la densité de spin confirme le fait que le site d'oxydation est localisé sur le cycle 4-*N*,*N*-diméthylamino-2-*tert*-butylphénolate dans le compose $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ (Figure 76-a). En effet 85 % de la densité de spin totale se situe sur cette partie de la molécule alors que le cycle opposé di-*tert*-butylé n'y participe pas significativement. Les contributions individuelles des atomes sont de : O2 (0.15), C20 (0.10), C_{meta} (0.17), C_{para} (0.10) et *para*-N-dimethyl (0.33). Dans le cas du composé $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ la densité de spin est principalement localisée sur le cycle di-*tert*-butylé (Figure 76-b), avec des populations de spin positives localisées sur les atomes O1 (0.24), C7 (0.10), C_{ortho} (0.16, 0.15) et C_{para} (0.25). L'analyse de la composition de la SOMO (Figure 75-b et -c) montre que dans les deux complexes $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ la SOMO est une orbitale π localisée spécifiquement sur un seul cycle de la molécule. Dans les deux complexes l'orbitale d_{yz} du métal participe à la SOMO à hauteur de 2% pour le complexe $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et de 8% pour le complexe $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$. Ceci montre que si la SOMO est principalement portée par le ligand dans le cas du complexe $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$, la participation de l'orbitale du métal est non négligeable dans le complexe $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$. Une telle différence est attribuée à la délocalisation supplémentaire du radical sur le groupement *N*,*N*-diméthylamino dans le cas de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$. La conséquence directe de l'accroissement de la participation du métal à la SOMO dans le cas de $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ est l'augmentation de la valeur de g_{iso} qui est prédite par la théorie et observée expérimentalement.

3.8 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que le radical dans $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ est spécifiquement localisé sur la moitié 4-*N*,*N*-diméthylamino-2-*tert*-butylphénoxyle. Il n'existe pas de communication électronique entre les deux cycles aromatiques de $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$. Le site d'oxydation dans ces complexes peut être contrôlé par un simple effet de protonation. La protonation de l'azote du groupement *N*,*N*-diméthylamino induit une redistribution significative du spin puisque dans $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$ le radical est principalement porté par le cycle opposé (2,4-di-*tert*-butylphénoxyle) avec une contribution non négligible du métal à la SOMO. Ces résultats montrent de plus que les niveaux énergétiques des sous unités 4-*N*,*N*-diméthylamino-2-*tert*-butylphénolate, 4-*N*,*N*-diméthylamonium-2-*tert*-butylphénolate et 2,4-di-*tert*-butylphénolate sont trop différents pour permettre la délocalisation du radical sur les deux cycles.

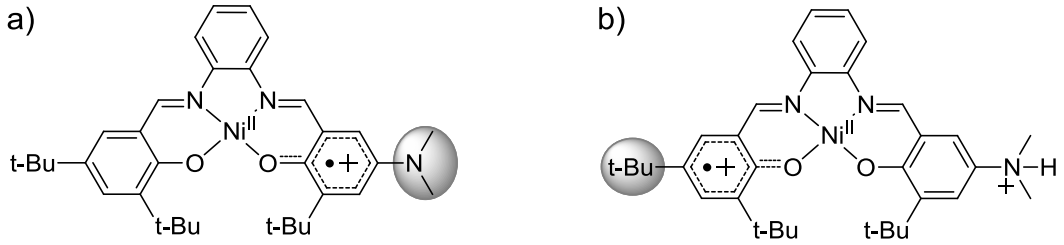


Figure 77: Structures électroniques des complexes a) $[Ni(3)^{\bullet}]^{+}$ et b) $[Ni(3H)^{\bullet}]^{2+}$.

Partie 4. Complexes salen tétra-azotés de Cuivre et de Nickel

4.1 Introduction

Les radicaux libres de type aminyle $^{\bullet}NR_2$, ou les espèces cationiques de type amine radicalaire $^{+\bullet}NR_3$ jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus chimiques[166] et biologiques.[167] Ces radicaux sont généralement des intermédiaires hautement réactifs qui possèdent un temps de vie très court. Cependant, comme dans le cas des radicaux phénoxyles, le déficit électronique porté par le centre azoté peut être compensé par exemple par résonance sur un groupement aromatique. C'est ainsi que la délocalisation sur un polypyrrole cyclique aboutit à des radicaux porphyriniques persistants qui peuvent même être isolés à l'état solide. La délocalisation de l'électron non apparié sur un groupement phényle conduit aux radicaux anilinyles, dont la structure n'est pas sans rappeler celle des phénoxyles (Figure 78). La terminologie de telles espèces étant parfois quelque peu confuse dans la bibliographie, la nomenclature utilisée dans cette partie est rappelée dans la Figure 79.

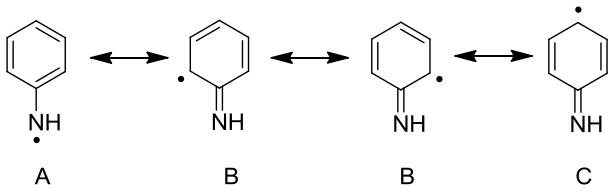


Figure 78: Formes de résonances du radical anilinyle

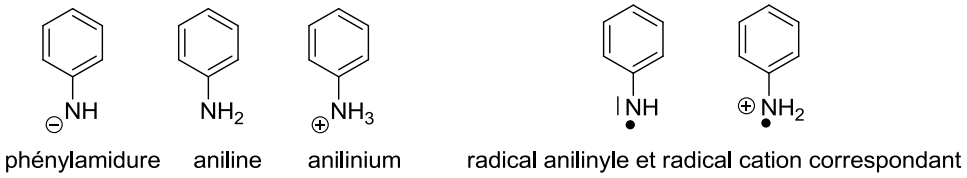


Figure 79: Nomenclature utilisée pour les différentes formes de protonation de l'aniline et radicaux correspondants.

Les complexes de métaux de transition coordinés à des radicaux anilinyles ont été peu décrits dans la littérature par rapport aux complexes impliquant des radicaux phénoxyles. Les complexes les plus représentatifs sont les dérivés de TACN[168] décrits par Wieghardt au début des années 2000 et à ce jour il n'existe que très peu d'exemples de dérivés de salen possédant

[166] Esker, J. L.; Newcomb, M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, *58*, 1.
[167] Stubbe, J.; van der Donk, W. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705.
[168] Penkert, F. N.; Weyhermü1ller, T.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lecomte, S.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122*, 9663.

une sphère de coordination de type N4 impliquant des anilines à la place des phénols.[169] Ceci est d'autant plus surprenant que cette sphère de coordination est similaire à celle observée dans les porphyrines (Figure 80).

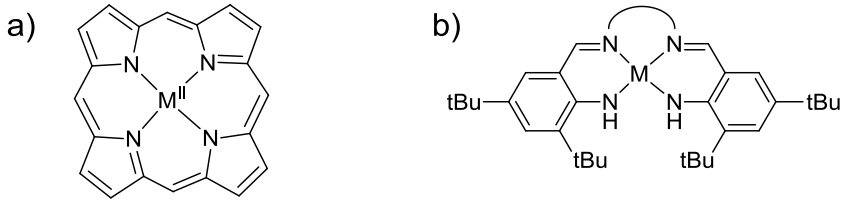


Figure 80: Structures de complexes de a) porphyrines et b) salen tétra-azotés.

D'un point de vue physicochimique, le pK_a du couple aniline/phénylamidure (Ph-NH_2/Ph-NH^-) est de 25, ce qui montre que le phénylamidure est une base bien plus forte que le phénolate (pKa(Ph-OH/Ph-O^-) = 10) ; il est donc raisonnable de penser que dans les complexes étudiés, les unités phénylamidures fonctionnalisées et coordinées au métal sont plus basiques que les unités phénolates correspondantes et donc plus facilement oxydables. De plus, les phénols ou phénolates ne sont généralement pas assez stabilisants vis-à-vis des métaux à bas degré d'oxydation (Cu^I ou Ni^I). Or cette stabilisation est essentielle pour élaborer des complexes monoradicalaires capables de catalyser des réactions d'oxydation à deux électrons. L'aniline étant un donneur plus mou, elle devrait être plus apte à stabiliser des complexes impliquant des métaux à bas degré d'oxydation (Cu^I par exemple). Dans ce contexte « catalytique », l'utilisation des anilines pourrait donc constituer un avantage indéniable par rapport aux phénols, en favorisant la formation des espèces actives, oxydées radicalaires et réduites.

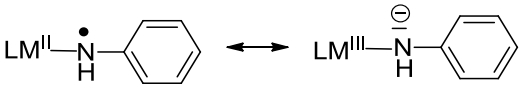


Figure 81: Formes tautomères d'un radical anilinyle coordiné à un métal (Ni^{II} ou Cu^{II} par exemple)

Le radical cation Ph-$^{\bullet}NH_2^+$ est connu pour se recombiner par des réactions de couplages C-C ou C-N tandis que le radical neutre anilinyle Ph-$^{\bullet}$NH est connu pour pouvoir conduire à des couplages C-N ou N-N (Figure 79).[168] Dans le but de supprimer ces réactions ainsi que d'augmenter la duré de vie de ces radicaux, nous avons fonctionnalisé les anilines en position *ortho* et *para* par des groupements encombrants tBu comme dans le cas des radicaux phénoxyles (Figure 82). Nous partirons du principe que, comme pour les complexes salen, l'oxydation de complexes métalliques M^{II}-NHR peut conduire à une oxydation soit centrée

[169] Zhang, Y.; Yao, W.; Li, H.; Mu, Y. *Organometallics*. **2012**, *31*, 4670.

sur le ligand (espèce de type radical anilinyle coordiné) soit sur le métal (espèce de type métal oxydé coordiné au phénylamidure) (Figure 81). Les techniques électrochimiques, spectroscopiques, structurales et théoriques nous permettront d'élucider la structure électronique des complexes oxydés et d'apprécier les différences qu'il pourrait y avoir entre les radicaux phénoxyles et anilinyles.

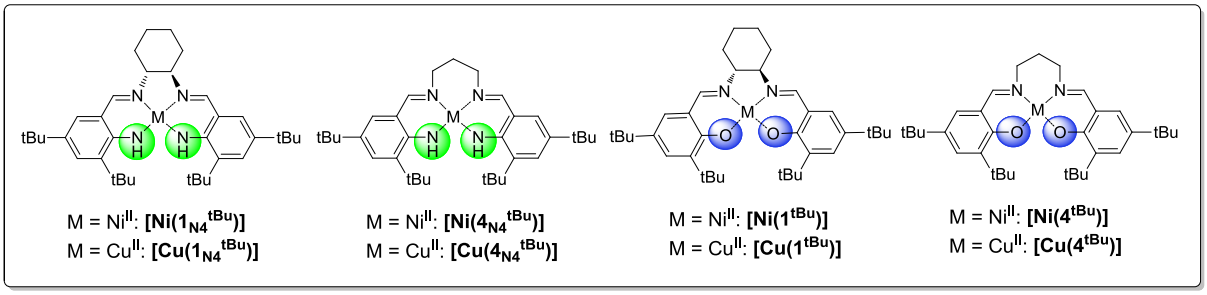


Figure 82: Structures des complexes neutres initiaux de cuivre et nickel étudiés dans ces travaux

4.2 Synthèse des ligands et complexes [M(1$_{N4}^{tBu}$)] et [M(4$_{N4}^{tBu}$)]

La synthèse du 3,5-di-*tert*-butyl-2-amino-benzaldéhyde a précédemment été décrite dans la littérature par réduction du précurseur **1** (Figure 83-a) en présence de Pd-C (10%) à haute pression d'hydrogène (20 bar) et 50°C pendant 48 heures.[170] Les tentatives que nous avons menées pour reproduire ce mode opératoire se sont révélées infructueuses, conduisant au composé entièrement réduit **2** (Figure 83-b). Nous avons donc élaboré une voie de synthèse alternative et reproductible (Figure 83-b).

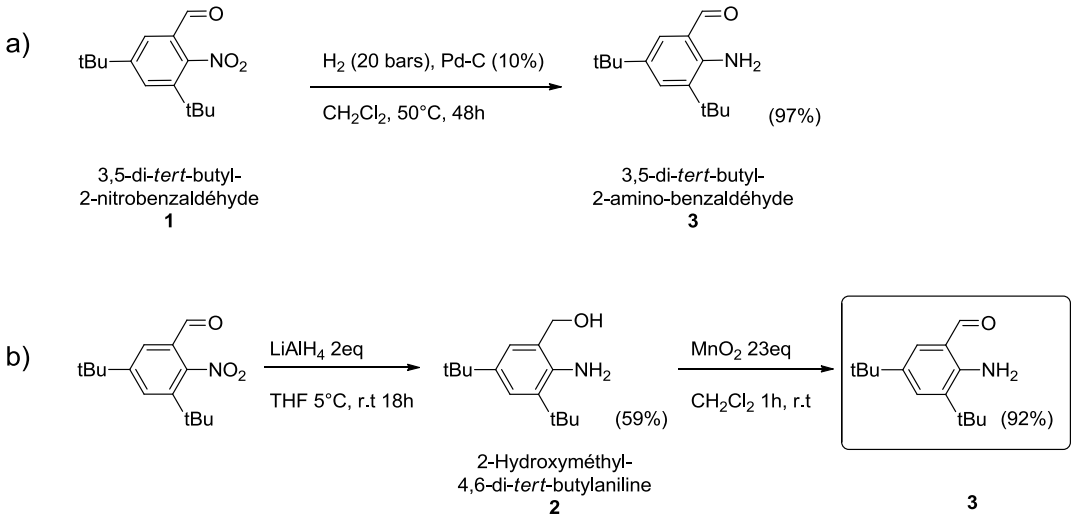


Figure 83: Préparation du 3,5-di-*tert*-butyl-2-amino-benzaldéhyde.

[170] Karamé, I.; Jahjah, M.; Messaoudi, A.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. *Tetrahedron : Asym*. **2004**, *15*, 1569.

Le groupement nitro ne peut pas être réduit sélectivement par rapport à l'aldéhyde par des méthodes classiques. Ces deux fonctions ont donc été réduites par $LiAlH_4$, puis la fonction hydroxyle du composé **2** obtenu est ensuite sélectivement réoxydée dans une deuxième étape par un large excès de MnO_2. Le composé **3** est ainsi obtenu avec un bon rendement (92 %).

Les ligands $H_21_{N4}^{tBu}$ et $H_24_{N4}^{tBu}$ ont été synthétisés par condensation de deux équivalents de l'aldéhyde **3** avec un équivalent de (1*R*,2*R*)-diaminocyclohexane ou de 1,3-diaminopropane selon le ligand désiré (Figure 84). Notons que les ligands ne sont pas purifiés mais métallés directement par un sel métallique de type $M^{II}(OAc)_2.xH_2O$. Les complexes désirés sont isolés purs par précipitation.

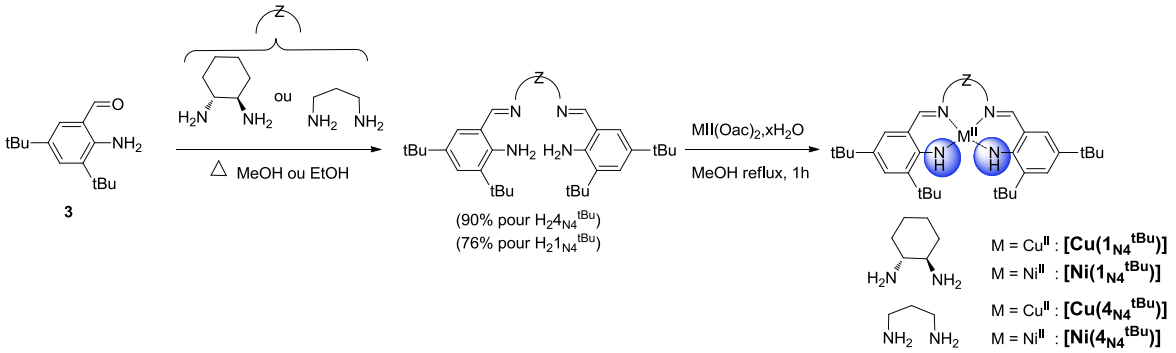


Figure 84 : Schéma de synthèse des ligands $H_21_{N4}^{tBu}$ et $H_24_{N4}^{tBu}$ et complexes de Cu^{II} et Ni^{II} correspondants.

4.3 Caractérisation structurale de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})]$

La structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X du composé $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ (Figure 85, Tableau 9) montre que l'ion métallique Cu^{II} est dans une géométrie plan carré, coordiné aux deux azotes des imines et aux deux azotes des anilines déprotonées (forme phénylamidure). Deux molécules de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ sont contenues dans la maille élémentaire, mais il n'y a pas de différences structurales significatives entre celles-ci. Les paramètres métriques sont donnés pour l'une d'entre elles choisie arbitrairement (Tableau 9). Les longueurs des liaisons Cu-N(2) et Cu-N(2)* (cuivre-azote des anilines) sont respectivement de 1.913(7) Å et 1.921(7) Å dans le complexe $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ alors que dans le complexe $[Cu(1^{tBu})]$ les longueurs de liaisons Cu-O (cuivre à l'oxygène des phénolates) sont respectivement de 1.886(3) Å, 1.887(3) Å. Les longueurs des liaisons Cu-N(1) et Cu-N(1)* (cuivre à l'azote des imines) sont respectivement de 1.952(8) Å et 1.945(7) Å dans le complexe $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$, alors qu'elles sont de 1.915(4) Å et 1.904(4) pour $[Cu(1^{tBu})]$. Le remplacement des phénolates par des phénylamidures induit donc globalement une élongation de la sphère de coordination du métal d'environ 0.05 Å. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les unités phénylamidure sont plus dures que les unités phénolates, conduisant à un

recouvrement orbitalaire moins important avec les orbitales du Cu^{II}. L'angle dièdre entre les deux plans N(2)-Cu-N(2)* et N(1)-Cu-N(1)* étant significativement différent entre les deux molécules contenues dans la même maille (19.4° ou 5.8°), l'influence du remplacement des phénolates par les anilines sur la distorsion du métal ne peut pas être discutée.

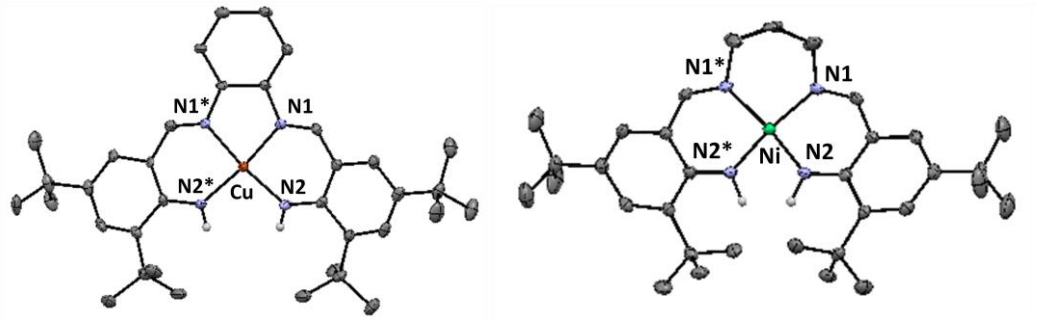


Figure 85: Structure cristallographique par diffraction des rayons X de [Cu(1_{N4}^{tBu})] et [Ni(4_{N4}^{tBu})] (ellipsoïdes à 30 %).

Tableau 9: Paramètres métriques expérimentaux et calculés par DFT (entre crochets).

Complexes/ d (Å)	M-N1	M-N1*	M-N2	M-N2*	C-N2	C-N2*
[Ni(1_{N4}^{tBu})]	[1.859]	[1.860]	[1.858]	[1.858]	[1.349]	[1.349]
[Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$	1.846(5) [1.852]	1.852(6) [1.855]	1.838(5) [1.829]	1.834(5) [1.828]	1.352(8) [1.353]	1.355(2) [1.353]
[Cu(1_{N4}^{tBu})] [a]	1.952(8) [1.953]	1.945(7) [1.958]	1.913(7) [1.924]	1.921(7) [1.928]	1.342(10) [1.349]	1.349(10) [1.349]
[Cu(1_{N4}^{tBu})]$^+$ [b]	1.983(14) [1.944]	1.930(10) [1.938]	1.994(13) [1.907]	1.938(15) [1.916]	1.479(19) [1.347]	1.38(2) [1.341]
	1.979(14)	*1.961(10)*	*2.110(13)*	*1.841(13)*	*1.40(2)*	*1.38(2)*
[Ni(4_{N4}^{tBu})]	1.897(4) [1.880]	1.897(4) [1.895]	1.865(4) [1.867]	1.865(4) [1.863]	1.345(6) [1.346]	1.345(6) [1.348]
[Ni(4_{N4}^{tBu})]$^+$	[1.869]	[1.868]	[1.831]	[1.827]	[1.353]	[1.353]
[Cu(4_{N4}^{tBu})]	[1.953)	[1.953]	[1.922]	[1.921]	[1.349]	[1.349]
[Cu(4_{N4}^{tBu})]$^+$	[1.950)	[1.944]	[1.903]	[1.917]	[1.349]	[1.342]

[a] mesuré pour un des deux complexes contenus dans la maille élémentaire. [b]mesuré pour les deux complexes contenus dans la maille élémentaire. Numérotation utilisée :

La structure cristallographique du composé [Ni(4_{N4}^{tBu})] est représentée dans la Figure 85. Les longueurs de liaisons sont résumées dans le Tableau 9. Le pont 1,3-diaminopropane du ligand $H_2 4_{N4}^{tBu}$ induit une forte distorsion de géométrie autour du métal, comme en témoigne la valeur importante de l'angle dièdre entre les deux plans N(2)-Cu-N(2)* et N(1)-Cu-N(1)* (20.3°). Le remplacement des phénolates par des phénylamidures induit ici aussi une élongation des liaisons de coordination au métal : les longueurs de liaisons du nickel aux anilines et aux imines sont allongées respectivement d'environ 0.01 Å et 0.03 Å par rapport à l'analogue phénolate [Ni(4^{tBu})]. La distorsion du plan de coordination autour du métal dans les deux complexes [Ni(4_{N4}^{tBu})] et [Ni(4^{tBu})] n'est pas significativement différente (angle dièdre : [Ni(4_{N4}^{tBu})] = 20.3° et [Ni(4^{tBu})] = 21.0°). Ceci suggère que les unités aniline n'induisent pas de distorsion dans cette série de complexes.

4.4 Caractérisation spectroscopique des complexes neutres en solution

4.4.1 Complexes de nickel [Ni(1_{N4}^{tBu})] et [Ni(4_{N4}^{tBu})]

Les complexes neutres de nickel sont diamagnétiques et caractérisés en UV-vis par deux bandes d'absorption à 369 nm (ε = 5962 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 488 nm (ε = 4708 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(1_{N4}^{tBu})] et 366 nm (ε = 6380 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 504 nm (ε = 4901 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(4_{N4}^{tBu})] (Figure 86-a). La première bande est attribuée à une transition π–π* et la seconde à un transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT). Des transitions beaucoup moins intenses sont observées à 803 nm (ε = 423 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(1_{N4}^{tBu})] et 796 nm (ε = 452) pour [Ni(4_{N4}^{tBu})]. Comme nous le verrons par la suite, elles correspondent à environ 5% de complexe cationique ([Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$ ou [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^+$) provenant de l'oxydation spontanée des complexes neutres à l'air.

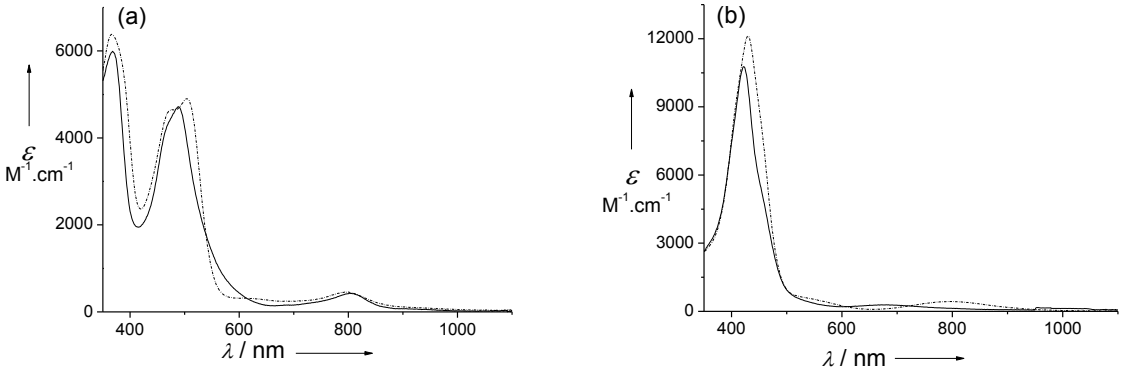


Figure 86: Spectres électroniques de solution à 0.05 mm : a) [Ni(1_{N4}^{tBu})] (ligne pleine), [Ni(4_{N4}^{tBu})] (ligne en pointillée), b) [Cu(1_{N4}^{tBu})] (ligne pleine), [Cu(4_{N4}^{tBu})] (ligne en pointillée) dans CH_2Cl_2, trajet optique 1.000 cm T = 298K.

Nous avons évalué l'aptitude des complexes à se protoner par titrage UV-vis. Le titrage de [Ni(1_{N4}^{tBu})] par 0 à 1 équivalent d'acide ($HClO_4$) est représentée dans la Figure 87-a. Elle montre un déplacement de la transition LMCT vers les plus basses longueurs d'onde avec une diminution de la bande π–π*. L'addition d'un deuxième équivalent d'acide (Figure 87-b) provoque une diminution plus importante de l'intensité de la transition LMCT. Le titrage acide de [Ni(4_{N4}^{tBu})] réalisée dans les mêmes conditions est très similaire (Annexe 2). Cette évolution est donc caractéristique de la protonation des groupements phénylamidures en anilines, formant un complexe monocationique puis dicationique comme illustré dans la Figure 87. L'addition de deux équivalents de base (Et_3N) aux complexes dicationiques restaure entièrement les spectres des complexes neutres déprotonés de départ et montre donc que ces complexes sont stables en condition acide.

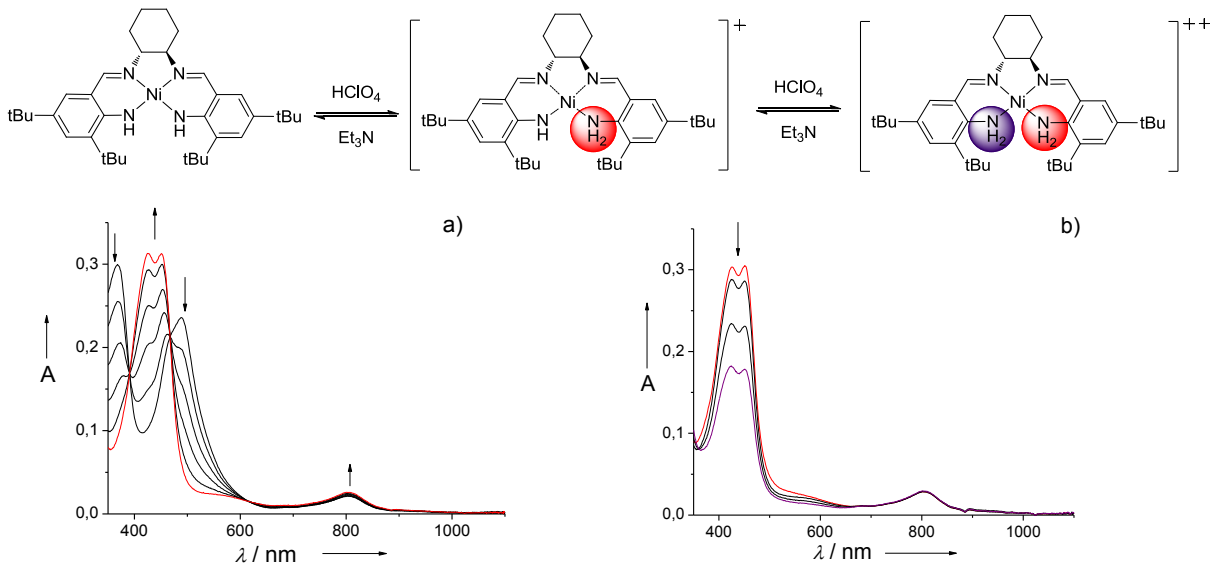


Figure 87: Titrage du complexe neutre [Ni(1_{N4}^{tBu})] (0.05 mM dans CH_2Cl_2) par une solution de $HClO_4$ (0.005 M dans CH_3CN) a) de 0 à 1 équivalent et b) de 1 à 2 équivalents de $HClO_4$. Trajet optique 1.000 cm T = 298K. Les flèches indiquent l'évolution du spectre lors de l'ajout d'acide.

4.4.2 Complexes de cuivre [Cu(1_{N4}^{tBu})] et [Cu(4_{N4}^{tBu})]

Le complexe de cuivre [Cu(1_{N4}^{tBu})] est paramagnétique et son spectre RPE en bande X à 12 K est représenté Figure 88. Celui-ci est typique d'un système axial mononucléaire avec une structure hyperfine due à l'intéraction du spin électronique avec le spin nucléaire du cuivre. Par simulation nous avons obtenu les paramètres suivants : g_1 = 2.292, g_2 = 2.030 et g_3 = 1.960 (A_1 = 219 G). On notera une importante augmentation de la valeur de g_1 comparé à [Cu(1^{tBu})] qui traduit une délocalisation plus faible de la densité électronique sur le ligand. La RPE indique donc que la covalence des liaisons Cu-N est plus faible que celle des liaisons Cu-O.

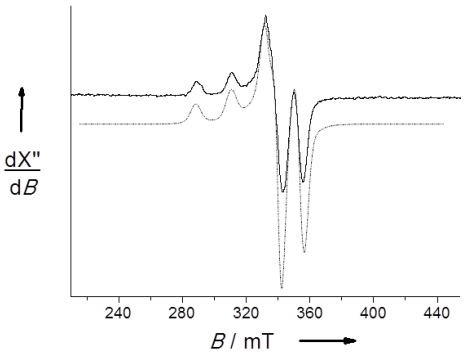


Figure 88 : Spectres RPE en bande X d'une solution à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 anhydre de [Cu(1_{N4}^{tBu})] à 12 K. Le spectre en pointillés représente la simulation du spectre en utilisant les paramètres g_1 = 2.292, g_2 = 2.03 et g_3 = 1.96.

Les complexes de cuivre sont caractérisés en UV-vis par une bande intense à 422 nm (ε=10802 $M^{-1}.cm^{-1}$) (avec un épaulement à 457 nm (5085 $M^{-1}.cm^{-1}$)) pour [Cu(1_{N4}^{tBu})] et 430 nm (12125 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Cu(4_{N4}^{tBu})] (Figure 86-b). L'intensité de cette bande est quasiment

doublée comparée aux complexes de nickel correspondants. Cette bande d'absorption pourrait donc correspondre à un mélange des transitions π–π* et de transfert de charge LMCT. Ces complexes possèdent également une bande d'absorption large et peu intense à plus haute longueur d'onde (684 nm, 258 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour [Cu(1_{N4}^{tBu})] et 795 nm, 429 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour [Cu(4_{N4}^{tBu})]) attribuée à des transitions d-d. On notera qu'aucune transition n'est observée au-delà de 1000 nm.

Le titrage du complexe [Cu(1_{N4}^{tBu})] par 0 à 2 équivalents d'acide (Figure 89) provoque la diminution de l'intensité de la bande à 422 nm tandis que l'ajout de deux équivalents de base restaure le signal initial du complexe déprotoné. Le complexe [Cu(1_{N4}^{tBu})] peut donc également être successivement mono puis diprotoné de manière réversible comme illustré dans la Figure 89.

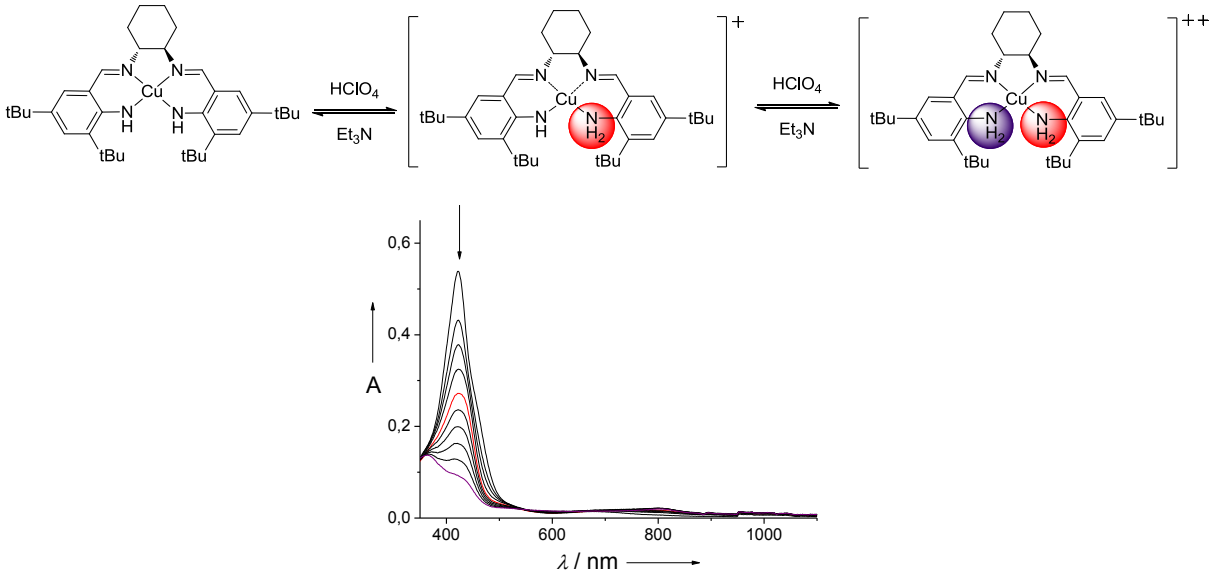


Figure 89: Titrage du complexe neutre [Cu(1_{N4}^{tBu})] (0.05 mM dans CH_2Cl_2) par une solution de $HClO_4$ (0.005 M dans CH_3CN) : a) de 0 à 1 équivalent et b) de 1 à 2 équivalents de $HClO_4$. Trajet optique 1.000 cm T = 298K. Les flèches indiquent l'évolution du spectre lors de l'ajout d'acide.

Le titrage du complexe [Cu(4_{N4}^{tBu})] (Annexe 3) dans les mêmes conditions provoque également une diminution de la bande à 430 nm. Cependant, le spectre n'évolue plus au-delà de 1 équivalent d'acide et l'ajout de base même en excès ne restaure pas entièrement le signal du complexe neutre de départ. Dans le cas du complexe [Cu(4_{N4}^{tBu})], seul un des groupements phénylamidures semble donc pouvoir être protoné. Ceci pourrait être dû à la flexibilité plus importante du pont propylène comparé au pont cyclohexyle, qui permettrait des réarrangements structuraux en présence d'acide et peut être l'établissement d'une liaison hydrogène entre les groupements NH et NH_2 comme représenté dans la Figure 90.

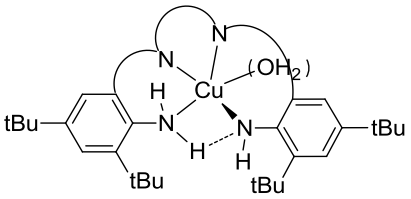


Figure 90: Réseau de liaisons hydrogènes possible pour la forme monoprotonée de [Cu(4_{N4}^{tBu})].

4.5 Electrochimie de [Cu(1_{N4}^{tBu})], [Ni(1_{N4}^{tBu})], [Cu(4_{N4}^{tBu})] et [Ni(4_{N4}^{tBu})]

Les processus redox dans les complexes [Cu(1_{N4}^{tBu})], [Ni(1_{N4}^{tBu})], [Cu(4_{N4}^{tBu})] et [Ni(4_{N4}^{tBu})] ont été étudiés par voltamétrie cyclique (Figure 91). Pour chaque complexe, deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques sont observées (Tableau 10). Les deux couples redox sont attribués à des processus d'oxydation centrés sur le ligand conduisant à la formation d'espèces de type radical aminyle :

$$HN{-}M^{II}{-}NH \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} HN{-}M^{II}{-}\dot{N}H \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} \dot{H}N{-}M^{II}{-}\dot{N}H$$

Équation 8: Processus redox observés pour [Cu(1_{N4}^{tBu})], [Ni(1_{N4}^{tBu})], [Cu(4_{N4}^{tBu})] et [Ni(4_{N4}^{tBu})].

Dans tous les complexes comportant des unités phénylamidures, le potentiel de la première vague est abaissé d'environ 0.6 V et celui de la deuxième vague est abaissé d'environ 0.25 V par rapport aux complexes homologues salen phénolate [M(1^{tBu})] et [M(4^{tBu})]. Cet abaissement drastique des potentiels d'oxydation peut être mis en relation avec les résultats obtenus dans la littérature sur les radicaux anilinyles libres : les potentiels redox des couples Ph-N$^{\bullet}$H/Ph-NH^{-} et Ph-N$^{\bullet}$H$_2^{+}$/Ph-NH$_2$ sont de -0.99 V (dans le DMSO) et de +0.44 V respectivement (par rapport au couple Fc^{+}/Fc).[171,26] En comparaison, le potentiel du couple Ph-O$^{\bullet}$/Ph-O^{-} est de -0.4 V et celui du couple Ph-O$^{\bullet}$H^{+}/Ph-OH est supérieur à 1 V (vs Fc^{+}/Fc).[172] Ainsi, le groupement phénylamidure est bien meilleur réducteur que le phénolate. Ceci s'explique du fait du caractère beaucoup moins électronégatif de l'atome d'azote dans l'unité phénylamidure par rapport à l'atome d'oxygène.

Les valeurs de $\Delta E_{ox} = E_{1/2}^{2}-E_{1/2}^{1}$ pour les complexes [Ni(1_{N4}^{tBu})], [Cu(1_{N4}^{tBu})], [Ni(4_{N4}^{tBu})] et [Cu(4_{N4}^{tBu})] sont toutes supérieures à 0.5 V. Ceci montre un fort couplage électronique entre les deux sites phénylamidures redox actifs (voir partie 1.3 du chapitre II).

---

[171] (a) Jansson, M.; Lind, J.; Eriksen, T. E.; Merényi, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1993**, 1567. (b) Lind, J.; Shen, X.; Eriksen, T. E.; Mere´nyi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 479. (c) Jonsson, M.; Wayner, D. D. M.; Lusztyk, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17539. (d) Jonsson, M.; Lind, J.; Merényi, G.; Eriksen, T. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1995**, 61. (e) Jonsson, M.; Lind, J.; Eriksen, T. E.; Merényi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1423. (f) Bordwell, F. G.; Zhang, X.-M.; Cheng, J.-P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6410.

[172] (a) Harriman, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6102. (b) Surdhar, P. S.; Armstrong, D. A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6532. (c) Merényi, G.; Lind, J.; Shen, X. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 134.

Ceci pourrait être dû à une distribution du radical anilinyle sur les deux moitiés de la molécule. On notera que ces valeurs de ΔE_{ox} sont doublées voir triplées comparées aux valeurs de ΔE_{ox} obtenues pour les complexes salen phénolates [M(1^{tBu})] et [M(4^{tBu})].

L'abaissement drastique des potentiels redox et la communication accrue entre les deux sites phénylamidures sont donc des caractéristiques du remplacement des phénolates par des phénylamidures.

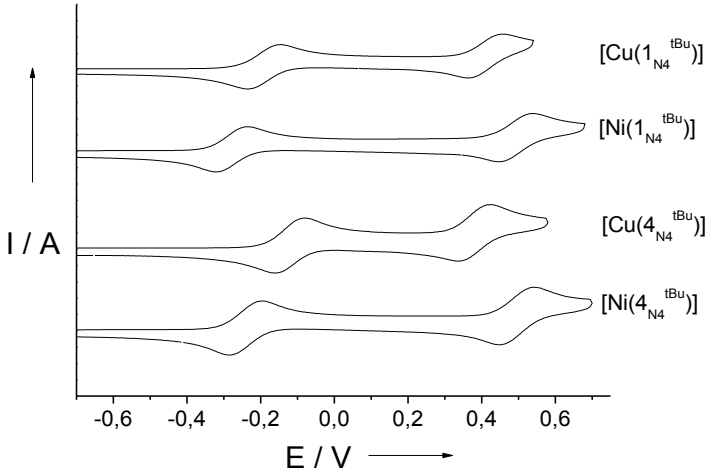


Figure 91: Courbes de voltamétrie cyclique de solutions à 0.5 mM des complexes [Cu(1_{N4}^{tBu})], [Ni(4_{N4}^{tBu})], [Cu(4_{N4}^{tBu})] et [Ni(4_{N4}^{tBu})] dans CH_2Cl_2 contenant 0.1 M TBAP. Vitesse de balayage : 0.1 $V.s^{-1}$, T=298 K. Les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Fc^+/Fc.

Dans les complexes salen classiques, le pont propylène est connu pour augmenter la distorsion géométrique autour du métal et pour diminuer faiblement la communication électronique entre les deux sites phénolates redox actifs, par rapport au pont cyclohexyl.[173] Cependant, la comparaison des valeurs de ΔE_{ox} obtenues pour les complexes [Ni(1_{N4}^{tBu})] et [Cu(1_{N4}^{tBu})] contenant un pont cyclohexyl avec les complexes [Ni(4_{N4}^{tBu})] et [Cu(4_{N4}^{tBu})] ne montre pas de différence significative. Une très forte communication semble donc persister dans tous les complexes contenant des unités phénylamidures quel que soit le pont utilisé. Le couplage électronique semble cependant être moins important dans les complexes de cuivre [Cu(1_{N4}^{tBu})] (ΔE_{ox} = 0.6 V) et [Cu(4_{N4}^{tBu})] (ΔE_{ox} = 0.5 V) que dans les complexes de nickel [Ni(1_{N4}^{tBu})] (ΔE_{ox} = 0.77 V) et [Ni(4_{N4}^{tBu})] (ΔE_{ox} = 0.74 V). La corrélation directe entre les valeurs de ΔE_{ox} et le degré de couplage dans ces systèmes à valence mixte sera confirmée par les études spectroscopiques et de calculs théoriques décrits ci-dessous.

[173] Shimazaki, Y.; Arai, N.; Dunn, T. J.; Yajima, T.; Tani, F.; Ramogida, C. R.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2469.

Tableau 10: Potentiels redox des complexes [M(1_{N4}^{tBu})], [M(4_{N4}^{tBu})], [M(1^{tBu})] et [M(4^{tBu})] vs Fc^+/Fc^{α}

Complexe	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$\Delta E_{1/2}$ ($E_{1/2}^2$-$E_{1/2}^1$)	Complexe	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$\Delta E_{1/2}$ ($E_{1/2}^2$-$E_{1/2}^1$)
[Cu(1_{N4}^{tBu})]	-0.21	0.40	0.6	**[Cu(1^{tBu})]^a**	0.45	0.65	0.2
[Ni(1_{N4}^{tBu})]	-0.30	0.48	0.77	**[Ni(1^{tBu})]^b**	0.37	0.85	0.48
[Cu(4_{N4}^{tBu})]	-0.14	0.36	0.5	**[Ni(4^{tBu})]^c**	0.43	0.69	0.26
[Ni(4_{N4}^{tBu})]	-0.26	0.48	0.74				

$^{\alpha}$ Les potentiels sont donnés en V par rapport au couple Fc/Fc^+, T = 298 K, les concentrations des complexes sont de 0.5 mM; les valeurs de $E_{1/2}$ sont obtenues par des mesures DPV en ajoutant la moitié de l'amplitude du pulse à la valeur E_p. L'incertitude est de ±0.005 V.^{a}[129], ^{b}[125], ^{c}[173]

Aucun de ces complexes ne possède d'activité redox en réduction dans la gamme de potentiel de travail (jusqu'au mur du solvant à environ -2.5 V). Nous avons donc tenté de protonner *in situ* les groupements phénylamidures en anilines. En présence d'acide HBF_4 (de 0 à 2 équivalents), plusieurs systèmes irréversibles apparaissent pour [Cu(4_{N4}^{tBu})] en réduction. L'activité redox observée n'a pas été clairement attribuée et un effort concernant ceci devra être mené.

4.6 Caractérisation structurale des complexes monooxydés

Les complexes monooxydés [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$, [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^+$, [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^+$ et [Cu(4_{N4}^{tBu})]$^+$ ont été générés quantitativement par électrochimie ou par oxydation chimique (avec un sel de $AgSbF_6$) dans le but de les étudier par spectroscopie. Ces deux techniques d'oxydation conduisent aux mêmes résultats.

Les composés [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^-, [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^-, [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- et [Cu(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- sont stables en solution (plusieurs jours) à température ambiante. Les structures cristallographiques des complexes [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^-, [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- ont pu être obtenues et sont représentées dans les Figure 92 et Figure 93. Les longueurs de liaisons mesurées (et calculées par DFT) sont regroupées dans le Tableau 9. Notons que les cristaux de [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- était maclés, il y a donc une incertitude importante sur les paramètres métriques pour ce complexe (± 0.02 Å).

La maille élémentaire de [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- contient deux molécules [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}_A$ et [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}_B$ (Figure 92). Les deux molécules présentent des longueurs de liaisons et des angles significativement différents. Une liaison hydrogène est observée entre un atome de fluor du contre-ion SbF_6^- et un groupement NH dans les deux molécules (longueur de liaison H-F = 2.15 Å pour [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}_B$ et 2.404Å pour [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}_A$). Dans la structure [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}_A$ (où l'interaction avec le contre-ion est la plus faible) les longueurs de liaison

Cu-NH sont inéquivalentes : alors que la liaison Cu-N2* est de 1.938 Å, c'est à dire similaire au complexe neutre, la liaison Cu-N2 est plus longue de 0.061 Å (1.994 Å) comparée à celui-ci. Les liaisons C-NH sont également assymétriques, la liaison C-N2 (1.48 Å) étant bien plus longue que la liaison C-N2* (1.38 Å). Lorsque la structure de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}{}_{A}$ est comparée à celle de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$, on peut voir que les liaisons C-NH sont plus longues dans le produit oxydé : la liaison C-N2 est en effet allongée de 0.14 Å et la liaison C-N2* de 0.03 Å.

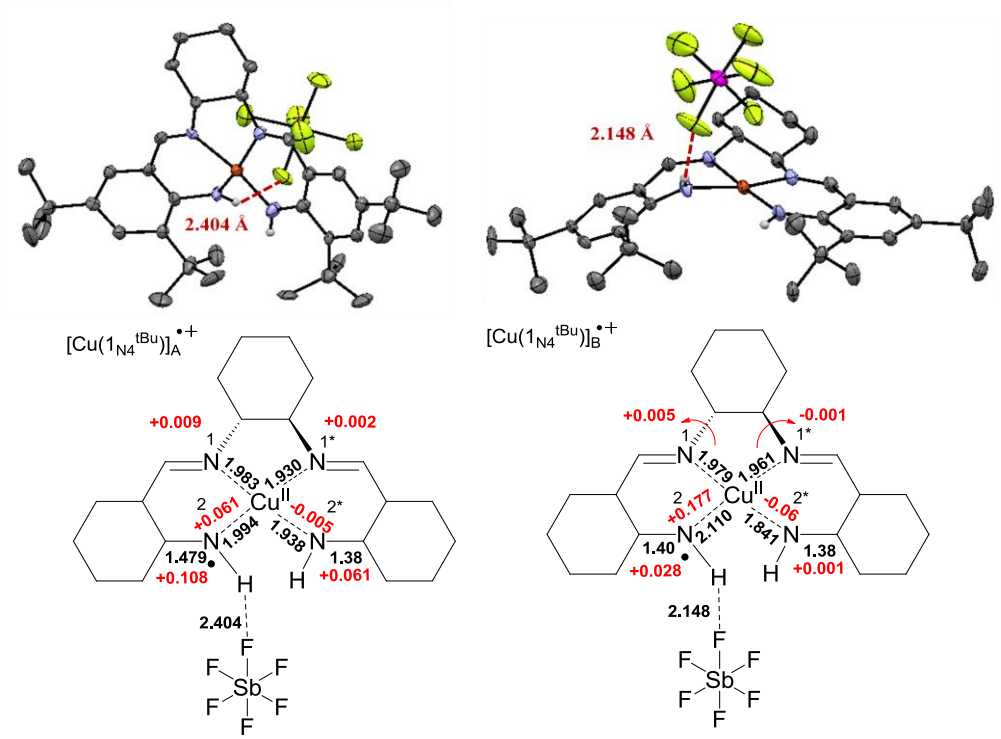


Figure 92: Structure cristallographique du complexe monooxydé $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^-$ (ellipsoïdes à 30 %) et comparaison des longueurs de liaison par rapport au complexe neutre $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$.

Des changements structuraux identiques résultants de l'oxydation (élongation et raccourcissement de liaisons) sont observés dans la molécule B ($[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}{}_{B}$), mais avec une amplitude différente (Figure 92, Tableau 9). L'assymétrie dans la sphère de coordination est en effet bien plus marquée dans $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}{}_{B}$ que dans $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}{}_{A}$.

Dans l'homologue salen $[Cu(1^{tBu})]^{+}$, l'oxydation a lieu au niveau du métal (Cu^{III}-phénolates), ce qui se traduit par une contraction globale de la sphère de coordination autour du métal (environ -0.04 Å) par rapport au complexe neutre $[Cu(1^{tBu})]$.[132] L'allongement des liaisons Cu-NH dans $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^-$ montre que le site d'oxydation à l'état solide n'est pas le métal mais bel et bien le ligand, conduisant donc à un radical anilinyle coordiné. L'assymétrie de la sphère de coordination indique de plus que le radical est préférenciellement localisé sur un cycle de la molécule (celui qui porte l'atome N2).[139] L'assymétrie plus marquée dans $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}{}_{B}$ comparé à $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}{}_{A}$ semble de plus

indiquer qu'une interaction plus forte avec le contre-ion SbF_6^- augmente la localisation du radical sur ce cycle de la molécule (porteur de l'atome N2).

Rappelons que dans le complexe salen analogue de cuivre (Cu^{III}-phénolate), les longueurs liaison C-O ne sont quasiment pas affectées pas l'oxydation. Il en est de même lorsque l'oxydation advient au niveau du ligand (Cu^{II}-phénoxyle) avec le radical entièrement délocalisé sur les deux cycles aromatiques de la molécule. En revanche, lorsque le radical phénoxyle est préférenciellement localisé sur un cycle de la molécule, la liaison C-O du cycle phénoxyle est raccourcie (-0.06 Å) et la liaison C-O du cycle opposé (possédant un caractère phénolate) n'est pas affectée.[139] L'allongement marqué de la liaison C-N2 provoquée par l'oxydation de $[Cu(1_{N4}^{tBu})]$ ne reflète aucun de ces cas de figure et peut s'expliquer en considérant les trois formes de résonances du radical aminyle sur le cycle phényle (Figure 78). Les paramètres géométriques (caractère double ou simple liaison) et la densité de spin portée par chaque atome peuvent être rationnalisés en considérant le « poids » qu'occupe chacune de ces formes. Il est aisé de considérer que la stabilisation de la forme A va induire une augmentation de la densité de spin sur l'azote, alors que dans les structures B et C une part plus importante de la densité de spin est délocalisée sur le pseudo cycle aromatique. Un poids important de la forme A devrait se traduire par un allongement de la liaison C-N et très peu de variations dans les liaisons C-C. En revanche, un poids important des formes B et C se traduirait par une structure quinoïde du cycle et un raccourcissement de la liaison C-N. Nos résultats expérimentaux montrent que la contribution de la forme A est plus importante dans les radicaux anilinyles que dans les phénoxyles. Ces résultats sont en parfait accord avec les calculs théoriques réalisés par Adamo *et al.* sur les radicaux anilinyles et phénoxyles libres.[174]

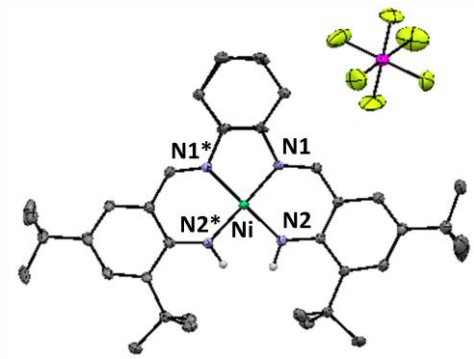


Figure 93: Structure cristallographique du complexe monooxydé $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ (ellipsoïdes à 30 %).

La structure du complexe $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^-$ présente une géométrie légèrement distordue autour de l'ion nickel avec un angle de 4.0° entre les plans N2-Ni-N1 et N1*-Ni-

[174] Adamo, C.; Subra, R.; Di Matteo, A.; Barone, V. *J. Chem. Phys*. **1998**, *109*, 10251.

N2* (Figure 93). La sphère de coordination est globalement symétrique autour de l'ion métallique avec des longueurs de liaison Ni-N1 et Ni-N1* de 1.846(5) et 1.852(6) Å et Ni-N2 et Ni-N2* de 1.838(5) et 1.834(5) Å. La structure cristallographique du complexe précurseur neutre [Ni(1_{N4}^{tBu})] n'ayant pas pu être obtenue, l'influence de l'oxydation sur les paramètres métriques de ce complexe ne peut pas être étudiée. Nous avons donc décidé de synthétiser un complexe homologue en remplacant le pont cyclohéxyl par un pont éthyl qui induit une géométrie de coordination assez similaire. Ce nouveau complexe sera nommé [Ni(5_{N4}^{tBu})]. Les structures cristallographiques des complexes neutre [Ni(5_{N4}^{tBu})] et monooxydé [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- sont représentées dans la Figure 94. La comparaison des longueurs de liaison dans ces deux complexes montre que l'oxydation induit une élongation des liaisons Ni-N1, Ni-N1* (1.843(4) et 1.839(4) Å dans [Ni(5_{N4}^{tBu})] et 1.850(2), 1.848(2) Å dans [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$) et une contraction des liaisons Ni-N2 et Ni-N2* (1.840(4) et 1.839(4) Å dans [Ni(5_{N4}^{tBu})] et 1.820(2) et 1.831(3) Å dans [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$). La sphère de coordination du complexe [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- reste symétrique et aucune structure quinoïde n'est observée. Un comportement similaire a précédemment été reporté pour le complexe salen homologue [Ni(1^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- décrit comme une espèce de type Ni^{II} coordiné à un radical phénoxyle entièrement délocalisé sur les deux cycles phénoliques. Ces résultats montrent donc que l'oxydation du complexe [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- est centrée sur le ligand avec formation d'un radical anilinyle (espèce Ni^{II}-$^{\bullet}$NH) délocalisé sur les deux cycles de la molécule. Notons de plus que l'oxydation de [Ni(5_{N4}^{tBu})] en [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ provoque l'élongation des liaisons C-N2* et C-N2 d'environ 0.01 Å. Ceci montre que le poids de la forme A par rapport aux formes B et C est plus important dans [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ (Figure 78). De plus la variation des liaisons C-N est moins marquée que dans [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{+\bullet+}$, puisque le radical est ici délocalisé sur les deux cycles et les longueurs de liaison sont donc moins affectées par l'oxydation. Les longueurs de liaison C-N2 et C-N2* sont quasiment identiques dans [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ (±0.007 Å), et nous pouvons raisonnablement penser que le complexe [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ présente un comportement identique.

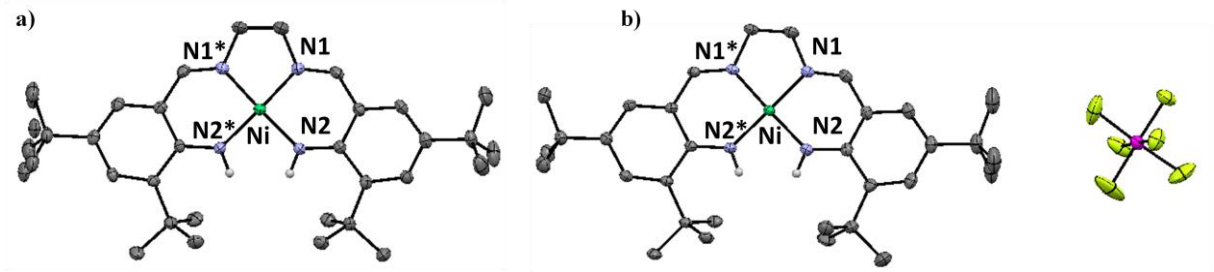


Figure 94: Structure cristallographique de a) [Ni(5_{N4}^{tBu})] et b) [Ni(5_{N4}^{tBu})$^{\bullet}$]$^{+}$ (ellipsoïdes à 30 %).

4.7 Caractérisation par calculs théoriques des complexes neutres et monooxydés

Des calculs de DFT (density functional theory) ont été menés sur les complexes neutres [Ni(1_{N4}^{tBu})], [Cu(1_{N4}^{tBu})], [Ni(4_{N4}^{tBu})] et [Cu(4_{N4}^{tBu})] en utilisant la fonctionnelle B3LYP (Tableau 9). Les calculs prédisent des structures symétriques à l'intérieur de la sphère de coordination pour tous ces complexes et reproduisent les valeurs observées expérimentalement à ± 0.01 Å pour [Cu(1_{N4}^{tBu})] et ± 0.02 Å pour [Ni(4_{N4}^{tBu})].

Nous avons également réalisé des calculs de DFT sur les complexes oxydés [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$, [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$, [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et [Cu(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$. Nous rappellerons ici qu'une dissymétrie dans la sphère de coordination a été observée expérimentalement pour [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et que le contre-ion est en liaison hydrogène avec un des groupements NH. Le contre-ion (SbF_6^-) a donc été inclus dans les calculs menés sur ces complexes oxydés. Nous noterons ici que, comme nous l'avons vu dans la partie 1.8, les calculs de DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP ont tendance à favoriser des structures hautement symétriques en absence de contre-ion, conduisant à des complexes radicalaires entièrement délocalisés.

Concernant [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$, la géométrie de la sphère de coordination n'est reproduite qu'à ± 0.087 Å. Ces calculs prédisent une structure légèrement dissymétrique avec une contraction de la sphère de coordination comparée à celle du précurseur neutre [Cu(1_{N4}^{tBu})] ce qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux. Au cours de la convergence, le contre-ion vient se placer au dessus du cycle porteur de l'atome N2* à plus de 3.8 Å de l'atome d'hydrogène du phénylamidure. Ceci explique certainement que ces calculs conduisent à une « surdélocalisation » du radical sur les deux cycles. D'autres calculs devront être menés soit en contraignant le contre-ion à rester au dessus du cyle porteur de l'atome N2 soit en imposant la distance observée expérimentalement entre le fluor du contre-ion et l'hydrogène du phénylamidure durant l'optimisation. Les calculs menés sur l'autre complexe de cuivre [Cu(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ prédisent également une légère contraction de la sphère de coordination de 0.003, 0.009,0.02 et 0.004 Å pour Cu-N1, Cu-N1*, Cu-N2 et Cu-N2*.

Dans le cas de [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$, les calculs de DFT prédisent une contraction symétrique de la sphère de coordination. Les liaisons Ni-N2, et Ni-N2* se raccourcissent de 0.029 Å dans [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et de 0.036 Å dans [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et les liaisons Ni-N1, Ni-N1* se raccourssissent d'environ 0.007 et 0.07 Å dans [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$ et de 0.011 et 0.027 Å dans [Ni(4_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$. Ces résultats indiquent donc que le radical anilinyle se délocalise

sur les deux cycles. Notons que le contre-ion ne se trouve pas à proximité des complexes comme observé expérimentalement pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$. La SOMO de ces complexes de nickel est principalement portée par le ligand avec une contribution de l'orbitale d_{yz} du nickel à hauteur de 19 % pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ et de 22 % pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$.

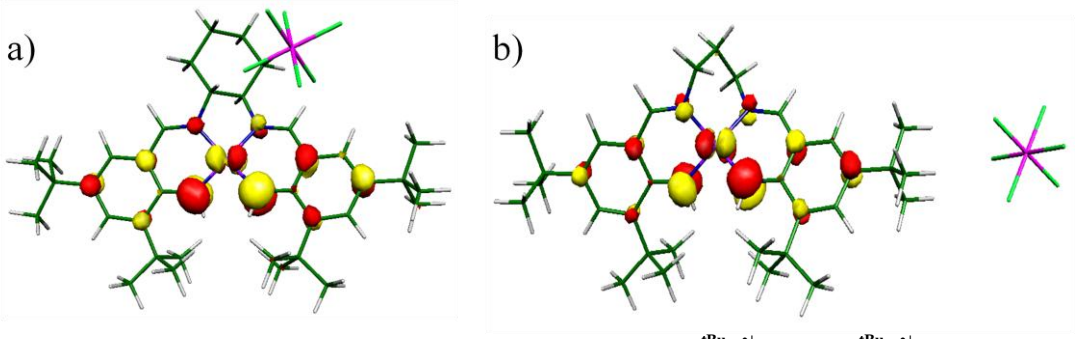


Figure 95: Représentation de la SOMO des complexes $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$.

L'analyse de la densité de spin (DS) montre une valeur positive sur l'azote et les carbones en positions *ortho* et *para* de chaque cycle (Tableau 11). $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ présente une DS positive sur les atomes N2 (0.26), C*ortho* (0.08) et C*para* (0.09) d'un cycle et sur les atomes N2* (0.34) C*ortho* (0.11) et C*para* (0.12) de l'autre cycle. $[Cu(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ présente une DS positive sur les atomes N2 (0.25), C*ortho* (0.08) et C*para* (0.11) d'un cycle et N2* (0.34) C*ortho* (0.12) et C*para* (0.14) sur l'autre cycle. Le pont propyle, connu pour favoriser des distortions géométriques autour du métal, ne semble pas avoir d'influence notable sur la structure électronique de ces deux complexes. Pour comparer ces valeurs aux salen, nous avons recalculé la DS avec la même méthode pour le complexe oxydé $[Cu(1^{tBu})]^{\bullet+}$ en le considérant dans un état radicalaire (S = 1). Celui-ci possède une DS positive sur les deux oxygènes (0.22), les positions C*hypso* (0.01), C*ortho* (0.10, 0.10), C*para* (0.15) de chaque cycle.

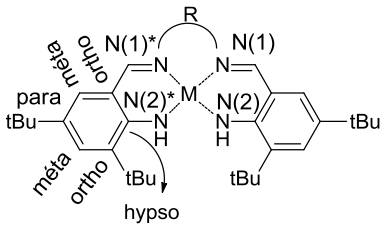
La contribution du ligand à la densité de spin totale est donc similaire dans les complexes anilinyles $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ (72 %) et phénoxyles $[Cu(1^{tBu})]^{\bullet+}$ (74%). Cependant, alors que les hétéroatomes d'oxygène contribuent à hauteur de 22 % à la DS totale dans $[Cu(1^{tBu})]^{\bullet+}$, la contribution des hétéroatomes d'azote est bien plus importante (30 %) dans $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$. Ces résultats montrent donc que le poids de la forme A (Figure 78) est plus important dans les radicaux anilinyles coordinés comparé aux phénoxyles. Les calculs de la DS avec la même méthode sont actuellement en cours pour $[Cu(4^{tBu})]^{\bullet+}$ dans le but de les comparer aux complexes anilinyle $[Cu(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ mais nous pouvons raisonnablement penser qu'une même tendance sera observée.

Concernant les complexes de nickel, $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ présente une DS spin positive sur les atomes N2 (0.13), C*ortho* (0.06) et C*para* (0.08) d'un cycle et N2* (0.16) Co (0.08) et Cp (0.10) sur l'autre cycle. $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ présente une DS positive sur les atomes N2 (0.12), C*ortho* (0.05) et C*para* (0.07) d'un cycle et de N2* (0.17) Co (0.08) et C*para* (0.10) sur l'autre cycle. La DS portée par chaque atome des cycles est donc similaire dans $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$. Notons cependant que la DS portée par le nickel est plus importante dans $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ (22 %) par rapport à $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$ (19 %). Ceci est certainement dû à un faible effet de distortion autour du métal induit par le pont propylène. Pour pouvoir comparer ces DS aux complexes phénolates $[Ni(1^{tBu})]^{\bullet+}$ et $[Ni(4^{tBu})]^{\bullet+}$, des calculs avec le même logiciel sont également en cours pour ces complexes.

Tableau 11: Population de spin calculée.[a]

Species	M (Cu, Ni)	N1*	N1	N2	N2*	C*hyp so*	C*ortho*	C*méta*	C*para*
$[Cu(1_{N4}^{tBu})]$	0.54	0.11	0.11	0.12	0.12	0	0	0	0
$[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$	0.52	0.13	0.14	0.26	0.34	0	0.08, *0.11*	0	0.09, *0.12*
$[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$	0.19	0.03	0.04	0.13	0.16	0	0.06, *0.08*	0	0.08, *0.10*
$[Cu(4_{N4}^{tBu})]$	0.55	0.10	0.10	0.12	0.12	0	0	0	0
$[Cu(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$	0.52	0.11	0.12	0.25	0.34	0	0.08, *0.12*	0	0.11, *0.14*
$[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}$	0.22	0.03	0.03	0.12	0.17	0	0.05, *0.08*	0	0.07, *0.10*

[a] texte normal : carbones du cycle porteur de l'atome N2, texte en italique : carbones du cycle porteur de l'atome du N2*.
Numérotation à l'intérieur des cycles :



4.8 RPE de $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$

Les spectres RPE de solutions gelées des complexes $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ ont été enregistrés dans CH_2Cl_2 en bande X. Les complexes de cuivre radicalaires sont silencieux en RPE à 15 K, ce qui traduit un couplage magnétique entre le radical et l'ion métallique Cu^{II}.

Les complexes de nickel monooxydés présentent un signal anisotrope à $g_1 = 2.090$, $g_2 = 2.010$ et $g_3 = 1.987$ ($g_{iso} = 2.029$) pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $g_1 = 2.097$, $g_2 = 2.009$ et $g_3 = 1.995$ ($g_{iso} = 2.033$) pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Ces spectres sont typiques d'un radical organique délocalisé sur les orbitales du métal. La valeur de g_{iso} légèrement supérieure pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$

comparée à celle de $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est en accord avec les calculs théoriques, prédisant une densité de spin portée par le métal légèrement supérieure dans le cas de $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ (22 %) comparé à $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ (19 %) (Tableau 11).

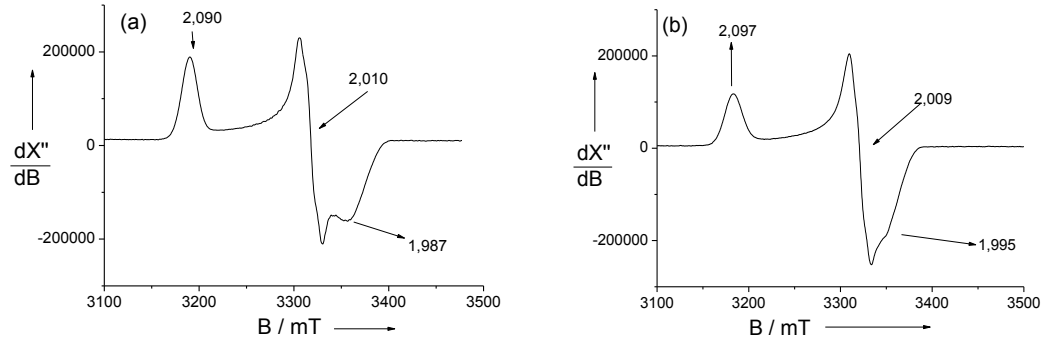


Figure 96: Spectres RPE en bande X de solutions à 0.5 mM des complexes monooxydés: a) $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et b) $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ généré par électrochimie enregistrés à 100K dans CH_2Cl_2.

L'addition de pyridine à $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, même en large excès (20 % en volume), ne provoque aucun changement de spectre RPE. La SOMO reste donc localisée sur le ligand et ne conduit donc pas à la formation d'un complexe octaédrique de Ni^{III} ($[Ni^{III}(L)(pyr)_2]^{+}$) (Figure 97). Les complexes $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ semblent donc posséder une affinité extrémement faible pour les ligands exogènes. Concernant le complexe homologue de salen $[Ni(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, il a été montré que la coordination de pyridine provoquait la déstablisation de l'orbitale d_{z2} induisant le transfert d'un électron du centre métallique vers le ligand et ainsi la relocalisation du site d'oxydation sur métal ($[Ni^{III}(1^{tBu})(pyr)_2]^{+}$, Figure 97). Le champ de ligand induit par les phénylamidures, plus électrodonneurs, diminue drastiquement l'affinité des complexes radicalaires pour des ligands exogènes en position axiale. Nous noterons que ce comportement se rapproche de celui observé pour les complexes salen amidate radicalaires qui possèdent une affinité faible pour les ligands axiaux.[123]

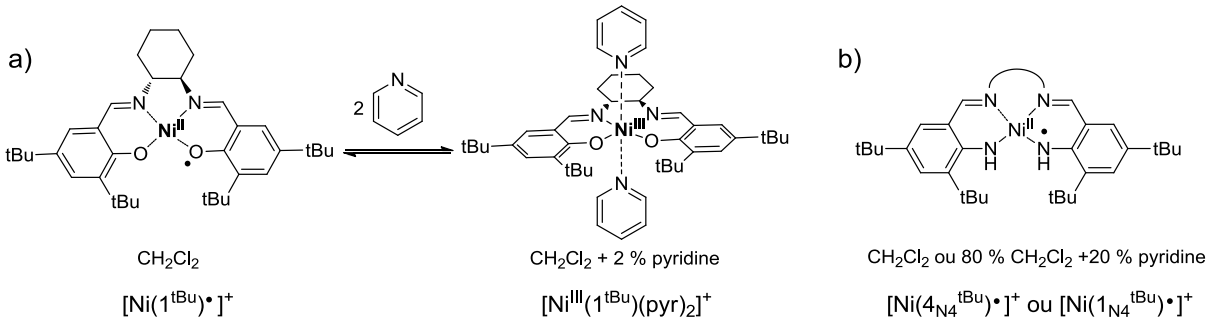


Figure 97: Sensibilité des complexes radicalaires à la pyridine.

4.9 UV-visible et proche infra rouge (IR) des complexes monooxydés

L'oxydation des complexes de cuivre et de nickel modifie profondément leurs spectres électroniques, plus particulièrement dans la région du proche IR (Figure 98). Des bandes d'absorption apparaissent à 807 nm (7605 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et 792 nm (5646 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Ces complexes possèdent également une bande d'absorption remarquable dans le proche IR à 1584 nm (33001 M^{-1} cm^{-1}) pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et 1728 nm (21431 M^{-1} cm^{-1}) pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Rappelons que les composés de valence mixte de classe III présentent une bande IVCT caractéristique qui est intense ($\varepsilon_{max} \geq 5000$ $M^{-1}.cm^{-1}$), indépendante du solvant et fine (largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2} \leq 2000$ cm^{-1}). L'intensité de cette bande est bien supérieure à 5000 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et les largeurs à mi-hauteur très faibles ($\Delta\nu_{1/2}$ = 673 cm^{-1} pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, et $\Delta\nu_{1/2}$ = 789 cm^{-1} pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$). Les deux complexes de nickel peuvent donc être décrits comme des complexes à valence mixte de classe III (radical entièrement délocalisé).

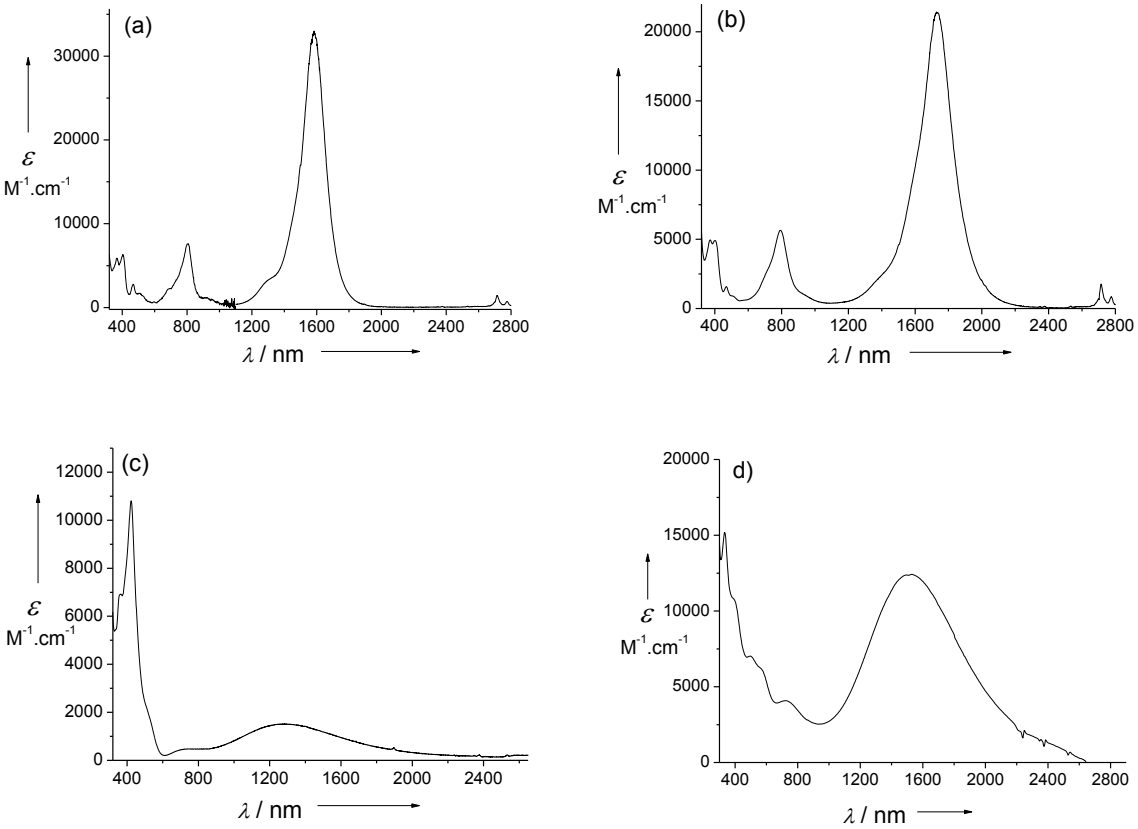


Figure 98: Spectres électroniques de solutions à 0.05 mm des complexes monooxydés générés chimiquement par oxydation des complexes neutres par un sel d'$AgSbF_6$ a) $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^{-}$, b) $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^{-}$, c) $[Cu(1_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^{-}$ et d) $[Cu(4_{N4}^{tBu})]^{\bullet+}.SbF_6^{-}$, à 298K dans CH_2Cl_2 anhydre.

Des quatre composés, $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ présente la bande proche IR la plus large et la moins intense ($\Delta\nu_{1/2}$ = 4221 cm^{-1} et ε = 1513 M^{-1} cm^{-1}). Ceci suggère que le radical est

significativement localisé dans ce composé (caractère Cu^{II}(phénylamidure)(anilinyle)) ce qui confirme l'analyse structurale par diffraction des rayons X. La bande proche IR du composé $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est comparativement moins large ($\Delta\nu_{1/2}$ = 3092 cm^{-1}) et plus intense (ε = 12411 M^{-1} cm^{-1}). Elle reste cependant beaucoup plus large et moins intense que dans les complexes de nickel. Ceci suggère que le radical est plus délocalisé dans $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ que dans $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Ceci pourrait être dû à un recouvrement orbitalaire plus important entre l'orbitale à demi occupée du cuivre (d_{x2-y2}) et l'orbitale π du radical du fait d'une distortion de la sphère de coordination. En effet le pont propylène est plus flexible que le pont cyclohéxyle et favorise des distortions géométriques tendant vers le tétraèdre. En résumé $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est décrit comme un composé de classe II et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ pourrait être décrit comme un composé de classe II ou borderline classe II/III. Cette attribution devra être confirmée par des mesures proche IR de ces composés en fonction du solvant et de la température.

Tableau 12: Paramètres de forme des bandes pour les transitions dans le proche IR de $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$.

Complexe	λ (nm)	ν_{max} (cm^{-1})	ε (M^{-1} cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})
$[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	1584	6313	33001	673
$[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	1728	5787	21431	789
$[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	1290	7751	1513	4221
$[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$	1528	6544	12411	3092

4.10 Analyse par calcul théorique des transitions dans le proche IR

Afin d'attribuer les transitions observées dans le proche IR, des calculs de TD-DFT ont été réalisés pour les composés neutres et monooxydés en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les calculs prédisent l'absence de transitions dans cette région pour les complexes neutres. En revanche une transition est calculée pour chacun des complexes monooxydés correspondants à 1231 nm ($\int$ = 0.276) pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, 1728 nm ($\int$ = 0.276) pour $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, 1366 nm ($\int$ = 0.544) pour $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ et 1528 nm ($\int$ = 0.495) pour $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$.

Pour les quatre complexes cette bande correspond à une transition β-HOMO→β-LUMO de type LLCT. A la fois l'orbitale donneuse (β-HOMO) et l'orbitale acceptrice (β-LUMO) correspondent à un système π délocalisé sur les deux cycles aromatiques (Figure 99 et Figure 100). $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$, et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{++}$ sont donc prédits comme des composés à valence mixte de classe III. Notons que la force d'oscillateur calculée pour $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est trop importante et ne reproduit pas l'intensité des bandes observées expérimentalement. Ceci résulte certainement d'une « surdélocalisation » induite par ces

calculs avec la fonctionnelle B3LYP et de l'absence de modélisation de l'interaction avec le contre-ion. D'autres calculs de TD-DFT devront être réalisés à partir des structures optimisées en imposant certains paramètres géométriques tel que la position du contre-ion (observé expérimentalement). Ces nouveaux calculs permettront de confirmer ou d'infirmer le fait que le SbF_6^- est en interaction avec le complexe en solution.

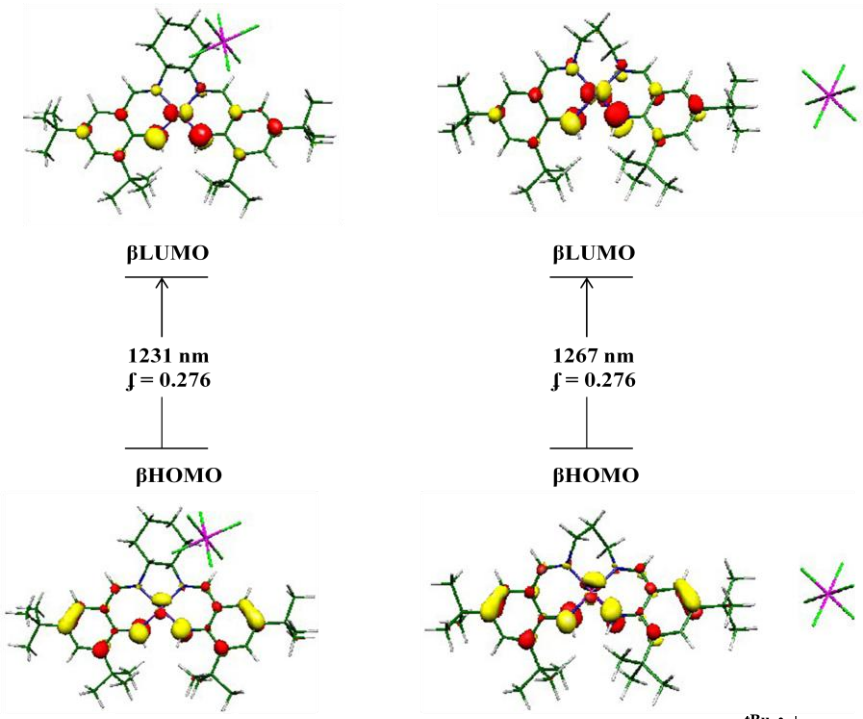


Figure 99: Attribution par TD-DFT de la transition dans le proche IR pour $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$ et $[Ni(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$.

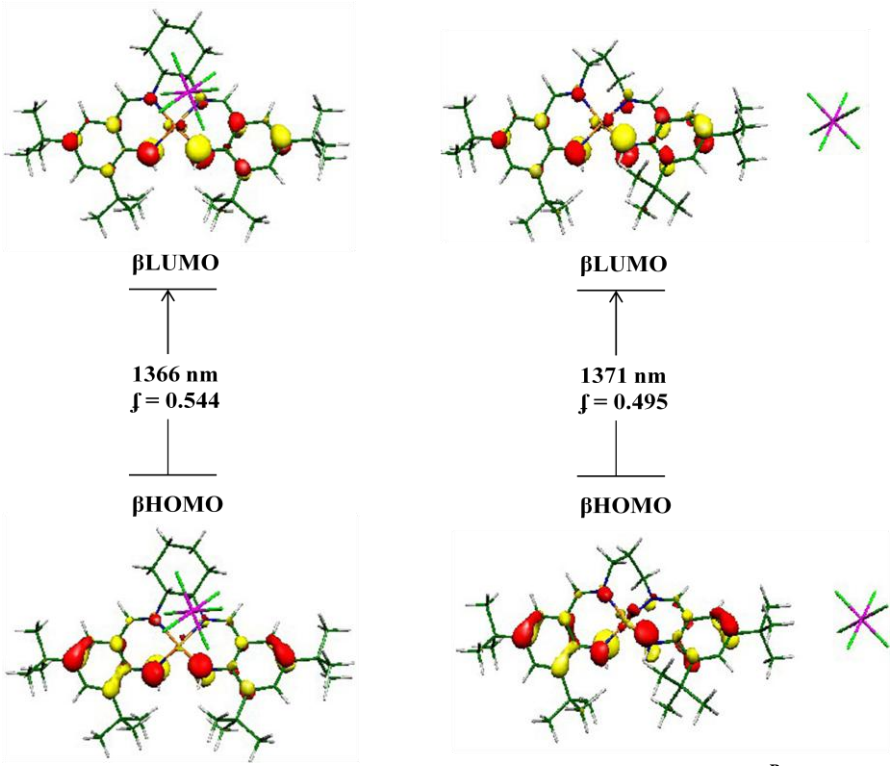


Figure 100: Attribution par TD-DFT de la transition dans le proche IR pour $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$ et $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$.

4.11 Conclusion

En conclusion, nous présentons ici pour la première fois les structures cristallographiques de radicaux anilinyles coordinés au sein de complexes dérivés de salen. Les structures des complexes de cuivre et de nickel montrent dans chaque cas une oxydation centrée sur le ligand avec une forte délocalisation, bien que modulée par la nature de l'ion métallique. Ainsi d'après les résultas expérimentaux et théoriques les deux complexes de nickel sont décrits comme des composés à valence mixte de classe III où le radical est entièrement délocalisé sur les deux cycles *via* le nickel. Ce mécanisme de délocalisation contraste avec celui observé dans les porphyrines (*via* le système π) du fait de leur haute conjugaison. Une localisation est observée dans les complexes de cuivre correspondants qui peuvent être décrits comme des composés de classe II ou borderline classe II/III. La nature du pont n'influe pas significativement sur les propriétés électroniques des complexes de nickel. En revanche une localisation plus marquée du radical est observée pour $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ comparée à $[Cu(4_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$. Bien que les groupements phénolates et phénylamidures soient isoélectroniques, nous avons montré que l'utilisation de l'une ou de l'autre de ces structures au sein de complexe de type salen modifiait profondément les propriétés des complexes oxydés. Si le remplacement des phénols par des anilines dans les salen diminue fortement l'affinité des complexes de nickel radicalaires pour les ligands exogènes, le remplacement de l'oxygène des phénolates par un hétéroatome d'azote moins électroattracteur facilite l'oxydation et permet d'accéder à des radicaux anilinyles très stables. Pour la première fois, nous avons également montré expérimentalement que la densité de spin portée par l'hétéroatome est plus importante dans les radicaux anilinyles comparé aux phénoxyles.

Partie 5. Complexes de thiosemicarbazones

5.1 Complexes de thiosemicarbazones symétriques

5.1.1 Introduction

Les thiosemicarbazones constituent une classe importante de ligands et possèdent une diversité structurale très importante. Les bis-thiosemicarbazones sont connus comme les salens pour pouvoir agir en tant que ligands tétradentates formant des complexes neutres et stables avec des ions métalliques au degré d'oxydation (+II). Ainsi la chimie de coordination de ces ligands a été étudiée avec de nombreux métaux, et une grande variété de complexes a été décrite.[175] Les complexes dérivés de bis-thiosemicarbazones font l'objet d'un intérêt croissant en chimie et sont largement décrits dans la littérature, en particulier les complexes de cuivre, pour leurs propriétés biologiques antibactériennes, antivirales et antitumorales.[175,176] Leur activité biologique est généralement imputée à leur faculté de pouvoir exister sous deux états d'oxydation Cu^{I} et Cu^{II} stables car ils offrent une sphère de coordination de type N2S2 plus molle comparée aux salens. Ce motif s'avère donc être extrêmement intéressant pour stabiliser des formes réduites tout en supportant une chimie en oxydation, ce qui n'avait jusqu'ici jamais été mis en évidence dans des complexes de type salen.

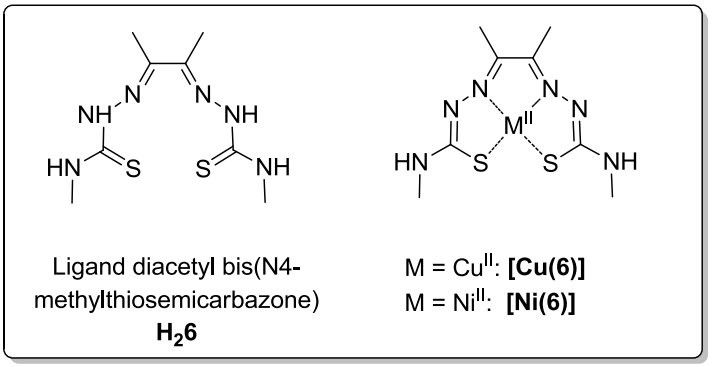


Figure 101: Nomenclature pour les ligands et complexes de bis-thiosemicarbazone

La caractérisation des formes oxydées ou réduites générées à partir des complexes neutres reste cependant très peu ou mal décrite dans la littérature. Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la synthèse de complexes neutres de ligand (bis)-

[175] Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev*. **2009**, *253*, 977.
[176] West, D. X.; Liberta, A. E.; Padhye, S.; Chilkate, R. C.; Sonawane, P. B.; Kumbhar, A. S.; Yerande, R. G. *Coord. Chem. Rev*. **1993**, *123*, 49.

thiosemicarbazone (Figure 101) et à la caractérisation de leurs espèces oxydées et réduites. Dans un second temps, nous avons élaboré des complexes hybrides comportant une unité de type phénolate ou dérivé et une unité thiosemicarbazone dans le but de stabiliser à la fois les états réduits et oxydés (radicaux phénoxyles ou dérivés).

5.1.2 Synthèse des complexes [Cu(6)] et [Ni(6)]

Le ligand H_2ATSM et les complexes [Cu^{II}(ATSM)] et [Ni^{II}(ATSM)] ont été synthétisés selon la procédure décrite dans la bibliographie.[177] La complexation du ligand $H_2$6 conduit à la déprotonation et à la tautomérisation du ligand, l'atome de soufre étant alors coordiné dans sa forme thiolate (Figure 101).

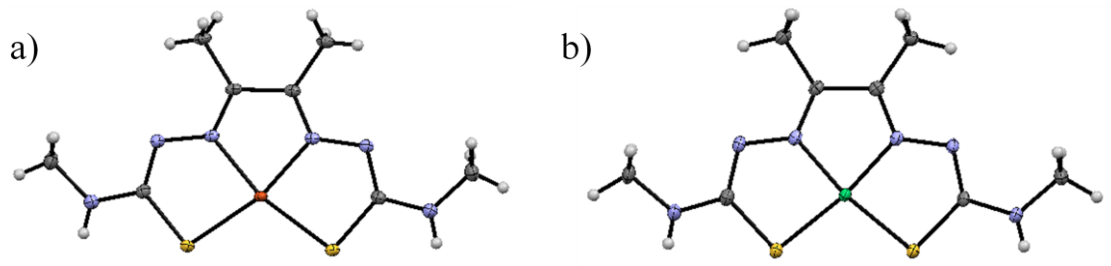


Figure 102: Structures cristallographiques de a) [Cu(6)] et b) [Ni(6)] (ellipsoïdes à 30 %).

Les structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X des composés neutres [Cu(6)] et [Ni(6)] ont précédemment été décrites dans la littérature.[178,179] Dans les deux complexes, l'ion métallique est coordiné au ligand déprotoné par un environnement de type N2S2, dans une géométrie plan carré (Figure 102). Les longueurs de liaison M-N et M-S sont de 1.86 et 2.16 Å pour [Ni(6)] et de 1.97 et 2.16 Å pour [Cu(6)], ce qui est typique de ce type de complexes. Les longueurs des liaisons de coordination sont plus courtes dans le cas du complexe de Ni^{II} du fait de son rayon ionique plus faible.

5.1.3 Electrochimie de [Cu(6)] et [Ni(6)]

L'électrochimie du ligand $H_2$6 et des complexes [Cu(6)] et [Ni(6)] a été étudié par voltamétrie cyclique (Figure 103). Le solvant est le CH_2Cl_2 anhydre dans le cas des complexes et un mélange CH_2Cl_2/DMF (1/1) anhydre dans le cas du ligand pour des raisons de solubilité. Les valeurs des différents potentiels redox sont regroupées dans le Tableau 13.

---

[177] Betts, H. M.; Barnard, P. J.; Bayly, S. R.; Dilworth, J. R.; Gee, A. D.; Holland, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 8416.
[178] Blower, P. J.; Castle, T. C.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Labisbal, E.; Sowrey, F. E.; Teat, S. J.; Went, M. J. *Dalton Trans*. **2003**, 4416.
[179] Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Labisbal, E.; Sousa, A. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 5270.

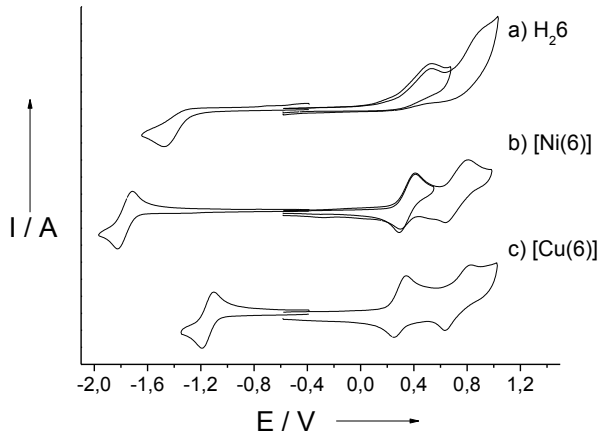


Figure 103: Courbes de voltamétrie cyclique de solutions à 1 mM contenant 0.1 M TBAP : a) $H_2$6 dans CH_2Cl_2/DMF (1/1), b) [Ni(6)] et c) [Cu(6)] dans CH_2Cl_2. Vitesse de balayage : 0.1 $V.s^{-1}$, T = 298 K. Les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Fc^+/Fc.

Le ligand $H_2$6 présente une vague irréversible à monoélectronique en réduction à $E_1^{1/2}$ = -1.38 V. Lorsque le ligand est coordiné au Ni^{II}, cette vague devient réversible et se déplace vers les plus bas potentiels ($E_1^{1/2}$ = -1.75 V). Ceci s'explique du fait de la déprotonation du ligand dans le complexe [Ni(6)] qui est alors enrichi en électron donc plus difficile à réduire. Ceci semble indiquer que l'activité en réduction est centrée sur le ligand. Dans le cas du complexe [Cu(6)], la vague monoélectronique en réduction devient également réversible mais elle est cette fois ci significativement déplacée vers les plus hauts potentiels ($E_1^{1/2}$ = -1.14 V). Le complexe [Cu(6)] est donc plus facile à réduire que le ligand, ce qui suggère que la réduction est vraisemblablement centrée sur le métal dans le cas du complexe de Cu^{II}.

Tableau 13: Potentiels redox du ligand $H_2$6 et des complexes [Cu(6)] et [Ni(6)] vs Fc^+/Fc [a]

	En réduction	En oxydation	
Complexes	**$E^1_{1/2}$**	**$E^2_{1/2}$**	**$E^3_{1/2}$**
$H_2$6	**-1.38 (irrev)**	**0.42(irrev)**	**0.78(irrev)**
[Ni(6)]	**-1.75**	**0.33**	**0.70**
[Cu(6)]	**-1.14**	**0.28**	**0.76**

[a] Les potentiels sont donnés en V par rapport au couple Fc/Fc^+, T = 298 K, les concentrations des complexes sont de 0.5 mM; les valeurs de $E_{1/2}$ sont obtenues par des mesures DPV en ajoutant la moitié de l'amplitude du pulse à la valeur de E_p. L'incertitude est de ±0.005 V.

Le ligand $H_2$6 présente également deux vagues d'oxydation irréversibles monoélectroniques centrées à $E_2^{1/2}$ = 0.42 et $E_3^{1/2}$ = 0.78 V. Compte tenu de l'irréversibilité de ces systèmes, il n'a pas été possible d'étudier plus en détail la structure électronique des formes oxydées du ligand. Néanmoins, le nombre d'électrons mis en jeu nous renseigne sur le fait que des espèces radicalaires sont accessibles (premier processus monoélectronique). Les vagues deviennent réversibles et se déplacent sensiblement vers les bas potentiels lorsque le

ligand est déprotoné et coordiné au Ni^{II} ou au Cu^{II}. Elles se situent approximativement aux mêmes valeurs pour les deux complexes : $E^2_{1/2}$ = 0.33 et $E^3_{1/2}$ = 0.70 V dans le cas de [Ni(6)] et $E^2_{1/2}$ = 0.28 et $E^3_{1/2}$ = 0.76 V dans le cas de [Cu(6)]. La stabilisation des espèces oxydées dans les complexes résulte vraisemblablement de la déprotonation et de la tautomérisation du ligand lorsqu'il est coordiné au métal.

$$[M(L)]^- \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} [M(L)] \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} [M(L)]^+ \overset{E^3_{1/2}}{\rightleftharpoons} [M(L)]^{++}$$

Équation 9: Processus redox observés pour $H_2$6, [Ni(6)] et [Cu(6)].

L'activité redox de ces complexes peut être résumée selon l'équation ci-dessus. Ces résultats montrent que le ligand possède une activité à la fois en oxydation et en réduction. Les espèces oxydées et réduites sont nécessairement de nature radicalaire dans le cas de $H_2$6 et ne sont pas stabilisées en absence de complexation à un métal.

5.1.4 UV-vis des complexes neutres, monooxydés et réduits

Les complexes neutres présentent une bande de forte intensité à 397 nm (ε = 16240 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(6)] et 478 nm (ε = 6340 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour le complexe [Cu(6)] qui est attribuée à un transfert de charge du ligand vers le métal.[183] La bande de faible intensité additionnelle dans le complexe [Ni(6)] (678 nm, ε = 566 $M^{-1}.cm^{-1}$) est attribuée à des transitions de type d-d du métal (Figure 104).

Les espèces monooxydées $[Ni(6)]^+$ et $[Cu(6)]^+$ ont été générées quantitativement par électrochimie. Les spectres électroniques de ces complexes sont représentés dans la Figure 104 et les transitions résumées dans le Tableau 14. Les spectres électroniques des espèces monooxydées ont également été obtenus par titrage UV-visible des complexes neutres par un oxydant chimique ($TPA.SbCl_6$) et conduisent aux mêmes résultats (Figure 105).

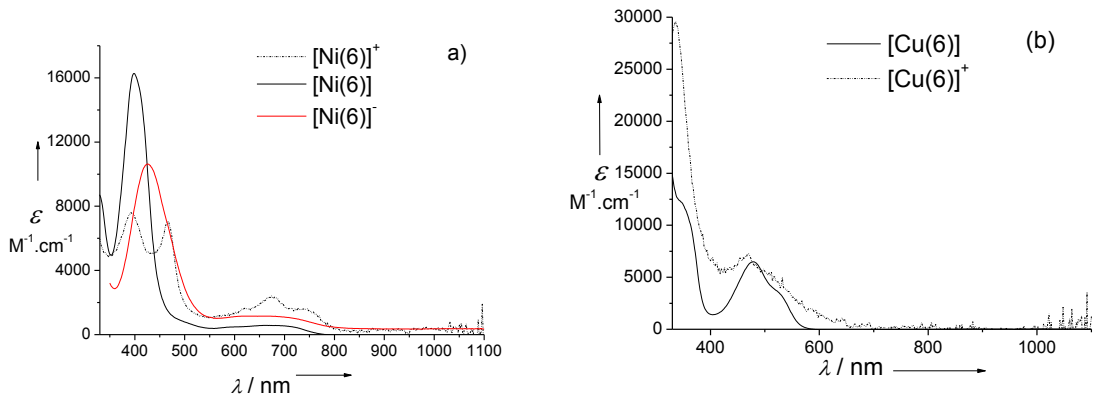


Figure 104: Spectres électroniques de solutions à 0.05 mM des complexes a) [Ni(6)] (ligne noire), $[Ni(6)]^+$ (ligne en pointillées) et $[Ni(6)]^-$ (ligne rouge) et b) [Cu(6)] (lignes noires), $[Cu(6)]^+$ (lignes en pointillées). Espèces monooxydées

par électrochimie dans CH_2Cl_2, T=243 K, [Ni(6)]$^-$ réduit en boîte à gant dans le THF par un amalgame de sodium mercurique enregistré sous atmosphère inerte, T = 273 K. Trajet optique = 1.000 cm.

Tableau 14: Propriétés électroniques des complexes [Ni(6)], [Ni(6)]$^+$, [Ni(6)]$^-$, [Cu(6)] et [Cu(6)]$^+$ [a]

Species	λ_{max} [nm] (ε [$M^{-1}.cm^{-1}$])
[Ni(6)]	397 (16240), 678 br (566)
[Ni(6)]$^+$	391 (7616), 465 (7050), 676 (2320), 746 (1612)
[Ni(6)]$^-$	428 (10614), 679 br (1139)
[Cu(6)]	478 (6340), 530 sh (3288)
[Cu(6)]$^+$	472 br (7111)

[a] Spectres UV-Vis et NIR des complexes monooxydés neutres et monooxydés par électrochimie, enregistrés à 243 K dans CH_2Cl_2 ; et de l'espèce [Ni(6)]$^-$ réduite chimiquement enregistrée sous atmosphère inerte à T=273 K. sh = épaulement, br = large.

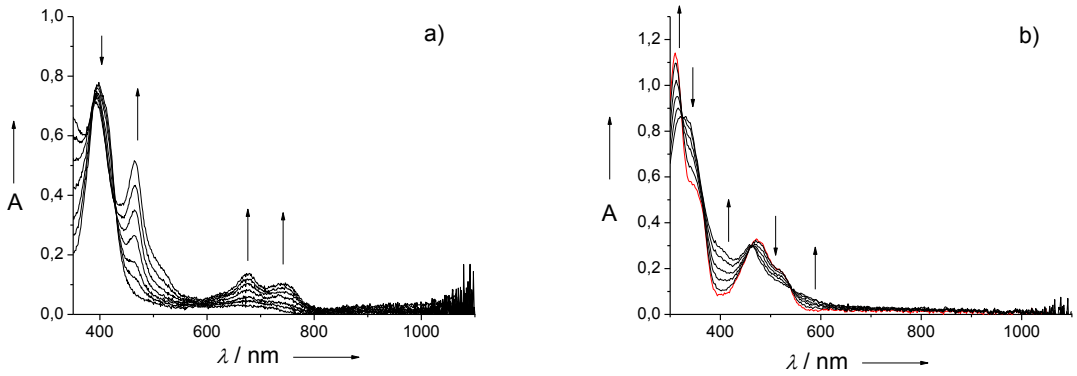


Figure 105: Spectres électroniques du titrage d'une solution du complexe neutre [Ni(6)] à 0.05mM par le TPA.Cl_6 de 0 à 1 équivalent a) et du complexe neutre [Cu(6)] à 0.05mM par le CAN de 0 à 1 équivalent b), dans CH_2Cl_2. T = 268 K, trajet optique = 1.000 cm (les flèches indiquent l'évolution des spectres au cours du titrage).

L'oxydation du complexe [Ni(6)] (Figure 104-a : ligne pointillé) provoque une diminution de moitié de l'intensité de la bande à 397 nm et l'apparition de trois nouvelles bandes à 465, 676, et 746 nm qui sont attribuées à des transferts de charge du fait de leurs intensités relativement importante et de leurs positions. L'existence de ces transferts de charge à basse énergie suggère que l'oxydation est centrée sur le ligand ([$Ni^{II}(6)^{\bullet}]^+$). Le spectre électronique de [Cu(6)] est quant à lui très peu affecté par l'oxydation du complexe, suggérant que l'oxydation s'effectuerait plutôt au niveau du métal ([$Cu^{III}(6)]^+$). Nous avons tenté de synthétiser les complexes oxydés $[Cu(6)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ et $[Ni(6)]^{\bullet+}.SbF_6^-$ par oxydation chimique avec le sel $AgSbF_6$ ou $NOSbF_6$, pour pouvoir étudier leurs propriétés électroniques dans le proche infra rouge et déterminer leurs structures cristallographiques. Cependant, la très faible solubilité de ces espèces (ou la dimérisation éventuelle de ces complexes qui ne peut être exclue) ne nous a pas permis de mener ces études.

La réduction chimique monoélectronique de complexes de type [Cu(6)] a précédemment été décrite dans plusieurs solvants.[180] Deux cas de figure peuvent être envisagés : le stockage de l'électron au niveau du métal ou du ligand (Figure 106). Expérimentalement la réduction s'accompagne d'une disparition complète des bandes dans le visible. La perte des transferts de charges du ligand vers le métal indique que la réduction a lieu au niveau du métal aboutissant à une espèce de type $[Cu^{I}(6)]^{-}$. La réduction du centre métallique a été confirmée par des études spectroscopiques[180] et confortée par la description de la structure obtenue par diffraction des rayons X d'un dimère de Cu^{I} : $[Cu_2(6H_2)_2]^{2+}$.[179] Des études de chimie théorique ont néanmoins montré que de la densité électronique était portée à la fois par le cuivre et par les orbitales du ligand, plus particulièrement par les orbitales du pont α-diimine dans ce complexe anionique.[181] Cette délocalisation se traduit par un raccourcissement de la liaison C-C du pont de 0.02 Å. Ces résultats montrent que les deux formes $[Cu^{I}(6)]^{-}$ et $[Cu^{II}(6)^{\bullet}]^{-}$ sont proches en énergie. La description correcte de la structure électronique du complexe réduit est donc plus probablement une espèce de type $[Cu^{I}(6)]^{-}$ avec une contribution du pont α-diimine.

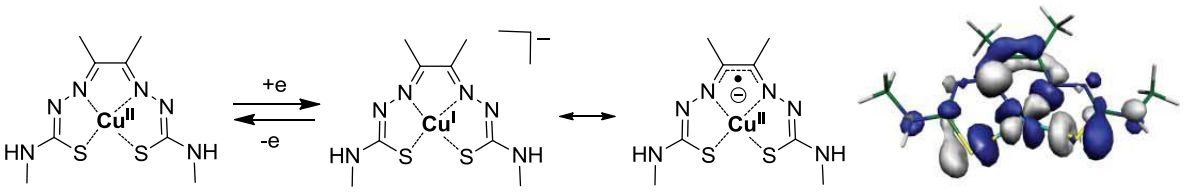


Figure 106: Représentation des deux tautomères de valence et de l'orbitale moléculaire β-HOMO du complexe réduit $[Cu^{I}(6)]^{-}$.[181]

Le spectre UV-visible (enregistré sous atmosphère inerte) du complexe de Ni^{II} réduit chimiquement à un électron (par un amalgame de sodium mercurique) est caractérisé par une bande de forte intensité à 428 nm (ε = 10614 $M^{-1}.cm^{-1}$), ainsi qu'une bande large et peu intense à 679 nm (ε = 11409 $M^{-1}.cm^{-1}$). Ce spectre bien différent de celui observé pour le complexe de Cu^{I} suggère que la réduction est centrée sur le ligand dans ce cas.

5.1.5 RPE des complexes neutres, monooxydés et réduits

Le spectre RPE du complexe [Cu(6)] a précédemment été publié par Hatfield *et al.*[182] et plus récemment par West *et al.*[183] Dans une solution de DMF à 77 K, [Cu(6)] présente un

[180] Xiao, Z.; Donnelly, P. S.; Zimmermann, M.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem*. **2008**, *47*, 4338.
[181] Holland. J. P.; Green, J. C.; Dilworth, J. R. *Dalton. Trans*. **2006**, 783.
[182] Hatfield, W. E.; Horner, S. M.; Hatfield, W. E. *J. Chem. Am. Soc*. **1972**, *94*, 6392.
[183] Ebert, D. X.; Ives, J. S.; Bain, G. A.; Liberta, A. E.; Valdds-Martinez, J.; Ebert, K. H.; Hernandez-Ortega, S. *Polyhedron*. **1977**, *16*, 1895.

signal typique de complexe mononucléaire axial de Cu^{II} dans une géométrie plan carré, la SOMO possédant un caractère majoritairement d_{x2-y2}. L'oxydation ou la réduction du complexe [Cu(6)] conduisent toutes deux à une perte du signal RPE. Cette technique spectroscopique n'est donc pas adaptée pour discriminer le site d'oxydation ou de réduction dans le cas des complexes de cuivre.

Ce type d'investigation a cependant été mené dans le cas du complexe de Ni^{II} qui est paramagnétique (S = ½) et donc aisément détectable dans sa forme oxydée et réduite.

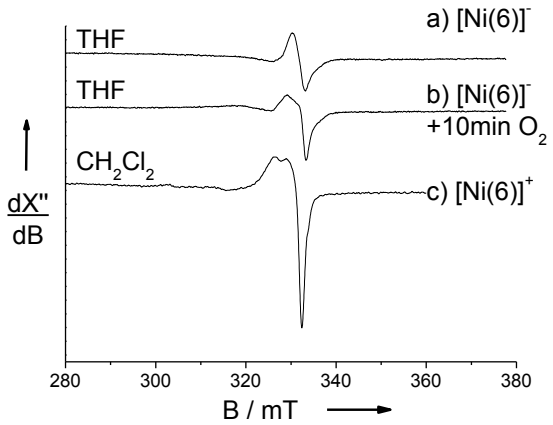


Figure 107: Spectres RPE en bande X de solutions à 0.5 mM: a) complexe réduit $[Ni(ATSM)]^{\bullet-}$ généré par réduction chimique, b) $[Ni(ATSM)]^{\bullet-}$ exposé 10 min à l'air et c) $[Ni(ATSM)]^{\bullet+}$ généré par électrochimie. T = 100 K dans a) et b) le THF anhydre ou c) dans CH_2Cl_2 (+0.1 M TBAP).

Le spectre RPE en bande X à 100 K du complexe monooxydé $[Ni(6)]^+$ généré par électrochimie (Figure 107-c) présente un signal large avec une valeur de g_{iso} = 2.014. Cette valeur de g est typique d'un radical organique possédant un fort caractère π. Le site d'oxydation est donc centré sur le ligand ($[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^+$). Les radicaux thiyle ($-S^{\bullet}$) étant connus pour leur instabilité et pour rapidement polymériser en solution, il est donc raisonnable de penser que le radical cationique est délocalisé sur toute la molécule. Le pont α-diimine est en particulier connu pour pouvoir supporter différents états redox.

Le spectre RPE du complexe réduit chimiquement sous atmosphère inerte a été enregistré à 100 K en bande X (Figure 107-a). Il présente un signal isotrope à une valeur de g_{iso} = 2.008 typique d'un radical organique $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^-$. Le signal RPE du complexe $[Nigma]^-$ décrit précédemment par Wieghardt *et al.*[184] possède une valeur de g_{iso} = 2.002 (Figure 108-a). Il a clairement été établi que cette espèce était réduite au niveau du pont α-diimine, et le complexe a été décrit comme une espèce de type $[Ni^{II}(gma)^{\bullet}]^-$ dans laquelle le ligand $(gma)^{\bullet 3-}$ est un radical π trianionique. En accord avec ces résultats la réduction monoélectronique du

[184] Ghosh, P.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *J. Am .Chem. Soc*. **2003**, *125*, 1293.

complexe [Ni(6)] s'effectue au niveau du ligand ($[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{-}$), et le radical anion est délocalisé sur les orbitales du pont α-diimine du fait de son fort caractère π (Figure 108-b).

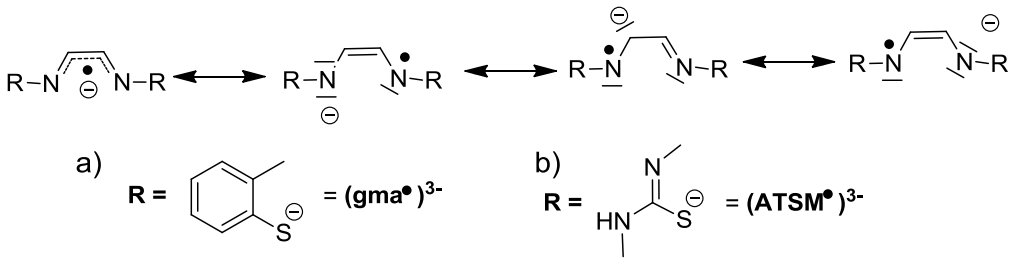


Figure 108 : Formes tautomères du radical anion α-diimine.

L'exposition à l'air du complexe réduit $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{-}$ conduit à une modification importante de son signal RPE (Figure 107-b) qui devient similaire à celui du complexe monoxydé $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{+}$ généré par électrochimie (Figure 107-c). En présence d'oxygène le complexe $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{-}$ s'oxyde donc à deux électrons pour donner le complexe $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{+}$ (Figure 109-a). Ce comportement n'est pas sans rappeler celui de la GO dont la forme réduite s'oxyde spontanément en présence d'oxygéne en radical cation (Figure 109-b). Nous noterons cependant que dans notre cas, le ligand seul joue le rôle de relais redox. Nous avons tenté de mettre en évidence la formation de H_2O_2 au cours de la transformation $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{-} \rightarrow [Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{+}$ mais nos essais se sont révélés infructueux.

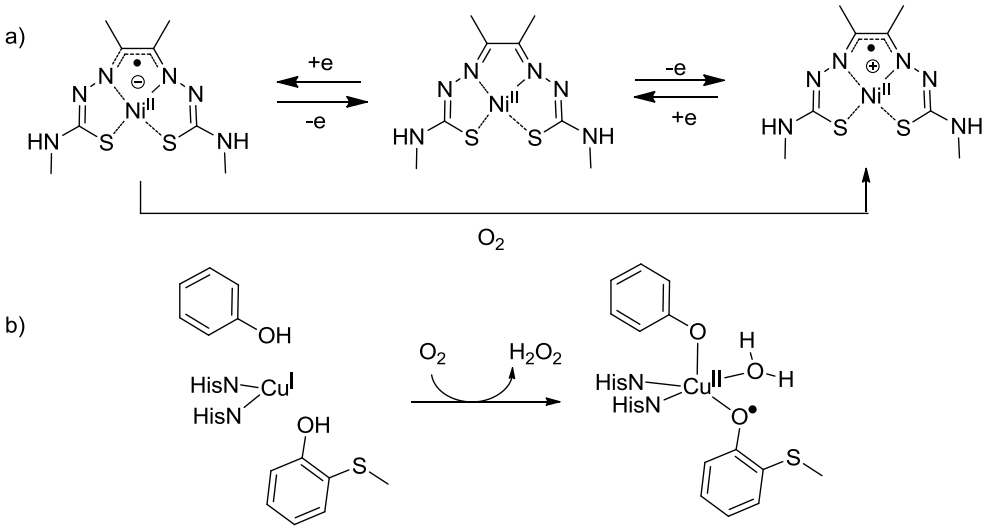


Figure 109: a) Différentes formes redox du complexe [Ni(6)] et b) oxygénation de la GO réduite.

5.1.6 Conclusion

Ces travaux ont montré que les complexes plan carré de Cu^{II} et Ni^{II} (bis)-thiosemicarbazones, sont capables de supporter une chimie redox réversible à la fois en oxydation et en réduction. La sphère de coordination plus molle et la distorsion tétraédrique permise par la rotation des deux bras thiosemicarbazones autour des liaisons C-C et N-N permettent de stabiliser l'état réduit Cu^{I}. Bien que la réduction soit centrée sur le métal dans le cas de $[Cu^{I}(6)]^{-}$, les orbitales du ligand et plus particulièrement le pont α-diimine contribuent certainement à la stabilisation du complexe. La faible solubilité du complexe monooxydé $[Cu(6)]^{+}$ ne nous a pas permis pas de discriminer par des techniques d'analyse classiques le site d'oxydation, mais des études de magnétisme et de résonance raman sont actuellement en cours pour lever cette ambiguité. Pour la première fois, nous avons clairement mis en évidence lors des études menées sur le complexe [Ni(6)] la capacité du ligand seul à supporter toute la chimie redox. L'oxydation et la réduction conduisent dans les deux cas à un ligand radicalaire (cationique ou anionique), et l'exposition à l'air du complexe réduit $[Ni^{II}(6)^{\bullet}]^{-}$ aboutit à la réoxydation du complexe à deux électrons mimant ainsi le mécanisme d'oxygénation de la GO.

5.2 Complexes hybrides phénol-thiosemicarbazone

5.2.1 Introduction

Compte tenu des résultats précédents nous avons décidé d'allier les propriétés des complexes (bis)-thiosemicarbazones et salen au sein de nouveaux ligands afin de stabiliser à la fois les états oxydés (phénoxyles ou thiyles) et réduits (α-diimine) dans une même entité. La stratégie est basée sur l'élaboration de ligands hybrides dont les structures sont représentées dans la Figure 110.

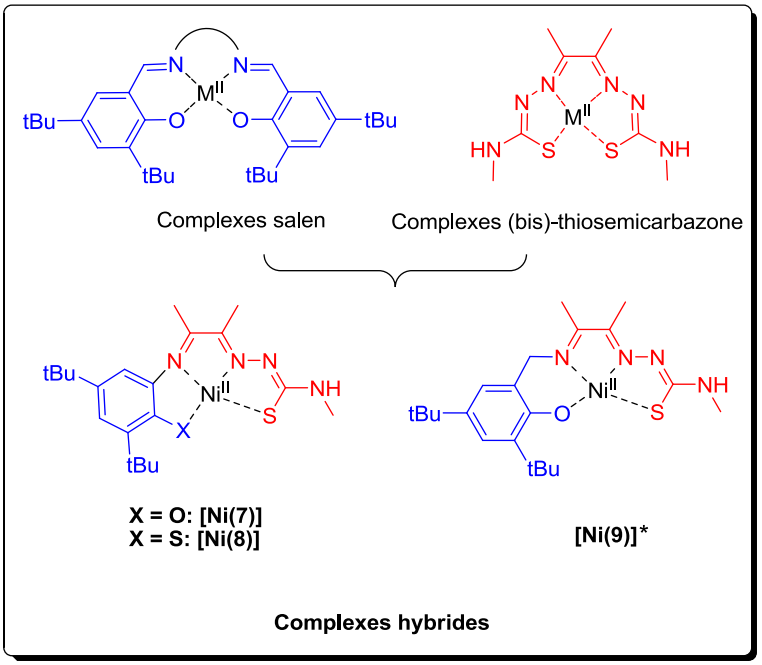


Figure 110: Structure des complexes salen, (bis)-thiosemicarbazone et des complexes hybrides (* formule supposée, voir Figure 115).

Dans le but d'étudier l'influence de l'aromaticité du ligand dans ces systèmes, l'unité α-diimino-thiosemicarbazone (pont α-diimine et « bras » thiosemicarbazone) a été branchée soit en α du phénolate (complexe [Ni(7)]) constituant ainsi un ligand entièrement aromatique, soit en β ([Ni(9)]), la communication aromatique entre le phénolate et la structure iminothiosemicarbazone étant alors rompue. Wieghardt *et al.*[185] ont montré que des structures amidothiophénolates dianioniques $(L_{N,S})^{2-}$ (Figure 111) pouvaient être oxydées au sein de complexes métalliques et fournir un radical π monoanionique $(L^{\bullet}_{N,S})^{-}$. Nous avons donc remplacé l'oxygène du phénolate par un groupement thiol dans le complexe [Ni(8)], ceci afin de pouvoir générer des espèces oxydées de type thiyle. L'insertion d'un groupement thiol a

[185] Ghosh, P.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am .Chem. Soc*. **2003**, *125*, 3967.

également été motivée par la volonté d'imposer une sphère de coordination N2S2 plus molle identique à celle du ligand $H_2$6 et donc plus stabilisante des états réduits de type Cu^I ou Ni^I.

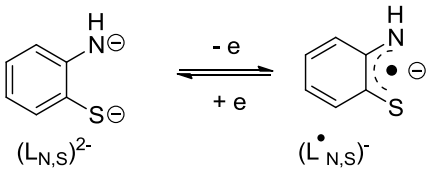


Figure 111

5.2.2 Synthèse des ligands et complexes Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)]

Le précurseur diacetyl-mono-4-methyl-3-thiosemicarbazone (1) constitue un excellent châssis pour l'élaboration de ligands dissymétriques puisqu'il possède un groupement carbonyle fonctionnalisable à souhait par des amines (ou anilines) (Figure 112). Ce châssis a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature[186] par condensation d'un équivalent de 4-methyl-3-thiosemicarbazide sur un léger excès de 2,3-butanedione en condition de catalyse acide. Les précurseurs 2-amino-4,6-di-*tert*-butylphenol (2)[187], 2-mercapto-3,5-di-*tert*-butyliniline (3)[188] ont également été synthétisés selon des procédures décrites dans la littérature et 2-(aminomethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (4) selon une réaction de Einhorn.[189] Le composé (3) a été conservé sous forme de chlorhydrate pour limiter son oxydation par l'air *via* la formation d'un pont disulfure (réaction observée même à l'état solide).

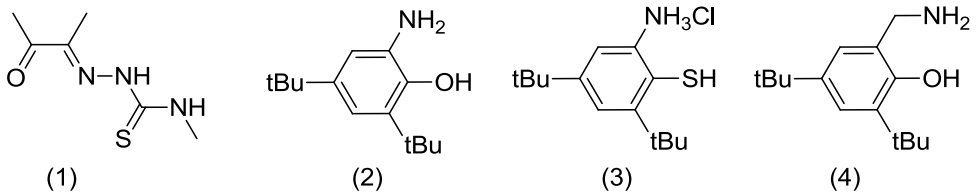


Figure 112: Précurseurs synthétisés pour l'élaboration des complexes hybrides dissymétriques.

Les complexes [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] ont été synthétisés en une étape par effet gabarit en additionnant un équivalent de sel d'acétate de Ni^{II} à une solution de (1), suivie de l'addition d'une quantité stœchiométrique du précurseur (2) ou (3) ou (4) selon le complexe

[186] Paterson, B. M.; Karas, J. A.; Scanlon, D. B.; White, J. M.; Donnelly, P. S. *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 1884.
[187] Vinsova, J.; Cermakova, K.; Tomeckova, A.; Ceckova, M.; Jampilek, J.; Cermak, P.; Kunes, J.; Dolezale, M.; Staud, F. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 5850.
[188] Shaban, S. Y.; Ibrahim, M.M.; Heinemann, F. W. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360*, 2929.
[189] Pastushok, V. N.; Hu, K.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K.; Bordunov, A. V.; Lukyanenko, N. G. *J. Org. Chem*. **1997**, *62*, 212.

désiré, en présence de base (Et_3N) (Figure 113). Les complexes sont alors isolés par précipitation. La RMN^{1}H et la spectrométrie de masse confirment que les complexes possèdent une structure monomère et diamagnétique, caractéristique de complexe de Ni^{II} plan carré.

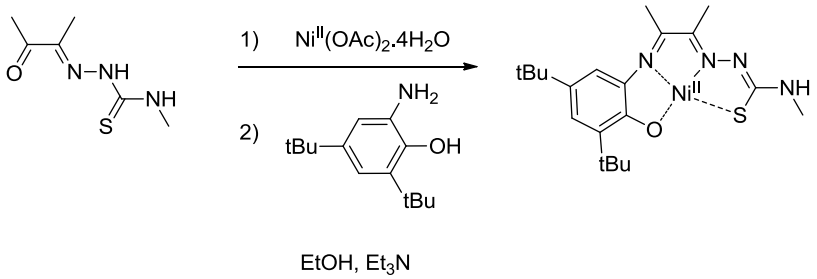


Figure 113: Synthèse par effet gabarit du complexe [Ni(7)].

La synthèse par effet gabarit en utilisant un sel de Cu^{II} dans les mêmes conditions ne nous a pas permis d'isoler les complexes correspondants ([Cu(7)], [Cu(8)] et [Cu(9)]). Nous avons donc tenté de synthétiser les ligands libres H_27, H_28 et H_29 dans un premier temps pour pouvoir les métaller par la suite. De nombreuses tentatives ont été menées (en condition de catalyse acide ou basique ainsi que dans différents solvants) et se sont toutes révélées infructueuses. Ceci est probablement dû à la faible électrophilie de la deuxième fonction cétone dans (1) et à la faible nucléophilie des anilines (2) et (3) dont le doublet non liant est délocalisé sur le cycle aromatique (Figure 112). L'utilisation d'une amine non aromatique dans (4) ne permet pas non plus d'accéder au ligand dissymétrique. De plus les conditions de catalyses acide ou basique douces conduisent le plus souvent à une non-réactivité des précurseurs, alors que l'utilisation de conditions plus drastiques conduit à l'isolement des ligands symétriques (bis-thiosemicarbazone ou bis-phénolate/thiophénolate). Les essais de purification par chromatographie ont montré que les ligands se décomposent facilement sur colonne. Nous avons également tenté de démétaller les complexes de Ni^{II} par bullage de HCl gazeux. Le faible rendement de la réaction fait que les ligands libres, qui ne sont présents qu'en très faible quantité dans le milieu réactionnel, ne peuvent en être isolés. Dans ces travaux seront donc présentées uniquement les études menées sur les complexes de Ni^{II}. Un effort synthétique reste encore à mener pour accéder aux complexes de Cu^{II} correspondants.

5.2.3 Caractérisation structurale des complexes neutres [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)]

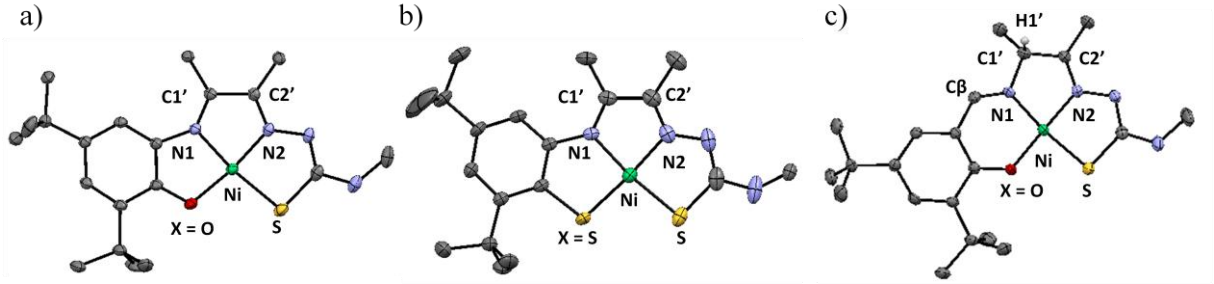


Figure 114: Structure cristallographique de a) [Ni(7)], b) [Ni(8)] et c) [Ni(9)] (ellipsoïdes à 30 %). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène sont omis sauf pour H1' de [Ni(9)].

Les structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X des complexes [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] sont représentées dans la Figure 114. Les longueurs de liaisons et les angles dans ces complexes sont reportés dans le Tableau 15. Pour ces trois complexes, les longueurs de liaisons Ni-N1, Ni-N2 et Ni-S dévient très peu des valeurs observées dans le complexe symétrique bis-thiosemicarbazone [Ni(6)] précédemment décrit (1.86 Å pour Ni-N et 2.16 Å pour Ni-S). Lorsque l'hétéroatome X est un soufre (complexe [Ni(8)]) la longueur de liaison Ni-X (X = S, 2.117 Å) reste similaire à la valeur de la liaison Ni-S observée dans [Ni(6)]. Le remplacement du soufre par l'oxygène provoque un fort raccourcissement de la liaison Ni-X : 1.846 et 1.835 Å dans les complexes [Ni(7)] et [Ni(9)]. Le caractère covalent est alors beaucoup plus marqué et ces longueurs de liaison sont typiques de liaisons Ni-O de phénolates dans des complexes salen. La sphère de coordination autour du métal est légèrement allongée dans [Ni(9)] comparé à [Ni(7)]. L'effet le plus marqué de l'accroissement du nombre de chainons dans le cycle chélatant concerne les angles X-Ni-N1 et X-N-S qui se rapprochent plus de 90° dans le cas de [Ni(9)] (95.8° et 92.1°) comparé au complexe [Ni(7)] (87.6° et 100.0°). Ceci s'explique du fait que dans [Ni(9)] la structure est moins contrainte que dans [Ni(7)]. La valeur peu importante de l'angle entre les deux plans X-Ni-N1et S-Ni-N2 [Ni(7)]: 1.8°, [Ni(8)]: 0° et [Ni(9)]: 3.5°) montre que la géométrie de ces trois complexes est un plan carré très peu distordu.

De manière surprenante, la structure cristallographique de [Ni(9)] montre clairement que la liaison Cβ-N1 possède un caractère double liaison (1.287 Å) alors que la liaison N1-C1' possède un caractère simple liaison (1.483 Å), les atomes Cβ et C1' étant chacuns porteurs d'un atome d'hydrogène. Le complexe [Ni(9)] peut être décrit par deux formes tautomères (a) et (b) représentées dans la Figure 115. En solution, la forme (a) évolue vers son tautomère salycilidène (b) qui est isolé à l'état solide:

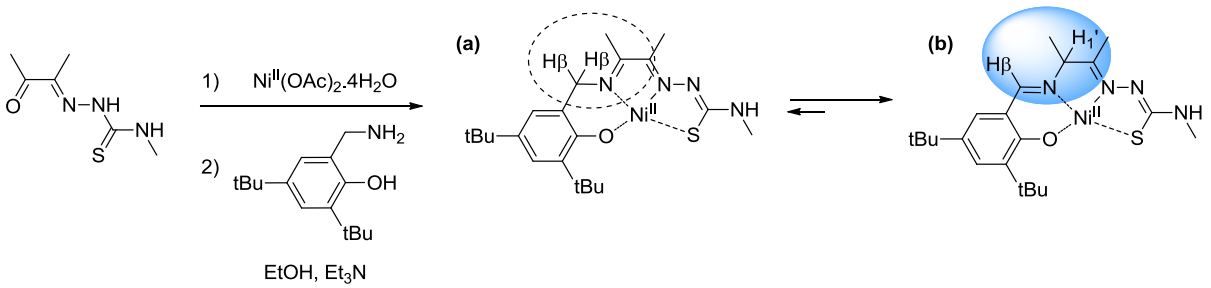


Figure 115: Synthèse du complexe [Ni(9)] et représentation des deux tautomères de valence.

Ce comportement s'explique du fait du caractère beaucoup plus acide des protons benzyliques Hβ comparés aux protons H_1' du pont. Nous avons de plus montré par RMN-^{1}H que le tautomère (b) est persistant en solution (présence d'un signal caractéristique d'un proton de type imine dans le $CDCl_3$).

Tableau 15 : Paramètres métriques et angulaires expérimentaux de la sphère de coordination des complexes.

Complexes	[Ni(7)] X = O	[Ni(8)] X = S	[Ni(9)] X = O
d (Å)			
Ni-N1	**1.870(2)**	**1.880(3)**	**1.852(3)**
Ni-N2	**1.838(2)**	**1.863(4)**	**1.853(3)**
Ni-X	**1.846(2)**	**2.116(1)**	**1.835(2)**
Ni-S	**2.173(1)**	**2.160(1)**	**2.175(1)**

Complexes	[Ni(7)] X = O	[Ni(8)] X = S	[Ni(9)] X = O
angles (°)			
X-Ni-N1	**87.6(1)**	**90.3(2)**	**95.8(1)**
N1-Ni-N2	**84.6(0)**	**84.8(2)**	**84.7(1)**
N2-Ni-S	**87.6(0)**	**87.8(2)**	**87.0(1)**
X-Ni-S	**100.0(1)**	**96.8(1)**	**92.4(1)**
X-Ni-N2	**172.2(0)**	**175.2(2)**	**177.2(1)**
S-Ni-N1	**172.0(1)**	**172.7(1)**	**171.4(1)**

5.2.4 Electrochimie de [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)]

Le comportement électrochimique des complexes [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] a été étudié par voltamétrie cyclique dans le dichlorométhane et le THF anhydres (Figure 116) et les valeurs des différents potentiels redox sont notées dans le Tableau 16.

Tableau 16: Potentiels redox des complexes [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] vs Fc+/Fc [α]

	En réduction	En oxydation	
Espèce	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2}$	$E^3_{1/2}$
[Ni(7)]^a	-1.58	0.23	0.56(irrev)
[Ni(8)]^a	-1.46	0.22	-
[Ni(9)]^a	-	0.49(irrev)	0.78

	En réduction		En oxydation
Espèce	$E_p^{a,1}$	$E_p^{c,1}$	$E^2_{1/2}$
[Ni(7)]^b	-0.81	-1.54	0.26
[Ni(8)]^b	-0.64	-1.47	0.24

[α] Les potentiels sont donnés en V par rapport au couple Fc^+/Fc, T = 298 K, les concentrations des complexes sont de 0.5 mM; les valeurs de $E_{1/2}$ sont obtenues par des mesures DPV en ajoutant la moitié de l'amplitude du pulse à la valeur E_p. L'incertitude est de ±0.005 V. Etudes menées dans CH_2Cl_2 anhydre [a] ou le THF anhydre [b] + 0.1 M TBAP.

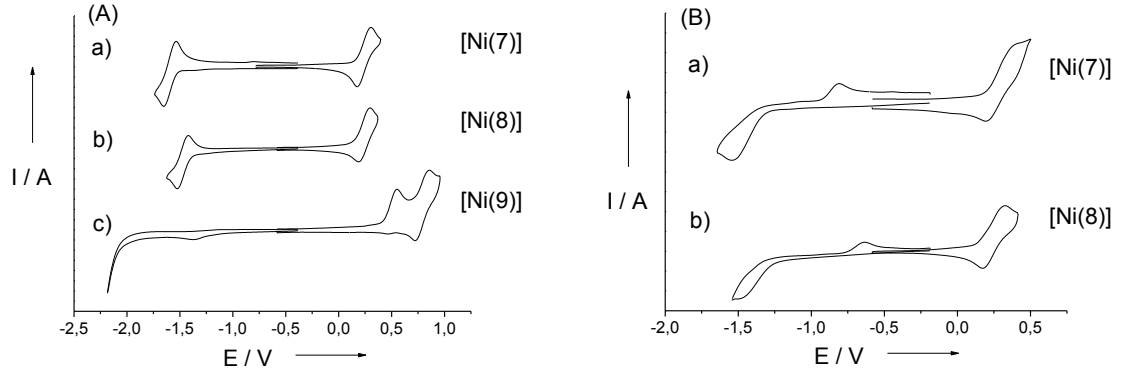


Figure 116: Courbes de voltamétrie cyclique de solutions à 1 mM des complexes (A) : a) [Ni(7)] b) [Ni(8)] et c) [Ni(9)] dans CH_2Cl_2 anhydre et (B) a) [Ni(7)] et b) [Ni(8)] dans le THF anhydre, contenant 0.1 M de TBAP. Vitesse de balayage : 0.1 $V.s^{-1}$, T = 298 K. Les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Fc^+/Fc.

5.2.4.1 Electrochimie de [Ni(7)] et [Ni(8)]

Les complexes [Ni(7)] et [Ni(8)] possèdent chacun une vague d'oxydation réversible monoélectronique (respectivement à $E^2_{1/2}$ = 0.23 V et $E^2_{1/2}$ = 0.22 V). Le complexe [Ni(7)] possède une vague d'oxydation à un électron irréversible supplémentaire à $E^3_{1/2}$ = 0.56 V. Ces vagues sont attribuées à la formation successive des complexes monooxydés radicalaires $[Ni(7)^{\bullet}]^+$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^+$ (stables) puis dioxydé $[Ni(7)^{\bullet\bullet}]^{2+}$ (instable même à l'échelle de temps de la voltamétrie cyclique). Les potentiels de première vague de [Ni(7)] et [Ni(8)] sont inférieurs au potentiel du complexe [Ni(6)] précédemment décrit. L'introduction d'une unité phénolate ou thiophénolate électroenrichie dans ce type de structure rend donc ces complexes plus facilement oxydables. La première vague d'oxydation est attribuée à la formation d'un radical phénoxyle dans le cas de [Ni(7)] (Ni^{II}-$^{\bullet}$OPh) ou thiyle dans de cas de [Ni(8)] (Ni^{II}-$^{\bullet}$SPh). La stabilité des espèces monooxydées peut être estimée à partir du rapport I_p^c/I_p^a de la première vague d'oxydation (rapport des valeurs des courants des pics cathodiques et anodiques qui doit être de 1 pour un système parfaitement réversible). Ce rapport est d'environs 0.8 pour [Ni(7)] alors qu'il n'est que de 0.6 pour [Ni(8)], ce qui montre que le radical thiyle est beaucoup moins stable que le radical phénoxyle. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes de Wieghardt *et al.*[190] En revanche, ces mêmes auteurs ont montré que le potentiel d'oxydation d'un thiophénol est généralement plus bas que celui phénol. Ce n'est pas le cas ici, vraisemblablement à cause de la délocalisation partielle du radical sur le pont α-diimine dans $[Ni(7)^{\bullet}]^+$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^+$.

[190] Kimura, S.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025.

Ces deux complexes possèdent également une vague de réduction réversible à un électron ($E^3_{1/2}$ = -1.58 V pour [Ni(7)] et $E^3_{1/2}$ = -1.46 V pour [Ni(8)]) attribuée à la formation de l'espèce $[Ni(L)^{\bullet}]^-$ (complexe réduit monoanionique). Ces valeurs de potentiels montrent de plus que le complexe [Ni(8)] est plus facile à réduire, un comportement attendu dés lors que le phénolate est remplacé par un thiophénolate. L'activité redox de ces complexes peut être résumée de la manière suivante :

$$[Ni(L)^{\bullet}]^- \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} [Ni(L)] \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Ni(L)^{\bullet}]^+ \overset{E^3_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Ni(L)^{\bullet\bullet}]^{++}$$

Équation 10: Processus redox observés pour [Ni(7)] et [Ni(8)]

On notera que les complexes salen dont les phénolates sont enrichis en électrons (*tert*-butylés) se réduisent difficilement, à des valeurs de potentiels souvent proches du mur solvant. De plus, la plupart du temps, les espèces réduitent à un électron dismutent facilement. La vague de réduction réversible observée pour [Ni(7)] et [Ni(8)] suggère donc que la réduction est centrée sur le pont α-diimine dans ces complexes, fournissant un radical organique anionique majoritairement localisé sur ce pont. Les potentiels de réduction de [Ni(7)] et [Ni(8)] sont augmentés d'environ 0.2 et 0.3 V par rapport au complexe [Ni(6)] précédemment décrit. L'introduction d'un système aromatique plus étendu dans les ligands H_27 et H_28 (système à 12 e-) comparé au ligand H_26 (système à 8e-) permet de faciliter la réduction des complexes de Ni^{II} correspondants. Ces résultats sont en accord avec la formation d'un radical anionique π sur le pont α-diimine qui sera stabilisé par délocalisation sur le système aromatique du ligand.

Les composés [Ni(7)] et [Ni(8)] étudiés dans le THF anhydre (Figure 116-c et –d) possèdent globalement le même comportement électrochimique. Le processus en réduction devient cependant totalement irréversible. Ceci peut refléter un processus de transfert électronique lent dans le THF, une réorganisation du complexe réduit ou encore la réaction de celui-ci avec le solvant.

5.2.4.2 Electrochimie de [Ni(9)]

Le complexe [Ni(9)] possède une vague irréversible en oxydation à $E^2_{1/2}$ = 0.49 V et une seconde vague quasi réversible à $E^3_{1/2}$ = 0.78 V. Les espèces oxydées du complexe [Ni(9)] dans sa forme tautomère (b) ne sont pas assez stables pour pouvoir être générées et isolées par électrolyse à -40°C. L'aromaticité du ligand et la présence d'une structure α–

diimine branchée en α du cycle benzénique sont donc des paramètres importants pour la stabilisation de l'espèce oxydée radicalaire. Même si les espèces oxydées n'ont pu être caractérisées, nous proposons le schéma d'oxydation représenté dans la Figure 117. Fait intéressant, le complexe [Ni(9)] ne présente aucune activité en réduction : la structure α-diimine semble donc être indispensable à cette activité.

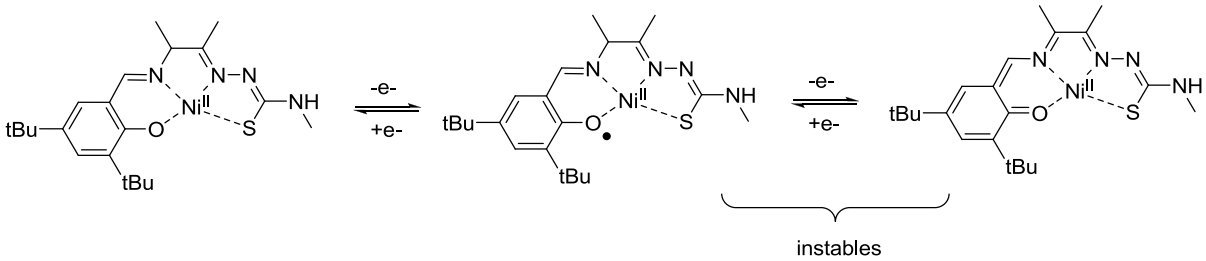


Figure 117: Schéma d'oxydation proposé pour [Ni(9)].

5.2.5 UV-vis et proche IR de [Ni(7)], [Ni(8)], [Ni(7)•]+, [Ni(7)•]- et [Ni(8)•]-.

Dans le but de caractériser les espèces oxydées et réduites, le complexe $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ a été généré quantitativement par électrolyse dans le dichlorométhane anhydre ou par oxydation chimique par $AgSbF_6$ (les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats). Le complexe $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$ s'est avéré être trop instable pour pouvoir être isolé par électrolyse à -40°C ou par oxydation chimique. Les complexes réduits $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ ont été générés par réduction chimique en utilisant un amalgame de sodium mercurique (NaHg 5%) dans le THF anhydre en boîte à gants et étudiés sous atmosphère inerte.

Les spectres UV-visible des composés neutres [Ni(7)], [Ni(8)], monooxydé $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ (généré par électrochimie) et réduits $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ sont représentés dans les Figure 118-a et Figure 118-b. Les valeurs des bandes d'absorption de ces composés sont reportées dans le Tableau 17.

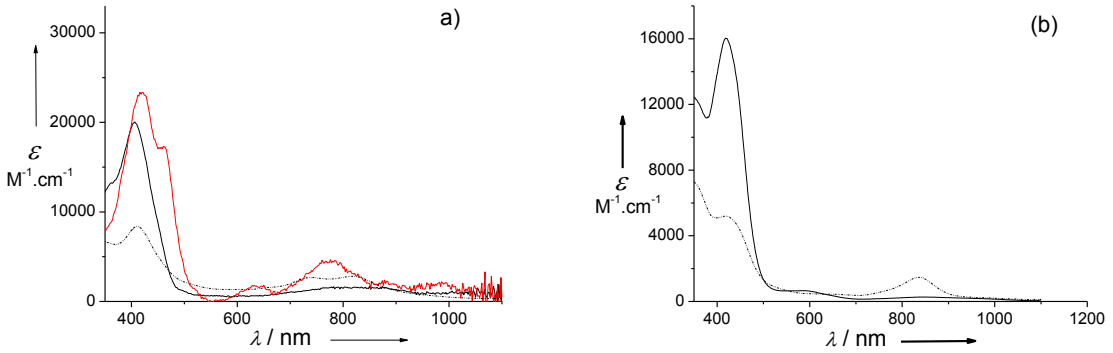


Figure 118: Spectres électroniques de solutions à 0.05 mM des complexes neutres a) [Ni(7)] et b) [Ni(8)] (lignes noires) et du complexe monooxydés $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ générée par électrochimie (ligne rouge) dans CH_2Cl_2 T=248K, et des espèces réduites chimiquement par un amalgame de sodium (NaHg) $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ sous atmosphère inerte dans le THF (lignes noires en pointillées), T=298 K, trajet optique=1.000 cm.

Tableau 17: Propriétés électroniques des complexes [Ni(7)], [Ni(8)] et de leurs espèces monooxydées et réduites [a]

Complexes	λ_{max} [nm] (ε [$M^{-1}.cm^{-1}$])
[Ni(7)]	354 sh (12626), 406 (20044), 825 br (1516)
[Ni(7)$^{\bullet}$]$^{+}$	417 (23141), 466 sh (16914), 635 (1715), 773 (4364)
[Ni(7)$^{\bullet}$]$^{-}$	410 (8386), 736 (2660), 817 (2808)
[Ni(8)]	421 (16020), 597 br (639)
[Ni(8)$^{\bullet}$]$^{-}$	422 (5184), 836 (1471)

[a] Spectres UV-Vis des complexes neutres et monooxydés générés par électrolyse, enregistrés à 248 K dans CH_2Cl_2 ; et des complexes monoréduit par réduction chimique par un amalgamme de sodium (NaHg) dans le THF à 298 K sous atmosphère inerte. sh = épaulement, br = large

Les complexes neutres [Ni(7)] et [Ni(8)] présentent une transition de forte intensité (à 406 nm ε = 20044 $M^{-1}.cm^{-1}$ et 410 nm, ε = 8386 $M^{-1}.cm^{-1}$ respectivement) attribuée à un transfert de charge. La bande large et peu intense à 825 nm (ε = 1516 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(7)] et à 597 nm (ε = 639 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(8)] est attribuée aux transitions d-d du métal. L'oxydation du complexe [Ni(7)] provoque un déplacement de la bande à 406 nm vers 417 nm (ε = 23141 $M^{-1}.cm^{-1}$) avec un épaulement à 466 nm (ε = 16914 $M^{-1}.cm^{-1}$), ainsi que l'apparition de nouvelles bandes à 635 (ε = 1715 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 773 nm (ε = 4364 $M^{-1}.cm^{-1}$), et aucune transition n'est observée au-delà de 1100 nm. Sur la base de l'intensité et de la position de ces bandes, celles-ci sont attribuées à des transferts de charge impliquant un radical et suggèrent donc que l'oxydation est centrée sur le ligand ([Ni(7)$^{\bullet}$]$^{+}$). Le titrage du complexe monooxydé [Ni(7)$^{\bullet}$]$^{+}$ (Figure 119) par un ligand exogène de type pyridine provoque de plus une forte évolution de son spectre UV-visible avec notamment la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du radical organique à 466, 635 et 773 nm. Ces résultats peuvent être interprétés par le fait que la SOMO du ligand radicalaire se relocalise sur le métal.[123] Il y a alors formation d'un complexe de Ni^{III} connu pour être stabilisé dans une géométrie octaédrique par coordination de deux pyridines en position axiale (Figure 119). Notons que le complexe [Ni(7)$^{\bullet}$]$^{+}$ semble posséder une très forte affinité pour un ligand exogène, puisque seulement vingt équivalents molaires sont nécessaires pour observer une conversion totale du signal.

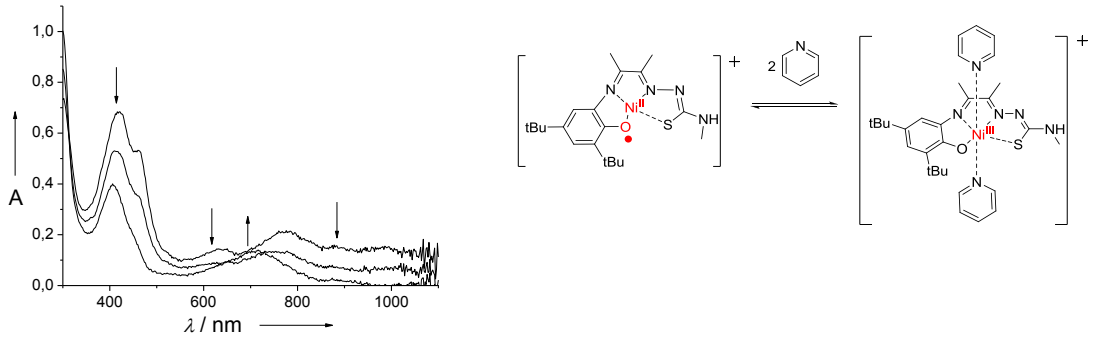


Figure 119: Titrage du complexe [Ni(7)$^{\bullet}$]$^{+}$ à 0.025mM dans CH_2Cl_2 par la pyridine (de 0 à 20 équivalents molaires), T = 248 K, trajet optique 1 cm, les flèches indiquent l'évolution du spectre au cours du titrage.

La réduction monoélectronique des complexes [Ni(7)] et [Ni(8)] provoque quant à elle une forte diminution (plus de la moitié) de l'intensité et un déplacement de la bande de transfert de charge à basse longueur d'onde (410 nm, ε = 8386 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et 422 nm, ε = 5184 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$) ainsi que l'apparition de nouvelles bandes à hautes longueurs d'onde (à 736 (ε = 2660 $M^{-1}.cm^{-1}$), 817 nm (ε = 2808 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et 836 nm (ε = 1471 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$). Ces bandes à hautes longueurs d'onde suggèrent que la réduction des complexes s'effectue au niveau du ligand ($[Ni^{II}(L)^{\bullet}]^{-}$) et non pas au niveau du métal ($[Ni^{I}(L)]^{-}$).

5.2.6 RPE de $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$, $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$

Les spectres RPE en bande X des composés $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ enregistrés à 100 K sont représentés dans la Figure 120.

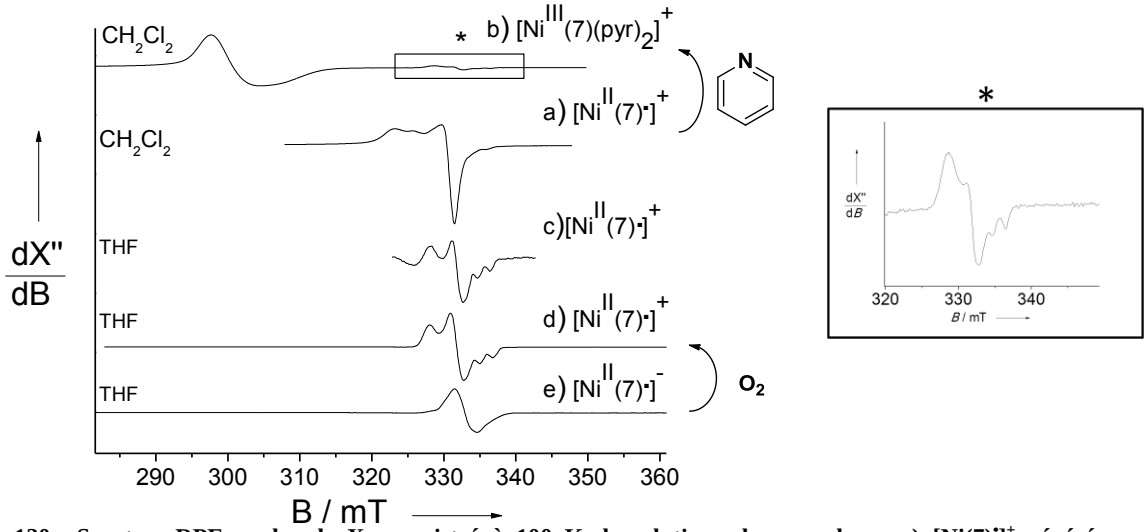


Figure 120 : Spectres RPE en bande X enregistré à 100 K de solutions des complexes :a) $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ généré par électrochimie (1mM dans CH_2Cl_2 + 0.1M TBAP)) du même échantillon en présence de 2% en volume de pyridine, c) $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ généré par oxydation chimique (à $AgSbF_6$) (1mM dans THF), e) $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ généré par réduction chimique en boîte à gant (par NaHg 5%) (4mM dans le THF) d) même échantillon exposé 10 minutes à l'air.

Le spectre RPE du complexe $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ généré par électrochimie dans CH_2Cl_2 présente un signal anisotrope rhombique centré à g_{iso} = 2.016 caractéristique d'un radical organique coordiné au Ni^{II}, avec une valeur de g supérieure à la valeur d'un radical phénoxyle libre (2.009-2.002) (Figure 120-b). L'oxydation du complexe [Ni(7)] conduit donc à un radical phénoxyle ($[Ni^{II}(7)^{\bullet}]^{+}$) partiellement délocalisé sur les orbitales du métal.

L'addition de pyridine à ce complexe induit une modification du spectre RPE. Il est alors caractérisé par un signal anisotrope à une valeur de g_{iso} = 2.114 ($g_{\perp}$ = 2.218 et $g_{//}$ = 2.01) représentative d'un complexe de type Ni^{III} avec une SOMO purement centrée sur le métal

(valeur typique : g_{av} = 2.13-2.17) (Figure 120-a). Ce spectre est difficile à simuler précisément du fait de la largeur importante des raies, (les paramètres conduisant à la meilleure simulation sont : g_x= 2.235, g_y = 2.200 et g_z = 2.002). La structure observée dans la région parallèle du spectre correspond au signal du complexe initial $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ contaminant présent en faible quantité. Ces résultats sont en parfait accord avec l'étude UV-vis précédente.

Le spectre du complexe $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ réduit dans le THF possède un signal isotrope à g_{iso} = 2.003 caractéristique d'un radical organique ($[Ni^{II}(7)^{\bullet}]^{-}$) (Figure 120-c). Cette valeur de g est plus proche de la valeur de g de l'électron libre (2.002) que celle du complexe $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$, et montre que le radical anionique possède un caractère π beaucoup plus marqué.[191] Ce signal est de plus similaire au signal RPE du complexe $[Ni(6)^{\bullet}]^{-}$ (g_{iso} = 2.009) décrit dans le chapitre précédent comme un radical anion principalement localisé sur les orbitales du pont α-diimine.

L'exposition à l'oxygène du complexe réduit $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ provoque une modification de son spectre RPE (Figure 120-d), alors caractérisé par un signal anisotrope (g_1 = 2.033, g_2 = 2.010, g_3 = 1.991 et g_{iso} = 2.011) en tout point identique au spectre du complexe monooxydé $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ enregistré dans le THF (Figure 120-c). En présence d'oxygène le complexe réduit $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ est donc oxydé à deux électrons pour former le complexe monooxydé $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$. Le spectre de $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ dans le THF est très bien reproduit par simulation en considérant le couplage avec un atome d'azote ($A_z(N_{1)}$ = 16.0 MHz) et les paramètres g_1 = 2.032, g_2 = 2.008 et g_3 = 1.989. Cette constante de couplage attribuée à l'azote N1 montre que le radical phénoxyle se délocalise sur une partie du pont α-diimine (Figure 122).

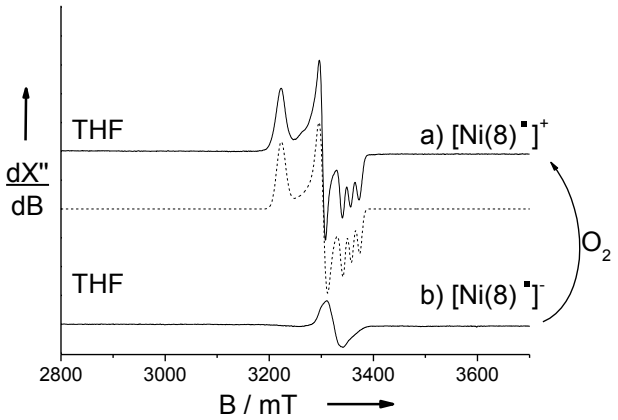


Figure 121 : Spectres RPE en bande X de solution à 4 mM enregistrés à 100K dans le THF : b) $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ (réduit chimiquement par NaHg en boîte à gant)$^{-}$ et a) du même échantillon exposé 2 minutes à l'oxygène. Le spectre en pointillé représente la simulation du spectre a) en utilisant les paramètres détaillés dans le texte.

[191] Min, K. S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2922.

Le spectre du complexe réduit à un électron $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ (Figure 121) présente également un signal isotrope de radical organique à g_{iso} = 2.006 consistant avec une réduction centrée sur le pont α-diimine. L'exposition du complexe réduit $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ à l'oxygène provoque de même une modification de son spectre RPE, alors caractérisé par un signal anisotrope (g_1 = 2.069, g_2 = 2.019, g_3 = 1.987 et g_{iso} = 2.025). Le complexe $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ est donc également oxydé à 2 électrons par l'oxygène, conduisant au complexe cationique $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$.

Le spectre du complexe $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$ est très bien reproduit en considérant un atome d'azote (A_z(N1) = 16.0 MHz) avec les paramètres g_1 = 2.069, g_2 = 2.018 et g_3 = 1.986. L'anisotropie est différente de celle observée pour $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ du fait de la présence d'un thiolate dans la sphère de coordination. La constante de couplage A_z(N1) est attribuée à l'azote N1 et montre que le radical thiyle, comme le radical phénoxyle, est délocalisé sur une partie du pont α-diimine (Figure 122).

5.2.7 Conclusion

Nous avons ici conçu et synthétisé de nouveaux complexes hybrides neutres [Ni(7)], [Ni(8)] et [Ni(9)] associant un phénol (ou thiophénol), un espaceur α-diimine et une unité thiosemicarbazones. L'association de ces trois unités au sein d'un même ligand permet d'accéder à des complexes capables de supporter une chimie en oxydation, mais surtout en réduction ce qui n'avait jamais été montré dans les complexes de salen :

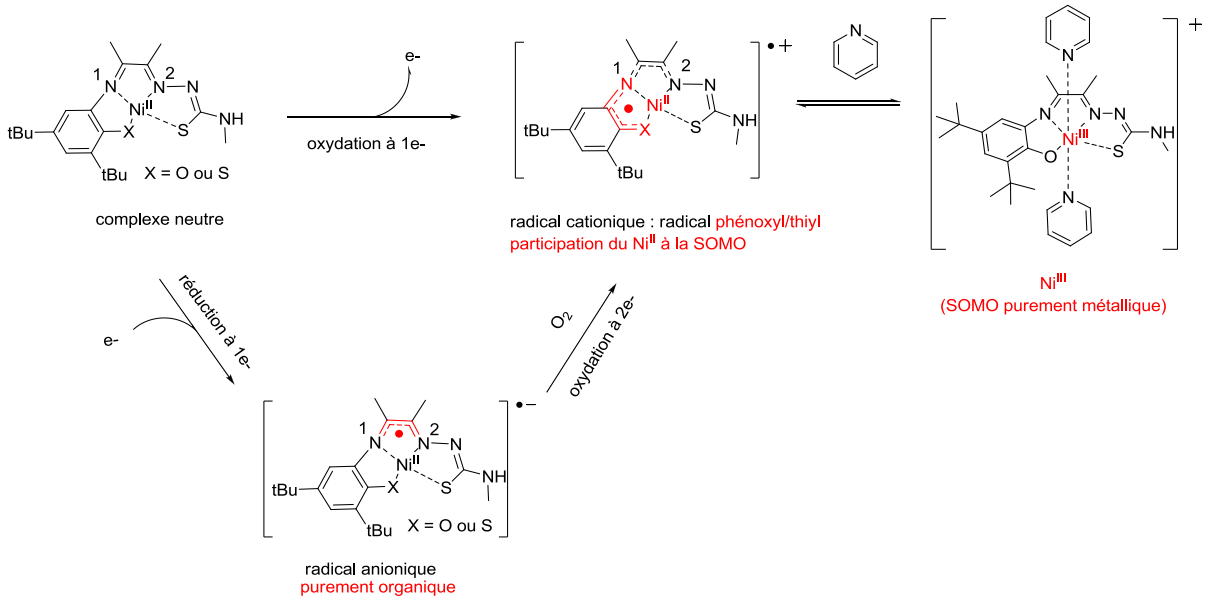


Figure 122: Schéma récapitulatif des différentes formes redox accessibles à partir des complexes [Ni(7)] et [Ni(8)].

La structure phénolate permet de générer un radical phénoxyle (stabilisé par délocalisation partielle sur les orbitales du pont α-diimine et du métal) modèle de la forme active de la GO. Le radical thiyle formé à partir d'un thiophénolate dans le complexe $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$ s'est avéré peu stable. Nous noterons que la SOMO du complexe $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ peut être relocalisé sur le métal par addition d'un ligand exogène coordinant de type pyridine. Un point clé de ces études est la mise en évidence de l'activité redox en réduction due à la structure α-diimine qui permet d'accéder aux espèces radicalaires $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$. Celles-ci sont robustes, insensibles à la dismutation contrairement aux salen, et relativement stables en absence d'oxygène. Nous avons de plus montré qu'une exposition à l'air des complexes réduits $[Ni(7)^{\bullet}]^{-}$ et $[Ni(8)^{\bullet}]^{-}$ conduisait aux espèces phénoxyle $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ et thiyle $[Ni(8)^{\bullet}]^{+}$. Cette oxydation à deux électrons mime ainsi la seconde partie du cycle catalytique de la GO.

Partie 6. Complexes hybrides dipyrrométhène-phénolates de cuivre et nickel

6.1 Introduction

Les porphyrines sont des macrocycles hétérocycliques entièrement aromatiques à 26 électrons comportant quatre sous-unités pyrrole reliées par quatre ponts méthylène (Figure 124-a). Cette forte conjugaison en fait des composés très colorés et souvent photosensibles. Les porphyrines sont connues pour pouvoir complexer de nombreux métaux (fer, nickel, cuivre, zinc, manganèse…) et constituent d'excellents catalyseurs. Une fois métallées, on parle alors de métalloporphyrines. Elles jouent un rôle essentiel dans les milieux vivants et participent, notamment, au transport et au stockage de l'oxygène (hémoglobine, myoglobine), à l'oxydation de substrats (cytochromes) ou encore à la photosynthèse dans les plantes et bactéries photosynthétiques (chlorophylle). Les recherches concernant les porphyrines ont eu un impact considérable dans les champs de la chimie, de la physique et de la médecine. Ainsi, plusieurs milliers de métalloporphyrines ont été décrites durant les 30 dernières années,[192] la plupart étant redox-²actives et pouvant subir plusieurs transferts électroniques.

6.1.1 Chimie redox des porphyrines

Les ligands porphyriniques sont redox non innocents et peuvent supporter une chimie redox à la fois en oxydation et en réduction (radicaux π cationiques ou anioniques). Comme dans les complexes salen, les processus d'oxydation ou de réduction peuvent être centrés sur le métal ou le ligand et dépendent de nombreux facteurs tels que la nature du métal, la fonctionnalisation du ligand porphyrinique, la présence de ligands exogènes coordinants ou encore des conditions de travail (solvant, température…).[192] Les complexes $[Ni^{II}(TPP)]$ [193] et $[Cu^{II}(TPP)]$[194] (Figure 124-a) peuvent être réduits à un et deux électrons au niveau du macrocycle pour donner des radicaux π mono et dianionique ($[M^{II}(TPP)^{\bullet}]^{-}$ et $[M^{II}(TPP)^{\bullet\bullet}]^{--}$).[192] Ces mêmes métalloporphyrines peuvent également être oxydées à un et deux électrons sur le macrocycle pour donner des radicaux π cationiques ($[M^{II}(TPP)^{\bullet}]^{+}$ et $[M^{II}(TPP)^{\bullet\bullet}]^{++}$) (Figure 123):

[192] Kadish, K. M.; van Caemelbecke, E.; Royal, G, in *The porphyrin Handbook vol. 8, Electron transfers,* Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R., Ed.; Academic Press London, **2000**, pp 1-97.
[193] Chang, D.; Malinski, T.; Ulman, A.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 817.
[194] Inamo, M.; Aoki, K.; Ono, N.; Takagi, H. D. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 979.

$$[M^{II}(TPP)^{\bullet\bullet}]^{--} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [M^{II}(TPP)^{\bullet}]^{-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [M^{II}(TPP)] \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [M^{II}(TPP)^{\bullet}]^{+} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [M^{II}(TPP)^{\bullet\bullet}]^{++}$$

Figure 123: Représentation schématique des différents états redox accessibles des complexes [M^{II}(TPP)] (M = Ni ou Cu)

Même si les radicaux π sont stabilisés par délocalisation sur le système entièrement aromatique du ligand porphyrine, la plupart des métalloporphyrines cationiques radicalaires se sont révélées peu stables en solution. La forme dioxydée du ligand porphyrine est encore moins stable et donc très peu caractérisée. Les complexes porphyriniques monooxydés à base de Ni^{II} sont également connus pour pouvoir être obtenus sous leur forme isomère cationique Ni^{III} (principalement octaédrique) en présence de ligand exogène coordinant.

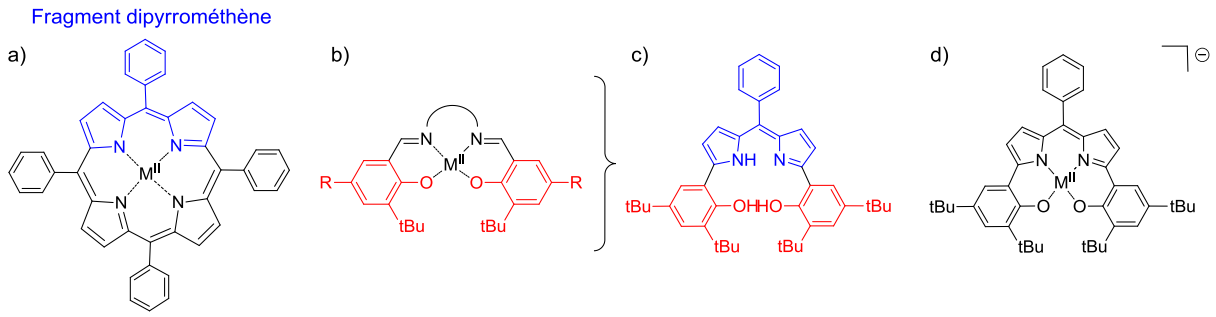


Figure 124: a) Complexe tétraphénylporphyrine M^{II}(TPP), b) salen, c) ligand hybride $H_3$10 et d) complexes [M^{II}(10)]$^-$.

6.1.2 Ligands dipyrrométhènes

Le fragment dipyrrométhène peut être assimilé de manière simplifiée à une hémiporphyrine. Historiquement, la chimie des dipyrrométhènes s'est développée pour la synthèse de porphyrines. Elle a ensuite connu un essor avec leur utilisation pour l'élaboration de complexes métalliques,[195] ce fragment étant en effet connu pour pouvoir complexer des ions métalliques généralement avec une stochiométrie métal:ligand 1:2 (Figure 125).[195]. Le ligand dipyrrométhène déprotoné anionique peut facilement coordiner une large gamme de métaux de transition, et un grand nombre de complexes hétéroleptiques et homoleptiques ont ainsi été décrits (Figure 125). Même si la chimie redox de ces composés est très peu ou mal décrite, des études électrochimiques ont montré que le fragment dipyrrométhène pouvait à la fois être oxydé et réduit. Cette activité redox s'explique facilement puisque le fragment dippyrométhène possède un système π conjugué analogue aux porphyrines. Bien que le fragment dipyrrométhène s'oxyde difficilement (potentiel d'oxydation relativement élevé

[195] Wood, T. E.; Thompson, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831.

pour le ligand), il a été montré que celui-ci se réduisait facilement. [195] Ce fragment constitue donc une excellente structure de base pour tenter de stabiliser des espèces réduites radicalaires dans les complexes métalliques.

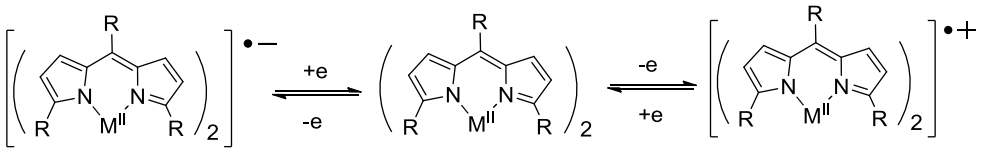


Figure 125: Représentation schématique des différents états redox accessibles des complexes [M^{II}(dippyrométhène)$_2$]

6.1.3 Ligand hybride bis(di-*tert*-butyl-phénol)-dipyrrine

Compte tenu de l'excellente aptitude des complexes porphyriniques et salen à stabiliser différents états redox radicalaire du ligand, nous avons décidé d'étudier les propriétés de complexes hybrides bis(di-*tert*-butyl-phénol)-dipyrrine possédant une unité dipyrrométhène liée à deux phénolates (Figure 124-c). Le ligand tétradentate bis(di-*tert*-butyl-phénol)-dipyrrine $H_3$10 constitue un bon analogue de ligand salen puisqu'il possède également une structure rigide, une sphère de coordination de type N2O2 et deux unités phénols précurseurs de radicaux phénoxyles dans leurs formes déprotonées. Les phénols sont fonctionnalisés par des groupements –tBu encombrants pour éviter les phénomènes de dimérisation des complexes oxydés.

La synthèse et l'utilisation du ligand $H_3$10 (bis(di-*tert*-butyl-phénol)-dipyrrine) complexé avec des métaux tétravalents (Ti^{IV}, Zr^{IV}, Ge^{IV}, Sn^{IV}) a récemment été décrite à des fins catalytiques, notamment pour la copolymérisation d'époxydes avec le dioxyde de carbone.[196] Ce ligand possède une structure entièrement conjuguée à 24 électrons et est trianionique dans sa forme entièrement déprotonée. Cette charge formelle est plus importante que celle des ligands salen et porphyriniques considérés indépendamment (dianionique dans leur forme déprotonée) et peut constituer un atout quant à la stabilisation de complexes à un haut degré d'oxydation. D'un autre coté, le fragment dippyrométhène devrait également favoriser une activité redox en réduction centrée sur le ligand. Nous avons développé ici des complexes de métaux divalents (Cu^{II} et Ni^{II}) et étudié leur chimie redox en oxydation et en réduction que nous comparerons à celle des charpentes originelles salen et porphyriniques.

[196] Nakano, K.; Kobayashi, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 10720.

6.2 Synthèse du ligand $H_3$10 et des complexes de Cu^{II} et de Ni^{II}

Le ligand $H_3$10 a été décrit alors que nous avions entamé ce travail.[196] Les complexes de cuivre et de nickel ont été obtenus par métallation du ligand $H_3$10 par un sel de $Cu(OAc)_2.H_2O$ ou de $Ni(OAc)_2.4H_2O$ en présence de 3 équivalents de base (Et_3N). La chélation d'un métal divalent par le ligand $H_3$10 entièrement déprotoné devrait conduire à un complexe monoanionique, donc associé à un cation triéthylammonium (Et_3NH^+) à l'état solide. De plus, le complexe de Ni^{II} devrait être diamagnétique et celui de Cu^{II} paramagnétique. De manière surprenante ces deux complexes semblent paramagnétiques comme le suggère leurs spectres RMN ^{1}H. De plus, les spectres de masse ne mettent en évidence aucun contre-ion cationique. Ceci montre que les complexes se trouvent sous leur forme monooxydée neutre (Figure 126).

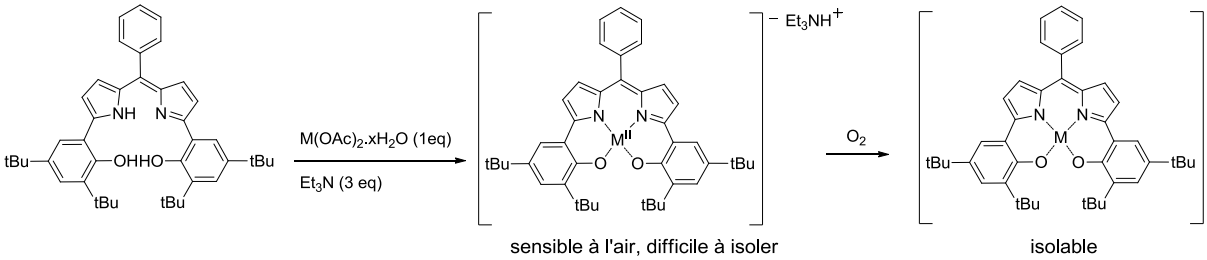


Figure 126: Représentation des complexes monoxydés neutres [M(10)] (M = Ni et Cu respectivement)

Cet état de charge est surprenant et rend compte soit de l'oxydation aérobie du métal M^{II} en M^{III}, soit de l'oxydation spontanée à l'air du ligand, ce qui est inédit lors de l'isolement de ce type de complexe. En effet dans les mêmes conditions, la synthèse des complexes salen et porphyrine conduit toujours à la formation et à l'isolement des complexes M^{II}(salen-bis(phénolate)) ou M^{II}(porphyrine) neutres et non radicalaires. Ces résultats mettent en avant une synergie entre les phénolates et le fragment dipyrrométhène qui permet d'accéder directement à des espèces monooxydées par simple métallation à l'air du ligand $H_3$10 par des métaux divalents.

6.3 Caractérisation structurales des complexes neutres et calculs DFT

Afin d'envisager de cristalliser ces complexes, nous avons dans un premier temps évalué leur stabilité. Ceux-ci s'avèrent indéfiniment stables (mesure à l'échelle de plusieurs mois) à l'état solide comme en solution dans le solvant d'étude (dichlorométhane).

Les cristaux du complexe de nickel ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange éthanol/dichlorométhane (1/1). La structure du complexe de nickel obtenue par diffraction des rayons X confirme l'absence de contre-ion dans la maille et donc l'état monooxydé neutre du complexe (Figure 126). L'ion métallique se trouve coordiné au ligand entièrement déprotoné dans une géométrie plan carré formée par les quatre atomes donneurs N2O2. Aucune molécule exogène ne se trouve coordinée en position axiale au métal ce qui suggère que l'oxydation est centrée sur le ligand [$Ni^{II}(10)^{\bullet}$] et non pas sur le métal [$Ni^{III}(10)$].

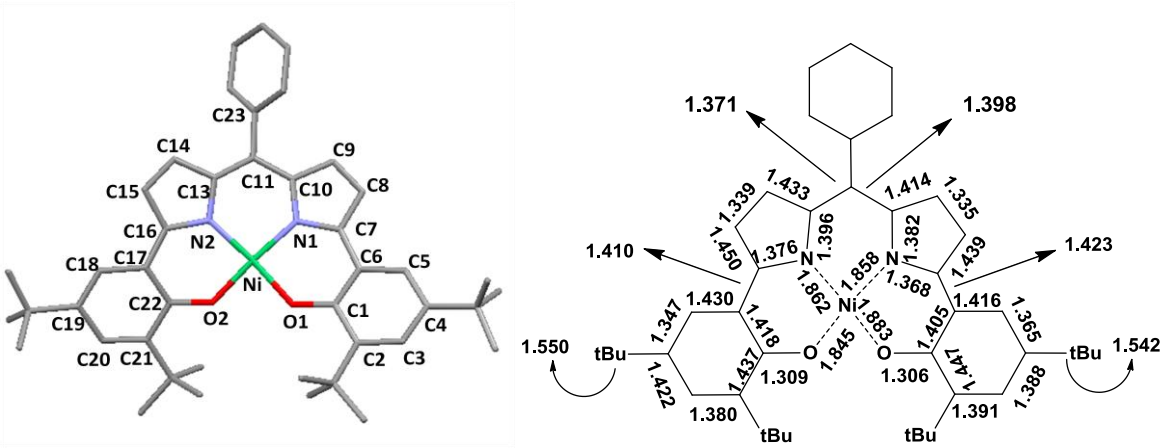


Figure 127: Structure cristallographique et analyse des longueurs de liaison en Å (avec une erreur de ± 0.01 Å) dans le complexe [Ni(10)$^{\bullet}$] (ellipsoïdes à 30 %).

L'angle dièdre formé par les deux plans N-Ni-O est de 12.3° ce qui montre que la distorsion du plan de coordination est peu importante. Le twist entre le fragment dipyrrométhène et le phényl terminal est de 56.2° tandis que la distorsion mesurée entre les deux plans formés par les deux pyrroles est de 12.7°. Les sous unités pyrrophénolates (incluant le phénolate et le pyrrole adjacent) sont également légèrement distordues (les angles mesurés entre les deux plans formés par un pyrrole et le phénolate adjacent étant respectivement de 27.3° et 14.8° dans chaque sous-unité).

Les longueurs de liaisons du composé [Ni(10)$^{\bullet}$] sont regroupées dans le Tableau 18 (données expérimentales et calculs théoriques) et dans la Figure 127. La comparaison des longueurs de liaisons entre les deux sous unités pyrrophénolates et dans la sphère de coordination montre peu de différences significatives, ce qui indique que le radical est délocalisé sur tout le squelette organique. Un léger raccourcissement des liaisons Ni-O2, C17-C16 et C13-C11 comparé à l'autre sous-unité peut cependant être noté. Différentes structures cristallographiques du ligand $H_3$10 complexant des métaux tétravalents (Ti^{IV}, Zr^{IV}, Sn^{IV}) dans un état non oxydé (entièrement déprotoné) et dans une géométrie octaédrique (avec un ion chlorure et une molécule de THF coordinés en position axiale) ont été précédemment décrites

dans la bibliographie.[196] Dans le complexe de titane (Figure 128), le ligand 10 est peu distordu et les longueurs de liaison à l'intérieur du ligand (C-C, C-O et C-N) peuvent donc être comparées au complexe [Ni(10)$^{\bullet}$].

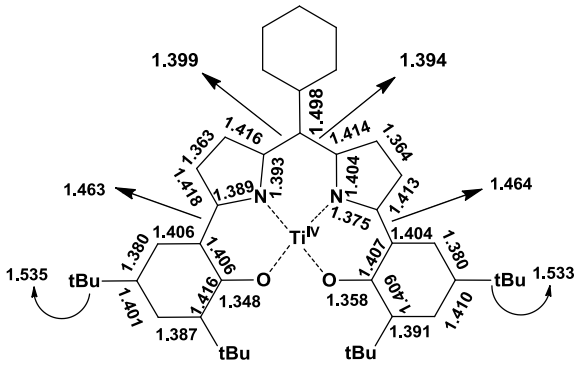


Figure 128: Analyse des longueurs de liaison dans le complexe [Ti^{IV}(10)(Cl^{-})(THF)] (avec une erreur de ± 0.01 Å). Cette représentation omet la coordination des ligands axiaux.

Parmi les variations de longueurs de liaison les plus significatives entre [Ti^{IV}(10)(Cl^{-})(THF)] et [Ni^{II}(10)$^{\bullet}$] on notera un fort raccourcissement des liaisons O2-C22 et O1-C1 (-0,04 Å) et un allongement des liaisons C22-C17 et C1-C6 (+0,02 Å), caractéristiques d'une structure de radical phénoxyl (Figure 127). Le fort raccourcissement des liaisons C17-C16 et C6-C7 (-0,06 à -0,04 Å) et la modification des longueurs de liaisons à l'intérieur des deux cycles pyrroliques montre de plus que le radical est délocalisé sur la structure dipyrrométhène. Les formes mésomères décrites ci-dessous permettent de refléter les variations de longueurs liaisons observées ici :

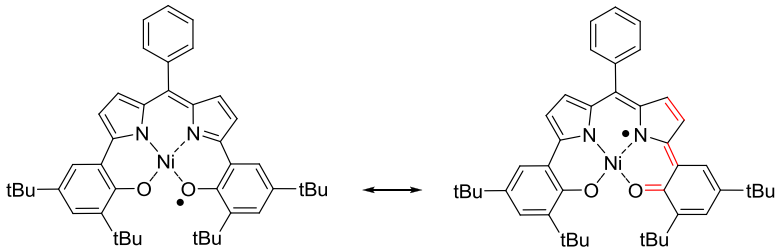


Figure 129: Deux formes mésomères de [Ni^{II}(10)$^{\bullet}$] (liaisons possédants un caractère double liaison en rouge).

Les résultats de calculs théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux et montrent une oxydation centrée sur le ligand. La densité de spin calculée (Tableau 19 et Figure 130) est diluée sur tout le squelette organique, les oxygènes des phénolates étant porteurs d'une densité de spin plus importante (11.1 %) que les azotes des pyrroles (2.5 et 2.2 %). On notera également une faible contribution du nickel à la SOMO (5.6 %). Il a été montré dans le complexe de salen [Ni^{II}(1^{tBu})$^{\bullet}$]$^{+}$ (partie I-1) que le radical était entièrement délocalisé sur les deux phénolates *via* le métal dans, et que le métal devenait porteur d'une forte densité

de spin (15.8 %). La densité de spin porté par le métal est ici bien moindre (5.6 %). Ces résultats montrent que le radical est principalement délocalisé *via* le système π du ligand qui est entièrement conjugué et non *via* le métal comme dans le cas les complexes de salen.

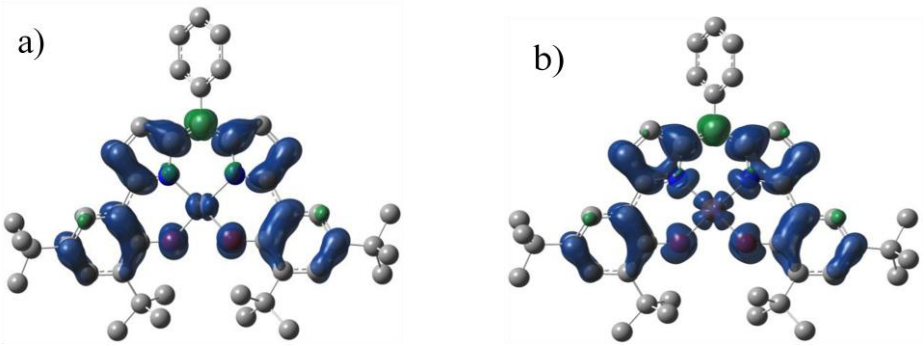


Figure 130: Localisation de la densité de spin calculée dans les complexes a) [Ni^{II}(10)$^{\bullet}$] et b) [Cu^{II}(10)$^{\bullet}$]

Tableau 18 : Paramètres métriques expérimentaux et calculés (entre crochets) de la sphère de coordination des complexes [Ni^{II}(10)$^{\bullet}$] et [Cu^{II}(10)$^{\bullet}$] en Å.

Complexes	M-O1	M-O2	M-N1	M-N2	C-O1	C-O2
[Ni(10)$^{\bullet}$]^{a}	1.883 [1.847]	1.845 [1.847]	1.861 [1.862]	1.858 [1.862]	1.309 [1.299]	1.306 [1.299]
[Cu^{II}(10)$^{\bullet}$]^{b}	1.920 [1.916]	1.921 [1.921]	1.920 [1.932]	1.920 [1.932]	1.290 [1.295]	1.292 [1.293]

$^{a\ et\ b}$ Paramètres métriques calculés en utilisant la fonctionnelle B3LYP. ^{b} en considérant un état de spin S = 1.

Tableau 19 Valeurs de la densité de spin calculé pour les complexes [Ni^{II}(10)$^{\bullet}$] et [Cu^{II}(10)$^{\bullet}$].

	Valeur de la densité de spin ^{c}		
Complexes	**Sur le métal**	**Sur les O**	**Sur les N**
[Ni^{II}(10)$^{\bullet}$]^{a}	5.6%	11.1% et 11.1%	2.5% et 2.2%
[Cu^{II}(10)$^{\bullet}$]^{b}	58.4%	19.1% et 19.1%	8.0% et 8.4%

$^{a\ et\ b}$ Calculées en utilisant la fonctionnelle B3LYP. ^{b} en considérant un état de spin S = 1.

Comme dans le cas du complexe de nickel, le site d'oxydation du complexe [Cu(10)] peut être centrée soit sur le ligand (Cu(II)-radical), soit sur le métal (Cu(III)-ligand non radicalaire : état S = 0). La qualité insuffisante des cristaux du complexe [Cu(10)] n'a pas permis d'obtenir sa structure cristallographique par diffraction des rayons X. En revanche, les essais de cristallisation du complexe cationique [Cu(10)]$^{+}$ ont permis d'isoler des monocristaux contenant deux complexes à des états d'oxydation différents [Cu(10)] et [Cu(10)]$^{+}$. Les différences de longueurs de liaison sont notables lorsqu'un complexe de Cu^{II} est comparé à l'autre. Ceci nous permet de discriminer l'espèce monoxydée de l'espèce dioxydée par comparaison avec les complexes homologues de nickel. Dans le complexe identifiée comme étant l'espèce monooxydé [Cu(10)$^{\bullet}$], on notera l'allongement des liaisons C17-C22 et C1-C6 (+0,01 et +0,03 Å) et le raccourcissement des liaisons C20-C21 et C2-C3 (-0,02 Å), O2-C22 et O1-C1 (-0,03 et -0.02 Å) comparé aux longueurs de liaison dans ligand

non oxydé (Figure 128).[196] Ceci confirme donc le fait que le complexe neutre est radicalaire [$Cu^{II}(10)^{\bullet}$], et que le radical est délocalisé sur tout squelette organique comme dans le cas du complexe de nickel [$Ni^{II}(10)^{\bullet}$].

Les calculs théoriques menés sur ce complexe prédisent une oxydation centrée sur ligand (Figure 131). L'état radicalaire ([$Cu^{II}(10)^{\bullet}$], S = 1) est en effet abaissé de 16.3 kcal.mol^{-1} comparé à l'état (S = 0) ([$Cu^{III}(10)$]), et est donc fortement stabilisé (Figure 131). On notera S_{loc} le spin électronique local et S_{tot} le spin total du complexe. Le complexe monooxydé possède donc deux spins électroniques (S_{loc} = ½) : celui du Cu^{II} et celui du radical organique qui peuvent être couplés de manière ferromagnétique (spin total S_{tot} = 1) ou antiferromagnétique (spin total S_{tot} = 0). L'état (S_{tot} = 1) est stabilisé par rapport à l'état S_{tot} = 0 issu de la symétrie brisée puisqu'il est plus bas en énergie de 0.4 kcal.mol^{-1}. Ces résultats montrent que le radical est couplé ferromagnétiquement avec le Cu^{II}. Les calculs suivants seront donc réalisés en considérant un état fondamental (S_{tot} = 1). Une analyse plus poussée des deux SOMOs du complexe radicalaire révèle que l'orbitale centrée sur le métal possède un caractère d_{x2-y2} (en accord avec sa géométrie plan carré), alors que l'orbitale centrée sur le ligand est entièrement délocalisée sur les deux sous unités pyrrophénolates. Comme dans le complexe [$Ni(10)^{\bullet}$], la densité de spin portée par les oxygènes des phénolates (19.1 % pour chacun) est plus importante que les azotes des pyrroles (8 et 8.4 %) (Figure 130 et Tableau 19).

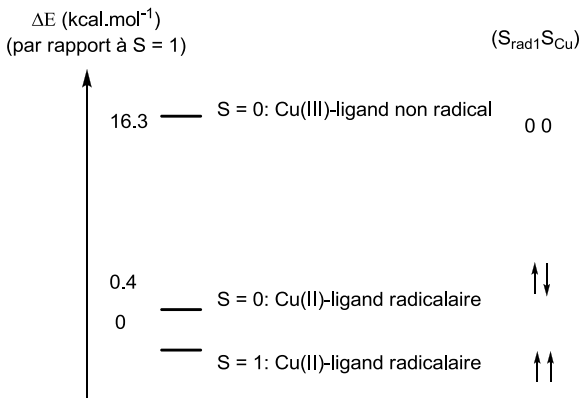


Figure 131: Représentation des énergies calculées pour les différents états de [Cu(10)].

La possibilité de délocalisation accrue du radical offerte par le ligand BOXDIPY, qui est entièrement conjugué, explique donc certainement la grande stabilité des complexes radicalaires [$Ni(10)^{\bullet}$] et [$Cu(10)^{\bullet}$] aussi bien à l'état solide qu'en solution. De plus, ces complexes sont moins déficients en électrons (car neutres) comparés aux complexes salen ou porphyriniques qui sont cationiques dans leur état oxydé.

6.4 Electrochimie de [Ni(10)$^{\bullet}$] et [Cu(10)$^{\bullet}$]

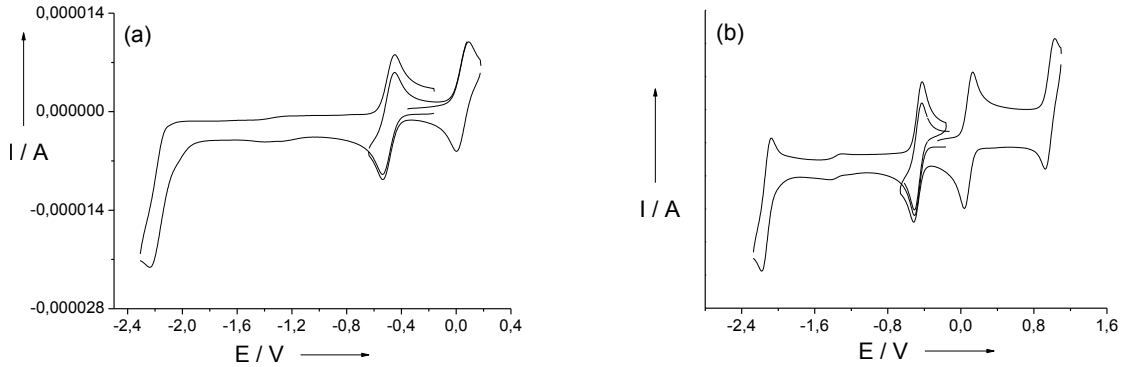


Figure 132: Courbes de voltamétrie cyclique de solutions à 0.5 mM des complexes [Ni(10)$^{\bullet}$] a) et [Cu(10)$^{\bullet}$] b) dans CH_2Cl_2 contenant 0.1 M TBAP. Vitesse de balayage : 0.1 V.s^{-1}, T=298 K. Les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Fc^+/Fc.

Les processus redox des complexes [Ni(10)$^{\bullet}$] et [Cu(10)$^{\bullet}$] ont été étudiés par voltamétrie cyclique (Figure 132) et les valeurs des différents potentiels redox sont notés dans le Tableau 20. Le complexe [Ni(10)$^{\bullet}$] présente deux vagues d'oxydation monoélectroniques, la première étant réversible et la seconde irréversible. Ces vagues sont attribuées à la formation successive des complexes dioxydé $[Ni(10)]^+$ (stable) puis trioxydé $[Ni(10)]^{++}$ (instable même à l'échelle de temps de la voltamétrie cyclique). Le complexe [Ni(10)$^{\bullet}$] possède également une vague de réduction réversible à un électron attribuée à la réduction du complexe [Ni(10)$^{\bullet}$] en $[Ni(10)]^-$ et une deuxième vague de réduction irréversible à plus bas potentiel :

$$[Ni(10)]^{2-} \xleftarrow{E^1_{1/2}} [Ni(10)]^- \rightleftharpoons [Ni(10)^{\bullet}] \rightleftharpoons [Ni(10)]^+ \xrightarrow{E^4_{1/2}} [Ni(10)]^{++}$$

Équation 11: Processus redox observés pour [Ni(10)$^{\bullet}$].

Le complexe [Cu(10)$^{\bullet}$] possède un comportement similaire à [Ni(10)$^{\bullet}$], en oxydation et en réduction. Notons cependant que dans ce complexe la vague associée à la formation du complexe trioxydé est réversible, tout comme la vague en réduction correspondant à la formation du complexe dianionique $[Cu(10)]^{2-}$.

Tableau 20: Potentiels redox des complexes [Ni(10)$^{\bullet}$] et [Cu(10)$^{\bullet}$] vs Fc+/Fc [a]

	En réduction		En oxydation	
Complexe	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2}$	$E^3_{1/2}$	$E^4_{1/2}$
[Ni(10)$^{\bullet}$]	-2.15 (irrev)	-0.48	0.03	0.98 (irrv)
[Cu(10)$^{\bullet}$]	-2.11	-0.45	0.07	0.96

[a] Les potentiels sont donnés en V par rapport au couple Fc/Fc^+, T = 298 K, les concentrations des complexes sont de 0.5 mM; les valeurs de $E_{1/2}$ sont obtenues par des mesures DPV en ajoutant la moitié de l'amplitude du pulse à la valeur E_p. L'incertitude est de ±0.005 V.

Les potentiels d'oxydation et de réduction des complexes [Ni(10)$^{\bullet}$] et [Cu(10)$^{\bullet}$] ne dépendent quasiment pas de la nature du métal, ce qui suggère que ces processus sont majoritairement centrés sur le ligand. Le Cu^{II} semble cependant plus apte à stabiliser les complexes à haut degré d'oxydation (complexe Cu^{III} ou Cu^{II}-radicalaire dicationique) et bas degré de réduction (complexe dianionique réduit au niveau du métal $[Cu^{I}(10)]^{2-}$ ou du ligand sur la structure dipyrrométhène $[Cu^{II}(10)^{\bullet}]^{2-}$) (Équation 12). Cette stabilisation des degrés d'oxydation et de réduction extrêmes pourrait s'expliquer par une possibilité de délocalisation accrue des électrons sur le métal (Cu^{I} ou Cu^{III}) dans le cas du complexe de cuivre.

$$[Cu(10)]^{2-} \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} [Cu(10)]^{-} \overset{E^2_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Cu(10)^{\bullet}] \overset{E^3_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Cu(10)]^{+} \overset{E^4_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Cu(10)]^{++}$$

Équation 12: Processus redox observés pour [Cu(10)$^{\bullet}$].

Les potentiels des vagues correspondant à la formation des complexes monooxydés [Ni(10)$^{\bullet}$] et [Cu(10)$^{\bullet}$] ($E^2_{1/2}$ respectivement de -0.48 V et -0.45 V) et des complexes dioxydés $[Ni(10)]^{+}$ et $[Cu(10)]^{+}$ ($E^3_{1/2}$ respectivement de +0.03 V et 0.07 V) sont drastiquement abaissés (de plus de 0.8 V) comparés aux complexes à base de ligands salen fonctionnalisés par des groupements -tBu en position *ortho* et *para* des phénols. Les potentiels $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ correspondants aux deux vagues d'oxydation sont en effet de 0.45 et 0.65 V pour $[Cu(1^{tBu})]$[129] et de 0.37 V et 0.85 V pour $[Ni(1^{tBu}]$ vs Fc^{+}/Fc. Il en va de même pour les complexes porphyriniques [Cu(TPP)] ($E^1_{1/2}$ = 0.48 V)[194] et [Ni(TPP)] ($E^1_{1/2}$ = 0.57 V et $E^2_{1/2}$ = 0.69 V vs Fc^{+}/Fc)[197]. Ces valeurs très basses des potentiels $E^2_{1/2}$ expliquent pourquoi les complexes $[M(10)]^{-}$ s'oxydent spontanément à l'air pour donner les complexes radicalaires neutres [M(10)$^{\bullet}$]. Le fort abaissement des potentiels d'oxydation résulte de plusieurs facteurs dont le principal est la charge totale du ligand $H_3$10 déprotoné. Alors que les porphyrines et les salen déprotonés sont dianioniques, le squelette $H_3$10 est trianionique et donc beaucoup plus riche en électrons. De plus, les groupements –tBu électrodonneurs vont contribuer, par effet inductif, à accroitre la densité électronique sur les cycles conjugués. Enfin, le ligand $H_3$10 offre une structure entièrement conjuguée sur laquelle les radicaux peuvent se stabiliser par délocalisation.

Les composés di et trioxydés $[Ni(10)]^{+}$, $[Cu(10)]^{+}$ et $[CuL]^{++}$ ont été générés quantitativement par électrochimie ou par oxydation chimique (avec un sel de $AgSbF_6$) dans le but de les étudier par spectroscopie. Ces deux techniques d'oxydation conduisent aux

[197] Millet, J. R.; Dorough, G. D. *J. Am. Chem. Soc*. **1952**, *74*, 3977.

mêmes résultats. Seules les caractérisations des complexes mono et dioxydés générés chimiquement seront présentées.

6.5 Caractérisation structurale des complexes dioxydés $[Ni(10)]^+$ et $[Cu(10)]^+$ et calculs DFT

Les complexes $[Ni(10)]^+$ et $[Cu(10)]^+$ générés par oxydation chimique sont stables en solution pendant plusieurs heures (temps de mesure) dans le dichlorométhane. Le complexe $[Ni(10)]^+.SbF_6^-$ a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution de CH_2Cl_2. La structure cristallographique de $[Ni(10)]^+$ obtenue par diffraction des rayons X montre le complexe en présence d'un contre-ion SbF_6^-, ce qui confirme l'état dioxydé du complexe (Figure 133). L'ion métallique est coordiné dans un environnement plan carré sans ligand exogène coordiné en position axiale, ce qui indique que le nickel reste à un degré d'oxydation (+II). La seconde oxydation se produit donc nécessairement au niveau du ligand.

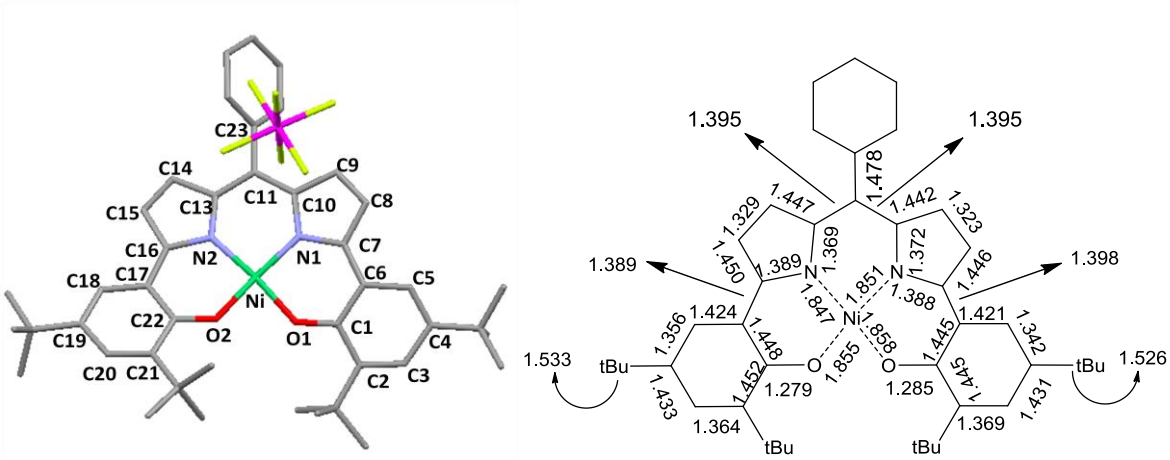


Figure 133: Structure cristallographique du complexe dioxydé $[Ni(10)]^+.SbF_6^-$ (ellipsoïdes à 30 %) et analyse des longueurs de liaison en Å (avec une erreur de ± 0.01 Å).

La structure électronique du complexe de Ni^{II} peut être décrite de deux façons différentes : le ligand est soit un diradical (ligand à couche ouverte, $[Ni(10)^{\bullet\bullet}]^+$) (Figure 134-a), soit une espèce diamagnétique (ligand à couche fermé résultant de l'appariement des deux radicaux, $[Ni(10)^{ox}]^+$) (Figure 134-b). Les longueurs de liaison sont représentées dans la Figure 133. Parmi les variations de longueur de liaison les plus significatives, on note par comparaison avec le complexe monooxydé, l'allongement des liaisons C17-C22 et C1-C6 (+0,03 et +0,04 Å) et le raccourcissement des liaisons C20-C21 et C2-C3 (-0,02 Å), O2-C22 et O1-C1 (-0,03 et -0.02 Å). Ces dernières possèdent donc un caractère double liaison plus marqué. De plus, les liaisons C17-C16 et C6-C7 se raccourcissent et les longueurs de liaison à l'intérieur des

cycles sont très similaires d'une moitié pyrrophénolique à l'autre. Ceci dénote un caractère entièrement conjugué du ligand.

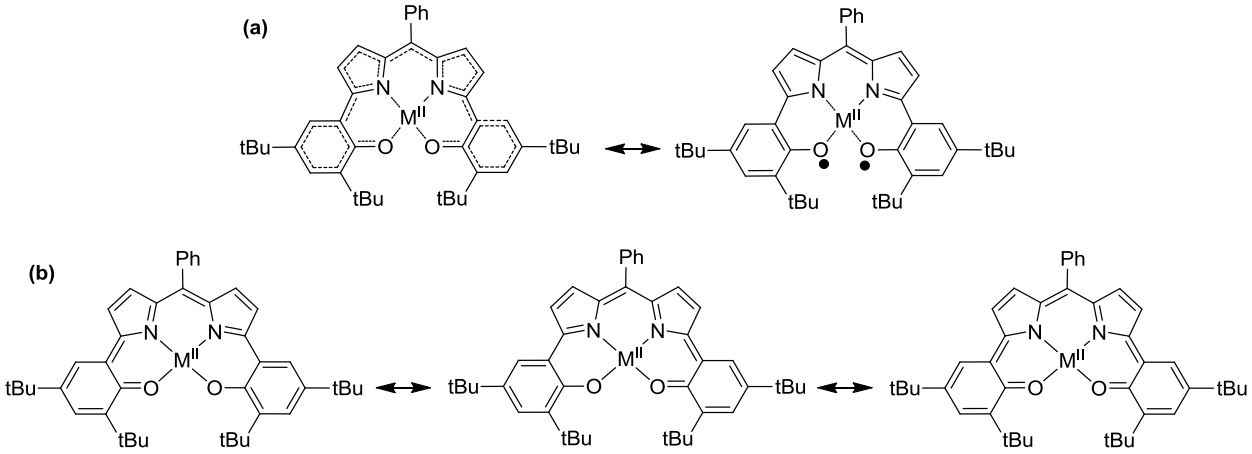


Figure 134: Représentation des différentes formulations possibles du complexe dioxydé sur le ligand: a) ligand diradicalaire $[Ni(10)^{\bullet\bullet}]^+$ et b) système à couche fermé $[Ni(10)^{ox}]^+$.

Bien que cette structure cristallographique puisse supporter les deux formulations, le système à couche fermé $[Ni(10)^{ox}]^+$ est considéré comme étant plus favorable du fait de la plus forte potentialité du ligand à délocaliser les charges. Ces résultats sont confortés par les calculs de chimie théorique qui prédisent que l'état (S = 0) (système à couche fermé, $[Ni(10)^{ox}]^+$) est fortement stabilisé (de 12.9 kcal/mol) par rapport à l'état (S = 1) (système à couche ouverte, $[Ni(10)^{\bullet\bullet}]^+$) pour $[NiL]^+$.

Tableau 21: Paramètres métriques expérimentaux et calculés (entre crochets) de la sphère de coordination des complexes $[Ni(10)]^+$ et $[Cu(10)]^+$ en Å.

Complexes	M-O1	M-O2	M-N1	M-N2	C-O1	C-O2
$[Ni(10)]^{+\,a}$	1.855 [1.842]	1.858 [1.842]	1.847 [1.852]	1.851 [1.852]	1.279 [1.283]	1.285 [1.283]
$[Cu(10)]^{+\,b}$	1.918 [1.915]	1.934 [1.918]	1.916 [1.921]	1.914 [1.922]	1.284 [1.279]	1.276 [1.277]

Paramètres métriques calculés en utilisant la fonctionnelle B3LYP. En considérant un état de spin : [a] S = 0, [b] S = ½ (ligand à couche fermée).

Tableau 22: Valeurs de la densité de spin calculé pour les complexes $[Ni(10)]^+$ et $[Cu(10)]^+$

	Valeur de la densité de spin [c]		
Complexes	Sur le métal	Sur les O	Sur les N
$[Ni(10)]^{+\,a}$	0	0	0
$[Cu(10)]^{+\,b}$	58.4%	10.2% et 8.7%	12.5% et 12.0%

[a et b] Calculés en utilisant la fonctionnelle B3LYP. En considérant un état de spin : [a] S = 0, [b] S = ½ (ligand à couche fermée).

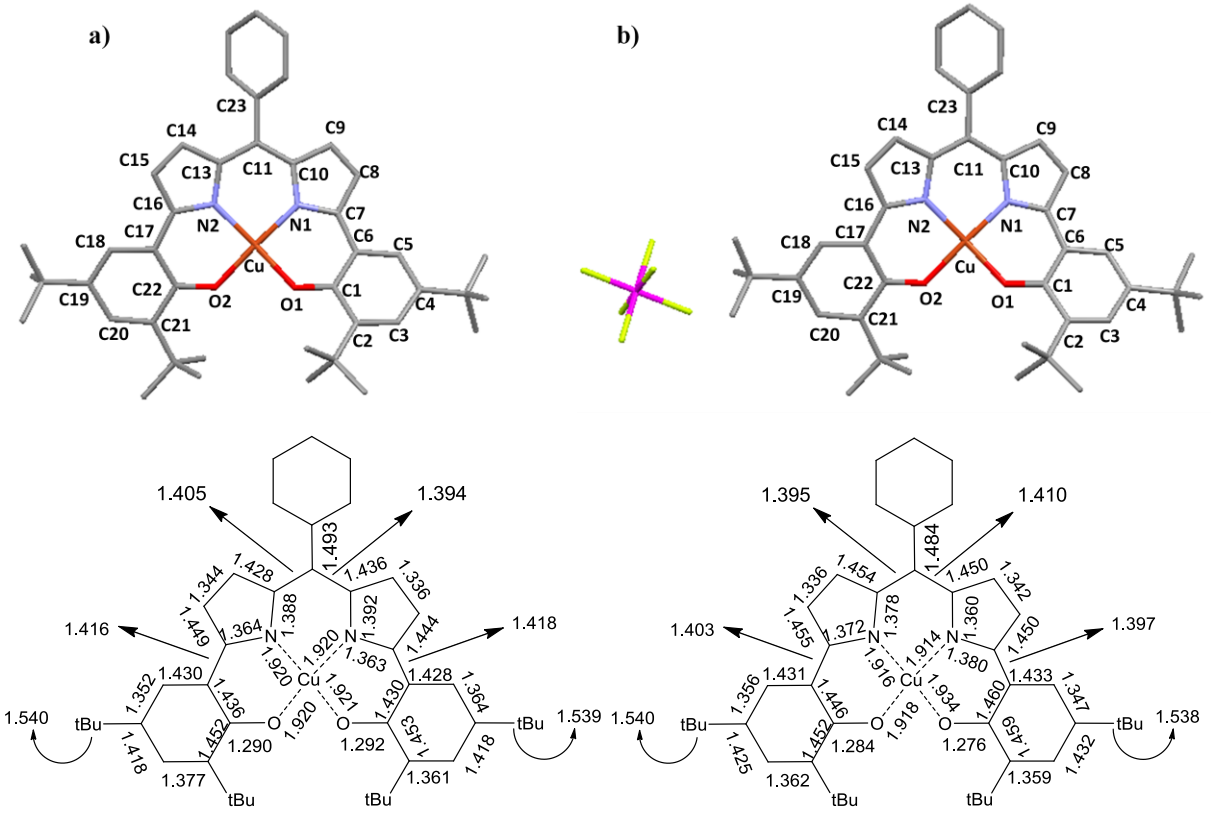


Figure 135: Structures cristallographiques des deux complexes a) monooxydé [Cu(10)$^{\bullet}$] et b) dioxydé [Cu(10)]$^{+}$.SbF$_6^{-}$ contenus dans la même maille élémentaire (ellipsoïdes à 30 %) et analyse des longueurs de liaison en Å (avec une erreur de ± 0.01 Å).

Le complexe dioxydé de Cu^{II} [Cu(10)]$^{+}$ est moins stable que son homologue de Ni^{II} et se réduit lentement en solution dans CH_2Cl_2 en [Cu(10)$^{\bullet}$]. Des cristaux ont néammoins pu être isolés après oxydation de [Cu(10)$^{\bullet}$] par un équivalent d'$AgSbF_6$ et diffusion de pentane dans la solution de CH_2CL_2 résultante. La maille élémentaire contient deux complexes de cuivre pour un seul contre-ion SbF_6^{-}, dénotant donc la présence d'une molécule monooxydée neutre [Cu(10)$^{\bullet}$] (Figure 135-a) et d'une molécule dioxydée [Cu(10)]$^{+}$ monocationique (Figure 135-b). Lorsque les longueurs de liaison du complexe dioxydé [Cu(10)]$^{+}$ sont comparées à l'espèce monooxydée [Cu(10)$^{\bullet}$] on note un allongement des liaisons C17-C22 et C1-C6 (+0,01 et +0,03 Å), et un raccourcissement des liaisons C20-C21 et C2-C3 (-0,02 Å) et O2-C22 et O1-C1 (-0,03 et -0.02 Å)). Le complexe de cuivre se comporte donc de manière identique au complexe de nickel, et ceci montre que la deuxième oxydation est également centrée sur le ligand. Les calculs théoriques confirment ce fait puisque l'état (S = 1/2) avec le ligand dans une configuration à couche ouverte (Cu(III)-radical, Figure 136) est beaucoup plus haut en énergie donc largement déstabilisé comparé aux autres états considérant une oxydation centré sur le ligand (voir ci-dessous).

Comme dans le cas du complexe de nickel, le ligand peut être considéré comme un système à couche fermée (ligand diamagnétique, $[Cu(10)^{ox}]^{+}$) ou à couche ouverte (ligand diradicalaire, $[Cu(10)^{\bullet\bullet}]^{+}$) (Figure 134). Dans ce dernier cas de figure, le complexe $[Cu(10)^{\bullet\bullet}]^{+}$ serait un système « multispin » puisque porteur du spin des deux radicaux (S_{rad1} et S_{rad2}= 1/2), et du Cu^{II} (S_{Cu} = 1/2) couplés. Les calculs théoriques prédisent que l'état Cu(II) avec le ligand dans une configuration à couche fermé $[Cu(10)^{ox}]^{+}$ (S_{tot} = S_{Cu} = 1/2, Figure 136-d) est fortement favorisé d'un point de vue énergétique. Celui-ci est en effet abaissé en énergie de 7.3 kcal/mol par rapport à un état (S_{tot} = 3/2) (ligand à couche ouverte) et de 8.8 kcal/mol par rapport S_{tot} = 1/2 (ligand à couche ouverte) issu de la symétrie brisée. $[Cu^{II}L]^{+}$ est donc décrit comme un complexe de Cu^{II} coordiné au ligand diamagnétique $[Cu(10)^{ox}]^{+}$.

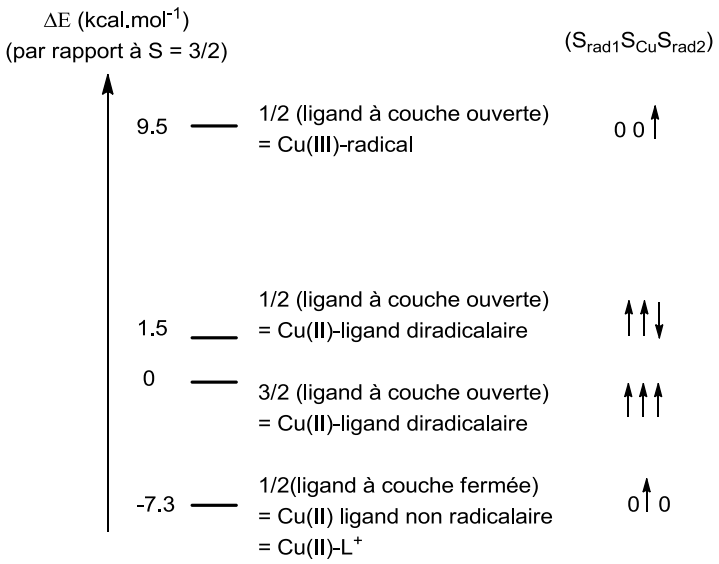


Figure 136: Représentation symbolique des états de spin et des énergies calculées correspondantes de $[Cu(10)]^{+}$.

6.6 Caractérisation RPE des composés $[Ni(10)^{\bullet}]$, $[Ni(10)]^{+}$, $[Cu(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)]^{+}$

Les spectres RPE des complexes $[Ni(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)^{\bullet}]$ ont été enregistrés en bande X (Figure 137). Le spectre du complexe monooxydé $[Ni(10)^{\bullet}]$ (S = 1/2) à 100 K indique une symétrie rhombique et une anisotropie du tenseur g (g_1 = 2.025, g_2 = 2.008, g_3 = 1.975, et g_{iso} = 2.003). La valeur de g_{iso} est typique d'un radical organique, et indique que l'oxydation n'est pas centrée sur l'ion métallique (la valeur typique d'un centre Ni^{III} étant g_{iso} = 2.18). Le caractère Ni^{III} contribue donc très peu à la SOMO. Le spectre de $[Ni(10)^{\bullet}]$ enregistré en bande X à 298 K possède un signal isotrope centré à g_{iso} = 2.004. Cette valeur de g est proche de la valeur de g d'un radical phénoxyle libre (≈ 2.005). Il a été montré que l'oxydation à un

électron de complexes de nickel-porphyrine conduisait à un radical cationique π délocalisé sur tout le squelette du ligand.[198] Le spectre RPE d'une telle espèce enregistré dans les mêmes conditions présente un signal isotrope avec une valeur de g_{iso} = 2.002. La valeur g_{iso} obtenue pour [Ni(10)$^{\bullet}$] indique donc que la densité de spin est délocalisée à la fois sur les unités phénoliques et le dipyrométhène.

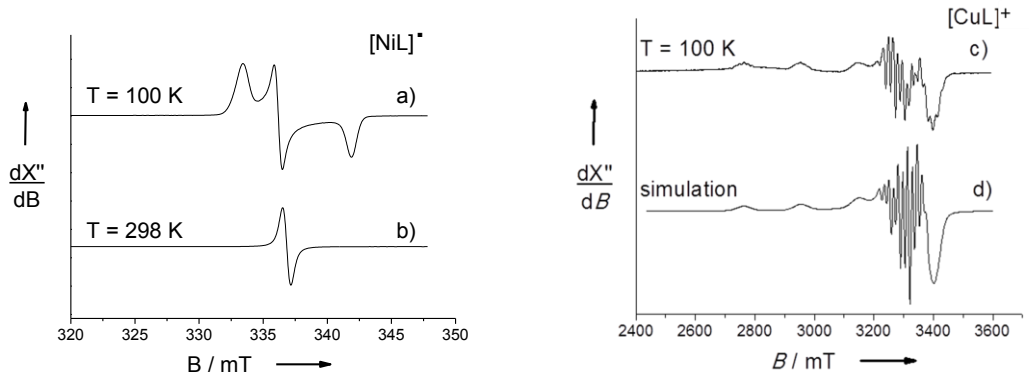


Figure 137: Spectres RPE en bande X de solutions à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 anhydre des complexes : a) monooxydé [Ni(10)$^{\bullet}$] enregistré à 100K et b) enregistré à 298 K ; et c) dioxydé [Cu(10)^{ox}]$^{+}$ généré par électrochimie (+ 0.1M TBAP) enregistré à 100 K. Le spectre d) représente la simulation du spectre c) en utilisant les paramètres détaillés dans le texte.

Les complexes de nickel monooxydés à base de porphyrine sont connus pour pouvoir effectuer du tautomérisme de valence par fixation de ligands exogènes (de type pyridine par exemple) en position axiale (Figure 138), [199] au même titre que les complexes de salen. Cependant, l'addition de pyridine au complexe monooxydé [Ni(10)$^{\bullet}$] n'induit pas de relocalisation de la SOMO sur le métal (pas de formation de [Ni^{III}(10)(pyr)$_2$] ou [Ni^{III}(10)(pyr)]) mais conduit à la disparition du signal RPE à 100 K. Le signal isotrope du composé de départ [Ni(10)$^{\bullet}$] centré à g_{iso} = 2.004 est cependant restauré lorsque le spectre est enregistré après quelques minutes à 298 K. La pyridine semble donc réduire le complexe [Ni(10)$^{\bullet}$] en [Ni(10)]$^{-}$ à basse température. Ce complexe se réoxyde ensuite spontanément et très rapidement lorsqu'il est placé à température ambiante sous atmosphère oxygénée. Le complexe dioxydé [Ni(10)^{ox}]$^{+}$ est silencieux en RPE à 100 K du fait de la configuration électronique à couche fermée du ligand et du caractère bas spin diamagnétique du Ni^{II}.

[198] Tsurumaki, H.; Watanabe, Y.; Morishima, I. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4186.
[199] Ghosh, A.; Wondimagegn, T.; Gonzalez, E.; Halvorsen, I. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 79.

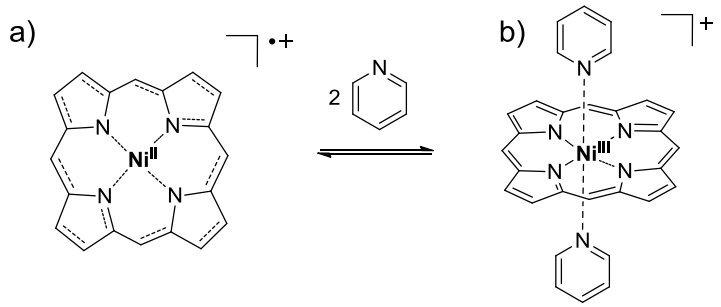


Figure 138: Représentation des deux tautomères de valence a) $[Ni^{II}(L)^{\bullet}]^{+}$ et b) $[Ni^{III}(L)(pyr)_2]^{+}$ pour un complexe porphyrinique de nickel monooxydé.

Le complexe $[Cu(10)^{\bullet}]$ est silencieux en RPE en bande X à la fois à 100 K et 10 K, ce qui peut paraître contradictoire avec l'état de spin fondamental calculé (S = 1). Ce phénomène peut cependant s'expliquer en considérant des paramètres d'écart en champ nul supérieur au quantum d'énergie de la bande X (0.3 cm^{-1}), comme c'est le cas pour certains complexes de cuivre radicalaires plan carrés.[139] Nous avons enregistré des spectres RPE en bande Q à 4 K, mais aucun signal caractéristique n'a pu être observé.

Les spectres RPE du complexe dioxydé $[Cu(10)]^{+}$ à 10 et 100 K sont typiques d'un complexe mononucléaire axial de Cu^{II} coordiné à un ligand diamagnétique (Figure 137-c). Les structures hyperfines et superhyperfines résultant de l'interaction entre le spin électronique (S =1/2) et les noyaux Cu^{II} (I = 3/2) et N (I = 1) sont bien visibles dans la région perpendiculaire du spectre. Ces résultats confirment l'hypothèse d'une oxydation centrée sur le ligand. En effet, une espèce de type $[Cu^{III}(10)^{\bullet}]^{+}$ devrait posséder une signature RPE typique d'un radical organique (le Cu^{III} est diamagnétique). Dans le complexe $[Cu(10)]^{+}$ où la seconde oxydation est également centrée sur le ligand, celui-ci peut être dans une configuration à couche fermée (S = 0) ou à couche ouverte comme nous l'avons vu. S'il est plus courant de déterminer la nature de l'état fondamental de spin dans un tel système par des mesures de magnétisme, les mesures de RPE en bande X peuvent sensiblement en apporter la preuve. Le spectre RPE du complexe $[Cu(10)]^{+}$ ne ressemble en aucun cas à un spectre typique d'un système (S_{tot} =3/2).[130] De plus il est peu probable que les spins des radicaux organiques soient couplés ferromagnétiquement entre eux et avec le Cu^{II}. Le système posséde donc un état fondamental de spin (S_{tot} = 1/2). Cet état peut résulter soit d'un fort couplage antiferromagnétique entre les deux radicaux organiques (ligand à couche ouverte, $[Cu(10)^{\bullet\bullet}]^{+}$) soit d'un Cu^{II} lié au ligand diamagnétique à couche fermé $[Cu(10)^{ox}]^{+}$. Nous avons vu précédemment que cette dernière configuration électronique était largement stabilisée d'un point de vu énergétique (de 16 $kcal.mol^{-1}$). Le spectre expérimental du complexe $[Cu(10)^{ox}]^{+}$ résulte donc uniquement d'un système mononucléaire de cuivre(II) (S_{tot} = S_{Cu} = 1/2). Le

signal est axial avec une structure hyperfine du Cu^{II}, et des valeurs de $g_{//} > g_{\perp}$. La structure superhyperfine observée dans la région perpendiculaire du spectre résulte de l'interaction du spin électronique du Cu^{II} avec le spin nucléaire des deux azotes des pyrroles ($I^N = 1$). Le spectre est bien reproduit par simulation en considérant des valeurs de $g_{//} = 2.214$ et $g_{\perp} = 2.045$ ainsi que le couplage du Cu^{II} avec deux atomes d'azotes ($A_{\perp N1} = A_{\perp N2} = 15.8$ MHz). Les constantes de couplage avec les azotes sont typiques de ligands à couche fermée plans (porphyrine, salen), confirmant donc notre hypothèse.

6.7 UV-vis et proche infra rouge de $[Ni(10)^{\bullet}]$, $[Ni(10)]^{+}$, $[Cu(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)]^{+}$ et analyse des transitions par calculs DFT

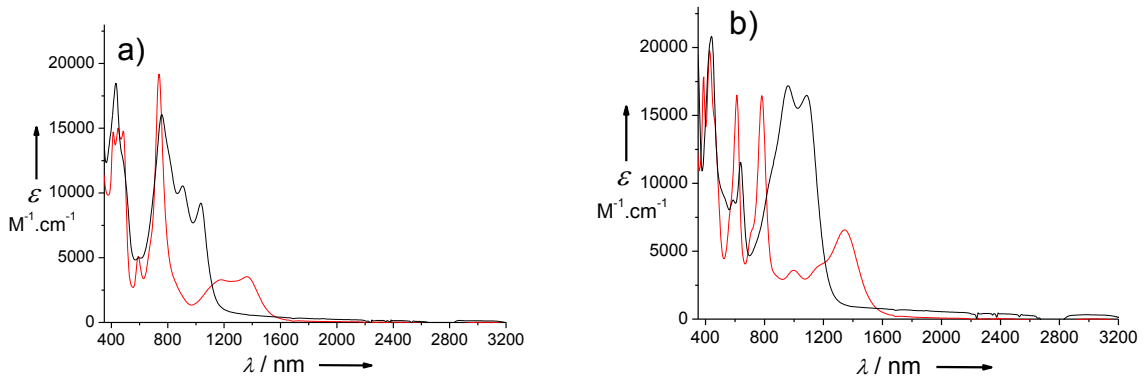


Figure 139: Spectres électroniques de solutions à 0.5 mM des complexes monooxydés $[Ni(10)^{\bullet}]$ a) et $[Cu(10)^{\bullet}]$ b) (lignes rouges), et des complexes dioxydés $[Ni(10)^{ox}]^{+}$ a) et $[Cu(10)^{ox}]^{+}$ b) générés par $AgSbF_6$ (lignes noires) dans CH_2Cl_2. T = 298 K, trajet optique = 1.000 mm.

Tableau 23: Propriétés électroniques des complexes $[Ni(10)^{\bullet}]$, $[Ni(10)]^{+}SbF_6^{-}$, $[Cu(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)]^{+}$ SbF_6^{-} [a]

Species	λ_{max} [nm] (ε [$M^{-1}.cm^{-1}$])
$[Ni(10)^{\bullet}]$	412 (14706), 448 (15006), 484 (14770), 592 (5101), 736 (19719), 1180 (3296), 1360 (3534)
$[Ni(10)]^{+}SbF_6^{-}$	432 (18475), 500 sh (11074), 760 (16050), 904 (10543), 1036 (9214)
$[Cu(10)^{\bullet}]$	388 (17835), 428 (19783), 464 sh (14419), 564 sh (7809), 612 (16502), 712 sh (6504), 780 (16450), 996 (3595), 1164 sh (3899), 1346 (6595)
$[Cu(10)]^{+}SbF_6^{-}$	440 (20827), 588 (8773), 636 (11532), 844 sh (10688), 960 (17182), 1084 (16469)

[a] Spectres UV-Vis et NIR des complexes monooxydés neutres et dioxydés par oxydation chimique à $AgSbF_6$, enregistrés à 298 K dans CH_2Cl_2. sh = épaulement, br = large.

Les spectres UV visible et proche IR des composés $[Ni(10)^{\bullet}]$, $[Ni(10)^{ox}]^{+}$, $[Cu(10)^{\bullet}]$ et $[Cu(10)^{ox}]^{+}$ ont été mesurés dans le dichlorométhane (Figure 139) et les transitions sont reportées dans le Tableau 23. La forte intensité des bandes suggére que celles-ci sont dûes à des transitions de transfert de charge (CT). La position et l'intensité des transitions sont très

similaires dans les complexes [Ni(10)$^{\bullet}$] ou [Cu(10)$^{\bullet}$] (seule la bande à 612 nm est plus intense dans le cas de [Cu(10)$^{\bullet}$]). Ces résultats suggèrent donc que les transferts de charge impliquent principalement le ligand (LLCT) et pas le métal.

Dans le but d'obtenir plus d'informations quant à la nature exacte des orbitales impliquées dans ces transitions, des calculs de TD-DFT ont été réalisés. Les méthodes B3LYP et CAM-B3LYP donnent essentiellement les mêmes résultats, seuls les résultats des calculs utilisant la fonctionnel B3LYP seront donc présentés. L'énergie des bandes prédites reproduit correctement les résultats expérimentaux (Tableau 24).

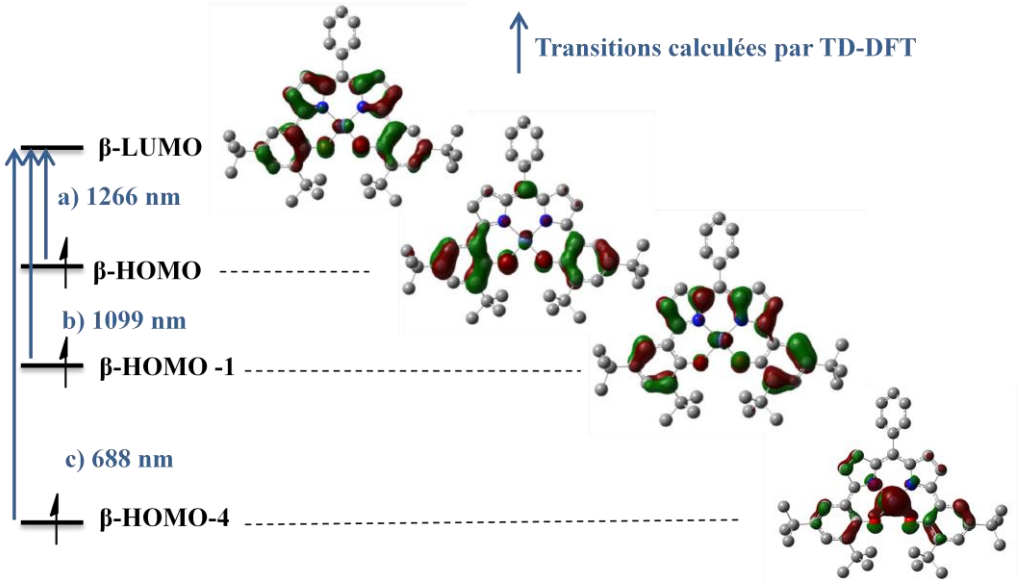


Figure 140: [Ni(10)$^{\bullet}$] : Attribution des transitions calculées par TD-DFT (S = 1/2, fonctionnelle B3LYP)

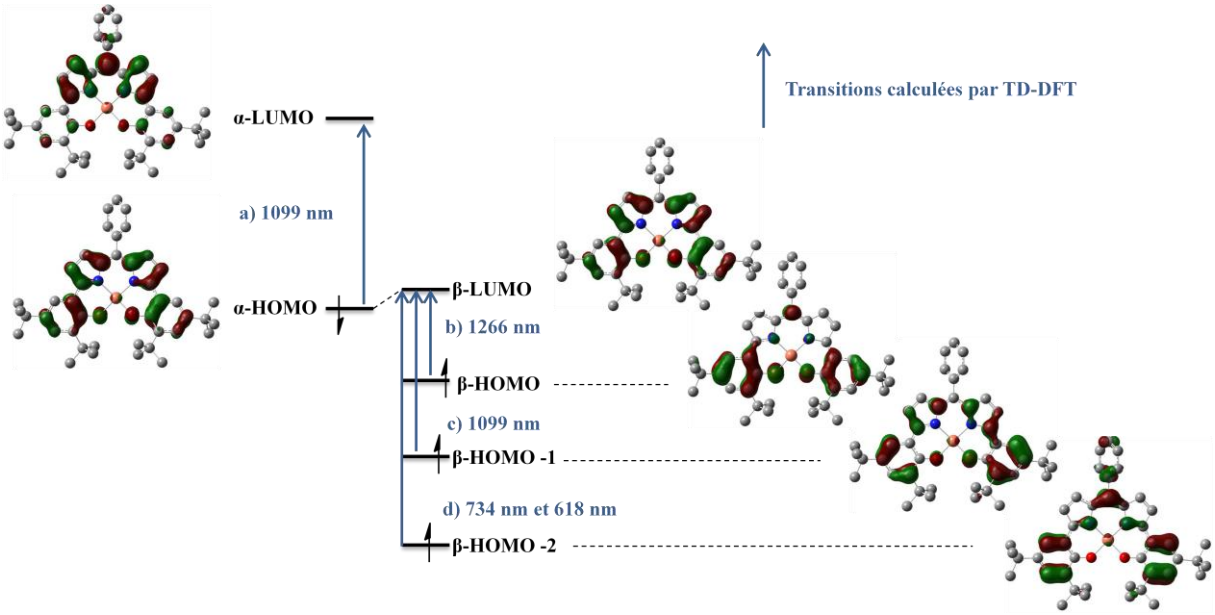


Figure 141: [Cu(10)$^{\bullet}$] : Attribution des transitions calculées par TD-DFT (S = 1, fonctionnelle B3LYP)

Dans le proche IR, deux transitions sont prédites à λ = 1266 nm (ƒ = 0.0717) et λ = 1099 nm (ƒ = 0.0364) pour [Ni(10)•]; et λ = 1307 nm (ƒ = 0.1019) et λ = 1035 nm (ƒ = 0.0551) [Cu(10)•]. Elles reproduisent les transitions observées expérimentalement à 1360 (3534 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 1180 nm (3296 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Ni(10)•] et à 1346 (6595 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 1164 nm (3899 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour [Cu(10)•].

La bande à plus basse énergie correspond dans les deux complexes à une transition β-HOMO → β-LUMO. Les orbitales donneuses sont principalement localisées sur les deux cycles phénoliques. Les orbitales acceptrices impliquent majoritairement les deux moitiés pyrrophénolates (Figure 140-a et Figure 141-b).

La bande de plus haute énergie correspond à une transition β-HOMO-1 → β-LUMO. Les orbitales donneuses sont localisées sur les deux moitiés pyrrophénolates et le métal, tandis que les orbitales acceptrices sont centrée sur les deux moitiés pyrrophénolates (Figure 140-c et Figure 141-c). Un transfert de charge supplémentaire de type α-HOMO → α-LUMO participe à cette transition dans le cas de [Cu(10)•]. Les orbitales donneuses sont localisées sur les deux moitiés pyrrophénolate et les orbitales acceptrices sur la structure dipyrrométhène (Figure 141-a).

Dans le domaine de l'UV visible, les transitions de forte intensité observées expérimentalement à 736 nm pour [Ni(10)•] et 780 nm pour [Cu(10)•] sont prédites respectivement à 688 nm (ƒ = 0.1264) et 734 nm (ƒ = 0.0759) par les calculs TD-DFT.

Dans le cas de [Ni(10)•] cette bande correspond à une transition β-HOMO-4 → β-LUMO présentant un caractète MLCT (transfert de charge du métal vers les deux moitiés pyrrophénolates) (Figure 140-c).

Dans le cas du complexe [Cu(10)•] cette bande correspond à une transition de type β-HOMO-2 → β-LUMO impliquant les orbitales des deux cycles phénoliques et du pont méthylène donneurs vers les orbitales des deux moitiés phénolates acceptrice (Figure 141-d). Cette transition contribue également à la bande de forte intensité observée expérimentalement à 612 nm.

Le fragment dipyrrométhène est connu pour posséder une bande de transition de forte intensité aux alentours des 500 nm. Il a de plus été montré que la substitution en α des azotes de ce fragment par des groupements électrodonneurs ou aromatiques conduisait à un

déplacement de cette bande vers le rouge (vers les basses énergies).[200] Dans ces complexes cette bande est fortement déplacée (environs 200 nm) vers les plus basses énergies. Ce déplacement est caractéristique de la congaison accrue dans le ligand hybride.

Tableau 24: Comparaison des transitions expérimentales et calculées par TD-DFT[a] pour [Ni(10)•] et [Cu(10)•]

		Longueur d'onde (nm)			
Complexe	**Transition (MO)**	**Exp.**	**Calc.**	**Force d'oscillateur**	**Attribution**
[Ni(10)•]	**β-HOMO → β-LUMO**	**1360**	**1266**	**0.0717**	**LLCT**
	β-HOMO-1 → β-LUMO	**1180**	**1099**	**0.0364**	**LLCT**
	β-HOMO-4 → β-LUMO	**736**	**688**	**0.1264**	**MLCT**
[Cu(10)•]	**β-HOMO → β-LUMO**	**1346**	**1307**	**0.1019**	**LLCT**
	β-HOMO-1 → β-LUMO **α-HOMO → α-LUMO**	**1164**	**1035**	**0.0551**	**LLCT**
	β-HOMO-2 → β-LUMO	**780**	**734**	**0.0759**	**LLCT**
	β-HOMO-2 → β-LUMO	**612**	**618**	**0.2779**	**LLCT**

[a] Voir section expérimentale pour le détails des calculs

Ces résultats contrastent tout à fait avec les résultats précédemment décrits pour les complexes de salen. En effet il a été montré que la délocalisation du radical dans les complexes de salen possédant un pont aliphatique s'effectuait principalement *via* le métal et que les transferts charge se manifestant dans le domaine du proche infra rouge étaient des bandes d'intervalence phenoxyle/phénolate. Dans ces complexes [M(10)•] les transitions observées dans le proche IR sont des transferts de charge pyrrophénoxyle → dipyrrométhène. La délocalisation du radical sur tout le squelette organique s'effectue ici *via* la structure entièrement conjuguée du ligand (et non *via* le métal). Il est alors aisé de comprendre que la nature du métal influence très peu la structure électronique de ces espèces. Les transferts de charge observés dans le proche IR témoignent de plus de la proximité énergétique des orbitales des cycles phénoliques et de la structure dipyrrométhène.

Les spectres UV-vis et proche IR des complexes dioxydés $[Ni(10)^{ox}]^+$ et $[Cu(10)^{ox}]^+$ sont dominés par des transitions intenses à 432 (18 475), 760 (16 050), 904 (10 543), 1036 (9214) nm et 440 (20827), 636 (11532), 960 (17182), 1084 (16469) nm respectivement. Les trois transitions à plus haute longueur d'onde ont été attribuées par TD-DFT à des transferts de charge comme résumé dans les Figure 142 pour $[Ni(10)^{ox}]^+$ et Figure 143 pour $[Cu(10)^{ox}]^+$.

[200] De Armond, M. K.; Carlin, C. M. *Coord. Chem. Rev*. **1981**, *36*, 325.

Les orbitales impliquées (β-HOMO-2 à β-LUMO et α-HOMO) sont de même nature que dans les espèces neutres (Figure 140, Figure 143). Ceci reflète le caractère hautement délocalisé de la charge dans ces deux complexes dioxydés, permis par le ligand entièrement conjugué dans une configuration électronique à couche fermée, et explique que cet état soit favorisé d'un point de vue énergétique.

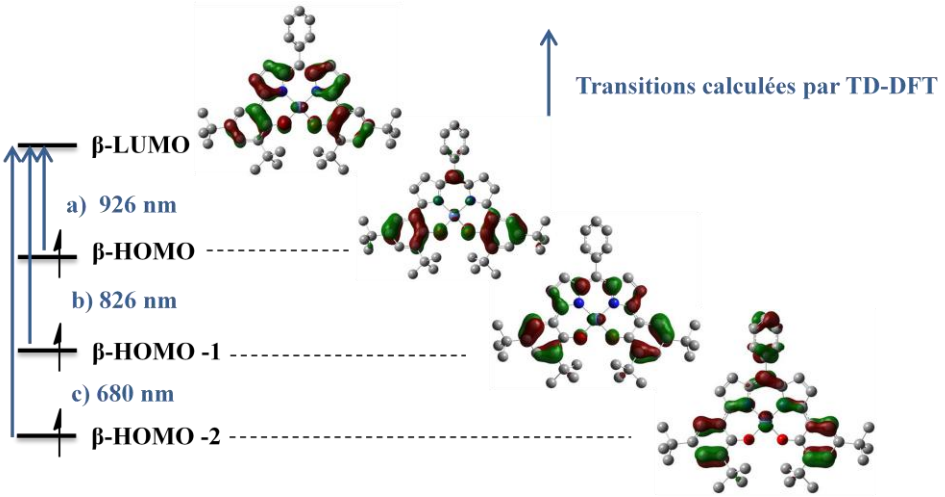


Figure 142: $[Ni(10)^{ox}]^{+}$: Attribution des transitions calculées par TD-DFT (S = 0, fonctionnelle B3LYP, isovalue = 0.035)

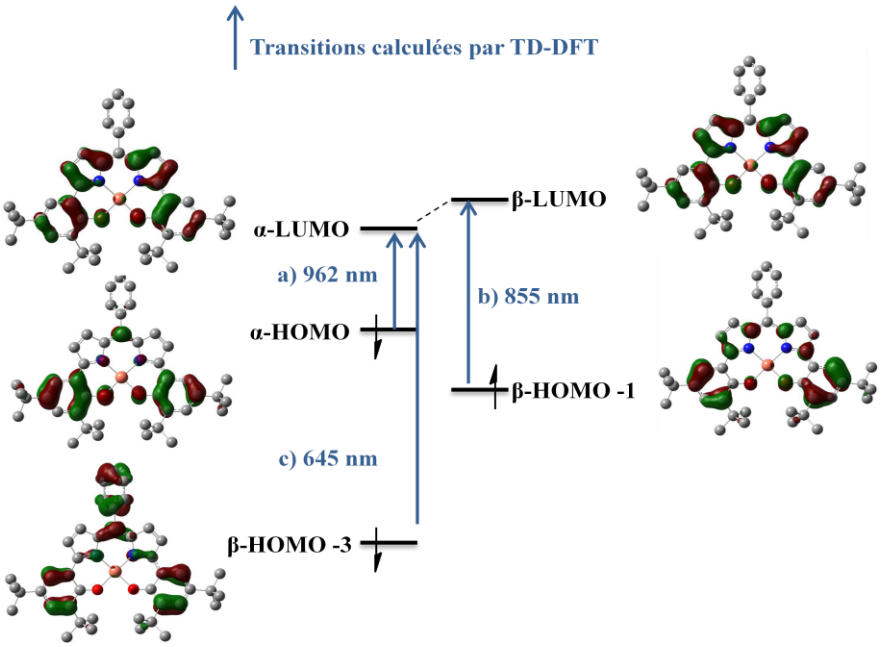


Figure 143: $[Cu(10)^{ox}]^{+}$: Attribution des transitions calculées par TD-DFT (S = ½ (ligand à couche fermé), fonctionnelle B3LYP, isovalue = 0.035)

Tableau 25: Comparaison des transitions expérimentales et calculées par TD-DFT[a] pour $[Ni(10)^{ox}]^+$ et $[Cu(10)^{ox}]^+$

Complexe	Transition (MO)	Longueur d'onde (nm)		Force d'oscillateur (Prédite)	Attribution
		Exp.	Calc.		
$[Ni(10)^{ox}]^+$	β-HOMO → β-LUMO	1036	926	0.1481	LLCT
	β-HOMO-1 → β-LUMO	904	826	0.0602	LLCT
	β-HOMO-2 → β-LUMO	760	680	0.3176	LLCT
$[Cu(10)^{ox}]^+$	α-HOMO → α-LUMO	1084	962	0.2394	LLCT
	β-HOMO-1 → β-LUMO	960	855	0.0910	LLCT
	α-HOMO-3 → α-LUMO	636	645	0.1770	LLCT

[a] Voir section expérimentale pour le détails des calculs

6.8 Conclusion :

Nous avons mis en évidence pour la première fois dans ces travaux une chimie oxydative centrée sur le ligand dans les complexes bis(di-*tert*-butyl-phénol)-dipyrrine (Figure 144). La SOMO entièrement délocalisée sur tout le squelette organique fournit aux espèces radicalaires un caractère hybride porphyrinyle-phénoxyle sans précédent et une stabilité très importante. Les complexes monooxydés radicalaires et dioxydés avec le ligand dans une configuration à couche fermée sont remarquablement accessibles du fait de la nature trianionique du ligand précurseur déprotoné. L'activité redox du ligand 10 est donc bien plus importante que celle des précurseurs salen et porphyrine correspondants. Le fait que ce ligand puisse stocker et relarguer des électrons, combiné au fait que celui-ci s'oxyde spontanément en espèce radicalaire en présence d'air fournit des perspectives prometteuses dans le domaine de la catalyse comme nous le verrons dans le chapitre IV.

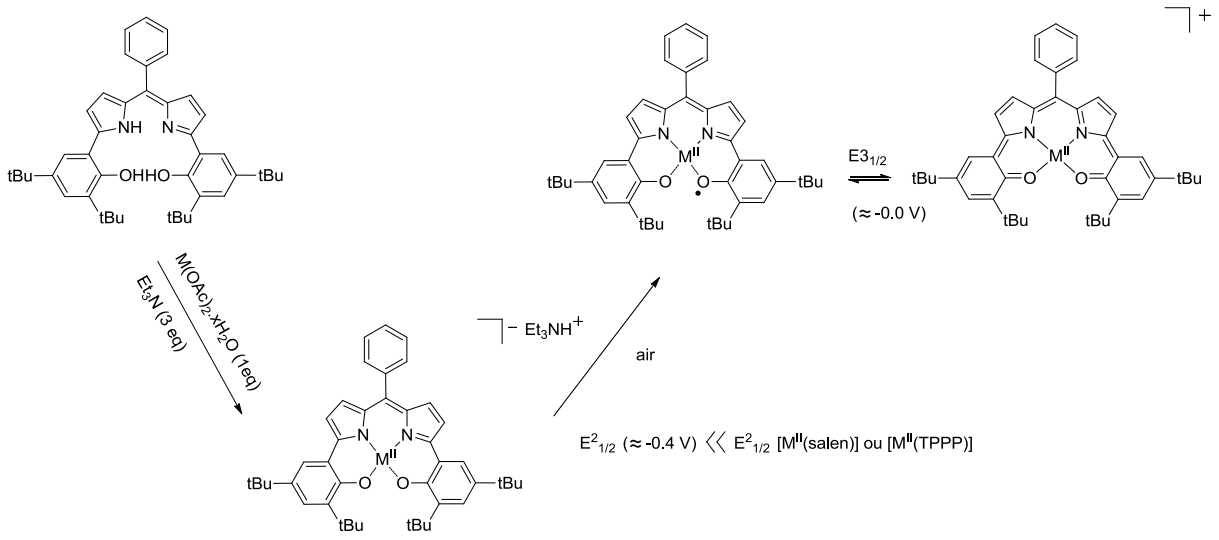


Figure 144 : Chimie en oxydation des complexes [Cu(10)] et [Ni(10)].

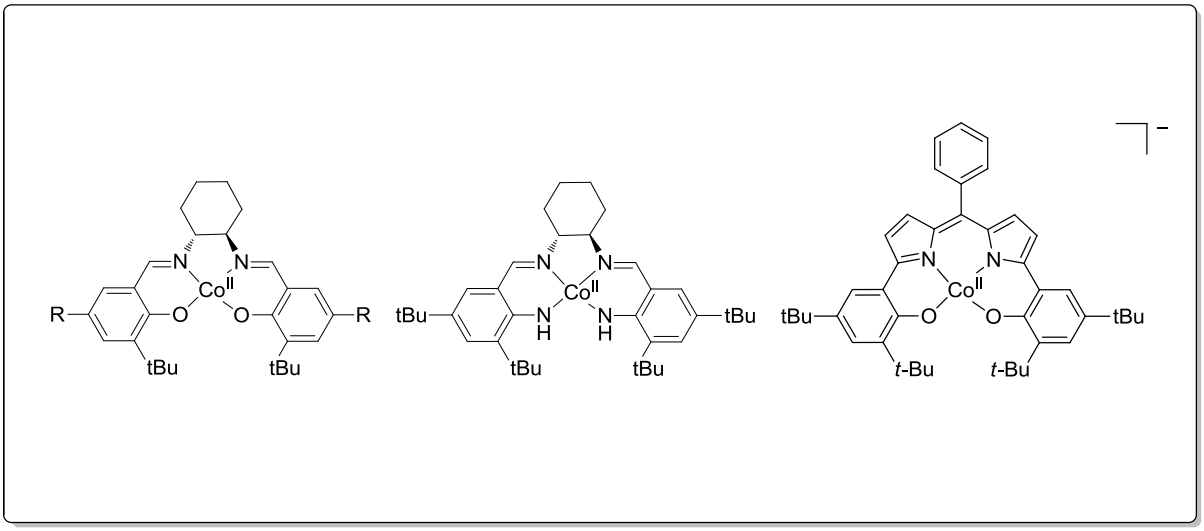
Chapitre III

Complexes de cobalt(II) impliquant des ligands redox actifs

Partie 1. Complexes salen de Co(II) 177

Partie 2. Complexes salen tétra-azotés de Co(II) 201

Partie 3. Complexes hybrides dipyrrométhène-phénolates de Co(II) 221



Partie 1. Complexes salen de Co(II)

1.1 Introduction.

Les complexes salen de cobalt sont d'une importance cruciale en catalyse,[82,201] en particulier dans les réactions d'ouverture de cycle époxyde[94,202,93(b)] ou d'oxydation d'alcools[203] (chapitre I, partie 5.3.3). Dans ces réactions, l'espèce active proposée est la forme monocationique du complexe, ou sa forme neutre si un ligand exogène anionique (chlorure, acétate) est lié en position axiale au métal. En principe, l'oxydation à un électron du complexe phénolate (Co^{II}-L) peut conduire soit à une espèce de type métal-ligand radicalaire (Co^{II}-$L^{\bullet}$) soit à une espèce avec le métal à un haut degré de valence (Co^{III}-L) comme noté dans l'Équation 13. Dans les travaux publiés, seule la forme salen cobalt(III)-bis(phénolate) est prise en compte et considérée comme étant l'espèce catalytique active.

$$Co^{II}\text{-phénolate} \underset{}{\overset{E^1_{1/2}}{\rightleftharpoons}} Co^{III}\text{-phénolate ou } Co^{II}\text{-phénoxyle}$$

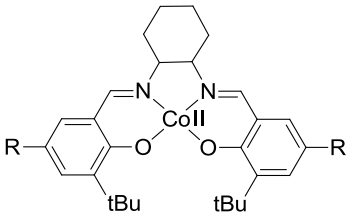
Équation 13 : Processus redox observés pour des complexes salen de cobalt

Dans la littérature, il existe cependant plusieurs exemples de complexes Co^{II}-$L^{\bullet}$ avec des ligands de famille différente. Cette forme Co(II)-phénoxyle est la forme pertinente résultant de l'oxydation de complexes de Co(II) avec deux ligands bidentates de type imidazole-phénolate[204] ou encore aminobenzophénolates stériquement encombrés (chapitre I, partie 4.3.3).[74]

Wieghardt *et al.* ont par ailleurs montré dans les complexes monooxydés de cobalt comportant deux ligands de type *o*-benzènedithiolate (ou *o*-phénylènediamine) que les orbitales redox actives du métal et du ligand étaient très proches en énergie.[72] Par conséquent l'orbitale simplement occupée (SOMO) posséde un caractère à la fois métallique et organique radicalaire (chapitre I, partie 4.3.2). Le caractère radicalaire de la SOMO dans cette série de

[201] Cozzi, P. *Chem. Soc. Rev*. 2004, 33, 410.
[202] (a) Schaus, S. E.; Brandes, B. D.; Larrow, J. F.; Tokunaga, M.; Hansen, K. B.; Goult, A. E.; Furrow, M. E.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307. (b) White, D. E.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 3633. (c) Lu, X.-B., Shi, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, R.; Zhang, Y.-J.; Peng, X.-J.; Zhang, Z.-C.; Li, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *126*, 1664. (d) Belser, T.; Jacobsen, E. N. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 967. (e) Kim, Y.-S.; Guo, X.-F.; Kim, G.-J. *Chem. Comm.* **2009**, 4296. (f) Zhu, X.; Venkatasubbaiah, K.; Weck, M.; Jones, C. W. *J. Mol. Cat. A: Chemical.* **2010**, *329*, 1.
[203] Bailey, C. L.; Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 321.
[204] Benisvy, L.; Bill, E.; Blake, A. J.; Collison, D.; Davies, E. S.; Garner, C. D.; Guindy, C. I.; McInnes, E. J. L.; McArdle, G.; McMaster, J.; Wilson, C.; Wolowska, J. *Dalton Trans.* **2004**, 3647.

complexes de cobalt est généralement mis en évidence par l'utilisation combinée de méthodes théoriques, structurales et spectroscopiques. D'après ces études, la présence de transition de transfert de charge du ligand vers le ligand (LLCT) dans la région du proche infra rouge (IR), est un marqueur de systèmes de type Co(II) impliquant des entités quinone et semiquinone coordinées.[75,76,72]



R = OMe **[Co(1^{OMe})]**
R = *t*-Bu **[Co(1^{tBu})]**

Figure 145: Structures des complexes neutres initiaux de cobalt étudiés dans cette partie.

Le spectre UV visible de la forme oxydée à un électron du complexe Co(II)-bis(phénolate) élaboré à partir du ligand de Jacobsen a récemment été publié (Figure 145 complexe [Co(1^{tBu})]).[205] Bien que ce complexe oxydé fut décrit comme une espèce de type Co(III)-bis(phénolate), celui-ci possède des bandes d'absorption dans la région du visible ainsi qu'une bande d'absorption qui commence à augmenter à $\lambda > 900$ nm et ressemble à la signature d'un complexe de Co(II) radicalaire.[205] Dans cette partie, nous allons évaluer la pertinence des formes radicalaires phénoxyles dans les complexes salen [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] oxydés à un et deux électrons (Figure 145). Nous étudierons l'influence des substituants en *para* des phénols, de la nature du solvant et de la présence de ligands exogènes fortement donneurs (tel que le *N*-méthylimidazole) sur la structure électronique, les processus redox et le caractère de la SOMO dans les complexes oxydés [Co(1^{OMe})]$^+$ et [Co(1^{tBu})]$^+$.

1.2 Synthèse des ligands et complexes [Co(1^{tBu})], [Co(1^{OMe})], [Co(1^{tBu})]$^+$, [Co(1^{OMe})]$^+$, [Co^{III}(1^{tBu})(im)$_2$]$^+$ et [Co^{III}(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$.

Le ligand $H_2$1^{OMe} a été synthétisé selon une procédure décrite,[139] et $H_2$1^{tBu} est disponible commercialement. Les complexes de Co(II) bas spin [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] ont été obtenus par métallation des ligands correspondants dans le méthanol avec un sel de Co(Ac)$_2$,4H_2O en condition anaérobie. Les monocristaux du complexe [Co(1^{OMe})] (Figure 145) ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de méthanol.

[205] Kemper, S.; Hrobarik, P.; Kaupp, M.; Schlörer, N. E. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 4172.

L'oxydation aérobie du complexe $[Co(1^{OMe})]$ dans une solution de méthanol/CH_2Cl_2 en présence de trois équivalents de *N*-méthylimidazole suivie de l'addition de $NaClO_4$ (permettant de faire précipiter le complexe) conduit au complexe diamagnétique $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+.ClO_4^-$ (Figure 146-a). Les monocristaux de ce complexe ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de méthanol. Le composé $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$ a été obtenu selon la procédure décrite.[206]

Lorsque l'oxydation monoélectronique des composés $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$ est réalisée par addition d'un équivalent de $AgSbF_6$ dans un solvant non coordinant (CH_2Cl_2), les complexes paramagnétiques $[Co(1^{OMe})]^+.SbF_6^-$ et $[Co(1^{tBu})]^+.SbF_6^-$ sont obtenus (Figure 146-b). Les monocristaux de $[Co(1^{OMe})]^+.SbF_6^-$ et $[Co(1^{tBu})]^+.SbF_6^-$ sont obtenus par diffusion de pentane dans une solution de CH_2Cl_2 concentrée.

Le complexe $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ peut être obtenu de manière alternative par addition de *N*-méthylimidazole à une solution de CH_2Cl_2 contenant le complexe $[Co(1^{OMe})]^+.SbF_6^-$ (Figure 146-c). Dans ce cas $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ est obtenu sous forme de sel de Cl^- ou de SbF_6^- (l'ion chlorure provenant certainement d'une réaction avec le solvant).

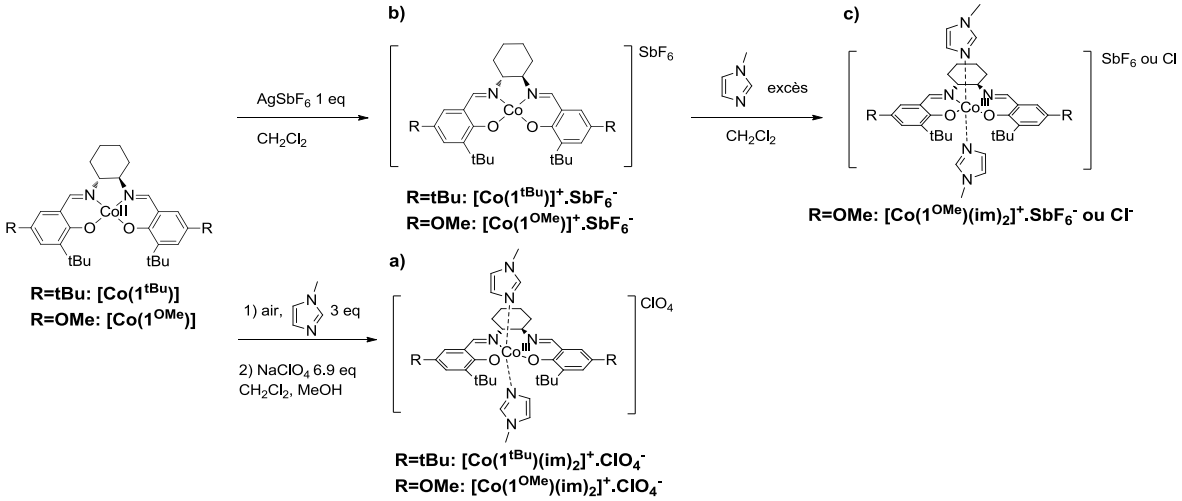


Figure 146 : Synthèse des complexes $[Co(1^{tBu})]^+.SbF_6^-$, $[Co(1^{OMe})]^+.SbF_6^-$, $[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^+$ et $[Co^{III}(1^{OMe})(im)_2]^+$

[206] Zhang, Y.-L.; Ruan, W.-J., Zhao, X.-J.; Wang, H.-G.; Zhu, Z.-A. *Polyhedron*. **2003**, *22*, 1535.

1.3 Géométrie et structure électronique de [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})].

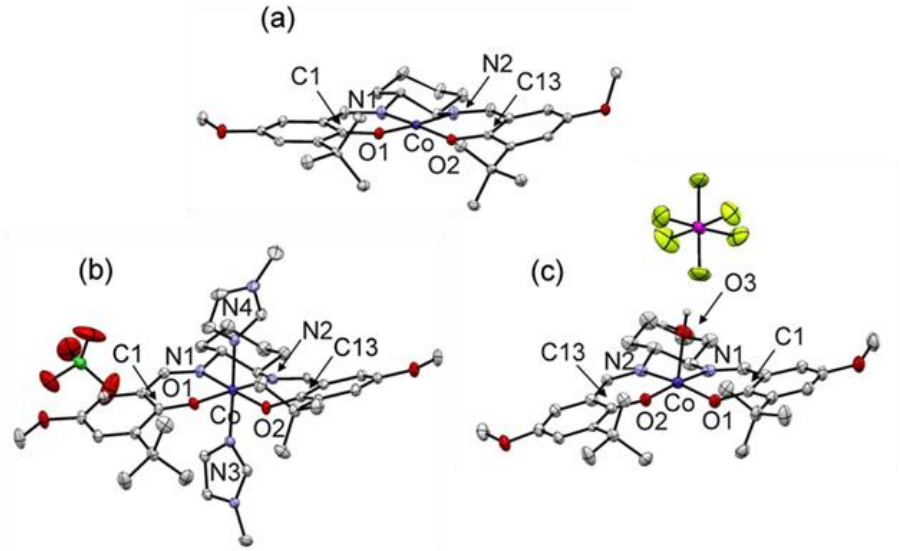


Figure 147: Structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X de (a) [Co(1^{OMe})]; (b) [Co(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$; (c) [Co(1^{OMe})]$^+$ (ellipsoïdes à 30 %). Les atomes d'hydrogène sont omis à l'exception de la molécule d'eau coordinée dans [Co(1^{OMe})]$^+$.

La structure cristallographique de [Co(1^{OMe})] obtenue par diffraction des rayons X est représentée dans la Figure 147 (celle du complexe [Co(1^{tBu})] a été décrite dans la littérature).[97] Dans [Co(1^{OMe})], l'ion cobalt(II) est coordiné dans une géométrie plan carré aux deux oxygènes O1, O2 et aux deux azotes N1, N2. L'angle formé par les deux plans O1-Co-N1 et O2-Co-N2 est faible (4.6°), et les angles O1-Co-O2, O1-Co-N2, O2-Co-N2 et N1-Co-N2 qui sont respectivement de 87.1(1), 93.8(1), 93.5(1) et 85.7(1)° ne diffèrent que très peu de 90°. La géométrie autour de l'ion métallique est donc très peu distordue. Les longueurs de liaisons Co-O1, Co-O2, Co-N1 et Co-N2 sont respectivement de 1.840(2), 1.853(2), 1.847(2) et 1.851(2) Å, et sont en accord avec un ion cobalt(II) dans une configuration bas spin. Ceci a été confirmé par spectroscopie RPE (voir paragraphe correspondant). A l'intérieur des deux cycles aromatiques, les longueurs des liaisons C1-O1 et C13-O2 (1.318 et 1.315 Å), et C4-O3 et C16-O4 (1.377 et 1.383 Å) dénotent un caractère methoxyphénolate.

Tableau 26: Longueurs de liaison expérimentales (exp) et calculées (calc) dans la sphère de coordination (Å) pour [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})].

liaison	**[Co(1^{OMe})]** (exp)	**[Co(1^{OMe})]** (calc)	**[Co(1^{tBu})]** (exp)	**[Co(1^{tBu})]** (calc)
Co-O1	1.840(2)	1.850	1.84(1)	1.851
Co-O2	1.853(2)	1.850	1.84(1)	1.853
Co-N1	1.847(2)	1.858	1.89(1)	1.860
Co-N2	1.851(2)	1.858	1.87(1)	1.861

[Co(1^{tBu})] possède une géométrie autour de l'ion métallique très proche de celle observée dans [Co(1^{OMe})], avec des longueurs de liaison Co-O1 et Co-O2 similaires (Tableau 26). Notons cependant que les longueurs de liaison Co-N1 et Co-N2 sont plus longues de 0.04 et 0.02 Å comparées à [Co(1^{OMe})]. Compte tenu de la faible résolution de la structure publiée, nous ne discuterons pas des différences de longueurs de liaison entre [Co(1^{tBu})] et [Co(1^{OMe})].

Les calculs DFT ont été réalisés avec la fonctionnelle B3LYP pour [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] en considérant ces systèmes dans un état de spin (S = ½). Les longueurs de liaison calculées par optimisation de géométrie reproduisent les valeurs expérimentales à 0.01 Å près (Tableau 26) pour [Co(1^{OMe})] et à 0.03 Å près pour [Co(1^{tBu})].

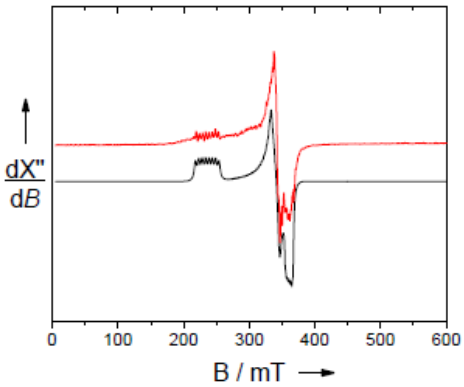


Figure 148: Spectre RPE en bande X de [Co(1^{OMe})] en solution à 1mM dans CH_2Cl_2. Ligne rouge : spectre expérimental, ligne noire : simulation en utilisant les paramètres donnés dans le texte. Freq Microonde : 9.45 GHz, Puissance : 5.5 mW ; Mod. Amp : 0.1 mT, Freq : 100 KHz ; T = 10 K.

Le spectre RPE en bande X à 10 K de [Co(1^{OMe})] dans CH_2Cl_2 est représenté dans la Figure 148. Il présente un signal anisotrope (S = ½) et un couplage hyperfin avec huit transitions provenant de l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire du cobalt (I_{Co} = 7/2). Le spectre peut être reproduit par simulation en utilisant les paramètres g_x = 2.92, g_y = 1.91, g_z = 2.03 (g_{iso} = 2.29) et $A_{x(Co)}$ = 210 MHz (les autres constantes de couplage hyperfin ne pouvant être déterminées précisément par simulation). Notons que les valeurs de g déterminées pour [Co(1^{OMe})] sont proches de celles de [Co(1^{tBu})] décrit précédemment (g_x = 3.21, g_y = 1.89, g_z = 1.98, g_{iso} = 2.36).[112,113] Ceci confirme que ces deux complexes possèdent une géométrie globale similaire en solution. Ces paramètres soulignent de plus le caractère d_{z2} de l'état fondamental. Ces résultats RPE montrent que la géométrie plan carré autour du Co(II) observée à l'état solide persiste en solution dans CH_2Cl_2. Les calculs DFT menés sur les géométries optimisées des deux complexes neutres confirment que les SOMO de

[Co(1^{OMe})] (56% d_{z2}, 40% d_{yz}) et [Co(1^{tBu})] (53% d_{z2}, 43% d_{yz}) possèdent un caractère métallique (Figure 149).

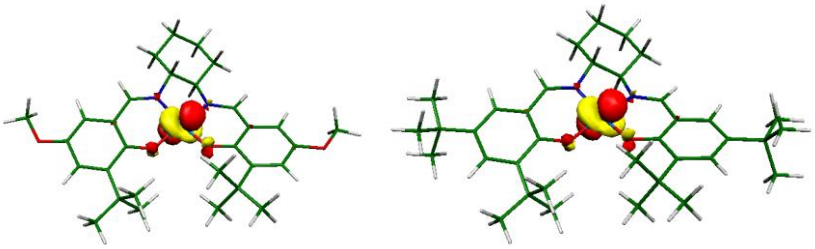


Figure 149: Localisation de la SOMO dans les complexes [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})].

Les spectres UV-visible des complexes neutres sont caractérisés par une transition intense à 423 nm (17330 M^{-1} cm^{-1}) pour [Co(1^{OMe})] et 419 nm (12990 M^{-1} cm^{-1}) pour [Co(1^{tBu})], ainsi qu'une bande d-d plus faible aux alentours de 500 nm (Figure 150). La forte intensité de la bande à plus haute énergie indique qu'elle provient d'un transfert de charge (CT) pour les deux complexes. La nature exacte des orbitales impliquées dans cette transition a été étudiée par TD-DFT. Dans les deux complexes [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})], la principale excitation électronique calculée qui contribue à la bande de CT est une transition βHOMO-3 → βLUMO+1 (λ_{calc} = 470 nm, f = 0.146 pour [Co(1^{OMe})] et λ_{calc} = 467 nm, f = 0.197 pour [Co(1^{tBu})]). Dans les deux cas, l'orbitale donneuse est purement métallique (d_{xz}), alors que l'orbitale acceptrice est une orbitale π délocalisée impliquant majoritairement les deux moitiés β-iminoalkoxy avec une légère contribution de l'orbitale d_{x2-y2}, et correspondent donc à des transfert de charge du métal vers le ligand (Figure 151). Bien que l'énergie calculée pour cette transition soit légèrement supérieure à l'énergie mesurée expérimentalement, les calculs prédisent correctement l'absence de déplacement significatif de cette bande entre [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})].

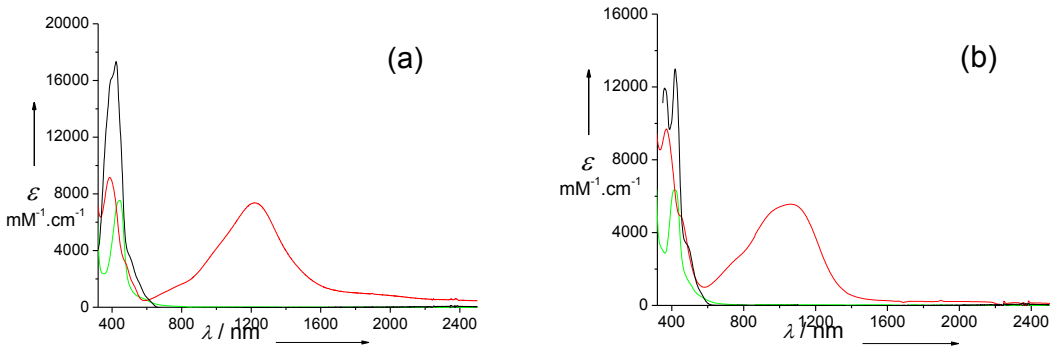


Figure 150: Spectres UV-Vis-NIR de solutions à 0.05 mM dans CH_2Cl_2 des complexes neutres et oxydés à un électron : a) [Co(1^{OMe})] (noir), [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ (vert) et [Co(1^{OMe})]$^+$ (rouge); b) [Co(1^{tBu})] (noir), [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ (vert) et [Co(1^{OMe})]$^+$ (rouge). T = 298 K.

Tableau 27: Donnés des spectres électroniques des complexes [a,b].

Complexe	λ_{max}, nm (ε, M^{-1} cm^{-1})
[Co(1^{OMe})]	390 (15850), 423 (17330), 509sh (3370), 557sh (1710)
[Co(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$	444 (7550), 584br (600)
[Co(1^{OMe})]$^+$	386 (9150), 1217br (7370)
[Co(1^{OMe})]$^{2+}$	408 (8120)[c]
[Co(1^{tBu})]	359 (11940), 419 (12990), 499sh (3040)
[Co(1^{tBu})(im)$_2$]$^+$	416 (6340)
[Co(1^{tBu})]$^+$	372 (9690), 452sh (4880), 1060br (5560)
[Co(1^{tBu})]$^{2+}$	402 (7720), 800br (1420)[c]

[a]: Solution dans CH_2Cl_2, *T* = 298 K

[b]: Abréviations utilisées: sh: épaulement; br: large

[c]: Solution dans CH_2Cl_2 +0.01 M TBAP, *T* = 240 K.

Tableau 28: Excitations électroniques calculées à basse énergie pour les complexes[a]

Complexe	Transition	λ, nm (*f*)
[Co(1^{OMe})]	βHOMO-3→ βLUMO+1	470 (0.146)
[Co(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$	βHOMO-1→ βLUMO+2	496 (0.126)
[Co(1^{OMe})]$^+$	βHOMO-2→ βLUMO	1013 (0.110)
[Co(1^{tBu})]	βHOMO-3→ βLUMO+1	467 (0.197)
[Co(1^{tBu})(im)$_2$]$^+$	βHOMO-1→ βLUMO+2	433 (0.082)
[Co(1^{tBu})]$^+$	βHOMO-2→ βLUMO+1	952 (0.158)

a: Dans CH_2Cl_2

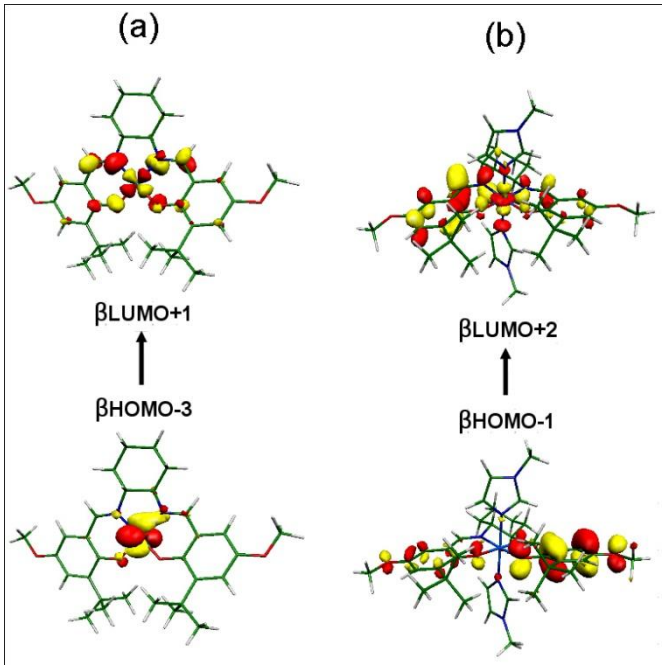


Figure 151: Attribution par TD-DFT de la transition à plus basse énergie dans (a) [Co(1^{OMe})] et (b) [Co(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$.

1.4 Electrochimie de [Co(1^{OMe})], [Co(1^{tBu})], [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ et [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$

Le comportement électrochimique des complexes [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] a été étudié par voltamétrie cyclique (CV) dans un solvant non coordinant CH_2Cl_2 (+ 0.1 M TBAP). Tous les potentiels redox sont résumés dans le Tableau 29. Les complexes [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] sont tous les deux redox actifs dans la gamme de potentiels de -1.0 à +1.0 V. Les courbes de CV de [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] présentent trois vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques (Figure 152).

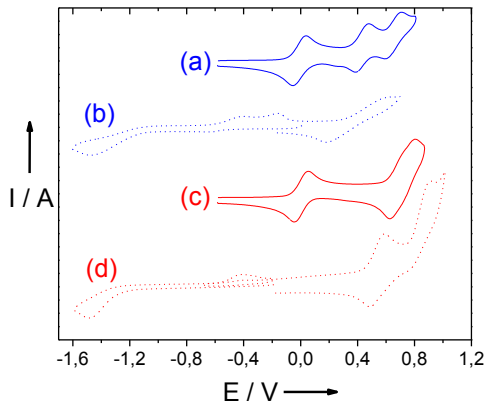


Figure 152: Courbes CV de solutions à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 (+ 0.1 M TBAP) de: (a) [Co(1^{OMe})], (b) [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ en présence de 10 eq de *N*-méthylimidazole, (c) [Co(1^{tBu})] et (d) [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ en présence de 10 eq de N-méthylimidazole. Les potentiels sont donnés par rapport au couple Fc^+/Fc de référence. Vitesse de balayage: 0.1 V / s; *T* = 298 K.

Tableau 29: Caractéristiques électrochimiques de [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] en solution dans CH_2Cl_2 [a].

Complexe	$E_p^{a,1}$	$E_p^{c,1}$	$E_{1/2}^1$	$E_p^{a,2}$	$E_p^{c,2}$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^3$
[Co(1^{OMe})]	0.04	-0.04	0.00	0.49	0.39	0.44	0.62
[Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$	-0.23	-1.61	-0.92	0.70	0.14	0.42	-
[Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ [b]	-0.40	-1.48	-0.94	0.65	0.19	0.42	-
[Co(1^{tBu})]	0.06	-0.04	0.01	0.65	0.75	0.70	0.74
[Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$	-	-1.43	-	0.59	0.49	0.55	-
[Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ [b]	-0.40	-1.48	-0.94	0.59	0.49	0.55	-

[a]: En présence de 0.1 M de TBAP. Valeurs de potentiel données en V *vs.* Fc^+/Fc, *T* = 298 K

[b]: En présence de 10 équivalents molaires de *N*-méthylimidazole

Les processus redox sont observés à $E_{1/2}^1$ = 0.00, $E_{1/2}^2$ = 0.44 et $E_{1/2}^3$ = 0.62 V pour [Co(1^{OMe})] et $E_{1/2}^1$ = 0.01, $E_{1/2}^2$ = 0.70 et $E_{1/2}^3$ = 0.74 V *vs.* Fc^+/Fc pour [Co(1^{tBu})]. Le potentiel de la première vague redox est indépendant de la nature des substituants en *para* des phénolates. Ceci suggère que ce processus d'oxydation est centré sur le métal. Des études spectroscopiques menées sur les espèces monooxydées (voir paragraphes suivants) ont

néammoins montré une contribution non négligeable du ligand à la SOMO. Ce couple redox n'est donc pas purement centré sur le métal. Le potentiel des secondes et troisièmes vagues d'oxydation est fortement dépendant des substituants sur le phénolate. Ces vagues correspondent à la formation successive des espèces Co^{3+}-phénoxyle et Co^{3+}-bis(phénoxyle) (Équation 14). La valeur de $\Delta E_{ox} = E_{1/2}^{3}-E_{1/2}^{2}$ est plus faible dans $[Co(1^{tBu})]$ comparé à $[Co(1^{OMe})]$ et reflète une communication plus faible entre les deux cycles phénolates non-innocents dans $[Co(1^{tBu})]$. On remarquera que ΔE_{ox} est inférieur pour les complexes de cobalt lorsqu'ils sont comparés aux homologues de nickel.

$$[Co^{II}(L)] \overset{E^{1}_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Co^{II}(L)^{\bullet}]^{+} \text{ ou } [Co^{III}(L)]^{+} \overset{E^{2}_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Co^{III}(L)^{\bullet}] \overset{E^{3}_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Co^{III}(L)^{\bullet\bullet}]^{+}$$

Équation 14 : Processus redox observés pour $[Co(1^{tBu})]$ et $[Co(1^{OMe})]$.

Les CV des complexes octaédriques cobalt(III)-bis(phénolate) $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{+}$ préparés par une oxydation à l'air de $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$ en présence de *N*-méthylimidazole sont représentées dans la Figure 152. Ces deux composés possèdent une vague irréversible en réduction à $E_p^{c,1}$ = -1.61 V pour $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ et $E_p^{c,1}$ = -1.43 V pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{+}$. Ce pic de réduction est associé à un pic d'oxydation centré à $E_p^{a,1}$ = -0.23 V pour $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ (séparation de pic ΔEp^1 de 1.38 V), alors qu'aucun pic d'oxydation associé n'est détecté pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{+}$. L'addition de 10 équivalents de *N*-méthylimidazole dans le milieu provoque la diminution de la valeur de ΔEp^1 de $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ à 1.08 V ($E_p^{c,1}$ = -1.48 ; $E_p^{a,1}$ = -0.40 V), et l'apparition d'un pic $E_p^{a,1}$ (qui était absent dans CH_2Cl_2 seul) à $E_p^{a,1}$ = -0.40 V pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{+}$ ($E_p^{c,1}$ = -1.48 V, donnant une valeur ΔEp^1 de 1.08 V). Lorsque le mileu contient du CH_2Cl_2 + 10 equivalents de *N*-méthylimidazole, les deux composés $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{+}$ possèdent une séparation de pic ΔEp^1 large et un potentiel de demi-vague $E_{1/2}^{1}$ identique (valeur du potentiel de demi-vague de -0.94 V calculée à partir des valeurs de $E_p^{c,1}$ et $E_p^{a,1}$). Ces caractéristiques indiquent que le processus redox est centré sur le métal dans ces conditions (couple redox Co(III)/Co(II)).[207,208] La diminution de la valeur de ΔEp^1 résultant de l'addition de *N*-méthylimidazole dans le milieu met clairement en évidence le fait qu'un réarrangement moléculaire s'effectue lors de la réduction du complexe octaédrique cobalt(III). Ce réarrangement est attribué au relargage de *N*-méthylimidazole dans le milieu après réduction, conduisant à la formation des complexes plans carrés de Co(II) $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$ (Figure 153). La valeur de $E_p^{a,1}$ est bien plus basse pour $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{+}$

[207] Schenk, K. J.; Meghdadi, S.; Amirnasr, M.; Habibi, M. H.; Amiri, A.; Salehi, M.; Kashi, A. *Polyhedron*. **2007**, 26, 5448.

comparé à [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})]. Ceci reflète le fait que le complexe de Co(III) est fortement stabilisé par la coordination de la base *N*-méthylimidazole en position axiale.[207]

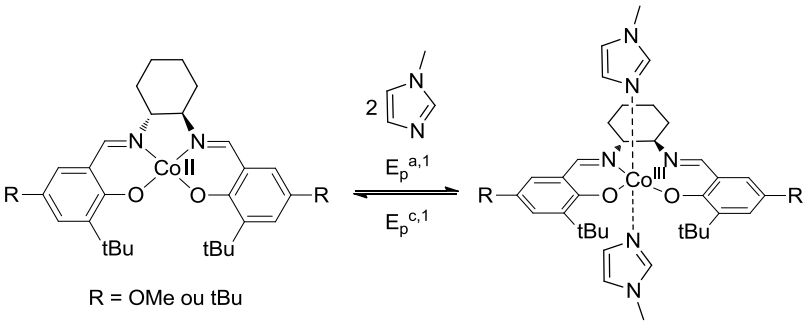


Figure 153: Processus oxydatifs pour [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})].

Le second processus d'oxydation se manifeste de façon différente dans les complexes [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ et [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$. Dans le cas de [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$, la séparation de pic ΔEp^2 est anormalement haute (ΔEp^2 > 0.5 V) et dépendante de la concentration de *N*-méthylimidazole, alors que dans le cas de [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ elle n'est que de 0.10 V et est indépendante de la concentration de *N*-méthylimidazole. Ce comportement est interprété comme étant dû soit au relargage du ligand *N*-méthylimidazole de [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ lors de l'oxydation soit à un processus cinétique lent à l'électrode. Pour déterminer l'origine de ce phénomène, nous avons synthétisé un analogue de [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ qui possède un pont éthylène à la place du pont cyclohexyle (Figure 26) noté [Co(5^{OMe})$(im)_2]^+$.[208] Pour ce complexe, un signal anodique est observé à une valeur de $E_{1/2}^2$ proche de celle [Co(1^{OMe})] (0.33 V), avec une valeur de ΔE_p^2 plus petite (0.08 V). Ces résultats suggèrent que la large séparation de pic ΔE_p^2 de [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ provient d'un processus cinétique lent à l'électrode. Néammoins des changements de coordination autour du métal provoqué par l'oxydation ne peuvent pas être définitivement exclus. Il est intéressant de noter que les potentiels de demi-vague $E_{1/2}^2$ (calculés au potentiel intermédiaire entre les valeurs de $E_p^{a,2}$ et $E_p^{c,2}$) se trouvent dans une gamme de potentiels comprise entre 0.42 V et 0.55 V pour tous les composés. Les valeurs de $E_{1/2}^2$ sont quasiment identiques dans [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ (0.44 et 0.42 V respectivement) alors qu'elles varient de 0.15 V lorsque [Co(1^{tBu})] est comparé à [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ (0.70 et 0.55 V respectivement). Les valeurs de $E_{1/2}^1$ sont observées dans une gamme de potentiels plus importante (-0.94 à 0.01 V pour tous les composés), les valeurs les plus basses étant observées pour les complexes porteurs des ligands *N*-méthylimidazole. Ces résultats indiquent que le degré de stabilisation par coordination de

[208] Nishinaga, A.; Tajima, K.; Speiser, B.; Eichhorn, E; Rieker, A.; Ohya-Nishiguchi, H.; Ishizu, K. *Chem. Lett.* **1991**, 1403.

N-méthylimidazole en position axiale est plus faible dans le cas du dication comparé au monocation. Ceci confirme que l'ion métallique est impliqué dans le premier processus d'oxydation.

1.5 Caractérisation des complexes monooxydés en présence de *N*-méthylimidazole.

En présence de *N*-méthylimidazole, l'oxydation de l'espèce neutre [Co(1^{OMe})] en son monocation correspondant peut être réalisée par une simple incubation aérobie en raison de la faible valeur de $E_{1/2}^{1}$ dans ces conditions.[209] L'addition de $NaClO_4$ à la solution résultante initie la cristallisation du complexe diamagnétique [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$.ClO_4^-. Sa structure est représentée dans la Figure 147-b et les longueurs des liaisons de coordination sont notées dans le Tableau 30. Dans [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ l'ion cobalt est dans une géométrie octaédrique avec deux ligands *N*-méthylimidazole coordinés tous deux en position apicale. Cette géométrie est très similaire à celle décrite pour le complexe [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$.[206] Les deux ligands *N*-méthylimidazole sont coordinés à des distances Co-N3 et Co-N4 respectivement de 1.965(3) et 1.955(3) Å. Les longueurs de liaison dans le plan équatorial Co-O1, Co-O2, Co-N1 et Co-N2 sont respectivement de 1.896(2) 1.881(2), 1.900(3) et 1.893(3) Å, avec un angle très faible formé entre les deux plans O1-Co-N1 et O2-Co-N2 de 2.8° (cette valeur étant de 4.4° pour [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$). L'allongement significatif (+ 0.05 Å) des liens de coordination équatoriaux dans [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ (comparé à [Co(1^{OMe})]), met en évidence un changement d'état d'oxydation du métal au cours de l'oxydation. L'examen des longueurs des liaisons C1-O1 et C13-O2 dans [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ confirme ce fait puisque celles ci ne sont pas affectées par l'oxydation (elles sont de 1.318 et 1.314 Å dans [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ comparées à 1.318 et 1.315 Å dans [Co(1^{OMe})]). La structure globale et les longueurs de liaison dans les cations [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$.SbF_6^- et [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$.Cl^- sont quasiment similaires à celles observées dans [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$.ClO_4^-, et ne seront donc pas commentées en détail.

Le spectre RMN^{1}H dans le MeOD de [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$ présente des résonances fines distribuées sur une petite fenêtre spectrale et reflète donc le caractère diamagnétique de ce

[209] L'oxydation de [Co(1^{tBu})] et [Co(1^{OMe})] par l'O_2 est initiée par la coordination d'un ligand *N*-méthylimidazole en position axiale. L'adduit octaédrique Co(III)-$O_2^{\bullet-}$ se forme ensuite (Gall, R.S.; Rogers, J.F.; Schaefer, W.P.; Christoph, G.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5135) puis est lentement converti en [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ ou [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$. Les adduits superoxo/*N*-methylimidazole de [Co(1^{tBu})] et [Co(1^{OMe})] sont paramagnétiques et présentent des spectres RPE similaires (Annexe 4). Les adduits superoxo de [Co(1^{tBu})] et [Co(1^{OMe})] sont convertis à des vitesses différentes en [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ ou [Co(1^{OMe})$(im)_2$. Après une heure, plus de 95 % de cet adduit est converti dans le cas de [Co(1^{OMe})] alors que seulement 50 % est converti dans le cas de [Co(1^{tBu})].

complexe en solution. Les résultats de RMN combinés à ceux de diffraction des rayons X montrent sans ambiguité que $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ est un complexe bas spin octaédrique cobalt(III)-bis(phénolate).[206]

Tableau 30: Comparaison des longueurs de liaison expérimentales (exp) et calculées (calc) (Å) pour les complexes monooxydés $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$.[a]

Liaison	$[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ (exp)	$[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ (calc)	$[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ (exp)	$[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ (calc)
Co-O1	1.896(2)	1.914	1.881(3)	1.923
Co-O2	1.881(2)	1.905	1.883(3)	1.905
Co-N1	1.900(3)	1.917	1.882(4)	1.917
Co-N2	1.893(3)	1.909	1.869(4)	1.904
Co-N3	1.965(3)	1.974	1.938(5)	1.973
Co-N4	1.955(3)	1.962	1.930(4)	1.961

[a]: Distances mesurées expérimentalement dans les sels **$[Co(1^{OMe})(im)_2]^+.ClO_4^-$** et **$[Co(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$**.

Des calculs de DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP ont été menés sur les complexes $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ en les considérant dans un état fondamental de spin singulet (ion métallique cobalt(III) bas spin). L'allongement expérimental des liens équatoriaux Co-O et Co-N est correctement prédit par optimisation de géométrie de ces deux systèmes (Tableau 30). Les longueurs de liaison calculées reproduisent les valeurs expérimentales à 0.02 Å près pour $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et 0.035 Å près pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$. Les liaisons axiales sont celles qui sont reproduites avec le moins de précision. La géométrie de l'ion métallique est également parfaitement prédite, avec une déviation calculée de ±0.04 Å des atomes coordinant par rapport au plan O1O2N1N2 et un angle entre les deux plans O1-Co-N1 et O2-Co-N2 de 3° à la fois dans $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$. Une légère asymétrie est observée dans les liens de coordination et peut être partiellement due à un positionnement asymétrique des ligands *N*-méthylimidazole dans la molécule.

Les spectres UV-vis-NIR de $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ dans CH_2Cl_2 sont représentés dans la Figure 150. Les spectres sont dominés par une bande à 444 nm (7550 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et 416 nm (6340 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ (Tableau 27). D'après les calculs de TD-DFT qui ont été réalisés, la principale excitation électronique contribuant à cette bande est à une transition βHOMO-1 → βLUMO+2 ($\lambda_{\chi\ calc}$ = 496 nm, f = 0.126 pour $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $\lambda_{\chi\ calc}$ = 433 nm, f = 0.082 pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$, Tableau 28). L'orbitale donneuse est une orbitale du système π délocalisé impliquant les deux cycles phénolates, et l'orbitale acceptrice est une orbitale du système π délocalisé impliquant à la fois

les deux moitiés salicylidène et le métal (pure d_{z2} dans $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$, et mélange de d_{z2} et de d_{xz} pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$) (Figure 151). En dépit du fait que l'énergie de cette transition est légèrement surestimée par les calculs, l'accroissement de l'énergie de cette transition pour $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ comparé à $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ est correctement prédite.

1.6 Caractérisation des complexes monooxydés dans CH_2Cl_2.

Les complexes neutres $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$ ont été oxydés dans CH_2Cl_2 par addition de $AgSbF_6$ (oxydant monoélectonique). En effet, dans ces conditions l'oxygéne n'est pas suffisament oxydant pour oxyder ces complexes. La diffusion de pentane dans les solutions résultantes permet d'isoler les monocristaux de $[Co(1^{OMe})]^+.SbF_6^-$ et $[Co(1^{tBu})]^+\bullet SbF_6^-$. Les structures cristallographiques de ces complexes ont été obtenues par diffraction des rayons X. Cependant, la faible résolution de la structure de $[Co(1^{tBu})]^+.SbF_6^-$ due à la qualité insuffisante des cristaux ne permet pas d'analyser sa structure en détail. La discussion pour ce composé se limitera à des commentaires généraux.

Dans $[Co(1^{OMe})]^+.SbF_6^-$ (Figure 147-c) l'ion métallique est coordiné dans une géométrie pyramide à base carré aux quatre atomes O1, O2, N1 et N2 du plan équatorial et à une molécule d'eau additionnelle en position apicale (longueur de liaison Co-O3 de 2.094(3) Å). Les atomes de la base N_2O_2 sont coplanaires, et l'ion cobalt est déplacé de 0.130 Å par rapport à ce plan vers l'atome O3. Les longueurs des liaisons Co-O1, Co-O2, Co-N1 et Co-N2 sont de 1.850(2), 1.847(2), 1.884(3) et 1.870(3) Å. Dans $[Co(1^{OMe})]^+$ les longueurs des liaisons Co-O sont significativement plus courtes que dans $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$, mais sont quasiment identiques à celles mesurées dans $[Co(1^{OMe})]$ (la moyenne des distances des liaisons Co-O étant de 1.846(3) Å dans $[Co(1^{OMe})]$). De plus, on peut noter que les longueurs de liaison Co-O sont plus faibles que celles reportées pour des complexes d'organocobalt(III) salophen en géométrie pyramide à base carré impliquant un ligand alkyl coordiné en axial (1.865-1.914 Å),[210] ou pour des complexes de cobalt(II) salen en pyramide à base carré (1.90 Å),[211] mais sont proches de celles reportées pour l'adduit halogéné ($[Co(1^{tBu})(Cl)]$ du catalyseur de Jacobsen (1.844 Å).[212] D'un autre côté les valeurs des longueurs des liaisons équatoriales Co-N dans $[Co(1^{OMe})]^+$ sont intermédiaires entre celles observées dans

[210] Marzilli, L. G.; Summers, M. F.; Bresciani-Pahor N.; Zangrando, E.; Charland, J.-P.; Randaccio, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6880.
[211] Calligaris, M.; Minichelli, D.; Nardin, G.; Randaccio, L. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2411.
[212] Cohen, C. T.; Thomas, C. M.; Peretti, K. L.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Dalton Trans.* **2006**, 237.

$[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et dans $[Co(1^{OMe})]$. Toutes ces données mettent en évidence une différence de structure électronique de l'ion métallique dans les deux cations $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$. Le spectre RMN^{1}H du cation $[Co(1^{OMe})]^+$ confirme ce fait puisqu'il présente des résonances larges distribuées sur une fenêtre spectrale importante, montrant que ce complexe est paramagnétique en solution.[205] Bien qu'il soit paramagnétique, $[Co(1^{OMe})]^+$ est silencieux en RPE en bande X aussi bien à 10 qu'à 100 K. Ce comportement peut résulter de paramètres d'écarts en champ nul plus importants que le quantum d'énergie de la bande X (0.3 cm^{-1}), comme cela a pu être observé pour des complexes de cuivre(II)-radical salen.[139] Un comportement similaire est observé pour le cation $[Co(1^{tBu})]^+$ qui possède également un ion cobalt coordiné dans une géométrie pyramide à base carré à une molécule d'eau en position apicale.[205]

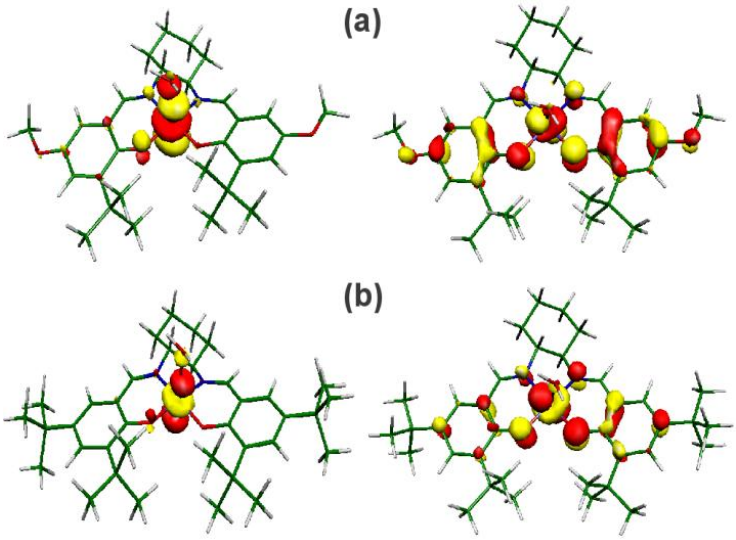


Figure 154: Localisation des SOMOs dans (a) $[Co(1^{OMe})]^+$ et (b) $[Co(1^{tBu})]^+$.

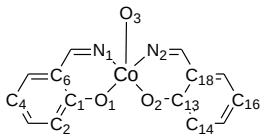
Des calculs de DFT ont été menés sur $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ en les considérant dans un état fondamental de spin singulet et/ou triplet. Les longueurs de liaison calculées par optimisation de géométrie de la forme triplet de $[Co(1^{OMe})]^+$ reproduisent celles de sa structure RX à 0.01 Å près (Tableau 37). Les longueurs de liaison calculées dans la forme singulet divergent légèrement, en particulier les liaisons Co-O, lorsqu'elles sont comparées aux longueurs de liaison expérimentales (surestimées d'environ 0.025Å). De plus, l'état triplet est favorisé d'un point de vu énergétique par rapport à l'état singulet puisqu'il est plus bas de 22.9 kcal.mol^{-1} pour $[Co(1^{OMe})]^+$ et de 16.1 kcal.mol^{-1} pour $[Co(1^{tBu})]^+$. La forme diamagnétique n'est donc pas pertinente. Les contributions de chaque atome à la population de spin dans les états triplets de $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ sont résumées dans le Tableau 31.

Pour les deux complexes, plus de 70% de la densité totale de spin se trouve localisée sur le métal, et le restant est équitablement distribué sur les deux moitiés phénoxyles.

Tableau 31: Contributions individuelles des atomes à la densité de spin dans $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$, $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$ [a]

Atome	$[Co1^{OMe})]^+$	$[Co1^{tBu})]^+$	$[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$	$[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$
Co	**1.45**	**1.50**	**0.01**	**0.02**
O1	**0.11**	**0.09**	**0.00**	**0.01**
O2	**0.11**	**0.09**	**0.24**	**0.27**
O3	**0.05**	**0.05**	**-**	**-**
N1	**0.02**	**0.02**	**0.00**	**0.00**
N2	**0.02**	**0.02**	**0.04**	**0.08**
C1	**0.01**	**0.01**	**0.00**	**0.00**
C2	**0.03**	**0.03**	**0.00**	**0.00**
C4	**0.04**	**0.04**	**0.00**	**0.00**
C6	**0.03**	**0.03**	**0.00**	**0.00**
C13	**0.01**	**0.01**	**0.10**	**0.06**
C14	**0.03**	**0.03**	**0.17**	**0.16**
C16	**0.04**	**0.04**	**0.22**	**0.26**
C18	**0.04**	**0.03**	**0.08**	**0.13**

[a]: Numérotation des atomes utilisée:



Les deux SOMOs des formes triplets de $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ sont représentées dans la Figure 154. Dans $[Co(1^{OMe})]^+$ une des SOMOs possède un caractère fortement métallique (82%) et les atomes coordinants du ligand contribuent légèrement du fait du caractère covalent des liaisons métal-ligand. La seconde SOMO possède un caractère principalement phénoxyle (66%) avec une contribution du métal de 33%. L'analyse des SOMOs montre donc un fort mélange d'orbitales dans $[Co(1^{OMe})]^+$, ce qui confère au cation un caractère radicalaire non négligeable. En conséquence, $[Co(1^{OMe})]^+$ doit être décrit par les trois formes de résonance représentées dans la Figure 155.[75] La première SOMO de $[Co(1^{tBu})]^+$ possède un caractère fortement métallique (87%), alors que la seconde possède à la fois un caractère ligand (54%) et métallique (45%). Comme pour $[Co(1^{OMe})]^+$, les calculs DFT mettent en évidence une contribution non négligeable de l'isomère de valence Co(II)-radical dans le cas de $[Co(1^{tBu})]^+$. La contribution plus importante du ligand (phénoxyle) à la SOMO dans le cas de $[Co(1^{OMe})]^+$ comparé à $[Co(1^{tBu})]^+$, résulte de l'accroissement du caractère électronneur des groupements méthoxyles comparés aux groupements –tBu (comme nous avons pu le voir dans la partie I-1).[121]

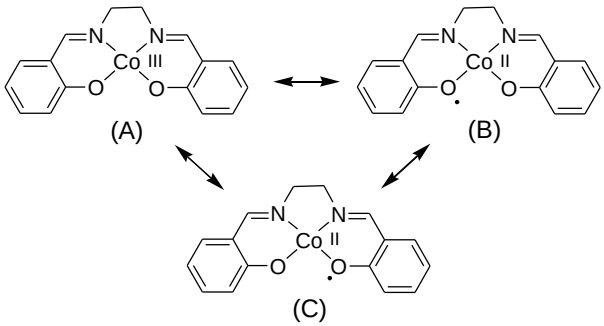


Figure 155: Formes de résonance décrivant les complexes de Co(II) oxydés à un électron.

Les spectres UV-vis-NIR de $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ sont représentés dans la Figure 150. Les deux cations absorbent significativement dans toute la région du visible. Ce comportement est similaire à celui observé pour les complexes salen radicalaire de nickel[136,213] ou les complexes de cobalt possédant une structure iminosemiquinonate radicalaire.[75,76,72] Une caractéristique importante de ces spectres est la présence d'une bande d'absorption dans le proche IR respectivement à 1220 nm (7370 M^{-1} cm^{-1}) pour $[Co(L_1^{OMe})]^+$et 1060 nm (5560 M^{-1} cm^{-1}) pour $[Co(1^{tBu})]^+$. Rappelons qu'aucune bande dans le proche IR n'est observée pour les composés $[Co^{II}(1^{OMe})]$, $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$, $[Co(1^{tBu})]$ ou $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$ (Tableau 27). Ces bandes sont quasiment aussi intenses pour les deux composés et ne peuvent pas provenir de transition d-d. Celles-ci sont donc attribuées à une transition de CT. De plus ces transitions se situent à relativement basse énergie ce qui indique que l'écart énergétique entre l'état fondamental et excité est faible.

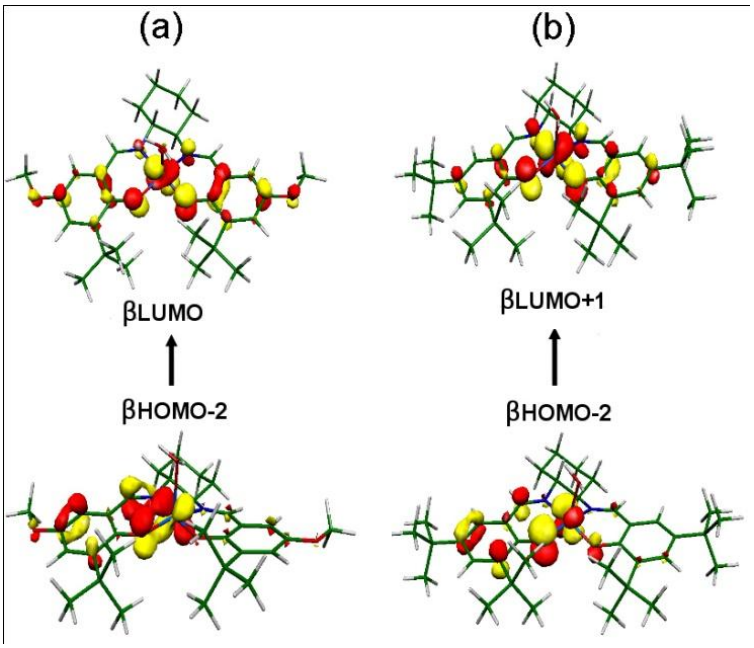


Figure 156: Attribution de la nature de la transition à plus basse énergie par TD-DFT dans (a) $[Co(1^{OMe})]^+$ et (b) $[Co(1^{tBu})]^+$.

[213] Orio, M.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Neese, F.; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 646.

La nature de ces transitions a été étudiée par TD-DFT. Dans la région du proche IR, l'absence de transition est correctement prédite pour les composés [Co(1^{OMe})], [Co(1^{OMe})$(im)_2]^+$, [Co(1^{tBu})] et [Co(1^{tBu})$(im)_2]^+$ mais une transition est calculée pour [Co(1^{OMe})]$^+$ et [Co(1^{tBu})]$^+$. Celle-ci correspond à une transition βHOMO-2→ βLUMO dans le cas de [Co(1^{OMe})]$^+$ (Figure 156-a), et à une transition βHOMO-2→ βLUMO+1 dans le cas de [Co(1^{tBu})]$^+$ (Figure 156-b). L'énergie prédite de ces bandes est de 1013 nm (*f* = 0.110) pour [Co(1^{OMe})]$^+$ et de 952 nm (*f* = 0.158) pour [Co(1^{tBu})]$^+$, et reproduit correctement les valeurs expérimentales (1217 et 1060 nm pour [Co(1^{OMe})]$^+$ et [Co(1^{tBu})]$^+$). Dans les deux cas, l'orbitale donneuse correspond au système π délocalisé impliquant un seul cycle aromatique et l'orbitale d_{yz} du métal. L'orbitale acceptrice correspond au système π délocalisé impliquant les deux cycles aromatiques et à une orbitale métallique qui possède un caractère d_{z2} dans le cas de [Co(1^{OMe})]$^+$ et d_{yz} dans le cas du complexe [Co(1^{tBu})]$^+$.

Tableau 32: Comparaison des longueurs de liaison expérimentales (exp) et calculées (calc) (Å) dans [Co(1^{OMe})]$^+$ et [Co(1^{tBu})]$^+$.

liaison	[Co(1^{OMe})]$^+$ (exp)	[Co(1^{OMe})]$^+$ (calc)	[Co(1^{OMe})]$^+$ (calc)	[Co(1^{tBu})]$^+$ (calc)	[Co(1^{tBu})]$^+$ (calc)
nature	**Triplet**	**Triplet [a]**	**Singulet [a]**	**Triplet [b]**	**Singlet [b]**
Co-O1	**1.850(2)**	**1.856**	**1.867**	**1.856**	**1.850**
Co-O2	**1.847(2)**	**1.845**	**1.872**	**1.856**	**1.857**
Co-N1	**1.884(3)**	**1.881**	**1.872**	**1.882**	**1.893**
Co-N2	**1.870(3)**	**1.881**	**1.880**	**1.888**	**1.911**
Co-O3	**2.094(3)**	**2.143**	**2.194**	**2.137**	**1.975**
C1-O1	**1.316(3)**	**1.312**	**1.302**	**1.316**	**1.319**
C13-O2	**1.316(3)**	**1.316**	**1.302**	**1.318**	**1.325**

[a]: Etat triplet favorisé de 22.9 kcal mol^{-1} par rapport à l'état singulet.

[b] Etat triplet favorisé de 16.1 kcal mol^{-1} par rapport à l'état singulet.

1.7 Caractérisation des complexes dioxydés dans CH_2Cl_2.

Les complexes [Co(1^{OMe})] et [Co(1^{tBu})] oxydés à deux électrons ont été générés par électrochimie dans CH_2Cl_2 à basse température (240 K) du fait de leur faible stabilité. Les spectres UV-vis des dications [Co(1^{OMe})]$^{2+}$ et [Co(1^{tBu})]$^{2+}$ dans CH_2Cl_2 (+0.01 M TBAP) à 240 K sont représentés dans la Figure 157.

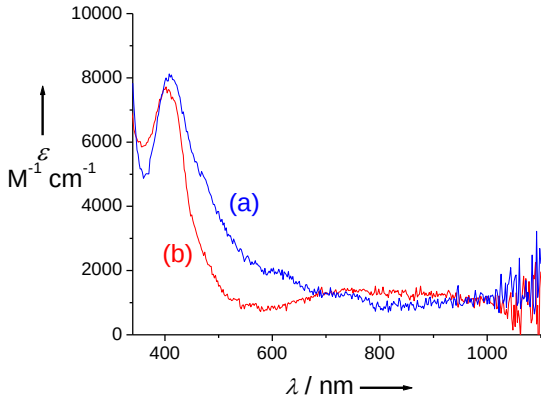


Figure 157: Spectres UV-Vis de solutions à 0.05 mM dans CH_2Cl_2 des dications générés par électrochimie (+0.01 M TBAP): a) $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ (rouge); b) $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ (bleu). T = 240 K.

Ces spectres sont principalement dominés par une bande intense à 408 nm (8120 M^{-1} cm^{-1}) pour $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et à 402 nm (7720 M^{-1} cm^{-1}) pour $[Co^{II}(L_1{}^{tBu})]^{2+}$. Une bande additionelle plus large et de faible intensité est observée dans le spectre de $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ à 800 nm (1420 M^{-1} cm^{-1}). Des caractéristiques spectrales identiques ont été reportées pour des complexes Co(III)-phénoxyle[114,190,214] et Cu(II)-phénoxyle générés à partir de base de Mannich.[23,24,25,49,219] Ces dications contiennent donc un radical phénoxyle coordiné à l'ion métallique Co(III). L'addition de *N*-méthylimidazole (10 équivalents) à $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ dans CH_2Cl_2 conduit à une décroissance progressive de l'intensité de leurs spectres sans variation significative de la position des bandes d'absorption. Ceci indique que les dications sont peu stables en présence de *N*-méthylimidazole.

Les spectres RPE en bande X des dications $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ en solution gelée dans CH_2Cl_2 sont représentés dans la Figure 158. Les deux spectres présentent un signal isotrope (S = ½) centré à g_{iso} = 2.00. Ce comportement met clairement en évidence la présence d'un radical phénoxyle coordiné à l'ion métallique Co(III) bas spin. Les valeurs de g (plus basse que celle de l'électron libre 2.0023) sont similaires à celles reportées pour d'autres complexes Co(III)-phénoxyle.[58,112,113,114, 190,214] Cette attribution est confirmée par la présence d'interactions hyperfines qui correspondent à l'interaction du spin électronique avec le noyau du cobalt. On notera que le signal est fortement isotrope et aucune constante de couplage hyperfine superieure à 100 MHz n'est observée. Van Doorslaer *et al.* ont montré que ce comportement été indicatif d'une géométrie octaédrique autour de l'ion métallique. [112,113] En

[214] (a) Zats, G. M.; Arora, H.; Lavi, R.; Yufit, D.; Benisvy, L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10889. (b) Shimazaki, Y.; Kabe, R.; Huth, S.; Tani, F.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6083. (c) Sokolowski, A.; Adam, B; Weyhermüller, T.; Kikuchi, A.; Hilden-brand, K.; Schnepf, R.; Hildebrandt, P.; Bill, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3702.

effet, les valeurs de g de complexes de Co^{III} pentacoordiné radicalaires sont plus basses que 2.00 et les constantes de couplage hyperfin sont plus importantes. De manière qualitative, on peut remarquer que la fenêtre spectrale occupée par le spectre de $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ est plus large que celle de $[Co(1^{OMe})]^{2+}$. Ceci suggère que le spin du ligand radicalaire interagit plus fortement avec le spin nucléaire du Co^{III} dans le cas de $[Co(1^{tBu})]^{2+}$.

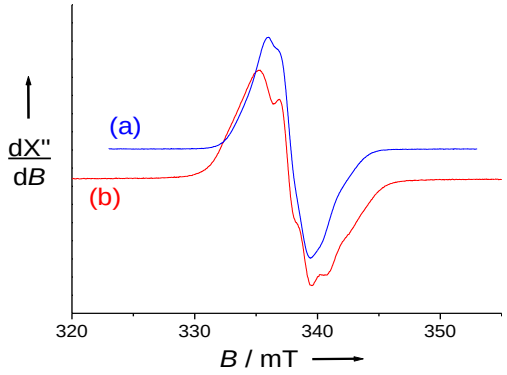


Figure 158: Spectres RPE en bande X de solutions à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 (+ 0.1 M TBAP) des dications générés par électrochimie a) $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et b) $[Co(1^{tBu})]^{2+}$. Freq.Microonde: 9.45 GHz; Puissance: 5.5 mW; Amp. Mod. 0.1 mT, Freq. 100 KHz. *T* = 100 K.

Des spectres RPE ont été enregistrés juste après addition de 10 équivalents de *N*-méthylimidazole aux solutions des dications électrogénérés dans CH_2Cl_2. Une forte diminution de l'intensité du signal est observée ce qui confirme que les dications sont instables dans ces conditions. Les signaux RPE ressemblent à ceux des composés $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ dans CH_2Cl_2 mais ne sont pas superposables. Ceci confirme que le *N*-méthylimidazole se coordine au centre métallique pour donner les complexes octaédriques de Co^{III} $[Co^{III}(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$ et $[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$ avant de réduire ces complexes.[112,113] De plus, l'addition de *N*-méthylimidazole aux solutions des dications dans CH_2Cl_2 provoque uniquement de petits changements de spectre. Ceci confirme donc que l'ion Co^{III} est déjà dans une géométrie octaédrique dans les deux complexes $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$.

Des calculs DFT ont été entrepris sur $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$ en considérant ces systèmes dans un état fondamental de spin (S = ½) avec deux *N*-méthylimidazoles liés au métal en position axiale. Les résultats d'optimisation de géométrie (Tableau 33) montrent que les atomes coordinés en position équatoriale s'écartent de ±0.04 Å du plan O1O2N1N2. L'angle formé entre les deux plans O1-Co-N1 et O2-Co-N2 est de 4° dans les deux complexes $[Co(1^{OMe})\text{-}(im)_2]^{2+}$ et $[Co(L_1{}^{tBu})(im)_2]^{2+}$. Ces caractéristiques géométriques sont similaires à celles calculées pour les monocations $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{+}$ et

$[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$. Cependant, dans $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$, les longueurs de liaison Co-O sont fortement assymétriques (Tableau 33) (Co-O1 = 1.962 Å et Co-O2 = 1.893 Å), et sont significativement différentes de celles calculées dans le monocation $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ (1.914 et 1.905 Å). Cette forte assymétrie indique que le radical phénoxyle est localisé sur un seul cycle aromatique (celui portant l'atome O1).[139] Ceci est confirmé par le fait qu'une structure quinoïde est observée dans l'un des cycles (les longueurs de liaison C1-O1, C1-C2, C2-C3, C3-C4, C4-C5, C5-C6, C1-C6 étant de 1.270, 1.468, 1.376, 1.411, 1.409, 1.376 et 1.456 Å); alors que l'autre cycle possède un caractère phénolate (les distances des liaisons correspondantes dans l'autre cycle étant de 1.316, 1.435, 1.391, 1.405, 1.375, 1.411, 1.429 Å) (la numérotation des atomes est donnée dans le Tableau 31). Un comportement similaire est observé dans le composé $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$. Dans $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$ la SOMO est donc exclusivement localisée sur un seul cycle, et ces deux complexes sont décrits comme des espèces de type phénolate-Co(III)-phénoxyle.

Tableau 33: Longueurs de liaison calculées (Å) pour les dications.

Liaison	$[Co(1^{OMe})]^{2+}$	$[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$	$[Co(1^{tBu})]^{2+}$	$[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$
Co-O1	1.962	1.977	1.968	1.978
Co-O2	1.893	1.911	1.893	1.912
Co-N1	1.931	1.937	1.933	1.933
Co-N2	1.898	1.907	1.896	1.903
Co-Ax 1[a]	1.956	1.985	1.955	1.985
Co-Ax 2[a]	1.959	2.002	1.955	2.001
C1-O1	1.274	1.270	1.272	1.268
C13-O2	1.323	1.316	1.322	1.311

[a]: Liaisons Co-axiale: Co-Ax 1correspond à Co-N3 et Co-Ax 2 correspond à Co-N4 pour **$[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$**. Co-Ax 1 correspond à Co-O3 et Co-Ax 2 correspond à Co-O4 pour **$[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$**.

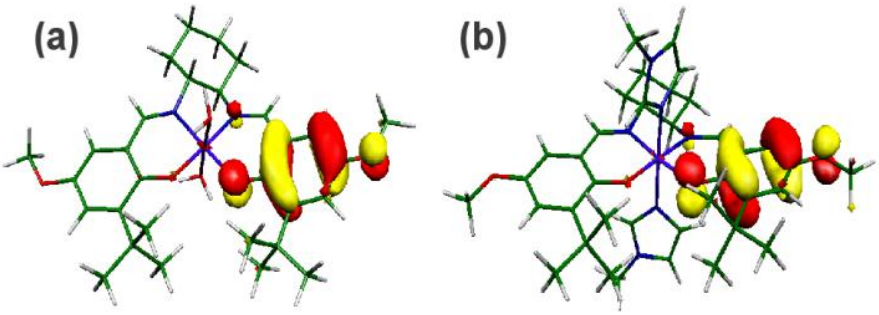


Figure 159: Localisation des SOMOs dans (a) $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et (b) $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$.

Ce faible couplage électronique entre les deux cycles redox actifs a également été mis en évidence par les résultats d'électrochimie (faible valeur de $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{3} - E_{1/2}^{2}$ dans $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$). La localisation systématique du radical sur le ligand dans cette série contraste avec les résultats obtenus pour les complexes de nickel salen radicalaire : alors que les groupements –tBu favorisaient la délocalisation du radical sur le ligand (SOMO distribuée sur les deux cycles), des groupements plus électronneurs –OMe imposaient un caractère plus localisé au radical. Fujii *et al.* ont récemment montré en comparant des complexes salen radicalaires de Ni^{II} et de Mn^{III} que le transfert électronique entre les deux centres redox (phénolate et phénoxyle) était fortement influencé par la nature du métal : le radical possède un caractère localisé dans le complexe $[Mn^{III}(1^{tBu})^{\bullet}]^{2+}$ (Figure 160-a) alors qu'il est délocalisé sur les deux cycles dans $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ (Figure 160-c).[104] Ces auteurs ont proposé que la localisation du radical au sein de complexes de Mn^{III} était due à la charge formelle plus importante du Mn^{III} comparé au Ni^{II}. Nous observons un comportement similaire ici puisqu'en utilisant le Co^{III} qui possède une charge formelle identique à celle du Mn^{III}, le radical possède également un caractère localisé dans $[Co^{III}(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co^{III}(1^{tBu})]^{2+}$ (Figure 160-a).

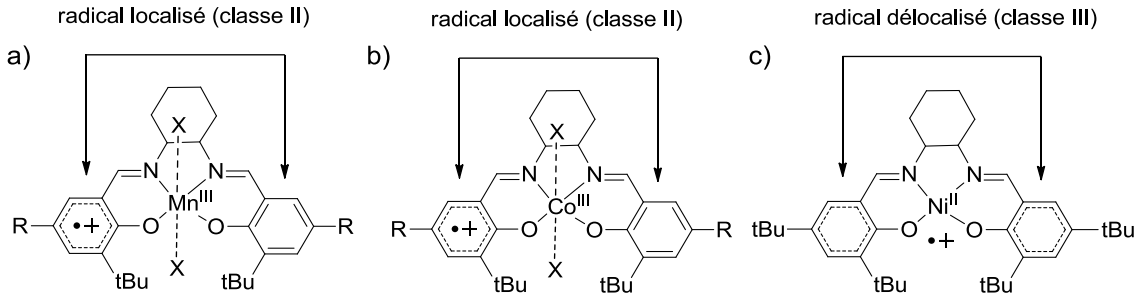


Figure 160: Localisation du radical dans des complexes salen a) de Mn^{III} b) de Co^{III} et c) de Ni^{II}.

Des calculs DFT ont été réalisés en considérant l'ion cobalt hexacoordiné avec deux molécules d'eau coordinées en position axiale. Si la sphère de coordination est légèrement plus contractée dans $[Co(1^{OMe})(H_2O)_2]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})(H_2O)_2]^{2+}$ comparé à $[Co(1^{OMe})(im)_2]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^{2+}$ (Tableau 33), l'optimisation de géométrie montre cependant que la géométrie générale des complexes est peu affectée par la nature des ligands axiaux. La SOMO est également centrée sur le ligand et exclusivement localisée sur un cycle phénoxyle (plus de 90%).

1.8 Conclusion

Dans cette partie nous avons clairement montré que la structure des complexes Co(II)-salen plans carrés est fortement dépendante du milieu. Les cations $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ ont été générés par oxydation avec un sel d'argent dans CH_2Cl_2. En solution, une molécule d'eau est coordinée à l'ion métallique en absence de ligand exogène fortement donneur. Par conséquence, les cations $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ n'adoptent pas une géométrie plan carré comme leurs précurseurs neutres mais pyramide à base carré avec une molécule d'eau coordinée en position apicale. Ces espèces peuvent être considérées comme des intermédiaires cruciaux dans l'ouverture catalytique d'époxydes. Cette réaction est en effet supposée procéder par un mécanisme coopératif bimétalique où un nucléophile (hydroxyle) lié en position axiale d'un complexe pyramide à base carré de Co^{III} attaque l'époxyde coordiné sur un autre complexe octaédrique de Co^{III}. Jacobsen *et al.* ont montré que les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec l'espèce $[Co(L_1{}^{tBu})]^+$ monooxydée sous la forme de sel de Cl^- et de SbF_6^- dans un mélange 50:50, en présence d'une petite quantité d'eau. Le nucléophile est supposé provenir de la liaison d'une molécule d'eau sur un adduit pyramide à base carré $[Co^{III}(1^{tBu})(Cl)]$ ou $[Co^{III}(1^{tBu})(SbF_6)]$ (alors converti en octaèdre) et de sa déprotonation du fait de l'acidité de lewis de l'ion métallique (Figure 161). Pour la première fois, nous avons montré expérimentalement grâce aux structures cristallographiques de $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ que le contre-ion n'est pas coordiné au métal dans le complexe monooxydé $[Co(1^{tBu})]^+$. Le sel de SbF_6^- du catalyseur de Jacobsen contient initialement la molécule d'eau nucléophile coordinée à l'ion métallique (et favorise sa fixation), ce qui expliquerait les vitesses élevées obtenues lorsque ce complexe est utilisé pour l'ouverture d'époxydes.

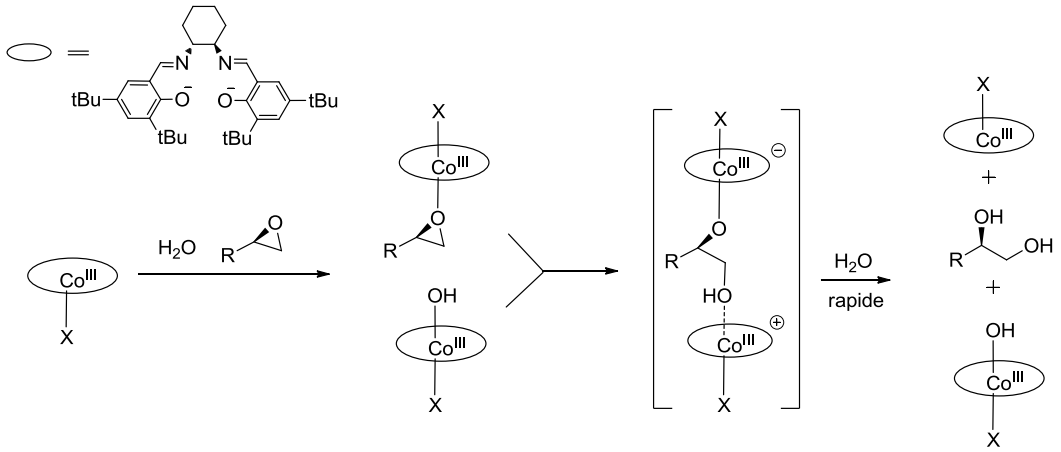


Figure 161: Processus bimétallique proposé dans la littérature pour l'HKR (X = Cl^- ou SbF_6^-)[94]

Notons que $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ possèdent tout deux un état fondamental de spin paramagnétique (S = 1) et un caractère radicalaire non négligeable qui n'avait jamais été montré auparavant. Le catalyseur de Jacobsen n'est donc pas un authentique complexe de Co^{III} comme cela était admis. Contrairement aux complexes de cuivre et de nickel monocationiques correspondants ($[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^+$, $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^+$, $[Cu^{III}(1^{tBu})]^+$ et $[Cu^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^+$)[125,132,139], la SOMO n'est pas exclusivement localisée sur le ligand ou le métal. La proximité énergétique entre les orbitales redox actives du ligand et du métal dans les complexes de cobalt confère à la SOMO un caractère mixte : $[Co^{III}(L)] \longleftrightarrow [Co^{II}(L)^{\bullet}]$.

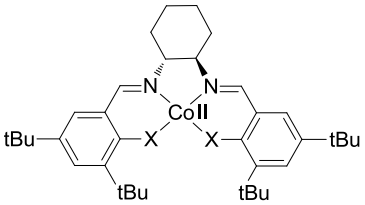
$[Co(L_1{}^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ possèdent tout deux une bande remarquable dans le proche IR à 1220 nm (7370 M^{-1} cm^{-1}) et 1060 nm (5560 M^{-1} cm^{-1}) attribuée à une transition de CT impliquant les groupements phénoxyles. En présence de *N*-méthylimidazole, $[Co(1^{OMe})]$ et $[Co(1^{tBu})]$ sont oxydés à l'air en complexes octaédriques cobalt(III)-bis(phénolate) $[Co(1^{OMe})(im)_2]^+$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$. Les spectres électroniques de ces espèces ne présentent, ni l'un ni l'autre, de bande dans le proche IR. Les caractéristiques proche IR de $[Co(1^{OMe})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$ sont donc de bons marqueurs de la contribution du ligand à la structure électronique des cations. En résumé, le nombre et la nature des ligands axiaux, et donc le milieu extérieur jouent un rôle crucial dans la stabilisation de l'espèce Co(III)-L ou de son isomère de valence Co(II)-$L^{\bullet}$.

Enfin les dications $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ ont été identifiés comme des espèces paramagnétiques (S = ½) de type Co(III)-phénoxyle avec un caractère localisé du radical qui est indépendent d'effet électroniques des substituants en *para* des phénols. Une charge plus importante du métal (Co(III)) favorise donc la coordination de ligand en position axiale (en géométrie pyramide à base carré ou octaédrique) et altère significativement la délocalisation du radical sur le ligand.

Partie 2. Complexes salen tétra-azotés de Co(II)

2.1 Introduction

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, les orbitales de l'ion cobalt et des phénolates coordinés sont très proches en énergie et les SOMOs des espèces oxydées des complexes $[Co(1^{tBu})]^+$ et $[Co(1^{OMe})]^+$ possèdent à la fois un caractère métallique et organique. Dans cette partie nous étudierons les propriétés du complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})]$, où l'ion métallique Co(II) est coordiné aux deux phénylamidures du ligand $H_2 1_{N4}^{tBu}$ déprotoné, dans un environnement N4 similaire aux porphyrines (Figure 162). Nous avons montré dans le chapitre II, Partie 4 que le remplacement des phénolates par des phénylamidures dans des complexes de nickel ou de cuivre permettait d'abaisser significativement le potentiel de la première vague redox (correspondant au couple anilinyle/phénylamidure) et d'accéder à des espèces radicalaires très stables. Nous nous proposons donc d'étudier ici l'influence des groupements phénylamidures sur la stabilisation de l'un ou de l'autre des isomères Co(III)-L ou Co(II)-$L^{\bullet}$, ainsi que sur la localisation de la densité de spin dans les espèces oxydées. Ces études s'inscrivant dans la continuité des travaux développés dans la partie précédente, nous avons également étudié l'influence du milieu sur la structure électronique des espèces oxydées et nous comparerons ces résultats à ceux obtenus pour les complexes de salen classiques.



X = NH: **$[Co(1_{N4}^{tBu})]$**
X = O: **$[Co(1^{tBu})]$**

Figure 162 : Structures des complexes neutres initiaux de cobalt étudiés dans cette partie.

2.2 Synthèse des complexes $[Co(1_{N4}^{tBu})]$, $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ et $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$

Le ligand $H_2 1_{N4}^{tBu}$ a été synthétisé selon la procédure décrite dans la partie 4.2 du chapitre II. Le complexe de Co^{II} bas spin $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ est obtenu par métallation de ce ligand dans le méthanol avec un sel de $Co(OAc)_2,4H_2O$ en conditions anaérobies (Figure 163). Des

monocristaux du complexe [Co(1_{N4}^{tBu})] ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée du complexe dans la pyridine.

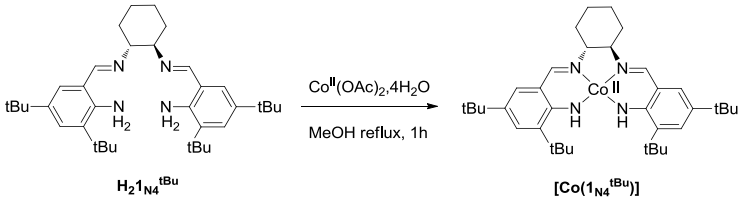


Figure 163: Synthèse du complexe [Co(1_{N4}^{tBu})]

L'oxydation aérobie du complexe [Co(1_{N4}^{tBu})] dans une solution de méthanol/CH_2Cl_2 en présence de trois équivalents de *N*-méthylimidazole suivie de l'addition de $NaClO_4$ (permettant de faire précipiter le complexe) conduit au complexe diamagnétique [Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$].ClO_4 (Figure 164-a). Les monocristaux de ce complexe ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée dans le méthanol/CH_2Cl_2.

Lorsque [Co(1_{N4}^{tBu})] est oxydé à un électron par addition d'un équivalent de $AgSbF_6$ dans un solvant non coordinant (CH_2Cl_2), le complexe paramagnétique [Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF_6^- est obtenu (Figure 164-b). Les monocristaux de [Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF_6^- sont obtenus par diffusion de pentane dans une solution concentrée de CH_2Cl_2.

Le complexe [Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^+$ peut alternativement être obtenu par addition de N-méthylimidazole à une solution de CH_2Cl_2 contenant le complexe [Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF_6^- (Figure 164-d). Par ailleurs, l'addition de pyridine à une solution de [Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF_6^- dans CH_2Cl_2 conduit au du complexe paramagnétique [Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]$^+$.SbF_6^- (Figure 164-c). Les complexes [Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^+$ et [Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]$^+$ sont alors obtenus sous forme de sels de SbF_6^-.

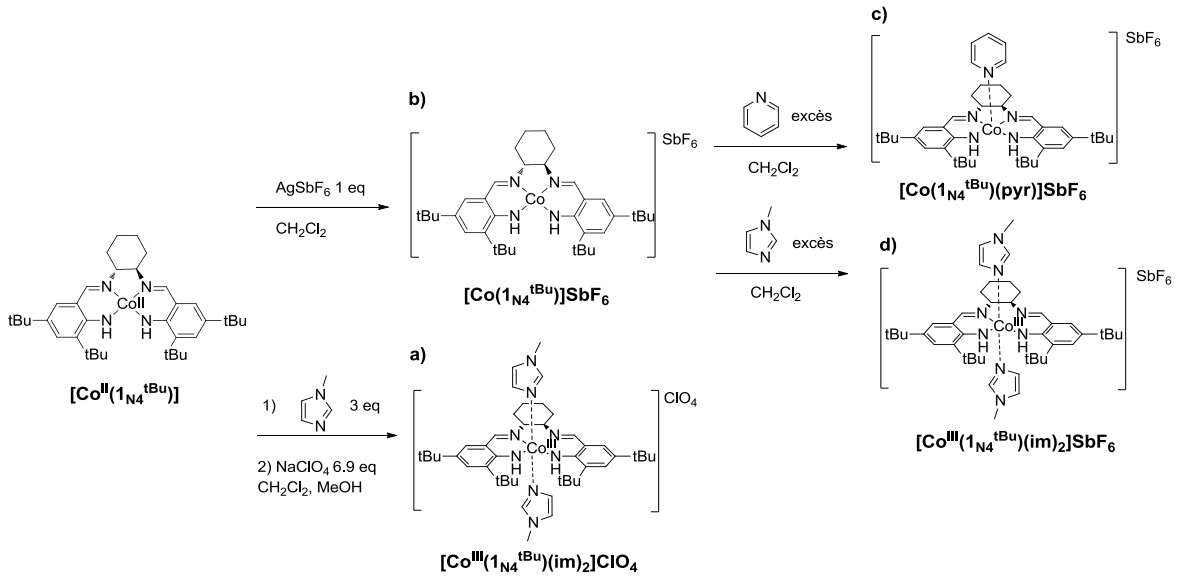


Figure 164 : Synthèse des complexes [Co(1_{N4}^{tBu})]SbF_6, [Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^+$ et [Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]$^+$

2.3 Géométrie et structure électronique du complexe neutre [Co(1_{N4}^{tBu})]

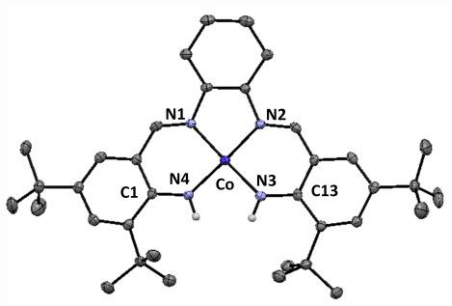


Figure 165: Structure cristallographique de [Co(1_{N4}^{tBu})] (ellipsoïdes à 30 %). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène sont omis sauf pour les phénylamidures.

La structure à l'état solide du complexe [Co(1_{N4}^{tBu})] est représentée dans la Figure 165. La maille élémentaire contient quatre molécules [Co(1_{N4}^{tBu})]. Les longueurs de liaison étant très peu différentes dans ces quatre molécules, les paramètres métriques seront donnés pour l'une d'entre elles choisie arbitrairement. L'ion Co^{II} est coordiné aux deux azotes des phénylamidures N3 et N4 (anilines déprotonées), et aux deux azotes des imines N2 et N1. L'angle entre les deux plans N1-Co-N4 et N2-Co-N3 est de 12.5°. Les angles N3-Co-N4, N4-Co-N1, N1-Co-N2 et N2-Co-N3 s'écartent peu de 90° et sont respectivement de 91.1(2), 91.8(1), 86.4(1) et 92.0(1)°. La géométrie autour de l'ion métallique est donc très peu distordue. Les longueurs de liaison Co-N4, Co-N3, Co-N1 et Co-N2 sont de 1.844(3), 1.842(3), 1.855(3) et 1.861(3) Å respectivement. Ce complexe possède donc une géométrie proche de celle décrite pour son homologue salen [Co(1^{tBu})] (Tableau 34). Les longueurs de liaison du cobalt aux azotes des phénylamidures dans [Co(1_{N4}^{tBu})] ou aux oxygènes des phénolates dans [Co(1^{tBu})] sont similaires, et les longueurs de liaison du cobalt aux azotes des imines sont légèrement raccourcies dans [Co(1_{N4}^{tBu})] comparé à [Co(1^{tBu})] (Co-N1 et Co-N2 de 1.89(1) et 1.87(1) Å).

Les calculs de DFT ont été réalisés avec la fonctionnelle B3LYP pour [Co(1_{N4}^{tBu})] en considérant le système dans un état de spin (S = ½) (Tableau 34). Les longueurs de liaison calculées par optimisation de géométrie reproduisent les valeurs expérimentales à 0.01 Å près.

Tableau 34: Comparaison des longueurs de liaison expérimentales (exp) et calculées (calc) dans la sphère de coordination (Å) pour [Co(1_{N4}^{tBu})] et [Co(1^{tBu})]

liaison	**[Co(1_{N4}^{tBu})]** (exp)	**[Co(1_{N4}^{tBu})]** (calc)	**[Co(1^{tBu})]** (exp)	**[Co(1^{tBu})]** (calc)
Co-O1 ou N4	1.844(3)	1.859	1.84(1)	1.851
Co-O2 ou N3	1.842(3)	1.859	1.84(1)	1.853
Co-N1	1.855(3)	1.868	1.89(1)	1.860
Co-N2	1.861(3)	1.869	1.87(1)	1.861

Le spectre RPE en bande X à 9 K de [Co(1_{N4}^{tBu})] dans CH_2Cl_2 est représenté dans la Figure 166. Deux espèces semblent être présentes en solution, toutes deux caractérisées par un signal anisotrope (S = ½) avec des valeurs de $g_{//}$ = 2.62 pour la première espèce et $g_{//}$ = 2.39 pour la deuxième ainsi qu'une valeur de $g_{\perp}$ = 2.03 pour les deux espèces. Ces valeurs de g sont typiques d'un ion Co^{II} dans un environnement plan carré (S = ½). Les deux signaux correspondent vraisemblablement au complexe [Co(1_{N4}^{tBu})] qui existe dans deux conformations légèrement différentes en solution. Les optimisations de géométrie du complexe [Co(1_{N4}^{tBu})] confirment que la SOMO possède un caractère métallique (85 % d_{yz}).

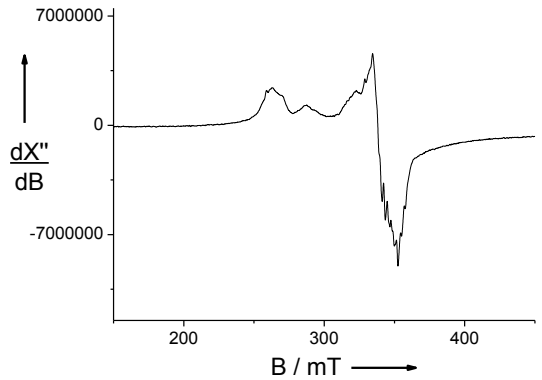


Figure 166 : Spectre RPE en bande X de [Co(1_{N4}^{tBu})] en solution à 1 mM dans CH_2Cl_2. T = 9 K.

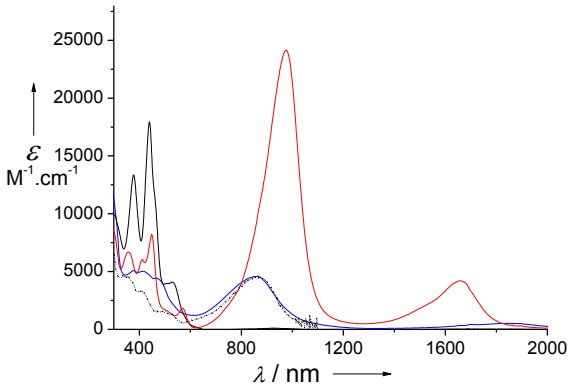


Figure 167: Spectres électroniques de solutions à 0.05 mM de [Co(1_{N4}^{tBu})] (ligne noire), [Co(1_{N4}^{tBu})]$^{\bullet+}$.SbF_6^- (ligne rouge), [Co(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^+$.ClO_4^- (ligne bleu) et [Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]$^+$ (ligne noire en pointillés) à 298K dans CH_2Cl_2 anhydre.

Le spectre UV-visible de [Co(1_{N4}^{tBu})] est caractérisé par deux transitions intenses à 376 (13390 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 441 nm (12656 $M^{-1}.cm^{-1}$), avec une bande de transition d-d moins intense à 531 nm (Figure 167). Sur la base de leurs fortes intensités, les bandes d'absorption à plus haute énergie sont attribuées à des transferts de charge. Notons que les deux complexes [Co(1_{N4}^{tBu})] et [Co(1^{tBu})] possèdent des spectres UV-vis très similaires (les bandes de plus fortes intensité étant légèrement déplacées (d'environ 20 nm) vers les plus hautes longueurs d'onde dans le cas de [Co(1_{N4}^{tBu})]). Dans le cas de [Co(1^{tBu})], la bande à 419 nm a été

attribuée à un transfert de charge du métal vers le ligand (voir chapitre II, partie 1.3), et des calculs de TD-DFT ont confirmé que la transition observée à 441 nm pour [Co(1_{N4}^{tBu})] est de même nature (Figure 168). La principale excitation électronique calculée qui contribue à la bande de CT à 441 nm est une transition βHOMO-2 → βLUMO+1 (λ_{calc} = 487 nm, f = 0.357). Dans cette transition, l'orbitale donneuse est purement métallique (d_{x2-y2}), et l'orbitale acceptrice est une orbitale π délocalisée impliquant majoritairement les unités β-dicetiminate, avec une légère contribution de l'orbitale d_{x2-y2}. Tous ces résultats montrent que les complexes salen et [Co(1_{N4}^{tBu})] possédent une structure électronique similaire en solution dans leur état neutre non oxydé.

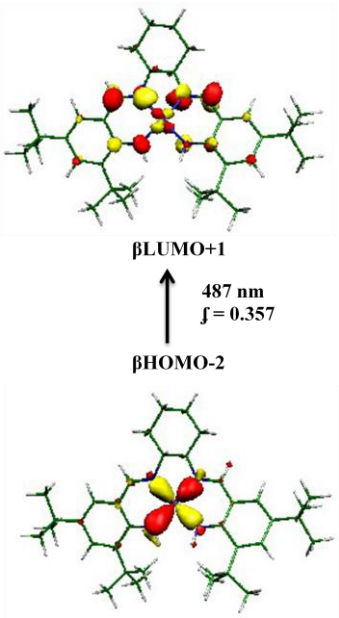


Figure 168: Attribution TD-DFT de la transition à plus basse énergie dans [Co(1_{N4}^{tBu})].

Tableau 35: Spectres électroniques des complexes de cobalt [a,b].

Complexe	λ_{max}, nm (ε, M^{-1} cm^{-1})
[Co(1_{N4}^{tBu})]	376 (13390), 441 (17927), 463 sh (12656), 531 (4042)
[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]$^+$	376 (5083), 420 (5001), 468 (4425) 864 br (4589)
[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]$^+$	349 (4534), 413 (3211), 506 (1449), 866 br (4653)[c]
[Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$	356 (6692), 412 (6044), 448 (8227), 568 (1823) 976 br (24142), 1660 br (4195)
[Co(1_{N4}^{tBu})]$^{2+}$	343 (9886), 433 sh (3943), 564 (2173), 961 br (17555)[c]
[Co(1^{tBu})]	359 (11940), 419 (12990), 499 sh (3040)
[Co(1^{tBu})-im]$^+$	416 (6340)
[Co(1^{tBu})]$^+$	372 (9690), 452 sh (4880), 1060 br (5560)
[Co(1^{tBu})]$^{2+}$	402 (7720), 800 br (1420)[c]

[a]: Solutions dans CH_2Cl_2, T = 298 K

[b]: Abréviations utilisées: sh: épaulement; br: large

[c]: Solution dans CH_2Cl_2 +0.01 M TBAP, T = 240 K.

2.4 Electrochimie de $[Co(L_{1N4}^{tBu})]$ et $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$

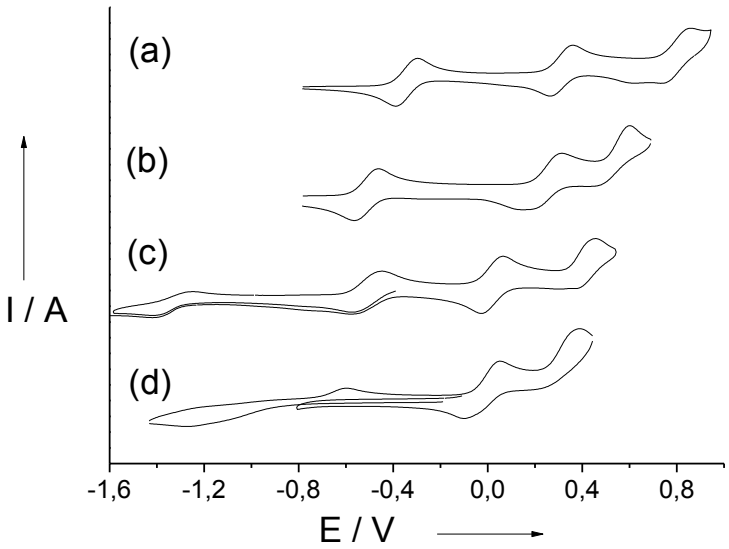


Figure 169: Courbes CV de solutions à 0.5 mM (+ 0.1 M TBAP): (a) $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ dans CH_2Cl_2; (b) $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ dans CH_2Cl_2 + 40 µL de pyridine pure (25 équivalents), c) $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ dans CH_2Cl_2 et d) $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ dans CH_2Cl_2 + 200 equivalents de *N*-méthylimidazole. Les potentiels sont donnés par rapport au couple Fc^+/Fc de référence. Vitesse de balayage: 0.1 V / s; *T* = 298 K.

Tableau 36: Potentiels redox des complexes.[α]

Complexe	$E_p^{a,1}$	$E_p^{c,1}$	$\mathbf{E_{1/2}^1}$	$E_p^{a,2}$	$E_p^{c,2}$	$\mathbf{E_{1/2}^2}$	$E_p^{a,3}$	$E_p^{c,3}$	$\mathbf{E_{1/2}^3}$
$[Co(1_{N4}^{tBu})]$	-0.30	-0.40	**-0.35**	0.36	0.26	**0.31**	0.85	0.75	**0.80**
$[Co(1_{N4}^{tBu})(Py)]^+$	-0.43	-0.53	**-0.48**	0.34	0.22	**0.28**	0.62	-	-
$[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$	-0.45	-0.58	**-0.51**	0.07	-0.03	**0.03**	0.45	-	-
$[Co(L_{1N4}^{tBu})(im)_2]^{+\,c}$	-0.60	-1.27	**-0.94**	0.06	-0.11	**-0.03**	0.38	-	-
$[Co^{II}(L_1^{tBu})]$	0.06	-0.04	**0.01**	0.65	0.75	**0.70**			**0.74**
$[Co(1^{tBu})(im)_2]^+$	-	-1.43	-	0.59	0.49	**0.55**			-
$[Co(L_1^{tBu})(im)_2]^{+\,b}$	-0.40	-1.48	**-0.94**	0.59	0.49	**0.55**			-

[a]: En présence de 0.1 M de TBAP. Valeurs de potentiel données en V vs. Fc^+/Fc, *T* = 298 K
[b]: En présence de 10 équivalents molaires de *N*-méthylimidazole
[c]: En présence de 200 équivalents molaires de *N*-méthylimidazole

La voltamétrie cyclique (CV) du complexe de cobalt neutre $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ présente trois vagues réversibles monoélectroniques dans la région des potentiels anodiques. Aucune activité redox n'est observée dans la région des potentiels cathodiques (jusqu'au mur du solvant à environ -2.2 V) (Figure 169-a). Ces processus redox sont observés à $E_{1/2}^1$ = -0.35, $E_{1/2}^2$ = 0.31 et $E_{1/2}^3$ = 0.77 V *vs.* Fc^+/Fc (Tableau 36). Les potentiels du premier et du deuxième processus d'oxydation sont abaissés de 0.36 V et 0.39 V respectivement par rapport au complexe homologue salen $[Co(1^{tBu})]$ ($E_{1/2}^1$ = 0.01 V et $E_{1/2}^2$ = 0.70 V), alors que le potentiel du troisième processus d'oxydation est similaire à $[Co(1^{tBu})]$ ($E_{1/2}^3$ = 0.74 V). Ces

valeurs sont assez similaires à celles observées pour les complexes homologues de cuivre et de nickel décrits dans le chapitre précédent ($E_{1/2}^{1}$ = -0.21, $E_{1/2}^{2}$ = 0.39 V pour [Cu(1_{N4}^{tBu})] et $E_{1/2}^{1}$ = -0.30, $E_{1/2}^{2}$ = 0.48 V pour [Ni(1_{N4}^{tBu})]), et pour lesquels ces vagues redox ont été attribuées à des processus d'oxydation centrés sur le ligand. Ces résultats suggèrent que les deux premières oxydations sont vraisemblablement centrées sur le ligand, suivi d'une oxydation centrée sur le métal, comme résumé dans l'équation ci-dessous.

$$[Co^{II}(L)] \overset{E^{1}_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Co^{II}(L)^{\bullet}]^{+} \overset{E^{2}_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Co^{II}(L)^{\bullet\bullet}]^{++} \overset{E^{3}_{1/2}}{\rightleftharpoons} [Co^{III}(L)^{\bullet\bullet}]^{+++}$$

Équation 15: Attribution des processus redox observés pour [Co(1_{N4}^{tBu})].

La pyridine est connue pour pouvoir se lier à l'ion métallique dans des complexes bis-phénolate de Co^{II} plan carré.[215] A titre d'exemple, l'addition de pyridine dans le milieu contenant un complexe de Co^{II} bipyridine bis-(phénolate) provoque la diminution du potentiel de la première vague d'oxydation (qui devient irréversible) qui est attribuée au couple Co^{III}/Co^{II} alors que les deux vagues à plus haut potentiel attribuées aux deux couples phénoxyle/phénolate sont peu affectées. Cette diminution du potentiel du couple Co^{III}/Co^{II} résulte de la formation transitoire d'un adduit [Co^{II}(L)(pyr)]. O_2 (plus correctement décrit par sa forme canonique cobalt(III)-superoxo [Co^{III}(L)(pyr)($O_2^{\bullet}$)]) qui évolue lentement vers la forme [Co^{III}(L)(pyr)]$^{+}$. Lorsque la courbe de CV de [Co(1_{N4}^{tBu})] est enregistrée en présence de pyridine (Figure 169-b), les potentiels des trois vagues d'oxydation sont abaissés de 0.13 ($E_{1/2}^{1}$ = -0.48 V), 0.03 V ($E_{1/2}^{2}$ = 0.28) et 0.23 V (E_p^{a3} = 0.62 V), la troisième vague devenant irréversible. Il est important de noter que, bien que la première vague soit abaissée en potentiel, celle-ci reste réversible, ce qui diffère du comportement observé pour les complexes de cobalt-bis(phénolate). Ces résultats semblent indiquer que les espèces associées à la première vague d'oxydation en présence de pyridine sont différentes entre phénylamidures et phénolates. La nature de l'espèce oxydée sera étudiée dans les parties suivantes.

La CV du complexe monooxydé [Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^{+}$ enregistrée dans le dichlorométhane en présence de *N*-méthylimidazole (200 équivalents) est représentée dans la Figure 169-d. [Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^{+}$ présente une vague irréversible en réduction à $E_p^{c,1}$ = -1.27 V associée à un pic en oxydation à $E_p^{a,1}$ = -0.60 V (séparation de pic $\Delta Ep^{1} = E_p^{a,1} - E_p^{c,1}$ de 0.67 V) ainsi que deux vagues en oxydation irréversibles à $E_p^{a,2}$ = 0.06 V et $E_p^{a,3}$ = 0.38 V. La vague de réduction est attribuée, comme dans le cas de son homologue phénolate

[215] Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Thomas, F. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10088.

$[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^+$, au couple Co^{III}/Co^{II}. La valeur du potentiel de demi-vague calculée à partir des valeurs de $E_p^{c,1}$ et $E_p^{a,1}$ est d'ailleurs identique dans les deux complexes $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ et $[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^+$ (-0.94 V) (en présence de *N*-méthylimidazole supplémentaire dans le milieu). La séparation de pic associée à ce processus est moins importante dans le cas de $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ comparé à $[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^+$ (1.08 V). Ceci pourrait s'expliquer par une décoordination plus aisée des ligands axiaux dans le cas du complexe $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$. Rappelons que les complexes de type phénylamidure possèdent une moindre affinité pour des ligands exogènes (chapitre II, Partie 4). On notera enfin que la valeur plus basse de $E_p^{a,1}$ pour $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ comparée à celle de $[Co^{II}(1_{N4}^{tBu})]$ reflète la stabilisation du Co^{III} par la coordination du *N*-méthylimidazole en position axiale.

La CV de $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ dans le dichlorométhane sans ajout supplémentaire de *N*-méthylimidazole (Figure 169-c) est surprenante. Dans ces conditions, le complexe présente une vague réversible monoélectronique en réduction à $E_{1/2}^1$ = -0.51 V et deux vagues monoélectroniques en oxydation, la première étant réversible à $E_{1/2}^2$ = -0.03 V et la deuxième irréversible à $E_p^{a,3}$ = 0.38 V. Notons qu'un deuxième processus irréversible est observé en réduction à E_p^c = -1.41 V. La valeur du potentiel $E_{1/2}^1$ est intermédiaire entre celle du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ enregistré en présence de 200 équivalents de *N*-méthylimidazole (processus d'oxydation centré sur le métal : Co^{III} octaédrique) et celle du complexe neutre $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ dans le dichlorométhane (processus d'oxydation centré sur le ligand : Co^{II}-radical anilinyle). La CV de $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ dans le dichlorométhane semble donc refléter un cas de figure intermédiaire. Ceci pourrait s'expliquer par la perte d'un ligand exogène *N*-méthylimidazole du complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ lorsque celui-ci est dissout en solution. L'ion cobalt serait alors lié dans une géométrie pentacoordinée de type $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$. Notons que cette hypothèse est appuyée par le fait que l'addition de 200 équivalents de *N*-méthylimidazole est nécessaire pour obtenir la courbe de CV de la Figure 169-d.

2.5 Caractérisation du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ dans CH_2Cl_2.

Le complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+.SbF_6^-$ est obtenu par oxydation de $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ avec un sel de $AgSbF_6$ dans CH_2Cl_2. Sa structure cristallographique par diffraction des rayons X est représentée dans la Figure 174-a et les longueurs de liaison de la sphère de coordination sont

résumées dans le Tableau 37. L'ion métallique est coordiné dans une géométrie plan carré contrairement à son homologue phénolate $[Co(1^{tBu})]^+.SbF_6^-$ coordinant une molécule d'eau en position axiale (voir chapitre II, partie 1.6). Les longueurs de liaison Co-N1, Co-N2 (Co-imines), Co-N3 et Co-N4 (Co-phénylamidures) sont de 1.853(6), 1.864(5), 1.812(6) et 1.826(6) Å. Les longueurs de liaison Co-N(phénylamidure) sont significativement raccourcies (d'environ -0.02 Å) par rapport au précurseur neutre $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ tandis que les longueurs de liaison Co-N(imine) sont similaires. Comme dans les complexes $[Cu(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+.SbF_6^-$ et $[Ni(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+.SbF_6^-$, l'oxydation de $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ provoque un allongement des liaisons des C-N(phénylamidure) (C1-N4 et C13-N3 : 1.340(8) et 1.358(8) Å dans $[Co(L_{1N4}^{tBu})]^+$ et 1.338(5) et 1.336(5) Å dans $[Co(L_{1N4}^{tBu})]$). Ce comportement est caractéristique d'une oxydation centrée sur le ligand phénylamidure (Co^{II}-radical anilinyle).[174] Aucune asymétrie significative n'est observée dans la sphère de coordination de $[Co(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$, ce qui montre que le radical est délocalisé sur les deux cycles. L'allongement des liaisons C1-N4 et C13-N3 provoqué par l'oxydation reflète de plus un accroissement du poids de la forme (A) comparé aux autres formes de résonance (Figure 170).

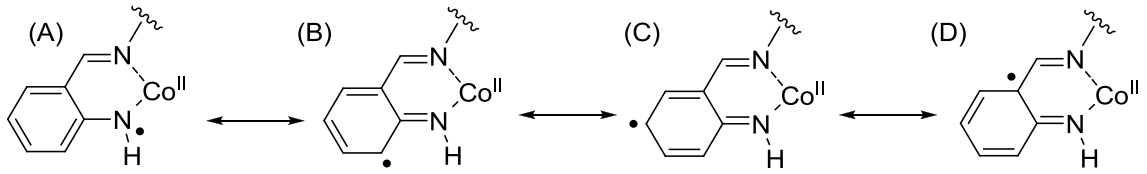


Figure 170: Formes de résonance du radical anilinyle sur le cycle aromatique.

Des calculs de DFT ont été réalisés en considérant $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ dans un état radicalaire triplet. Lorsque l'optimisation de géométrie est réalisée sur la forme triplet en incluant le contre-ion, la géométrie de la sphère de coordination est reproduite à ± 0.061 Å (Tableau 37). Cette variation significative entre les résultats théoriques et expérimentaux peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la convergence, le contre-ion SbF_6^- migre et vient se placer au dessus du métal à 2.486 Å, modifiant la géométrie du centre métallique par rapport à celle observée expérimentalement. Lorsque les calculs sont menés sur la forme triplet en omettant le contre-ion, les longueurs de liaison de la structure RX sont correctement reproduites pour Co-N3 et Co-N4 (± 0.01 Å) et pour Co-N1 et Co-N2 (± 0.03 Å) (Tableau 37, texte souligné). Par la suite nous utiliserons donc les résultats des calculs de DFT et de TD-DFT utilisant cette dernière optimisation de géométrie. Pour pouvoir comparer les effets électroniques induits par le remplacement des phénolates par des phénylamidures dans

$[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ et $[Co(1^{tBu})]^+$, nous comparerons ces résultats à $[Co(1^{tBu})]^+$, pour lequel les calculs ont été refaits sans la molécule d'eau coordinée en position axiale.

Les calculs d'énergie montrent que l'état triplet de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ est localisé 6.4 kcal.mol^{-1} en dessous de l'état singulet issu de la symétrie brisée (couplage antiferromagnétique entre le spin du Co^{II} et celui du radical organique), et est donc favorisé. Le complexe plan carré $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ est donc une espèce radicalaire couplée ferromagnétiquement. La population de spin portée par chaque atome est notée dans le Tableau 38. Dans $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$, le métal porte 75 % de la densité totale de spin, et le reste est distribué symétriquement sur les deux moitiés phénylamidures. Notons que la densité de spin totale portée par le métal est légèrement inférieure à celle observée dans l'homologue salen $[Co(1^{tBu})]^+$ (80%). Une analyse plus détaillée de la population de spin montre que les proportions portée par les azotes des phénylamidures (4.5 % pour N3 et N4) dans $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ et les oxygènes des phénolates dans $[Co(1^{tBu})]^+$ (4 % pour O1 et O2) sont presques identiques.

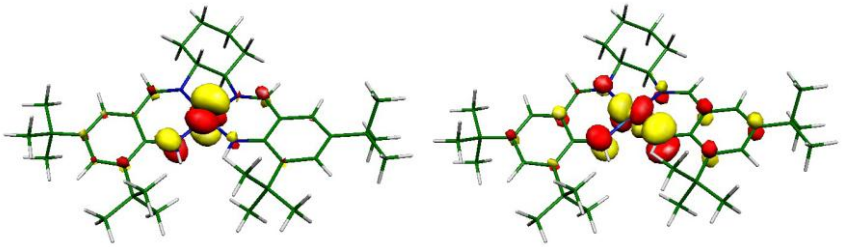


Figure 171: localisation des deux SOMOs dans $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ (sans contre-ion).

Les deux SOMOs de la forme triplet de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ sont représentées dans la Figure 171. L'une des SOMOs possède un caractère fortement métallique (81% d_{z2}). Les 19 % restant sont portés par les atomes coordinants du fait du caractère covalent des liaisons métal-ligand. La seconde SOMO possède à la fois un caractère métallique (58 % de mélange d_{xz} et d_{yz}) et un caractère organique (45 % distribué sur les orbitales π) du ligand. A titre de comparaison, la composition des SOMOs de la forme triplet de $[Co(1^{tBu})]^+$ calculée sans la molécule d'eau en position axiale est similaire mais le caractère métallique de celles-ci est différent. La première SOMO possède un caractère métallique plus important (89% d_{z2}), le reste étant porté par les atomes coordinants, tandis que la seconde SOMO possède un caractère organique du ligand plus important (53% distribué sur les orbitales π). Ces calculs mettent en évidence le fait que le radical $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ n'est pas authentique et qu'une contribution du métal à la SOMO existe. On peut donc décrire cette espèce par les trois formes de résonances représentées dans la Figure 172, avec toutefois une contribution de l'isomère de valence A moindre par rapport à $[Co(1^{tBu})]^+$.

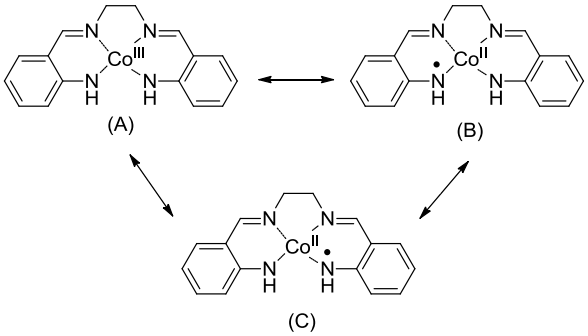


Figure 172: Formes de résonance décrivant les complexes de Co(II) oxydés à un électron.

Le spectre UV-vis-proche IR de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ est représenté dans la Figure 167. Le spectre présente deux bandes d'absorption larges et intenses à 976 nm (24142 $M^{-1}.cm^{-1}$) et à 1660 nm (4195 $M^{-1}.cm^{-1}$). Les calculs menés sur la forme triplet de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ (en omettant le contre-ion) prédisent deux transitions dans le NIR à 1057 (∫ = 0.325) et à 1315 nm (∫ = 0.116), en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 173). La première est attribuée à un transfert de charge phénylamidure/anilinyle vers le métal (βHOMO-1→βLUMO+1) : en effet l'orbitale donneuse correspond à un système π délocalisé sur les deux cycles aromatiques avec contribution du métal alors que l'orbitale acceptrice est l'orbitale d_{xz} du métal. La transition à plus basse énergie correspond à une transition βHOMO→βLUMO+1 qui est assimilée de manière surprenante à une transition dd.

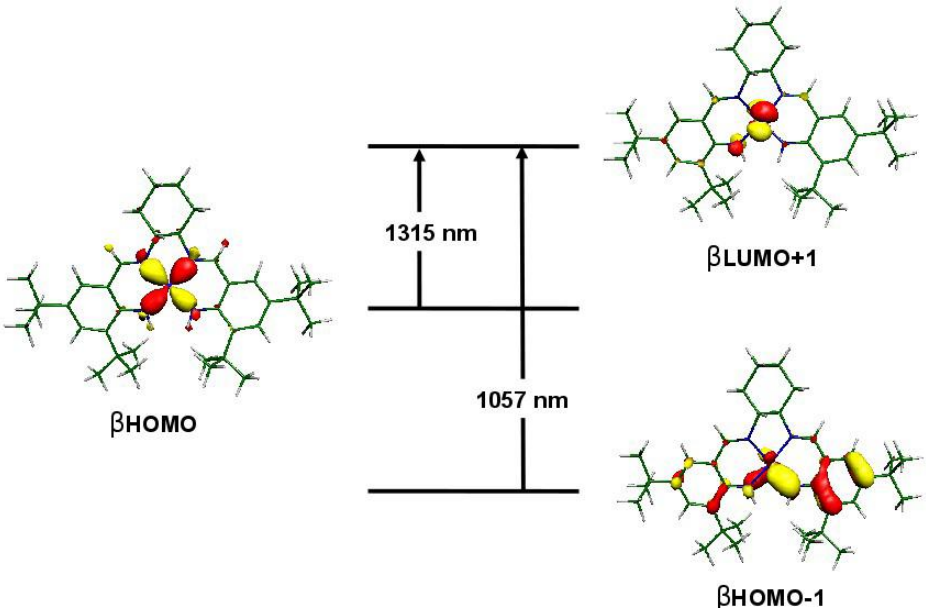


Figure 173: Attribution de la nature des transitions à basses énergie de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ par TD-DFT (système considéré dans un état fondamental triplet en omettant le contre-ion SbF_6^-).

Les calculs de TD-DFT menés en incluant le contre-ion prédisent également deux transitions à 1021 nm, ∫ = 0.171 et 1223 nm, ∫ = 0.089 (Annexe 5) du même type, mais ces valeurs sont un peu plus éloignées de celles observées expérimentalement.

2.6 Caractérisation du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ en présence de *N*-méthylimidazole ou de pyridine.

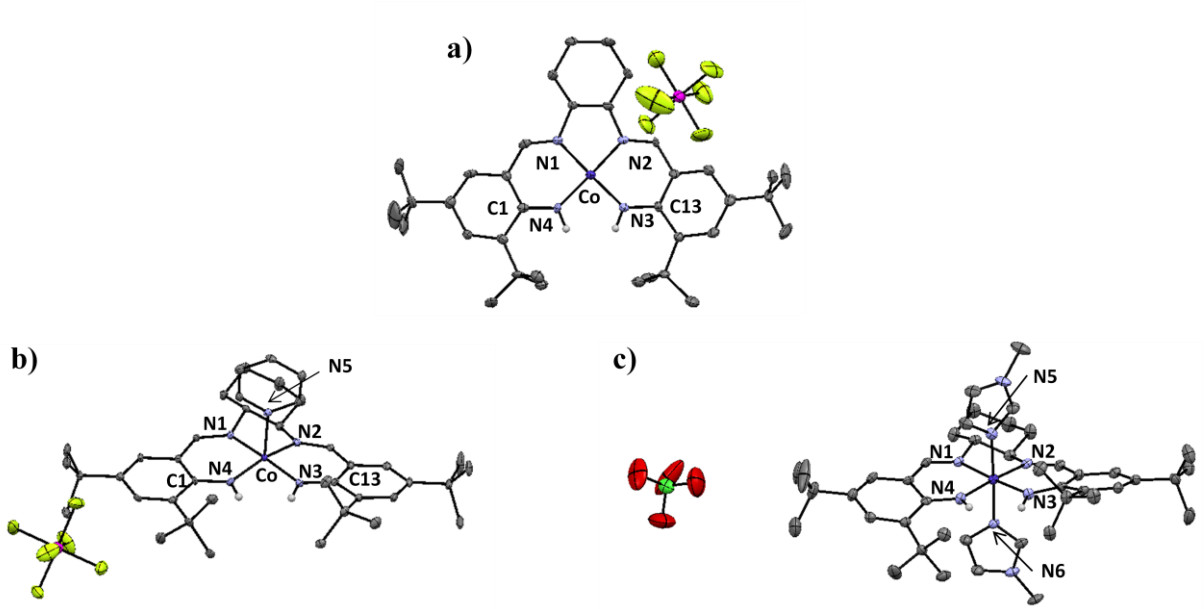


Figure 174 : Structures cristallographiques des complexes monooxydés $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+.SbF_6^-$, $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$ (ellipsoïdes à 30 %). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène sont omis sauf pour les phénylamidures.

Tableau 37: Longueurs de liaison expérimentales et calculées (entre crochets) dans la sphère de coordination (Å) pour $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+.SbF_6^-$, $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$ et $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$.[α] Les paramètres métriques pour le complexe homologue salen $[Co(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$ sont rappelés.

liaison	$[Co^{II}(L_{1N4}^{tBu})]^+$	$[Co^{II}(L_{1N4}^{tBu})(pyr)]^+$	$[Co^{II}(L_{1N4}^{tBu})(im)_2]^+$	$[Co^{II}(L_1^{tBu})(im)_2]^+$
Co-N4 *ou O1*	1.826(6) [<u>1.829</u>, (1.871)][b]	1.871(5) [1.884]	1.892(4) [1.937]	1.881(3)
Co-N3 *ou O2*	1.812(6) [<u>1.825</u>, (1.873)][b]	1.863(4) [1.886]	1.898(4) [1.939]	1.883(3)
Co-N1	1.853(6) [<u>1.890</u>, (1.904)][b]	1.880(4) [1.912]	1.907(4) [1.936]	1.882(4)
Co-N2	1.864(5) [<u>1.892</u>, (1.905)][b]	1.890(5) [1.922]	1.907(4) [1.938]	1.869(4)
Co-N5		2.151(4) [2.237]	1.987(5) [2.001]	1.938(5)
Co-N6			1.950(5) [2.005]	1.930(4)

[α]Pour chaque complexe, les paramètres métriques sont mesurés pour une des molécules contenues dans la maille élémentaire

[b] Paramètres métriques calculés par optimisation de géométrie de $[Co^{II}(L_{1N4}^{tBu})]^+$ en icluant le contre-ion ou non (texte souligné)

Comme pour les complexes salen de cobalt, le complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ s'oxyde spontanément à l'air en présence de *N*-méthylimidazole du fait du bas potentiel $E_{1/2}^1$ dans ces conditions. L'addition de $NaClO_4$ à la solution résultante permet d'initier la cristallisation du complexe diamagnétique $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$. Les monocristaux de celui-ci ont été analysés par diffraction des rayons X et sa structure est représentée dans la Figure 174-c. L'ion cobalt est dans une géométrie octaédrique avec deux ligands *N*-méthylimidazole coordinés en position axiale avec des longueurs de liaison Co-N5 et Co-N6 de 1.987(5) et 1.950(5) Å. Dans le plan équatorial, les longueurs de liaison Co-N4, Co-N3, Co-N1 et Co-N2

sont respectivement de 1.892(4), 1.898(4), 1.907(7) et 1.907(4) Å. Comme dans le cas des salen $[Co^{III}(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$ et $[Co^{III}(1^{OMe})(im)_2]^+.ClO_4^-$, les liens de coordination équatoriaux sont significativement allongés (+ 0.05 Å) comparés au précurseur neutre $[Co^{II}(L_{1N4}{}^{tBu})]$. Ceci reflète le changement d'état d'oxydation du cobalt ($Co^{II}\rightarrow Co^{III}$) provoqué par l'oxydation. Ceci est confirmé par le fait que les longueurs de liaison C13-N3 et C1-N4 sont très peu affectées par l'oxydation : celles-ci sont de 1.323(7) et 1.334(7) Å dans $[Co^{III}(L_{1N4}{}^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$ et de 1.338(5) et 1.336(5) Å dans $[Co^{II}(L_{1N4}{}^{tBu})]$. La sphère de coordination est globalement plus allongée dans $[Co^{III}(1_{N4}{}^{tBu})(im)_2]^+$ comparée à son homologue salen $[Co^{II}(1^{tBu})(im)_2]^+$ contenant des phénolates. En effet, les liaisons Co-N3 et Co-N4 sont plus longues d'environ 0.01 Å par rapport aux liaisons Co-O1 et Co-O2 (1.881(3) et 1.883(3) Å). De même, les liaisons Co-N1, Co-N2, Co-N6 Co-N5 sont allongées d'environ 0.02 Å (Co-N1 et Co-N2 de 1.882(4) et 1.869(4) et Co-N5, Co-N6 de 1.938(5) et 1.9330(4) dans le cas de $[Co^{II}(1^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$), traduisant une moindre covalence des liaisons métal-ligand dans le cas des phénylamidures.

La structure cristallographique de $[Co^{II}(1_{N4}{}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$ est représentée dans la Figure 177-b. Les longueurs des liaisons de coordination sont résumées dans le Tableau 34. L'ion métallique est pentacoordiné dans une géométrie pyramide à base carrée aux deux azotes des imines N1 et N2, aux deux azotes des phénylamidures N3 et N4 et à une pyridine N5 en position axiale. Le cobalt qui possède une moindre affinité pour la pyridine (base moins forte : $pK_a = 5.2$) comparée au *N*-méthylimidazole ($pK_a = 7$) ne coordine qu'une seule molécule en position axiale. La liaison Co-N5 de 2.151(4) Å est plus longue (+ 0.164 Å) que la liaison Co-*N*-méthylimidazole dans $[Co(1_{N4}{}^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$. Les liaisons équatoriales Co-N1, Co-N2, Co-N3 et Co-N4 (1.880(4), 1.890(5), 1.863(4) et 1.871(5) Å) sont intermédiaires entre celles obtenues pour les complexes $[Co(1_{N4}{}^{tBu})]^+.SbF_6^-$ et $[Co(1_{N4}{}^{tBu})(im)_2]^+.ClO_4^-$. Ceci pourrait indiquer que la structure électronique de $[Co(1_{N4}{}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$ est intermédiaire entre celles de ces deux complexes. Néammoins la coordination axiale pourrait affecter sensiblement les longueurs de liaison équatoriales et il n'est donc pas possible de conclure.

Des calculs de DFT ont été réalisés sur $[Co(1_{N4}{}^{tBu})(im)_2]^+$ en considérant le système dans un état fondamental singulet (Co^{III} bas spin). L'optimisation de géométrie conduit à des longueurs de liaison de coordination légèrement sous estimées comparées aux valeurs expérimentales (jusqu'à -0.06 Å dans la sphère de coordination). Néammoins, ces calculs

prédisent correctement l'allongement expérimental des liens de coordination équatoriaux Co-N en passant de $[Co(1^{tBu})]$ à $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$.

Les calculs d'énergie sur le complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$ montrent que l'état triplet radicalaire (S = 1) est situé 7.6 kcal.mol^{-1} plus bas que l'état (S = 0) issu de la symétrie brisée (couplage antiferromagnétique entre le spin du Co^{II} et celui du radical organique). Le complexe pentacoordiné est donc une espèce radicalaire (Co^{II}-radical anilinyle) couplée ferromagnétiquement. On notera que les longueurs de liaisons de coordination calculées par optimisation de géométrie du triplet reproduisent assez bien les valeurs de la structure RX (± 0.03 Å), ce qui confirme cet état de spin.

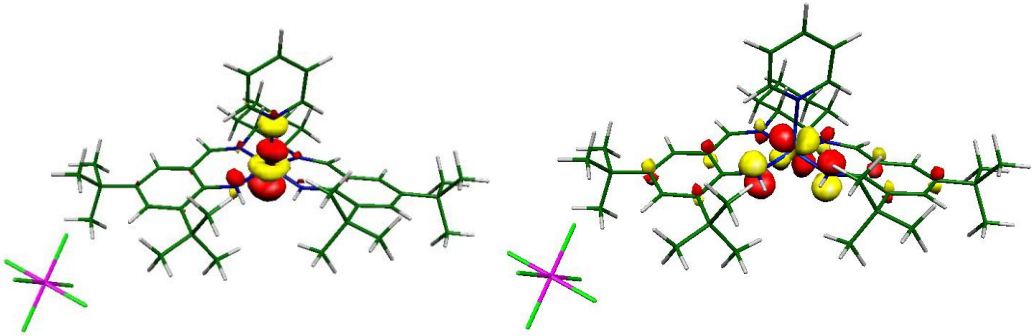


Figure 175: localisation des deux SOMOs dans $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$.

Les deux SOMOs de la forme triplet de $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+.SbF_6^-$ sont représentées dans la Figure 175. Les formes des SOMO sont similaires à celles de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$. L'une d'entre elles possède un caractère fortement métallique (80% d_{z2}) tandis que la seconde SOMO possède un caractère mixte anilinyle (50 %) avec une contribution du métal de 50 % (mélange d_{xz}/d_{yz}). La coordination de la pyridine en position axiale n'affecte donc que très peu le caractère des SOMOs. La contribution de chaque atome à la population de spin est résumée dans le Tableau 38. Le métal porte 71 % de la densité de spin totale et le reste de celle-ci est distribué sur les deux cycles phénylamidures avec une population de spin légèrement supérieure sur le cycle comportant l'azote N4. Notons que la population de spin portée par les azotes des cycles N3 et N4 (7 et 9.5 %) est plus importante que pour $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ (4.5 %), et l'azote N5 de la pyridine ne porte que 1.5 % de la densité de spin totale. La coordination d'une pyridine en position axiale modifie donc la contribution des atomes de la sphère de coordination équatoriale à la population de spin comparé au complexe plan carré $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$.

Tableau 38: Population de spin calculée

Species	Co	N1	N2	N3 ou O1	N4 ou O2	N5
$[Co(1_{N4}^{tBu})]$	0.96	0.00	0.00	0.02	0.02	-
$[Co(1_{N4}^{tBu})]^{+\,a}$	1.50	0	0	0.09	0.09	-
$[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^{+\,a}$	1.43	0.04	0.07	0.14	0.19	0.03
$[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^{+\,a}$	1.44	0.03	0.04	0.14	0.19	0.07
$[Co(1^{tBu})]^{+\,a}$	1.55	0	0	0.08	0.08	-

[a] Valeurs calculée sur les formes triplet (S = 1) de : $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ sans contre-ion, $[Co(L_{1N4}^{tBu})(pyr)]^+$, $[Co(L_{1N4}^{tBu})(im)]^+$ et $[Co(L_1^{tBu})]^+$ sans molécule d'eau

Les spectres UV-vis-NIR de $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ et $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ dans CH_2Cl_2 anhydre sont représentés dans la Figure 167. Les deux cations absorbent dans la région du visible et aucune transition n'est observée au-delà de 1000 nm. Les spectres de ces deux cations sont quasiment identiques. Ceci montre que ces deux espèces possèdent une structure électronique très proche en solution, ce qui confirme que le complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ relargue un *N*-méthylimidazole en solution pour donner le complexe pentacoordiné $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$.

On notera que le titrage du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ par une solution de pyridine provoque principalement la disparition de la bande à 976 nm et l'apparition de la bande à 866 nm (Figure 176). Un point important de ce titrage est le fait que même en présence d'un excès de pyridine, la bande à 866 nm persiste. Ces résultats montrent que l'addition de pyridine au complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ conduit à l'espèce $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ en solution et soulignent le fait que celle-ci n'est pas convertie en complexe octaédrique de type $[Co^{III}(1_{N4}^{tBu})(pyr)_2]^+$ même en présence d'un large excès de pyridine (74 équivalents).

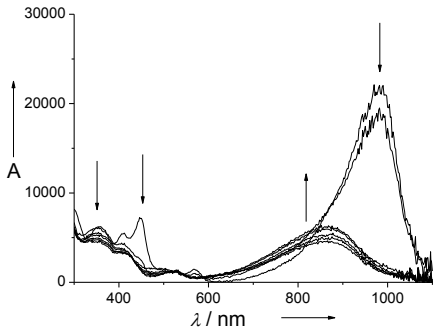


Figure 176: Titrage d'une solution à 0.05 mM dans CH_2Cl_2 de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ généré par électrochimie de 0 à 74 équivalents de pyridine. Les flèches indiquent l'évolution du spectre au cours des ajouts. Trajet optique = 1.000 cm. T = 233 K.

En revanche, le titrage du complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ par le *N*-méthylimidazole conduit dans un premier temps à la diminution de la bande à 976 nm et à l'apparition de la bande à

864 nm (Figure 177-a), puis dans un deuxième temps à la disparition de cette dernière bande et l'apparition d'un épaulement à 480 nm (Figure 177-b). Ces résultats sont interprétés comme étant dus à la formation de l'espèce pentacoordinée $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ qui est ensuite convertie en complexe octaédrique $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ en présence d'un excès de ligand exogène (7.2 équivalents de *N*-méthylimidazole). La dégradation du complexe en présence d'un excès de *N*-méthylimidazole ne peut cependant pas être totalement exclue.

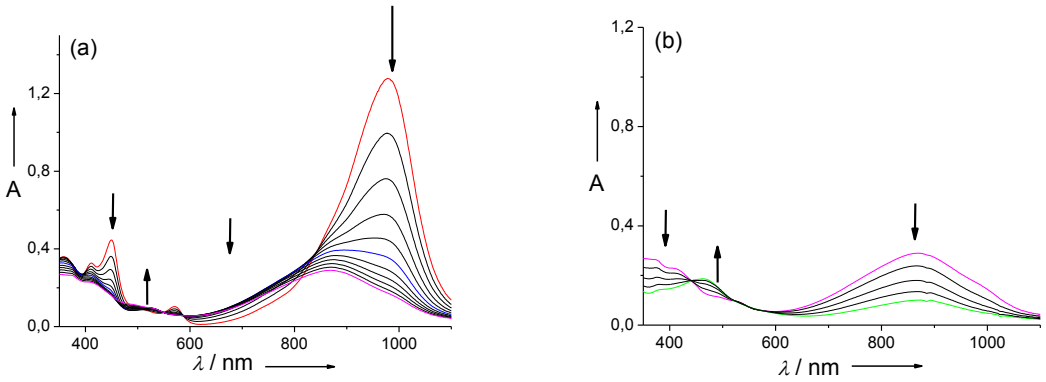


Figure 177: Titrage du complexe monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+.SbF_6^-$ (ligne rouge) a) de 0 jusqu'à 1 (ligne bleu) puis 2 équivalents de *N*-méthylimidazole puis b) jusqu'à 7.2 équivalents (ligne verte). Les flèches indiquent l'évolution du spectre au cours des ajouts. Trajet optique = 1.000 cm. T = 298 K.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la bande d'absorption intense dans la région des plus basses énergies à 866 nm (4653 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Co(L_{1N4}^{tBu})(pyr)]^+$ et à 864 nm (4589 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$. Notons de plus que cette bande est similaire (en intensité, quoiqu'un peu déplacée vers le bleu) à celle observée pour le complexe monooxydé pentacoordiné $[Co(1^{tBu})(H_2O)]^+$ à 1060 nm (5560 $M^{-1}.cm^{-1}$). La nature de cette transition a été étudiée par TD-DFT sur les trois espèces $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$, $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ et $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$. Dans la région du NIR, l'absence de transition est correctement prédite pour ces trois composés. Une transition est prédite à 883 nm (f = 0.144) pour $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ et à 875 nm (f = 0.165) pour $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ alors qu'aucune transition n'est prédite dans cette région pour $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$. Les orbitales impliquées dans cette transition sont de nature similaire pour $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ (Figure 178-a) et $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ (Figure 178-b). L'orbitale donneuse correspond au système π d'un seul cycle aromatique et à l'orbitale d_{yz} du métal. L'orbitale acceptrice est composée du système π de l'autre cycle aromatique et d'une orbitale majoritairement d_{z2}, dans le cas de $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ et du système π de l'autre cycle aromatique et d'un mélange des orbitales d_{z2} et d_{yz} pour $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ (Figure 178).

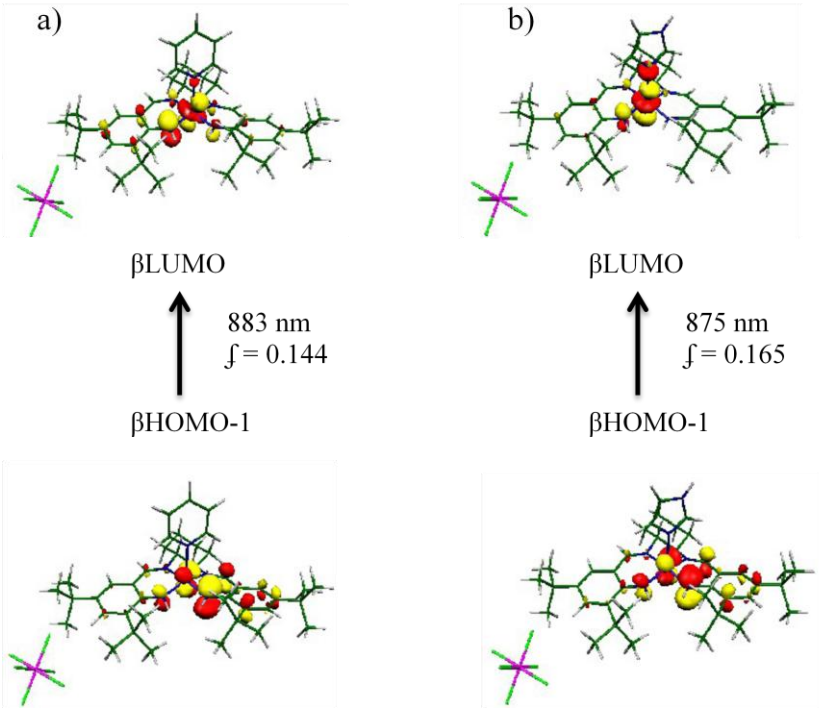


Figure 178: Attribution de la nature de la transition à plus basse énergie par TD-DFT de a) $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ et b) $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$.

2.7 Caractérisation du complexe dioxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ dans CH_2Cl_2

Le complexe dioxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ est généré par électrochimie dans CH_2Cl_2 à basse température pour prévenir la dégradation de cette espèce et son spectre UV-vis est représenté dans la Figure 179 (ligne rouge).

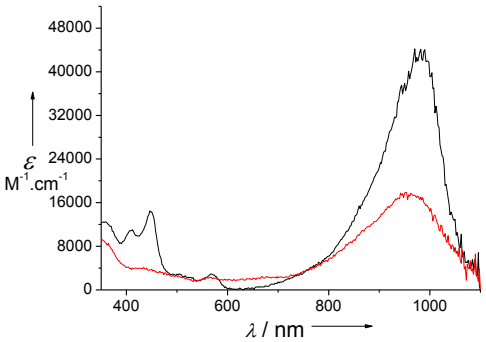


Figure 179: Spectres UV-Vis d'une solution à 0.025 mM dans CH_2Cl_2 du cation $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ (ligne noire) et du dication $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{++}$ (ligne rouge) générés par électrochimie (+0.01 M TBAP). T = 240 K.

Son spectre de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ est caractérisé par la diminution des bandes proche IR caractéristiques du composé monooxydé (Figure 179, ligne noire). La bande large à 961 nm (17555 $M.cm^{-1}$) (qui a été attribuée à un transfert de charge du ligand radicalaire vers le métal

dans $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{+}$) persiste, mais son intensité est diminuée de moitié comparée à $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{+}$. Notons de plus que le spectre est très différent de celui de son homologue salen $[Co(1^{tBu})]^{2+}$, qui a été décrit comme une espèce de type Co(III)-phénoxyle. Ces résultats suggèrent donc que les structures électroniques de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ et $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ sont très différentes, la seconde oxydation s'effecturait sur le ligand conduisant à une espèce de type Co(II)-bis(anilinyle) et non sur le métal comme dans le cas de $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ (Co(III)-anilinyle).

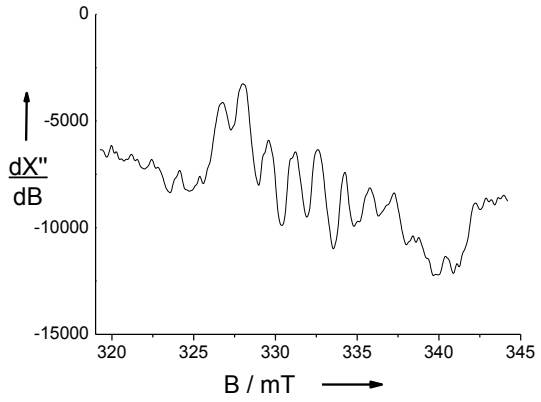


Figure 180: Spectre RPE en bande X d'une solution à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 (+0.1 M TBAP) du dication $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{++}$ généré par électrochimie. T = 220 K.

Le spectre RPE de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ a été enregistré en solution dans CH_2Cl_2 et est représenté dans la Figure 180. Celui-ci présente un signal isotrope (S = 1/2) centré à g = 2.003 qui est caractéristique d'un radical coordiné au Co(III) bas spin. Des strutures hyperfines qui proviennent de l'interaction du spin électronique avec le noyau du cobalt et certainement avec un des azotes des phénylamidures sont observées. Ce spectre est très peu intense. Ceci peut provenir soit de la dégradation de l'espèce $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ soit de la présence en solution d'une espèce silencieuse en RPE en quantité majoritaire. La stabilité de cette espèce a été évaluée par UV-vis, et aucune dégradation signification n'a été observée à 240 K à l'échelle de plusieurs minutes. Nous privilégierons donc la seconde hypothèse. Ce spectre RPE pourrait donc provenir de la présence en solution d'une très faible quantité d'espèce de type Co(III)-anilinyle et de la présence majoritaire d'une espèce diradicalaire Co(II)-bis(anilinyle) silencieuse en RPE (les paramètres d'écart en champs nul de cette dernière étant très certainement supérieurs au quantum d'énergie de la bande X). Cette hypothèse n'est pas dénuée d'arguments. Rappelons que nous avons montré que les complexes dicationiques de salen $[Co(1^{tBu})]^{2+}$ et $[Co(1^{OMe})]^{2+}$ coordinaient très certainement des molécules d'eau présentes dans le solvant, favorisant des espèces monoradicalaires de type Co(III)-phénoxyle

octaédrique (la seconde oxydation étant donc centrée sur le métal). Au cours de toutes les études menées sur les complexes de phénylamidures nous avons vu que ceux-ci possèdaient une affinité très faible pour des ligands exogènes. Ainsi nous pouvons raisonnablement penser qu'en absence de ligand fortement coordinant (type pyridine ou *N*-méthylimidazole), le complexe dicationique $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ reste plan carré en solution, favorisant donc la formation de l'espèce Co(II)-bis(anilinyle) et non celle de l'espèce Co(III)-anilinyle. Des calculs de chimie théorique restent à mener pour confirmer cette hypothèse.

2.8 Conclusion

Dans ces études, nous avons montré que si le complexe neutre $[Co(1_{N4}^{tBu})]$ possède une structure géométrique et électronique similaire à son homologue salen $[Co(1^{tBu})]$, le remplacement des groupements phénolates par des unités phénylamidures modifie profondemment les propriétés redox de ce complexe ainsi que les structures des espèces oxydées correspondantes. Le cation $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{+}$ est en effet bien plus accessible (abaissement de 0.36 V de la valeur du potentiel du premier processus redox comparé à $[Co(1^{tBu})]$). Celui-ci est obtenu dans une géométrie plan carré sans aucune molécule exogène coordinée au métal. Cette espèce possède un état fondamenal (S = 1) et la plus importante partie de la densité de spin totale est portée par le métal (75 %), le reste (25 %) étant symétriquement distribué sur les deux cycles. Selon les conditions de travail, il est également possible d'isoler les complexes oxydés pentacoordiné ou octaédrique. Ainsi la présence d'un faible excès de ligand exogène de type *N*-méthylimidazole conduit au complexe pentacoordiné $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^{+}$ qui ne lie qu'une molécule exogène en position apicale alors qu'un excès de *N*-méthylimidazole force le système à lier deux molécules dans une géométrie octaédrique $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^{+}$. Le complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^{+}$ a été identifié comme étant une espèce possédant un caractère radicalaire non négligeable (29 % de la densité de spin totale portée par le ligand) alors que la SOMO du complexe $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^{+}$ possède un caractère purement métallique (Co^{III}). En résumé, nous avons montré dans ces études que non seulement la nature du milieu utilisé (nombre et nature des ligands axiaux), mais aussi la nature de la sphère de coordination influence significativement la géométrie des espèces radicalaires. Les résultats préliminaires concernant le dication $[Co(1_{N4}^{tBu})]^{2+}$ suggèrent que celui-ci est une espèce paramagnétique (S = 3/2) de type Co(II)-bis(anilinyle). Ceux-ci devront être complétés par des calculs de DFT et de TD-DFT ainsi que la caractérisation de cette espèce en présence de ligands exogènes fortement coordinants (*N*-méthylimidazole).

Partie 3. Complexes hybrides dipyrrométhène-phénolates de Co(II)

3.1 Introduction

Au sein de complexes porphyriniques en solution dans CH_2Cl_2, le macrocycle est connu pour s'oxyder plus facilement que l'ion cobalt coordiné. Par conséquent, alors que les complexes salen de Co^{II} monooxydés présentent un caractère Co^{3+}-bis(phenolate) assez marqué (chapitre III, Partie 1)[94] les complexes Co^{2+}-porphyrines oxydés possèdent plutôt un caractère radicalaire Co^{2+}-porphyrinyle.[216] Nous nous sommes donc intéressés à la chimie oxydative du ligand $H_3$10 coordiné à l'ion métallique cobalt(II).

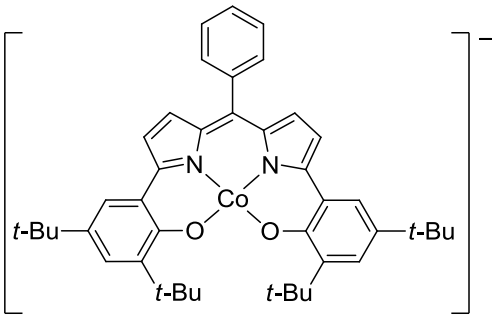


Figure 181: Complexe [Co(10)]$^-$.

3.2 Synthèse et caractérisation du complexe neutre [Co(10)]

La métallation du ligand $H_3$10 par un sel de $Co(OAc)_2.4H_2O$ en présence d'air conduit au complexe neutre [Co(10)] avec un ligand entièrement déprotoné. Le ligand $(10)^{3-}$ étant trianionique, le complexe isolé implique donc nécessairement soit une espèce de type Co^{II}-radical coordiné soit de type Co^{III}-ligand non radicalaire.

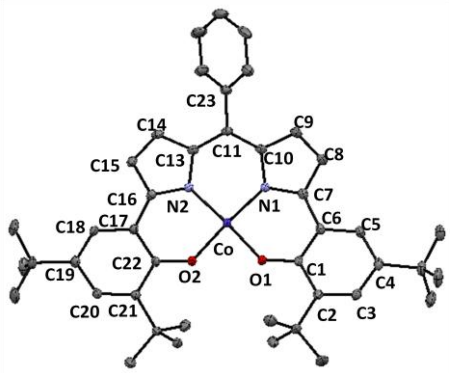


Figure 182: Structure cristallographique du complexe monooxydé [Co^{II}(10)$^{\bullet}$] (ellipsoïdes à 30 %). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène sont omis.

[216] Salehi, A.; Oertling, W. A.; Babcock, G. T.; Chang, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5630.

Des cristaux de [Co(10)] ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'éthanol et de dichlorométhane (1/1) et la structure obtenue par diffraction des rayons X est représentée dans la Figure 182. Le cobalt est coordiné dans une géométrie plan carré, ce qui exclut la possibilité d'une oxydation exclusivement centrée sur le métal (Co^{III}-ligand non radicalaire, S = 0), et démontre le caractère radicalaire du ligand [$Co^{II}(10)^{\bullet}$], S = 1). Les longueurs de liaison à C-C, C-N et C-O sont résumées dans la Figure 183-b. Celles-ci sont très similaires d'une moitié pyrrophénolique à l'autre et témoignent donc du caractère délocalisé du radical. La comparaison de ces longueurs de liaison par rapport au ligand trianionique non radicalaire $(10)^{3-}$ du complexe de Ti(IV) précédemment décrit (Figure 183-a) montre cependant des différences importantes : les liaisons C1-O1, C16-C17, C14-C15, C22-O2, C6-C7, C8-C9 sont fortement raccourcies dans [$Co^{II}(10)^{\bullet}$] (de -0.02 à -0.04 Å) et possèdent un caractère double liaison plus marqué, alors que les liaisons C21-C22 et C1-C2 sont allongées (+ 0.02 Å). Ceci montre que le radical possède un caractère hybride phénoxyle-porphyrinyle identique à celui observé pour [$Ni^{II}(10)^{\bullet}$] et [$Cu^{II}(10)^{\bullet}$].

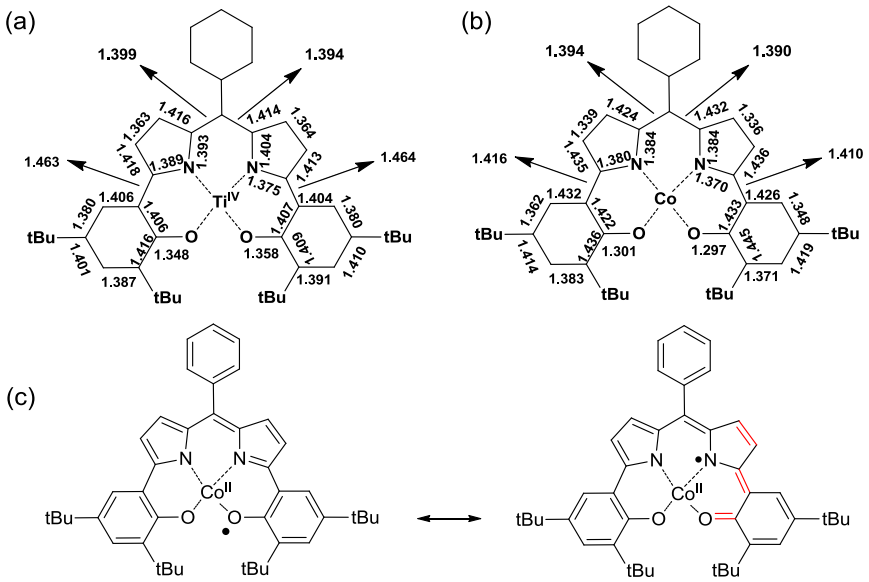


Figure 183 : Longueurs de liaison dans le complexe a) [$Ti^{IV}(10)(Cl^{-})(THF)$] (cette représentation omet la coordination des ligands axiaux, avec une erreur de ± 0.01 Å), b) [Co(10)] (erreur de ± 0.005 Å) et c) représentation de deux formes mésomères de [$Co^{II}(10)^{\bullet}$] (liaisons possédants un caractère double liaison en rouge).

Les résultats de calculs théoriques sont en accord avec ces résultats expérimentaux et prédisent une oxydation centrée sur le ligand. L'état (S = 1) est en effet abaissé de 15.1 kcal.mol^{-1} comparé à l'état (S = 0) (Co^{III}), et est donc fortement stabilisé (Figure 184). Le complexe monooxydé possède donc deux spins électroniques (S_{loc} = 1/2) : celui du Co^{II} et celui du radical organique, qui peuvent être couplés de manière ferromagnétique (spin total

(S_{tot} = 1)) ou antiferromagnétique (spin total (S_{tot} = 0)). L'état (S_{tot} = 1) est stabilisé par rapport à l'état (S_{tot} = 0) issu de la symétrie brisée puisqu'il est plus bas en énergie de 0.4 kcal.mol^{-1}. Ces résultats prédisent donc que le radical est couplé ferromagnétiquement avec le Co^{II}. Les calculs suivants seront donc réalisés en considérant un état fondamental (S_{tot} = 1).

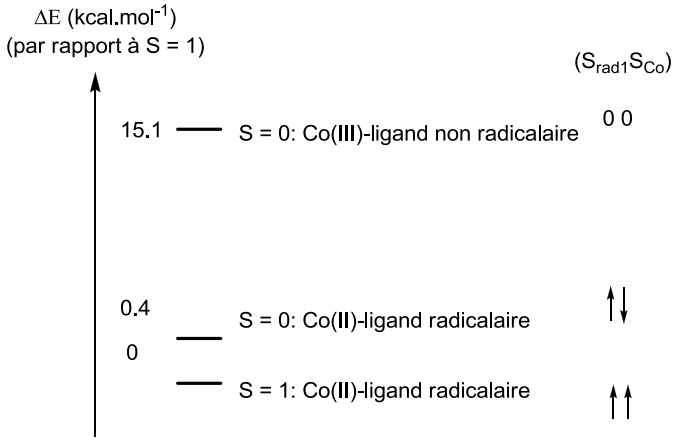


Figure 184: Représentation des énergies calculées pour les différents états de [Co(10)].

Comme dans les complexes [Cu^{II}(10)$^{\bullet}$] et [Ni^{II}(10)$^{\bullet}$] (partie 6.3 du chapitre 2), la densité de spin est distribuée de manière symétrique sur les deux moitiés pyrrophénolate dans [Co^{II}(10)$^{\bullet}$] (Figure 185), avec environ 60 % de la densité de spin totale portée par les deux sous unités phénoliques et 20 % portée par les deux pyrroles.

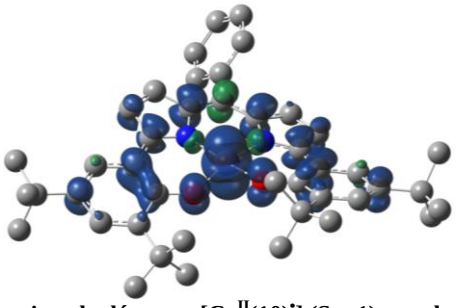


Figure 185: Densité de spin calculée pour [Co^{II}(10)$^{\bullet}$] (S = 1) avec la fonctionnelle B3LYP.

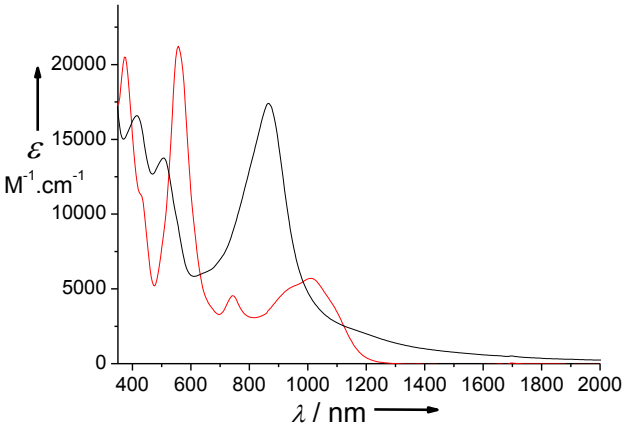


Figure 186: Spectres UV-vis-NIR de solutions à 0.51 mM dans CH_2Cl_2 de [Co^{II}(10)$^{\bullet}$] (ligne rouge), et [Co(10)]$^{+}$ (ligne noire) généré par oxydation chimique par $AgSbF_6$. T = 298 K, trajet optique = 1.000 mm.

Tableau 39: Propriétés électroniques des complexes [$Co^{II}(10)^{\bullet}$], [Co(10)]$^{+}SbF_6^{-}$ [a]

Espèces	λ_{max} [nm] (ε [$M^{-1}.cm^{-1}$])
[$Co^{II}(10)^{\bullet}$]	372 (20493), 432 sh (11171), 556 (21226), 744 (4549), 928 sh (4913), 1012br (5709)
[Co(10)]$^{+}$.SbF_6^{-}	416 (16578), 512 (13659), 864 br (17411)

[a] Spectres UV-Vis et NIR des complexes monooxydés neutres et dioxydés par oxydation chimique à $AgSbF_6$, enregistrés à 298 K dans CH_2Cl_2. sh = épaulement, br = large.

Le complexe [$Co^{II}(10)^{\bullet}$] est silencieux en RPE en bande X à 100 K et 10 K du fait d'un couplage magnétique entre le radical et le spin du Co(II) avec vraisemblablement des paramètres d'écart en champ nul importants. Le spectre UV-vis-proche IR de [$Co^{II}(10)^{\bullet}$] est dominé par des transitions intenses entre 300 et 700 nm, ainsi qu'une bande large moins intense entre 800 et 1200 nm (Figure 186), et aucune transition n'est observée au-delà de 1200 nm. Des calculs de TD-DFT ont été réalisés sur la forme triplet de [$Co^{II}(10)^{\bullet}$]. Dans le proche infra rouge, une transition de type β-HOMO-2→β-LUMO est prédite à λ = 943 nm (∫ = 0.0466) alors que dans l'UV-vis deux transitions de type α-HOMO→α-LOMO et β-HOMO-5→β-LUMO sont respectivement prédites à 722 (∫ = 0.1801) et 578 nm (∫ = 0.1003) (Figure 187). L'énergie de ces bandes reproduit les transitions observées expérimentalement à 1012 (5709 $M^{-1}.cm^{-1}$), 744 (4549 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 556 nm (21226 $M^{-1}.cm^{-1}$). Ces trois transitions correspondent à des transferts de charge du ligand vers le ligand, et les orbitales donneuses et acceptrices correspondent aux orbitales délocalisées du squelette organique radicalaire avec une légère contribution du métal pour les transitions à 943 et 578 nm.

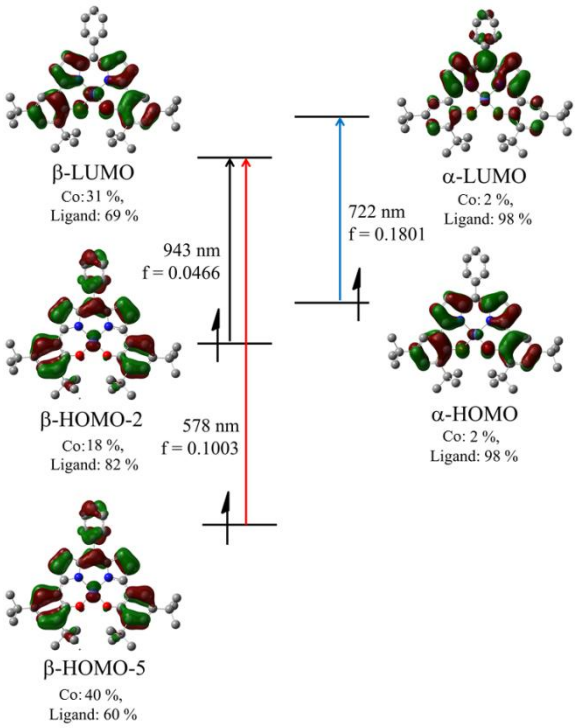


Figure 187: [$Co^{II}(10)^{\bullet}$] : Attribution des transitions calculées par TD-DFT (S = 1, fonctionnelle B3LYP)

La courbe de voltamétrie cyclique de $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ présente une vague de réduction réversible à un électron à $E_{1/2}^{1}$ = -0.61 V attribuée au couple redox $(L^{\bullet})^{2-}/L^{3-}$, ainsi qu'une deuxième vague de réduction irréversible à -2.11 V *vs.* Fc^{+}/Fc (Figure 188). Comme dans les complexes de nickel et de cuivre, le potentiel requis pour la formation du ligand radicalaire est bien plus bas que dans les complexes de salen $[Co(1^{tBu})]$ (0.01 V) (voir chapitre II, Partie 1) et de porphyrine [Co(TPP)] (0.31 V)[192] correspondant. Ceci s'explique par la présence d'une charge négative additionnelle sur le ligand qui permet de combler plus efficacement le déficit électronique du complexe radicalaire. Dans la région positive des potentiels, $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ possède deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques à $E_{1/2}^{2}$ = -0.01 V and $E_{1/2}^{3}$ = +0.58 V. La première vague est attribuée à un second processus redox centré sur le ligand, la troisième à l'oxydation du métal.

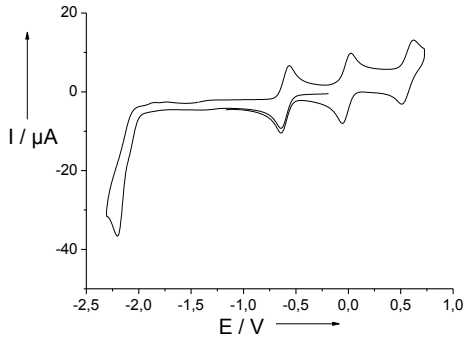


Figure 188: Courbe de voltamétrie cyclique d'une solution à 0.5 mM de $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ dans CH_2Cl_2 (+ 0.1 M TBAP). Vitesse de balayage : 0.1 $V.s^{-1}$, T = 298 K. Les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Fc^{+}/Fc.

3.3 Caractérisation du complexe dioxydé $[Co(10)]^{+}$

Le cation $[Co(10)]^{+}$ (complexe dioxydé) a été généré par oxydation chimique avec un sel de $AgSbF_6$ dans CH_2Cl_2 et cristallisé par diffusion lente de pentane dans la solution (notons que les études menées sur le cation généré électrochimiquement conduisent aux mêmes résultats).

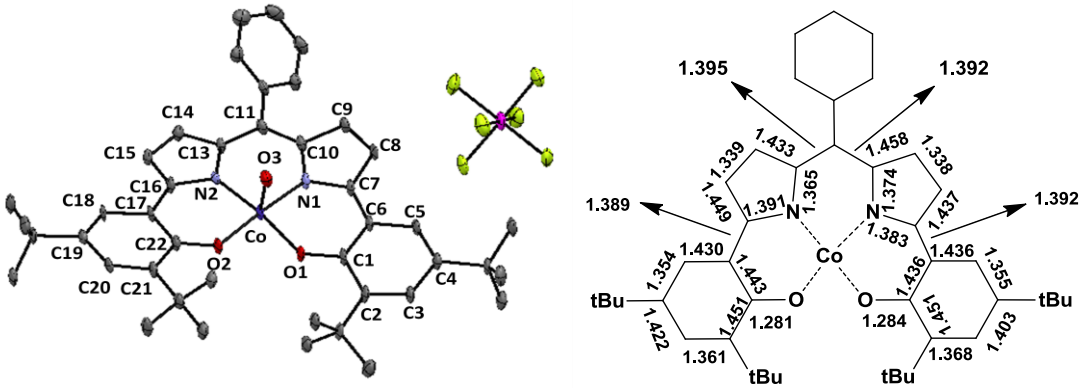


Figure 189: Structure cristallographique du complexe dioxydé $[Co(10)]^{+}.SbF_6^{-}$ (ellipsoïdes à 30%) et analyse des longueurs de liaison dans le squelette organique (± 0.01 Å). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène sont omis.

L'oxydation de $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ peut être soit centrée sur le métal ($[Co^{III}(L)^{\bullet}]^{+}$) soit centrée sur le ligand et conduire à une espèce diradicalaire ($[Co^{II}L^{\bullet\bullet}]^{+}$, Figure 190-a) ou non radicalaire dans laquelle le ligand est oxydé à deux électrons (configuration à couche fermée $[Co^{II}(L)^{ox}]^{+}$, Figure 190-a). La structure cristallographique de $[Co(10)]^{+}$ obtenue par diffraction des rayons X (Figure 189) contraste nettement avec celles des homologues $[Ni^{II}(10)^{ox}]^{+}$ et $[Cu^{II}(10)^{ox}]^{+}$ où l'ion métallique est coordiné dans une géométrie plan carré (voir chapitre II, Partie 6). L'ion cobalt réside ici dans une géométrie pyramide à base carrée avec une molécule d'eau coordinée en position axiale, la longueur de cette liaison Co-O3 étant de 2.252 Å. Nous ne pouvons donc pas déterminer le degré d'oxydation du cobalt ((+II) ou (+III)) sur la seule base de sa géométrie de coordination. Cependant, un examen plus approfondi des longueurs de liaison du squelette organique montre que les liaisons C1-O1, C22-O2, C17-C16, C6-C7 possèdent un caractère double liaison plus marqué comparé à son précuseur monooxydé $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ (Figure 189). De plus, les longueurs de liaison sont très similaires d'un cycle pyrrophénolique à l'autre, ce qui montre que le ligand est très conjugué. Enfin, notons que les variations des longueurs de liaison induites par l'oxydation de $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ sont similaires à celles observées pour les complexes homologues $[Ni^{II}(10)^{\bullet}]$ et $[Cu^{II}(10)^{\bullet}]$ conduisant à des espèces de type M^{II}-ligand dioxydé non radicalaire $[M^{II}(10)^{ox}]^{+}$ (chapitre II, partie 6.3).

Ces résultats suggèrent donc que l'oxydation est centrée sur le ligand. Notons que les valeurs des longueurs des liaisons C1-O1 et C22-O2 (1.285 et 1.297 Å respectivement) sont intermédiaires à celles observées dans les complexes $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ et $[Ni^{II}(10)^{ox}]^{+}$. Ce comportement pourrait indiquer que les deux formes $[Co^{III}(10)^{\bullet}]$ et $[Co^{II}(10)^{ox}]^{+}$ contribuent à la structure électronique de $[Co(10)]^{+}$.[72(b)]

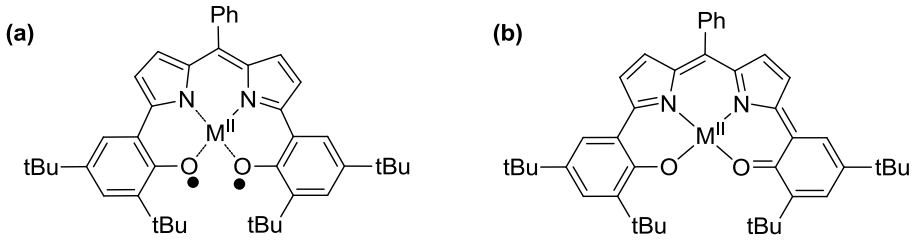


Figure 190: Formulations possibles du complexe dioxydé: a) ligand diradicalaire ($[Co^{II}(10)^{\bullet\bullet}]^{+}$) et b) système à couche fermé ($[Co^{II}(10)^{ox}]^{+}$).

Ces résultats sont confortés par les calculs de DFT qui prédisent que l'état (S = 1/2) ($[Co^{II}(10)^{ox}]^{+}$, ligand non radicalaire) est plus bas en énergie de 12.3 kcal.mol^{-1} par rapport à l'état (S = 3/2) ($[Co^{II}(10)^{\bullet\bullet}]^{+}$, ligand diradicalaire). Notons de plus que les calculs menés en

considérant une oxydation centrée sur le métal ($[Co^{III}(10)^{\bullet}]^{+}$) convergent toujours vers la forme $[Co^{II}(L)^{ox}]^{+}$, ligand non radicalaire. L'écart énergétique entre ces deux états ne peut donc pas être obtenu mais ceci montre que l'oxydation centrée sur le ligand est fortement favorisée.

Le spectre RPE de $[Co(10)]^{+}$ à 100 K (Figure 191) présente un signal majoritaire anisotrope (S = ½) à $g_{//}$ = 2.005 et $g_{\perp}$ = 2.258. Une structure hyperfine du cobalt ($A_{//(Co)}$ = 10.4 mT et $A_{\perp (Co)}$ = 2.0 mT) est observée, comme dans le cas du complexe $[Co^{II}(TPP)]$ où l'ion Co^{II} est coordiné au ligand porphyrine non radicalaire.[217] Ces résultats confirment que la seconde oxydation est centrée sur le ligand avec formation d'une espèce Co^{II}-$(L)^{ox+}$. Un signal minoritaire (moins de 5 %) est observé à g_{iso} = 2.005 et peut être attribué au complexe $[Co^{III}(10)^{\bullet}]^{+}$ présent à l'état de trace.

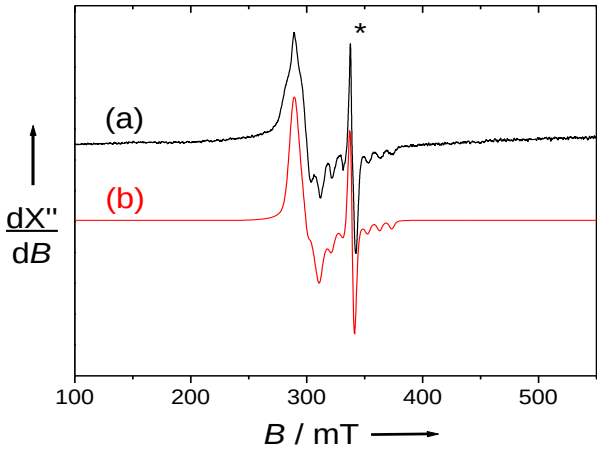


Figure 191: Spectres RPE en bande X à 100 K d'une solution à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 de $[Co(10)]^{+}$ généré par oxydation chimique ($AgSbF_6$). Fréquence microonde : 9.45 GHz, puissance : 13 mW, modulation de fréquence : 100 KHz, amplitude : 0.4 mT, *T* = 100 K. (a) ligne noire : spectre expérimental, (b) simulation réalisée en utilisant les paramètres donnés dans le texte. L'astérisque montre le signal de l'espèce radicalaire contaminante représentant 5 % du signal total.

Le spectre UV-vis-NIR de $[Co(10)]^{+}$ est dominé par deux transitions intenses à 416 (16578), 512 nm (13659) ainsi qu'une transition très large centrée à 864 nm (17 410 $M.cm^{-1}$), et aucune transition n'est observée à plus haute longueur d'onde. Des calculs de TD-DFT ont été menés sur le complexe pentacoordiné $[Co(10)]^{+}$ dans sa forme $[Co^{II}(10)^{ox}]^{+}$. Trois transitions contribuant à la bande d'absorption à 864 nm sont prédites à 872 (ƒ = 0.1411, β-HOMO→β-LUMO), 782 (ƒ = 0.0556, , β-HOMO-3→β-LUMO) et 759 nm (ƒ = 0.1318, α-HOMO-2→α-LUMO). Celles-ci correspondent à des transferts de charge ligand-ligand impliquant des orbitales donneuses et acceptrices entièrement délocalisées sur le squelette organique avec une légère participation du métal (Figure 192). Notons que ces bandes

[217] Wolberg, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982.

prédites sont très similaires à celles calculées pour les complexes $[Ni^{II}(10)^{ox}]^+$ et $[Cu^{II}(10)^{ox}]^+$ (chapitre 2, partie 6.7). Ces résultats montrent que comme dans $[Ni^{II}(10)^{ox}]^+$ et $[Cu^{II}(10)^{ox}]^+$, la charge du complexe dioxydé $[Co^{II}(10)^{ox}]^+$ est également hautement délocalisée *via* le système entièrement aromatique du ligand.

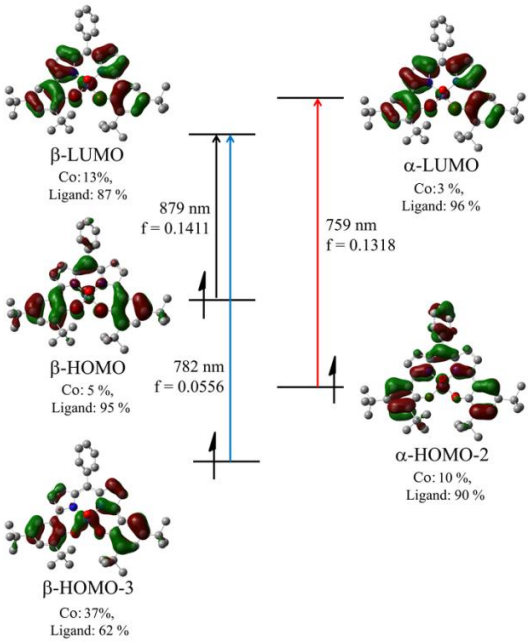


Figure 192: $[Co^{II}(10)^{ox}]^+$: Attribution des transitions calculées par TD-DFT (S = 1/2, ligand non radicalaire, complexe pentacoordiné, fonctionnelle B3LYP)

3.4 Conclusion

Nous avons montré dans ces travaux que comme dans le cas des complexes homologues [Cu(10)] et [Ni(10)], toute la chimie oxydative de [Co(10)] est centrée sur le ligand. Ainsi, même en présence de cobalt, tendant à centrer l'activité redox sur le métal, l'utilisation du ligand $(10)^{3-}$ trianionique et entièrement aromatique permet d'accéder facilement aux complexes stables monooxydé radicalaire ($[Co^{II}\text{-}(10)^{\bullet}]$) et dioxydé avec le ligand dans une configuration à couche fermée ($[Co^{II}\text{-}(10)^{ox}]^+$). La structure électronique de ces espèces a clairement été mise en évidence aussi bien en solution qu'à l'état solide grâce à l'obtention de leurs structures cristallographiques. Comme pour les complexes de Ni^{II} et de Cu^{II}, le ligand radicalaire possède un caractère hybride porphyrinyle-phénoxyle.

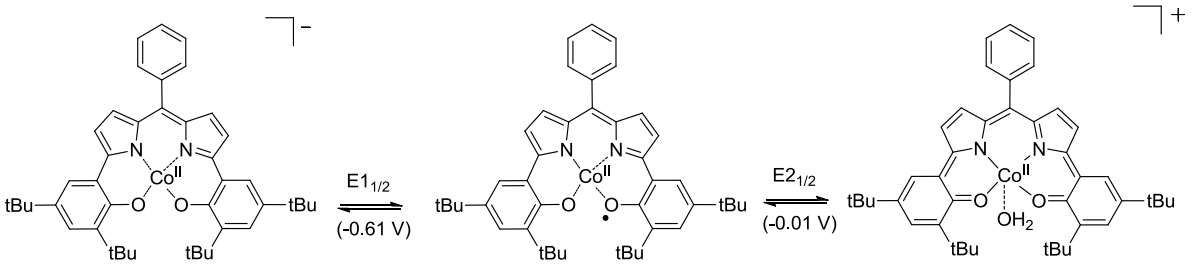


Figure 193 : Chimie en oxydation du complexe [Co(10)].

Chapitre IV

Catalyse d'oxydation d'alcools par les complexes radicalaires

Partie 1. Introduction 231
Partie 2. Catalyse d'oxydation aérobie d'alcools en aldéhydes 237

Partie 1. Introduction

Un grand nombre de complexes contenant des radicaux phénoxyles (ou autres radicaux organiques) coordinés à un ion métallique (Cu^{II} ou autres) ont été caractérisés dans ces travaux. Certains d'entre eux se sont avérés être d'excellents modèles structuraux et spectroscopiques de la GO ; et dans certains cas, leurs formes neutres, oxydées et réduites mimant les 3 formes de la GO ont été caractérisées. L'amélioration de la connaissance des propriétés structurales et spectroscopiques de ces modèles constitue aujourd'hui un avantage certain, et une base solide, quant à l'appréhension de leur réactivité catalytique. Dans cette partie, nous reviendrons dans un premier temps sur quelques exemples marquants de la bibliographie de complexes radicalaires utilisés en tant que catalyseurs pour l'oxydation aérobie d'alcools en aldéhydes. Nous décrirons ensuite les premiers efforts menés principalement sur les complexes de cuivre radicalaires développés dans ces travaux pour mimer l'activité de la GO.

1.1 Introduction bibliographique

De nombreuses familles de complexes ont été dévelopées dans le but de modéliser le site actif de la GO. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les complexes développés peuvent se diviser en grandes familles : ceux dérivés de TACN, ceux issus de ligands tripodes, les dérivés d'*o*-semiquinones et enfin les salens.

Parmis les ligands TACN, peu de complexes ont été testés en conditions catalytiques pour l'oxydation d'alcools en aldéhydes. Le complexe $[Cu^{II}(L)(CH_3CN)]^+$ a pu être isolé avec un adduit alcoolate benzylique $[Cu^{II}(L)(OCH_2Ph)]$ (Figure 194) et ce complexe est l'un des premiers à avoir reproduit la réactivité de la GO.[218] Le comportement électrochimique de $[Cu^{II}(L)(OCH_2Ph)]$ (Figure 194) est caractérisé par une perte totale de la réversibilité de la vague redox correspondant au couple phénoxyle/phénolate (la vague étant réversible en absence d'alcoolate), ceci étant caractéristique d'un processus catalytique. L'électrolyse de ce composé en se plaçant à un potentiel supérieur à celui de ce couple conduit à la formation de benzaldéhyde avec un rendement de 46%, montrant ainsi que ce catalyseur n'est actif que dans sa forme radicalaire Cu^{II}-phénoxyle (comme dans la GO).

[218] Halfen, J. A.; Young Jr, V. G.; Tolman, W. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1687.

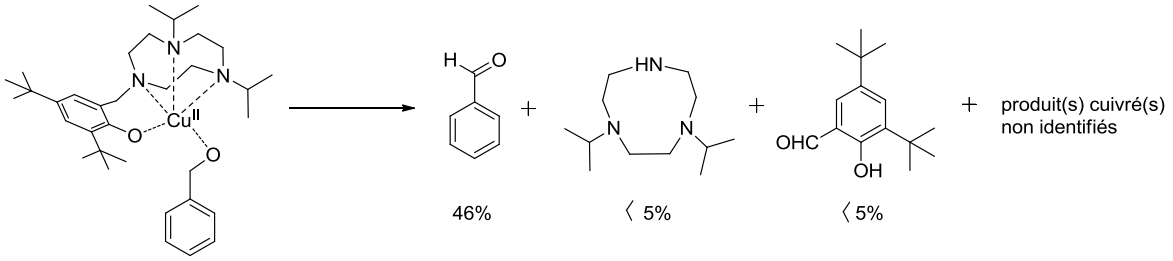


Figure 194: Produits résultant de l'électrolyse de [Cu^{II}(L)(OCH$_2$Ph)].

L'activité catalytique de certains complexes Cu^{II}-phénoxyle à base de tripode a été testée pour l'oxydation de l'alcool benzylique. A titre d'exemple, Fukuzumi *et al.* ont montré que le complexe radicalaire $[Cu^{II}(L)^{\bullet}(NO_3)]^+$ représenté Figure 195 oxydait de manière stoechiométrique en absence d'air l'alcool benzylique en benzaldéhyde selon un mécanisme identique à la GO :[219] le substrat se lie sous sa forme alcoolate à l'ion métallique, le radical réalise ensuite l'étape limitante d'abstraction de l'hydrogène benzylique et le radical carbonyle transitoire réduit le centre Cu^{II} selon les équations ci-dessous :

$[Cu^{II}(L)^{\bullet}]^+ + PhCH_2OH \rightarrow [Cu^{II}(L)^{\bullet}(OCH_2Ph)]^+ + H^+$

$[Cu^{II}(L)^{\bullet}(OCH_2Ph)]^+ \rightarrow [Cu^{I}(HL)]^+ + PhCHO$

Ces mêmes auteurs ont montré que le complexe homologue de zinc (Figure 195) était également actif pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde.[219] Ces résultats sont tout à fait surprenants puisque l'ion zinc^{II} est redox inactif. Le complexe $[Zn^{II}(L)^{\bullet}]^+$ ne peut donc agir qu'en temps qu'oxydant monoélectronique. D'après les études cinétiques, il a été proposé que cette réaction procédait selon les équations suivantes :

$2[Zn^{II}(L)^{\bullet}]^+ + 2PhCH_2OH \rightarrow [Zn^{II}(L)^{\bullet}(OCH_2Ph)]_2^{2+} + 2H^+$

$[Zn^{II}(L)^{\bullet}(OCH2Ph)]_2^{2+} \rightarrow 2[Zn^{II}(HL)]^{2+} + PhCHO + PhCH_2OH$

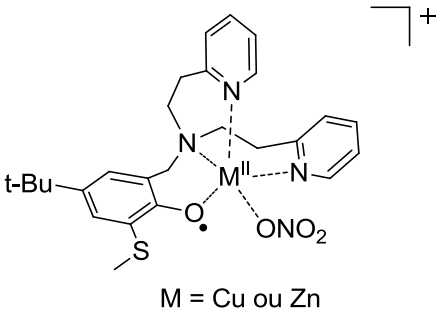


Figure 195: Représentation des complexes $[Cu^{II}(L)^{\bullet}(NO_3)]^+$ et $[Zn^{II}(L)^{\bullet}(NO_3)]^+$.

Le premier modèle fonctionnel de la GO impliquant un radical *o*-iminobenzosemiquinone fut le complexe de cuivre $[Cu^{II}_2(L^S)^{\bullet\bullet}_2]$ élaboré à partir du ligand

[219] Itoh, S.; Taki, M.; Takayama, S.; Nagatomo, S.; Kitagawa, T.; Sakurada, N.; Arakawa, R.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2774.

H_2L^S (Figure 196-a) représenté dans la Figure 196-b.[220] En utilisant $H_3{}^{AP}L^{AP}$ à la place de H_2L^S (Figure 197-a), le complexe monomérique cuivre(II)-phénoxyle $[Cu^{II}({}^{AP}L^{ISQ})^{\bullet}(NEt_3)]$ est obtenu (Figure 197-b).[221] Ces deux complexes, ainsi que $[Cu^{II}(L^{Se})^{\bullet}(NEt_3)]$ (l'analogue sélénié de $[Cu^{II}({}^{AP}L^{ISQ})^{\bullet}(NEt_3)]$) sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation aérobie d'alcools.

Le complexe $[Cu^{II}{}_2(L^S)^{\bullet\bullet}{}_2]$ (Figure 196-b) oxyde par exemple une solution d'éthanol en condition aérobie en acétaldehyde avec un rendement global de 63% (630 cycles catalytiques) et production de H_2O_2, et des résultats similaires sont obtenus pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde ou du 2-butanol (alcool secondaire) en 2-butanone. Ce catalyseur est donc un oxydant efficace capable d'oxyder l'éthanol et des alcools secondaires. Le mécanisme catalytique est cependant tout à fait différent de celui de la GO. En effet, seuls les radicaux phénoxyles agissent en tant qu'oxydants et aucune réaction redox n'advient au site Cu^{II} (Figure 196-b).

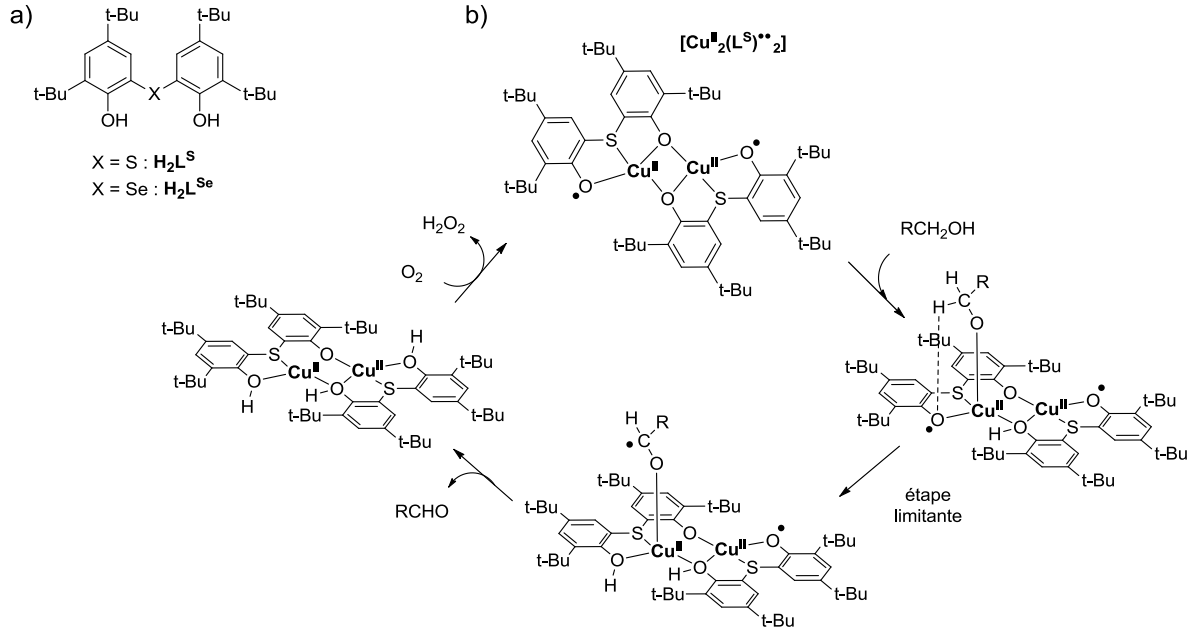


Figure 196 : a) ligands H_2L^S et H_2L^{Se} et b) mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique d'alcools primaires et secondaires par $[Cu^{II}{}_2(L^S)^{\bullet\bullet}{}_2]^{2+}$.

Le complexe monomérique $[Cu^{II}({}^{AP}L^{ISQ})^{\bullet}(NEt_3)]$ (Figure 197-b) est capable d'oxyder une solution d'éthanol à 0.125 M en condition aérobie avec un rendement global de 55% (2.65×10^{-5} M en catalyseur) et production de H_2O_2. Aucun produit secondaire d'oxydation n'est observé, et les alcools secondaires ne peuvent pas être oxydés. Le mécanisme est dans ce cas très similaire à celui de la GO, la forme réduite du catalyseur étant l'espèce cuivre(I)-phénol (Figure 197-b).

[220] Chaudhuri, P.; Hess, M.; Flörke, U.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217.
[221] Chaudhuri, P.; Hess, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1095.

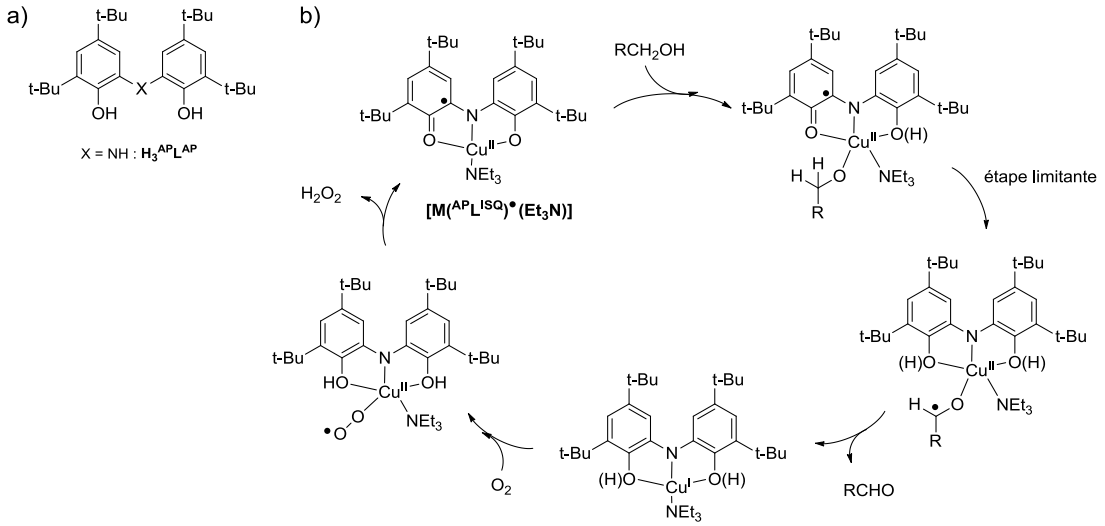


Figure 197: a) Ligand $H_3^{AP}L^{AP}$ et b) mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique d'alcools primaires par $[Cu^{II}(^{AP}L^{ISQ})^{\bullet}(NEt_3)]$. Les protons sont placés arbitrairement pour les intermédiaires réactionnels non caractérisés au niveau structural.

Les complexes de zinc et de cuivre $[Zn^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$ et $[Cu^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$ représentés Figure 198 sont des catalyseurs encore plus réactifs. Ces deux complexes dans leur forme réduite $[M^{II}(^{ISQ}L^{N})^{\bullet}]^-$ peuvent être oxydés par l'oxygène pour donner $[M^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$ et un equivalent de H_2O_2, tandis que $[M^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$ réagit en presence de triéthylamine avec des alcools pour donner l'aldéhyde correspondant et $[M^{II}(^{ISQ}L^{N})^{\bullet}]^-$ (Figure 198). L'oxydation d'alcool par ces complexes est donc catalytique en présence d'oxygène (et de base). De plus, ces complexes sont chimiosélectifs. Ils sont capables d'oxyder l'éthanol et le méthanol sans toucher les alcools secondaires. Le complexe $[Cu^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$ est par exemple capable de réaliser 5000 cycles catalytiques en 50 heures pour l'oxydation de l'éthanol (fréquence de cycles catalytiques élevée de 0.03 s^{-1}) alors que comparativement, le complexe de zinc $[Zn^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$ est bien moins efficace (170 cycles catalytiques en 24 heures et fréquence de cycles catalytiques de 0.002 s^{-1}). La première étape implique la coordination du substrat au centre métallique. L'étape suivant (limitante) est l'abstraction de l'hydrogène benzylique comme dans la GO. Cependant, contrairement à la GO, la forme réduite du catalyseur comporte un cuivre(II) (ou Zn(II)) coordiné à un radical anionique plutôt qu'un complexe de cuivre(I) (Figure 198). Toute la chimie redox est donc centrée sur le ligand comme dans le complexe radicalaire $[Cu^{II}_2(L^{S})^{\bullet\bullet}_2]^{2+}$.

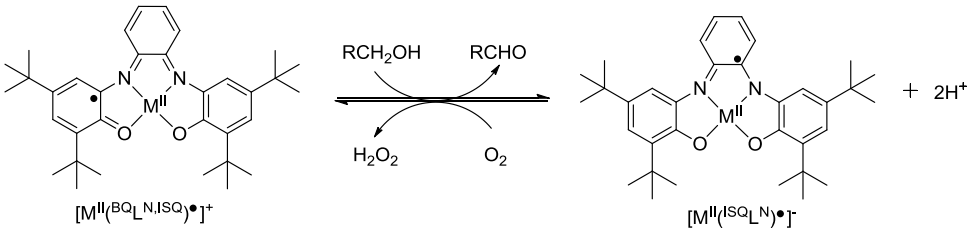


Figure 198: Mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique d'alcools primaires par $[M^{II}(^{BQ}L^{N,ISQ})^{\bullet}]^+$.

L'activité catalytique de certains complexes salen vis-à-vis de l'oxydation d'alcools a été décrite dans les années 90 en conditions basiques. La première étude mécanistique détaillée a été publiée en 1998 pour $[Cu^{II}(18)^{\bullet}]^{+}$ (Figure 199). Ce complexe est certainement le seul complexe salen possédant une activité catalytique significative vis-à-vis des alcools avec 1300 cycles catalytiques réalisés en 20 heures pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en benzaldéhyde à 295 K (en présence de base tBuOK) (Figure 199).[128] La réactivité importante de ce complexe salen (par rapport aux autres détaillés ci-dessous) s'explique par la distortion tétraédrique significative induite autour de l'atome de cuivre par le pont binaphtyle, qui stabilise ainsi la forme réduite cuivre(I) du catalyseur. Un mécanisme similaire à la GO a été proposé pour ce complexe. Le cycle catalytique peut être initié en partant d'une des trois formes redox du catalyseur : Cu(II)-phénolate, Cu(II)-phénoxyle ou Cu(I)-phénolate. Un nombre similaire de cycles catalytiques est observé dans chaque cas au bout de 20 heures, mais la vitesse initiale de réaction est différente. Une période d'induction (de plusieurs heures) est en effet observée lorsque la forme Cu(II)-phénolate est utilisée contrairement aux deux autres formes redox du complexe. Cette phase d'induction a été attribuée à la conversion aérobie du complexe Cu(II)-phénolate (considéré comme le précurseur catalytique) en son espèce radicalaire active (Cu(II)-phénoxyle).

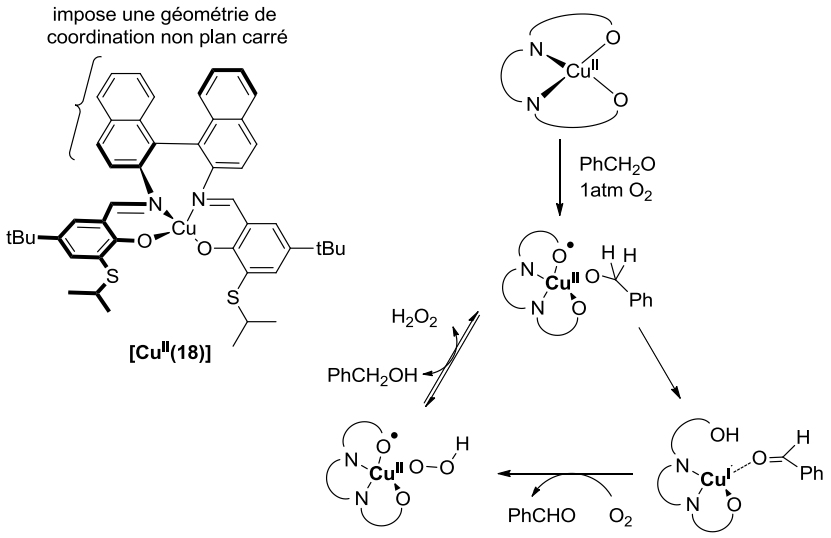


Figure 199: Cycle catalytique proposé pour le complexe $[Cu^{II}(18)^{\bullet}]^{+}$.

$[Cu^{II}(11)^{\bullet}]^{+}$ oxyde plusieurs alcools non activés (MeOH, EtOH, 1-PrOH ou 1-BuOH) en aldéhyde en présence de base, mais avec un nombre de cycles catalytiques de l'ordre de 40.[133] Cette catalyse est réalisée en électrolysant une solution de $[Cu^{II}(11)]$ (à un potentiel

imposé permettant de générer l'espèce $[Cu^{II}(11)^{\bullet}]^{+}$) en présence de l'alcool et de KOH, et la formation d'aucun sous produit n'est observée.

Bien que les autres complexes salen soient peu réactifs pour l'oxydation d'alcools, des études cinétiques menées sur ceux-ci ont permis d'obtenir des informations mécanistiques remarquables. En absence de base, $[Cu^{II}(14)^{\bullet}]^{+}$,[129] $[Cu^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$,[129] $[Cu^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$[139] et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ [139] (Figure 27) oxydent l'alcool benzylique selon la stoechiométrie suivante :

$$2[M^{II}(L)^{\bullet}]^{+} + PhCH_2OH \rightarrow 2[M^{II}(LH)]^{+} + PhCHO$$

Ces composés ne possèdent pas de vagues en réduction ce qui suggère que la réduction du métal est très difficile. Pourtant en condition de pseudo premier ordre, la réaction de ces complexes avec l'alcool benzylique suit une cinétique de premier ordre. Il a été proposé que le complexe réduit de Cu^{I} se forme transitoirement mais que celui-ci soit sensible à la dismutation. Les produits finaux contenant du Cu^{II} ou du Ni^{II} ($[M^{II}(LH)]^{+}$) proviennent alors d'une réaction non limitante d'antidismutation entre les espèces M^{II}-phénoxyle et M^{I}-phénol, ce qui explique la stoechiométrie 2:1 de la réaction. Notons qu'en fin de réaction l'addition de base restaure les spectres UV-vis des complexes précurseurs neutres $[M^{II}(L)]$. Un aspect plus intéressant est la comparaison des constantes de vitesse. Alors que $[Cu^{II}(14)^{\bullet}]^{+}$ est un plus faible oxydant ($E_{1/2}^{1}$ = 80 mV) il possède une constante de vitesse globale d'ordre 2 (k = (5.2 ± 0.1).10^{-3} s^{-1}) plus élevée que $[Cu^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ ($E_{1/2}^{1}$ = 450 mV, k = (1.3 ± 0.1).10^{-3} $M^{-1}.s^{-1}$.[129] Cette réactivité plus importante a été attribuée à une préorganisation par coordination du substrat dans le cas de $[Cu^{II}(14)^{\bullet}]^{+}$:

$$[Cu^{II}(14)^{\bullet}]^{+} + PhCH_2OH \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} [Cu^{II}(14)^{\bullet}(PhCH_2OH)]^{+} \xrightarrow{k} \text{produits}$$

$[Cu^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ possèdent des propriétés structurales et un pouvoir oxydant relativement similaire ($E_{1/2}^{1}$ = 0.28 V pour $[Cu^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et 0.22 V pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$).[139] Pourtant la constante de vitesse globale k d'ordre 2 de la réaction avec l'alcool benzylique est bien plus importante pour $[Cu^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$: (1.2 ± 0.2) $M^{-1}.min^{-1}$ que pour $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ (0.040 ± 0.005) $M^{-1}.min^{-1}$. Le manque de réactivité de $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ montre le rôle crucial du métal sur les propriétés catalytiques des complexes. Ces travaux suggèrent qu'une corrélation existe entre la localisation de la densité de spin et l'accroissement de la vitesse de réaction. En effet l'ion Cu^{II} permet de maintenir une partie importante de la densité de spin sur le groupement phénoxyle *via* un couplage magnétique, alors que la SOMO est partiellement délocalisée sur le métal dans le cas de $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$.

Partie 2. Catalyse d'oxydation aérobie d'alcools en aldéhydes

Afin de pouvoir comparer la réactivité des complexes développés dans cette thèse pour l'oxydation d'alcool en aldehyde à la majorité des études décrites dans la bibliographie notre choix de substrat s'est porté sur l'alcool benzylique. Les études de catalyse ont été menées en utilisant comme matériel de départ les formes monooxydées radicalaires de chaque complexe générées par oxydation chimique par un sel de $AgSbF_6$ (forme $[M(L)^{\bullet}].SbF_6$) (Figure 200).

2.1 Conditions opératoires

La réaction modèle choisie pour évaluer la réactivité des complexes développés dans ces travaux est l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde dans le dichlorométhane. Le choix du co-solvant s'est porté sur le dichlorométhnane, solvant utilisé lors de la caractérisation des espèces radicalaires. Du fait de la volatilité de ce solvant et afin de travailler à pression, température et concentration constante, toutes les réactions ont été menées en utilisant un appareillage de type HEL's High Pressure ChemSCAN. Cet appareillage est une plateforme de huits réacteurs permettant de mener huits réactions en parallèle en travaillant dans des conditions strictement identiques avec le gaz désiré (ici sous atmosphère oxygénée). Les réactions sont suivies et contrôlées grâce à des sondes indépendentes dans chaque réacteur (température, pression). Ce travail en vase clos ne permet pas de suivre les quantités d'aldéhyde formées au cours du temps mais la quantité d'oxygène consommé peut être évaluée. Toutes les réactions ont été effectuées sous deux bars d'oxygène (pression minimum utilisable), à 25°C, pendant 20 heures, en présence de 1 mM de catalyseur et 20 équivalents de base (tBuOK). La concentration d'alcool benzylique est de 0.1 M dans CH_2Cl_2 (= conditions 1) ou dans un mélange 75/25 en volume alcool benzylique/ CH_2Cl_2 (= conditions 2). Les rendements en aldéhyde sont déterminés par chromatographie gazeuse en fin de réaction en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

2.2 Réactivité des complexes radicalaires pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en benzaldéhyde

Le nombre de cycles catalytiques réalisés par chaque complexe radicalaire pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde est représenté dans la Figure 201 pour une solution à 0.1 M en alcool et dans la Figure 202 pour le mélange 75/25 alcool benzylique/dichlorométhane. Notons que pour chaque réaction, seul le benzaldéhyde est formé comme produit de réaction, et aucun produit secondaire tels que des diols n'est détecté par chromathographie gazeuse. La réactivité des complexes radicalaires de cuivre reportée en fonction de leur potentiel de première vague (qui correspond à la formation du radical organique) est représentée dans la Figure 203.

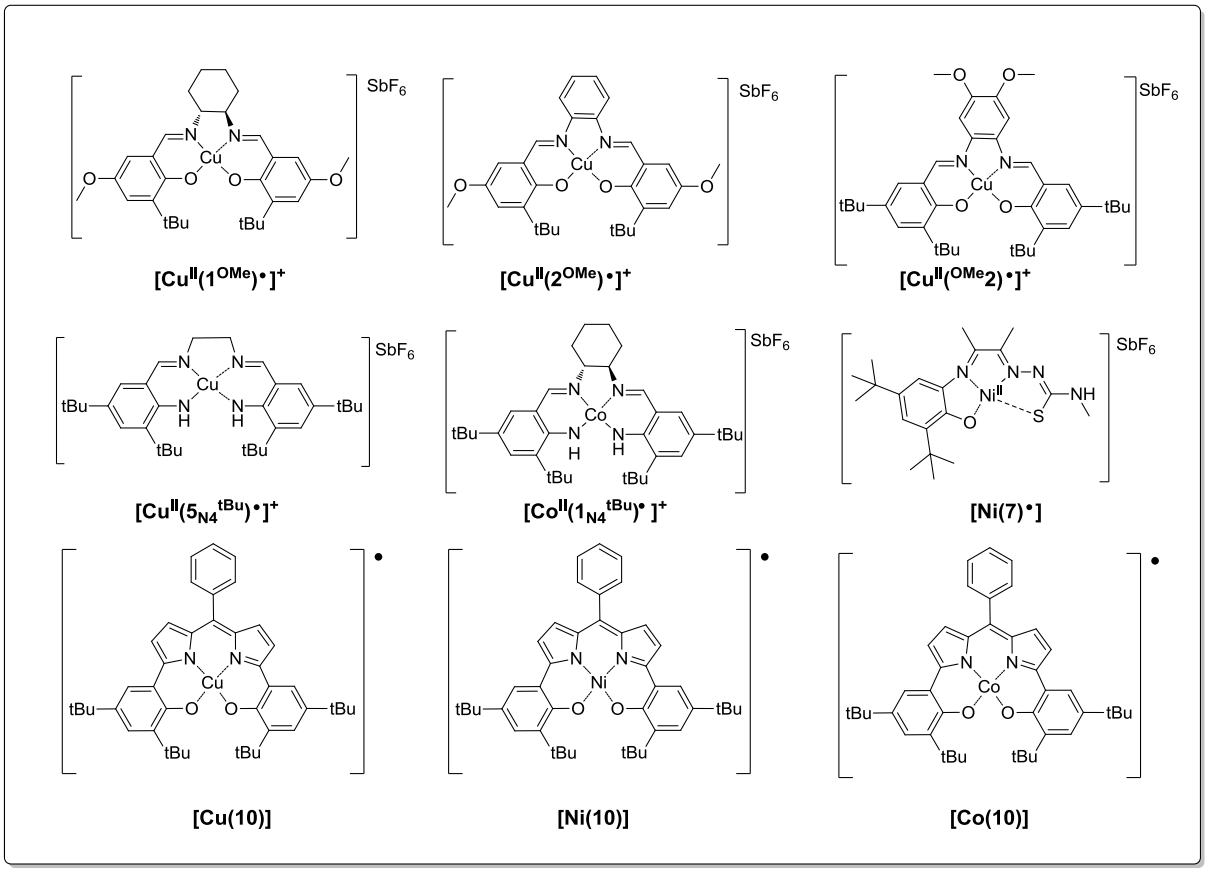


Figure 200: Représentation des complexes testés en catalyse pour l'oxydation de l'alcool benzylique.

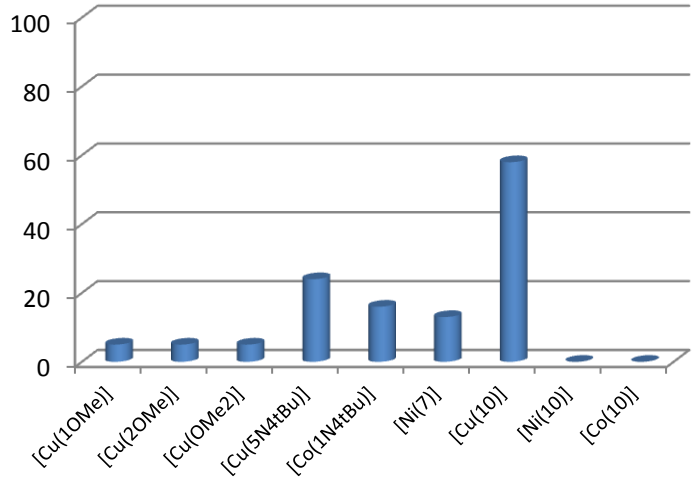


Figure 201 : Pourcentage d'alcool benzylique transformé en benzaldéhyde détecté par GC. Complexe 1 mM, alcool benzylique 0.1 M, tBuOK 20 mM, dichloromethane 3 mL, 2 bars d'O_2, 25°C, 20 heures.

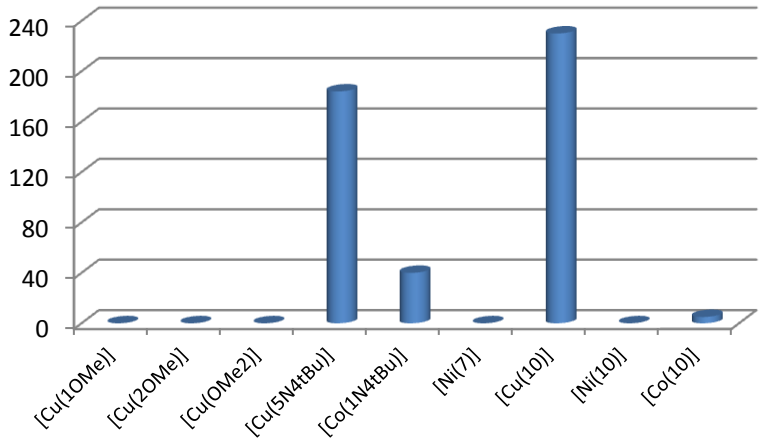


Figure 202 : Nombre de cycles catalytiques réalisés par chaque complexe pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde détecté par GC. Complexe 1 mM, alcool benzylique/dichloromethane (75/25 V/V) 3mL, tBuOK 20 mM, 2 bars d'O_2, 25°C, 20h.

Les complexes salen $[Cu^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$, $[Cu^{II}(2^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ et $[Cu^{II}({}^{OMe}2)^{\bullet}]^{+}$ ne convertissent que 5 % de l'alcool benzylique en benzaldéhyde dans les conditions 1 et aucune activité ne peut être détectée dans les conditions 2. Les spectres UV-vis des solutions enregistrés au bout de 20 heures correspondent à la signature caractéristique des complexes précurseurs neutres $[Cu^{II}(1^{OMe})]$, $[Cu^{II}(2^{OMe})]$ et $[Cu^{II}({}^{OMe}2)]$ (Annexe 6-a). Ces résultats confirment la sensibilité de ces complexes à l'antidismutation et montrent que ceux-ci ne sont actifs que sous leur forme oxydée radicalaire. Cette forme radicalaire est difficile à générer du fait des hauts potentiels $E_{1/2}{}^{1}$ de la série testée.

Le complexe Cu(II)-anilinyle $[Cu^{II}(5_{N4}{}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ possède exactement les mêmes propriétés que son homologue possédant un pont cyclohéxyl $[Cu^{II}(1_{N4}{}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ décrit dans la Partie 4 du

chapitre II. $[Cu^{II}(5_{N4}{}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ est capable de convertir 24 % d'alcool benzylique en aldéhyde dans les conditions 1 et de réaliser 184 cycles catalytiques dans les conditions 2. Le complexe de cobalt $[Co(1_{N4}{}^{tBu})]^{+}$, qui possède un caractère radical anilinyle non négligeable est également capable de convertir 16 % d'alcool benzylique en aldéhyde dans les conditions 1 et de réaliser 40 cycles catalytiques dans les conditions 2. Ces résultats bien meilleurs que ceux obtenus pour les salen phénolates peuvent être mis en corrélation avec le fait qu'en solution dans CH_2Cl_2 le précurseur neutre $[Cu^{II}(5_{N4}{}^{tBu})]$ s'oxyde à l'air en espèce radicalaire $[Cu^{II}(5_{N4}{}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ en faible quantité comme en témoigne l'évolution de son spectre UV-vis. Les spectres UV-vis des deux solutions (complexes de Cu^{II} et de Co^{II}) au bout de 20 heures sont caractérisés par une perte totale des bandes d'absorption et aucun signal n'est restauré par l'addition de base (Et_3N) (Annexe 6-b). La perte d'activité de ces complexes semble donc être due à leur dégradation.

Le complexe $[Ni(7)^{\bullet}]^{+}$ convertit 13 % de l'alcool benzylique en benzaldéhyde dans les conditions 1 et ne réalise que quelques cycles catalytiques dans les conditions 2. Le spectre UV-vis de la solution au bout de 20 heures est caractérisé par la perte quasi-totale des bandes d'absorption et l'addition de base ne restaure pas le spectre du complexe neutre précurseur (Annexe 6-b). Le manque de réactivité de ce complexe semble donc être dû également à sa dégradation.

Le complexe $[Cu^{II}(10)]^{-}$ convertit 58 % de l'alcool benzylique en benzaldéhyde dans les conditions 1 et réalise 230 cycles catalytiques dans les conditions 2. C'est le complexe le plus réactif de la série testée. C'est également celui que possède le potentiel le plus bas et qui s'oxyde instantanément et quantitativement sous atmosphère oxygénée en espèce radicalaire $[Cu^{II}(10)^{\bullet}]$. Le bas potentiel du couple phénoxyle/phénolate, combiné à la présence de vagues redox réversibles en réduction permet de plus de s'affranchir des phénomènes d'antidismutation auxquels sont par exemple sensibles les complexes salen. Le complexe de nickel $[Ni^{II}(10)^{\bullet}]$, qui possède un potentiel de première vague similaire à celui-ci de $[Cu^{II}(10)^{\bullet}]$, est totalement inactif pour l'oxydation de l'alcool benzylique, en accord avec la réactivité reportée pour des complexes salen de nickel en conditions non catalytiques.[139] $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$, qui possède la valeur de $E_{1/2}{}^{1}$ la plus basse parmi tous les complexes présentés ici, ne réalise que 5 cycles catalytiques dans les conditions 2. Le spectre UV-vis de la solution de $[Co^{II}(10)^{\bullet}]$ en fin de réaction montre une perte totale des bandes d'absorption qui ne sont pas restaurées par addition de base (Annexe 6-c). Ceci suggère que la non réactivité de ce

complexe est due à sa dégradation dans ces conditions catalytiques. Le spectre UV-vis de [$Ni^{II}(10)^{\bullet}$] en fin de réaction, n'évolue pas après addition de base. Il présente des bandes caractéristiques de [$Ni^{II}(10)^{\bullet}$] dans la région des 400 nm mais l'intensité de la bande à 736 nm est très inférieure à celle du complexe [$Ni^{II}(10)^{\bullet}$] de départ (Annexe 6-c). Ce spectre ne correspond à aucune espèce identifiée préalablement, et un effort devra être mené pour déterminer la nature de l'espèce présente en solution en fin de catalyse.

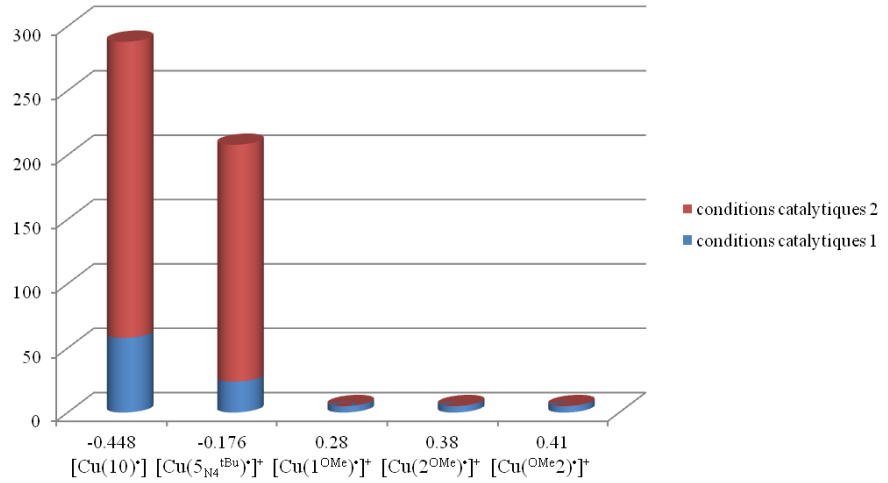


Figure 203: Nombre de cycles catalytiques réalisés par chaque complexe de cuivre reporté en fonction du potentiel de leur première vague d'oxydation.

Lorsque la réactivité des complexes de cuivre est reportée en fonction de leur potentiel de première vague (qui correspond à la formation du radical organique) on remarque clairement une corrélation : plus le potentiel de ce couple est bas et plus le complexe correspondant est efficace pour l'oxydation de l'alcool en aldéhyde (Figure 203). Pourtant plus ce potentiel est bas et moins le complexe est considéré comme étant oxydant. Ce paradoxe peut aisément s'expliquer en considérant qu'un bas potentiel favorisera fortement la formation d'espèces radicalaires actives pour l'oxydation d'alcool par oxydation aérobie.

Différents mécanismes peuvent être envisagés ici pour chacun de ces complexes. Les complexes radicalaires peuvent agir en tant qu'oxydant diélectroniques mimant la première partie du cycle catalytique de la GO : l'alcool benzylique déprotoné par la base (tBuOK) peut se coordiner au métal M^{II} sous forme alcoolate et le radical (phénoxyle ou dérivés) effectue ensuite l'étape d'abstraction de l'hydrogène benzylique. Le deuxième électron peut ensuite être stocké soit sur le métal M^{I} (voie 1) soit sur le ligand (voie 2). Dans le mécanisme 1 les complexes agiraient selon un mécanisme coopératif similaire à la GO (le métal et le ligand stockant chacun un électron), alors que selon le mécanisme 2 toute la chimie redox serait

centrée sur le ligand. Ces mécanismes sont résumés dans la Figure 204 pour [$Cu^{II}(10)^{\bullet}$]. Nous noterons qu'une antidismutation conduisant au complexe de cuivre(II) non radicalaire est proposé dans le cas des complexes salens (en absence de base). Même si ce phénomène a lieu ici entre A et D, il aboutirait à [$Cu^{II}(10)]^{-}$ qui s'oxyde spontannément à l'air en [$Cu^{II}(10)^{\bullet}$] (voir chapitre II, Partie 6) et réalimenterait le cycle catalytique.

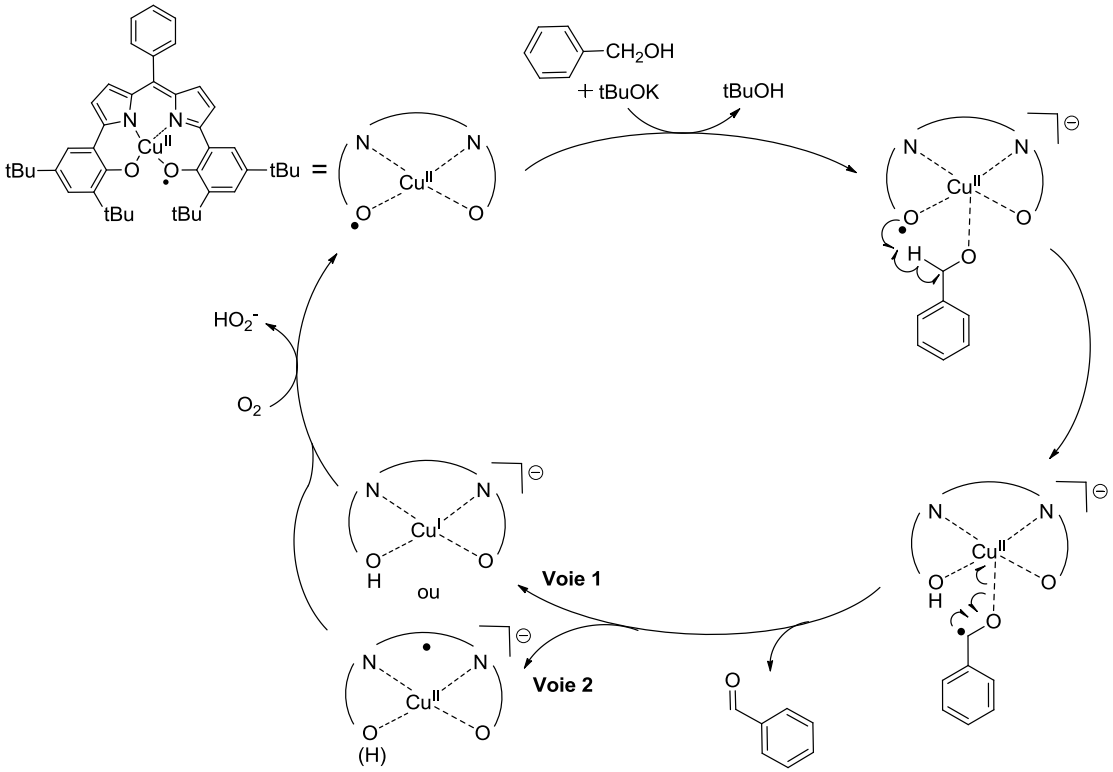


Figure 204 : Mécanismes catalytiques proposés (catalyse réalisée en présence de base tBuOK) pour l'oxydation aérobie d'alcool par le complexe [Cu(10)•].

2.3 Conclusion

[$Cu^{II}(10)^{\bullet}$] et [$Cu^{II}(5_{N4}{}^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ sont les complexes radicalaires les plus actifs pour l'oxydation de l'alcool benzylique. Ceci peut sembler paradoxal dans la mesure où ces complexes font sans aucun doute partie des complexes radicalaires les plus stables de toutes les espèces décrites dans ces études. A titre d'exemple, aucune dégradation n'est détectée pour [$Cu^{II}(10)^{\bullet}$] aussi bien à l'état solide qu'en solution dans le dichlorométhane à l'échelle de plusieurs mois. Ces résultats dénotent donc le fait que la stabilité d'une espèce radicalaire n'est pas forcément gage de non réactivité. Rappelons que toutes les espèces radicalaires ont été caractérisées en absence de substrat avéré de type alcool. Pour les complexes de cuivre radicalaires, nous avons clairement mis en évidence une corrélation entre le potentiel de première vague et la réactivité de ces complexes. Ainsi plus ce potentiel est bas et plus les

complexes peuvent réaliser un nombre important de cycles catalytiques, même si un bas potentiel correspond à un pouvoir oxydant moindre. Elaborer des complexes s'oxydant spontanément à l'air permet de s'affranchir des phénomènes d'antidismutation conduisant aux espèces non radicalaires inactives et semble donc prévaloir sur le pouvoir oxydant de ces catalyseurs.

Les différents complexes $[M^{II}(10)^{\bullet}]$ (M = cuivre, nickel ou cobalt) possèdent un pouvoir oxydant et des propriétés structurales similaires. Pourtant le remplacement du Cu^{II} par du Ni^{II} conduit à une perte totale de la réactivité et la réactivité du complexe de Co^{II} correspondant est fortement abaissée. Ces résultats soulignent donc le rôle crucial du métal utilisé sur les propriétés catalytiques des complexes.

Notons que la nature du solvant ou/et de la base ainsi que le nombre d'équivalents de base utilisé par rapport au catalyseur sont connus pour pouvoir fortement influencer la réactivité (nombre, fréquence de cycles catalytiques ou encore stabilité) du catalyseur. Ainsi les tests de réactivité décrits ici font clairement office de tests préliminaires et nous pouvons raisonnablement penser qu'en modifiant ces paramètres, l'efficacité des complexes pourrait être augmentée. La réactivité des complexes les plus efficaces vis-à-vis de différents alcools tels que les alcools secondaires pourrait également être testée. Enfin dans le but d'étudier le mécanisme de ces réactions, des études de cinétique devront être réalisées afin notamment de déterminer quelle est l'étape limitante et si ces catalyseurs agissent en tant qu'oxydant mono ou diélectroniques.

Conclusion générale

L'utilisation de centres redox organiques en complément des ions métalliques est une voie originale utilisée par la nature pour catalyser des transformations chimiques. Depuis la découverte de l'entité Cu^{II}-radical tyrosinyle dans le site actif de la GO, de nombreux complexes biomimétiques radicalaires Cu^{II}-phénoxyle ont été développés. Au cours de ces travaux nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation de nouveaux complexes radicalaires bioinspirés, de cuivre, nickel et cobalt, comportant des radicaux coordinés de type phénoxyles mais aussi anilinyles, thiyle, cations et anions π.

Un point important dans la chimie de coordination de ligands redox actifs est la détermination fine et non ambigüe de la structure électronique des complexes sous leurs différents états d'oxydation. Pour ce faire nous avons utilisé dans ces travaux, diverses techniques complémentaires d'analyse en solution telles que l'électrochimie, la RPE, la résonance raman et l'UV-vis-proche IR. Les études de chimie théorique utilisant des méthodes de DFT et TD-DFT nous ont permis de rationaliser les signatures spectroscopiques observées expérimentalement. De nombreux marqueurs spectroscopiques de la structure électronique des complexes radicalaires ont pu ainsi être identifiés. A titre d'exemple, nous avons montré que la présence et la forme des bandes observées en spectrophotométrie proche infra rouge est directement corrélée au degré de délocalisation de la SOMO dans les complexes radicalaires de nickel. Les structures cristallographiques de la plupart des complexes neutres et monooxydés étudiés dans ces travaux ont pu être obtenus, apportant ainsi de nombreuses données structurales souvent sans précédent. L'analyse et la comparaison des paramètres métriques observés dans ces structures nous a permis d'identifier sans ambigüité le site d'oxydation à l'état solide et ces résultats ont été mis en corrélation avec les études en solution.

A travers l'étude d'une série de complexes salen radicalaires de cuivre et de nickel (chapitre II), nous avons montré que la nature et les propriétés du radical pouvaient être contrôlées par une fonctionnalisation spécifique du ligand (Figure 205). Ainsi la fonctionnalisation des phénolates par des groupements électrodonneurs en position *para* conduit à la formation de radicaux phénoxyles (Figure 205-a,b,c,d,e,g) alors que l'enrichissement en électron du pont phénylènediamine conduit à radical π localisé (Figure

205-f). Dans les complexes radicalaires Ni(II)-phénoxyle, le radical peut soit rester localisé sur un cycle, soit se délocaliser sur les deux cycles aromatiques, le métal faisant office de relais de communication. Le degré de délocalisation est directement corrélé aux niveaux énergétiques relatifs des orbitales π des deux cycles phénoliques par rapport aux orbitales d du métal. Ainsi, des changements de substituants phénoliques auront une influence sur la délocalisation du radical. Les complexes radicalaires de nickel peuvent être classés selon Robin-Day en composés à valence mixte de classe III (radical entièrement délocalisé, R = tBu, Figure 205-a et -k), borderline classe II/III (partiellement localisé, R = OMe, Figure 205-b) ou classe II (localisé, R = NMe_2, Figure 205-c). La délocalisation est également liée à l'écart en énergie entre les orbitales π de chaque phénolate. C'est ainsi que la dissymétrisation des salens conduit toujours à des espèces radicalaires localisées (Figure 205-d,e).

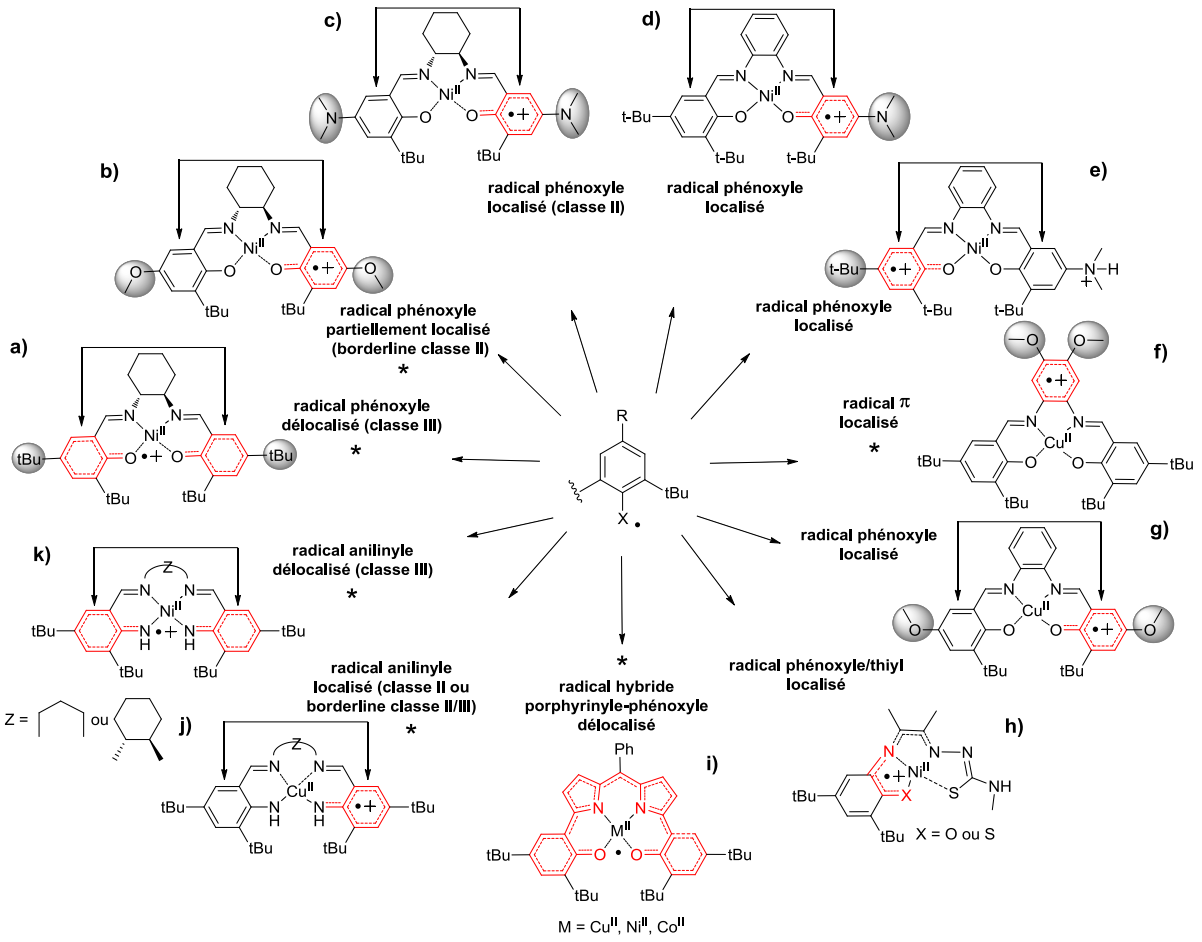


Figure 205 : Résumé des complexes radicalaires monooxydés étudiés dans ces travaux. Les astérisques indiquent les complexes cristallisés.

Le cas des complexes salen de cobalt monocationiques est différent en ce sens que, contrairement à ses homologues de cuivre et de nickel, la SOMO n'est pas exclusivement

localisée sur le ligand ou le métal. Ces résultats s'expliquent par le fait que les orbitales redox actives du ligand et du métal sont isoénergétiques. La structure électronique de ces complexes est alors décrite par les deux hybrides de résonance : $[Co^{III}(L)]^+ \longleftrightarrow [Co^{II}(L)^{\bullet}]^+$. Nous avons également montré que le nombre et la nature des ligands axiaux, et donc le milieu extérieur jouait un rôle crucial dans la nature de l'espèce oxydée. Le premier isomère est en effet obtenu exclusivement en présence de ligands exogènes fortement donneurs et/ou anioniques, présents en excès ; le second est favorisé en solvant non coordinant (CH_2Cl_2). Notons également que nous avons montré pour la première fois que l'adduit SbF_6^- du catalyseur de Jacobsen utilisé pour des réactions d'ouverture d'époxydes contenait initialement la molécule d'eau nucléophile coordinée à l'ion métallique et aurait un caractère radicalaire non négligeable, contrairement à ce qui avait été spéculé jusqu'à présent.

Remplacer les phénolates par des groupements phénylamidures isoélectroniques nous a permis d'élaborer des ligands dont la sphère de coordination N4 est similaire à celle rencontrée dans les porphyrines. Les complexes salen tétra-azotés de cuivre, de nickel et de cobalt ont été synthétisés. Les espèces monooxydées sont bien plus aisément accessibles qu'avec les salens classiques (abaissement des potentiels redox de plus de 0.6 V par rapport aux analogues phénolates). Les complexes monooxydés de cuivre et de nickel sont des radicaux anilinyles très stables avec une densité de spin accrue sur l'hétéroatome coordinant (azote *versus* oxygène) (Figure 205-j,k). Dans les deux complexes de nickel, le radical est entièrement délocalisé (classe III selon la classification de Robin-Day) alors qu'une localisation du radical est observée dans les complexes de cuivre pouvant supporter les deux descriptions : classe II ou borderline classe II/III. Le complexe de cobalt monooxydé $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ possède un caractère radicalaire non négligeable (environ 30 %) comme son homologue salen $[Co(1^{tBu})]^+$. Nous avons montré que la géométrie des espèces radicalaires pouvait être modulée aisément du fait d'une affinité moindre du métal pour les ligands axiaux lorsque quatre azotes donneurs plutôt que deux azotes et deux oxygènes coordinent dans le plan équatorial. $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ a ainsi été obtenu dans une géométrie plan carré, pentacoordiné en pyramide à base carrée ($[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ ou $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$) ou encore octaédrique $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$. Si $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$, $[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)]^+$ et $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)]^+$ ne présentent pas de différences significatives de structure électronique (hybride entre Co^{II}-$L^{\bullet}$ et Co^{III}-L), en revanche $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+$ montre un caractère Co^{III}-L pur.

Avec pour but de synthétiser des complexes dont le ligand supporte une chimie redox à la fois en oxydation et en réduction, nous nous sommes également intéressés aux groupements thiosemicarbazones. En étudiant des complexes (bis)-thiosemicarbazones de Cu^{II} et de Ni^{II}, nous avons montré que ce ligand et plus particulièrement le pont α-diimine était capable de supporter une chimie redox réversible à la fois en oxydation (radical π cationique délocalisé instable) et en réduction (radical π anionique délocalisé stable). Tenant compte de ces résultats, nous avons conçu et synthétisé de nouveaux complexes dissymétriques hybrides associant un phénol (ou thiophénol), un espaceur α-diimine et une unité thiosemicarbazone (Figure 205-h). L'association de ces trois unités au sein d'un même ligand nous a permis d'accéder à des complexes capables de supporter une chimie redox en oxydation conduisant à un radical phénoxyle stable (ou thiyle instable), mais surtout en réduction (radical π anionique délocalisé stable), ce qui n'avait jamais été observé dans les complexes salen classiques.

Afin d'exploiter les propriétés des salens et des porphyrines au sein d'une même entité nous avons élaboré un ligand associant une demi-porphyrine (dipyrrine) et deux phénolates et complexé ce ligand avec le cuivre, le nickel et le cobalt. Bien plus qu'une association, les deux entités redox actives fonctionnent en synergie, procurant des espèces radicalaires extrêmement stables. Le radical présente un caractère hybride porphyrinyle-phénoxyle sans précédent (Figure 205-i), et se forme spontanément à l'air. Les espèces dioxydées sont remarquablement accessibles. Dans ce cas, le ligand est oxydé à deux électrons (forme quinone) et dans une configuration à couche fermée $(10)^{ox}$. L'utilisation du ligand trianionique et entièrement aromatique $(10)^{3-}$ nous a donc permis d'élaborer des complexes possèdant une chimie redox très riche et entièrement centrée sur le ligand en oxydation quel que soit le métal. Les espèces réduites correspondantes devront être caractérisées.

Dans la dernière partie nous avons testé des complexes en tant que catalyseurs d'oxydation d'alcools en aldéhydes, mimant ainsi l'activité de la galactose oxydase. Nous avons établi une corrélation entre le potentiel du couple phénoxyle/phénolate (ou anilinyle/phénylamidure) et la réactivité du complexe. En effet, plus le phénolate (ou l'aniline) est facilement oxydable et plus les complexes sont actifs vis-à-vis des alcools. La limitation de ces complexes semble donc être leur faible aptitude à s'oxyder spontanément en radicaux à l'air plutôt que l'étape d'arrachage d'hydrogène du substrat. Ces résultats contrastent avec l'enzyme, pour laquelle l'étape limitante est justement l'arrachage

d'hydrogène (la GO réduite s'oxyde à l'échelle de temps de la milliseconde en forme radicalaire). Le mécanisme catalytique devra être étudié ultérieurement *via* des études cinétiques. De plus, si la chimie bioinspirée de la GO n'est pas limitée à l'élaboration de complexes contenant l'entité Cu^{II}-phénoxyle, elle n'est pas non plus limitée aux réactions d'oxydation d'alcools. Les complexes étudiés dans ces travaux pourraient donc être testés en tant que catalyseurs d'autres réactions.

Les perspectives de ce travail sont multiples et pluridisciplinaires. Dans le cadre de la chimie bioinspirée, l'élaboration de nouveaux ligands tétrazotés, de même que l'élucidation de la structure électronique des complexes de fer oxydés correspondants est une suite logique de ce travail. Nous aurions en effet des complexes avec des anilines très proches du site actif des cytochromes P450.

Un autre aspect qui sera développé dans le futur concerne la réactivité. Le fait que le ligand puisse supporter des processus redox polyélectroniques est en effet un avantage indéniable en catalyse. Il est par exemple parfois difficile de réaliser une chimie redox polyélectronique au niveau du métal sans induire des réarrangements structuraux importants du complexe, sauf en utilisant des systèmes polynucléaires ou des métaux nobles. Les ligands radicalaires permettent de contourner très facilement et simplement cette limitation. Ils pourraient alors conférer un « caractère noble aux métaux qui ne le sont pas », comme le soulignaient P. J. Chirik et K. Wieghardt dans un article récent.[222] De multiples réactions, tant en oxydation qu'en réduction, restent donc à évaluer dans cette perspective d'utilisation de ligands non-innocents en catalyse.

[222] Chirik, P. J.; Wieghardt, K. *Science*. **2010**, *327*, 794.

Experimental section

1 General

1.1 Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy

X-Band EPR spectra were recorded on a BRUKER EMX Plus spectrometer controlled with the Xenon software and equipped with a Bruker teslameter. A Bruker nitrogen flow cryostat connected to a high sensitivity resonant cavity was used for 100 K measurements. Samples for X-band measurements were placed in 4 mm outer-diameter sample tubes with sample volumes of ~200 µL. Spectra at 298 K employed capillary tubes. An Oxford Instrument Helium flow cryostat connected to a dual mode resonant cavity was used to run experiments at 10 K. The spectra were simulated using the SIMFONIA software (BRUKER).

1.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy

NMR spectra were recorded on a BRUKER AM 300 (^{1}H at 300 MHz, ^{13}C at 75 MHz). Chemical shifts are given relative to tetramethylsilane (TMS).

1.3 Mass spectrometry (MS)

Mass spectra were recorded on a Thermofinnigen (EI/DCI) apparatus.

1.4 Microanalysis

Microanalysis were performed by the Service Central d'Analyse du CNRS (Lyon, France).

1.5 Electrochemistry

Cyclic voltammetry curves were recorded on a CHI 620 potentiostat in a standard three-electrode cell under Argon atmosphere. An $AgNO_3/Ag$ (0.01 M) reference electrode was used. All the potential given in the text are referred to the regular Fc^+/Fc redox couple used as external reference. A vitrous carbon disc electrode (5 mm diameter) polished with 1 mm diamond paste was used as working electrode. Electrolysis was performed on a PAR 273 potentiostat, under Argon atmosphere at -40°C, using a carbon felt working electrode.

1.6 Ultraviolet–visible and near-infrared spectroscopy (UV-vis-NIR)

298 K UV-vis-NIR spectra were recorded on a Perkin Elmer Lambda 1050 spectrophotometer equipped with a temperature controller unit set at 298 K. The quartz cell path length is 1.000 cm. 240 K UV-Vis spectra were recorded on a Cary 50 spectrophotometer equipped with a Hellma low temperature immersion probe (1.000 cm path length quartz cell). The temperature was controlled with a Lauda RK8 KS cryostat.

1.7 Crystal structure analysis.

Crystals were mounted on a Kappa CCD Nonius diffractometer equipped with graphite-monochromated Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å) and a cryostream cooler. SADABS-2004/1 was used for absorption correction. The structures were solved by direct methods and refined using the TEXSAN and OLEX2 softwares. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were generated in idealized positions, riding on the carrier atoms, with isotropic thermal parameters except the hydroxyl ones, which were localized on the Fourier map and fixed.

Tableau 40: Crystallographic data for [Cu(^{OMe}2)], [Cu(2^{OMe})], [Cu(^{OMe}2)]$^{+}$•SbF$_6^{-}$, [Cu(1$_{N4}$^{tBu})] and [Ni(4$_{N4}$^{tBu})].

Formula	**[Cu(^{OMe}2)]**	**[Cu(2^{OMe})]**	**[Cu(^{OMe}2)]$^{+}$•SbF$_6^{-}$**	**[Cu(1$_{N4}$^{tBu})]**	**[Ni(4$_{N4}$^{tBu})]**
M	278.10	791.94	787.10	606.37	735.57
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	c 2/c	P 21/n	P 21/n	P 21/n	P b c n
a / Å	15.91(1)	9.644(2)	9.480(2)	8.507(11)	26.878(5)
b / Å	13.15(1)	12.776(2)	12.955(2)	13.791(11)	11.306(2)
c / Å	14.69(1)	25.76(1)	25.605(8)	30.23(4)	10.268(2)
α /°	90	90	90	90	89
β / °	99.13(1)	105.421(8)	98.25	95.86(19)	90
γ / °	90	90	90	90	89
V / Å^3	2720.6(4)	1751.5(2)	3112.2(8)	3528(7)	3120.3(9)
Z	4	4	4	4	4
T / K	200	200	200	200	273.2
D_c / g.cm^{-3}	1.358	1.678	1.680	1.142	1.566
μ (cm^{-1})	8.41	16.13	15.46	0.647	2.407
Independent reflections (R_{int})	4116 (0.08245)	41664 (0.08413)	38165 (0.12953)	12125 (0.0537)	3146 (0.0537)
Observed reflections	3120 (I >2 σ (I))	7226 (I >2 σ (I))	5615 (I >2 σ (I))	7826 (I >2 σ (I))	1692 (I >2 σ (I))
R	0.0509	0.0661	0.0574	0.0562	0.0561
R_w	0.0620	0.0994	0.0899	0.1060	0.0627

Tableau 41: Crystallographic data for [Ni(5_{N4}^{tBu})], [Cu(1_{N4}^{tBu})]$^+$•SbF_6^-, [Ni(5_{N4}^{tBu})]$^+$•SbF_6^-, [Ni(7)] and [Ni(8)].

Formula	**[Ni(5_{N4}^{tBu})]**	**[Cu(1_{N4}^{tBu})]$^+$•SbF_6^-**	**[Ni(5_{N4}^{tBu})]$^+$•SbF_6^-**	**[Ni(7)]**	**[Ni(8)]**
M	547.45	2107.87	795.57	433.25	449.31
Crystal system	orthorhombic	triclinic	triclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	P 21/n	P 1	P -1	C 1 2/c 1	'P n m a
a / Å	6.107(7)	9.613(2)	10.0281(13)	28.625(6)	31.843(4)
b / Å	16.715(5)	16.064(5)	11.625(2)	8.7282(12)	6.9564(12)
c / Å	30.244(7)	17.313(7)	17.570(3)	17.707(4)	10.3257(19)
α /°	90	68.47(5)	89.732(12)	90	90
β / °	90	75.29(4)	82.969(12)	97.690(17)	90
γ / °	90	89.27(3)	64.766(13	90	90
V / Å^3	3087(3)	2396.0(13)	1836.3(5)	4384.2(14)	2287.3(7)
Z	4	1	2	8	4
T / K	200	200	200	200	200
D_c / g.cm^{-3}	1.178	1.461	1.439	1.313	1.305
μ (cm^{-1})	0.654	1.340	1.323	0.997	1.042
Independent reflections (R_{int})	3032 (0.0485)	8394 (0.0547)	10652 (0.0287)	4787 (0.0974)	2666 (0.0994)
Observed reflections	2319 (I >2 σ (I))	6309 (I >2 σ (I))	8015 (I >2 σ (I))	3612 (I >2 σ (I))	1937 (I >2 σ (I))
R	0.0438	0.0591	0.0686	0.0421	0.0557
R_w	0.0901	0.1394	0.0436	0.1007	0.1408

Tableau 42: Crystallographic data for [Ni(9)], [Ni(10)], [Ni(10)]$^+$•SbF_6^-, [Cu(10)]$^+$•SbF_6^- / [Cu(10)] and [Co(1^{OMe})].

Formula	**[Ni(9)]**	**[Ni(10)]**	**[Ni(10)]$^+$•SbF_6^-**	**[Cu(10)]$^+$•SbF_6^- / [Cu(10)]**	**[Co(1^{OMe})]**
M	447.28	769.48	1005.23	848.71	551.59
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group	P 1 21/n 1	P -1	P 1 21/c 1	P -1	P -1
a / Å	22.065(4)	10.507(2)	10.294(2)	14.885(2)	8.949(1)
b / Å	8.400(5)	12.969(3)	28.409(6)	16.409(2)	11.835(2)
c / Å	25.134(6)	15.052(3)	15.394(3)	20.0615(14)	13.649(2)
α /°	90	100.50(3)	90	66.618(9)	77.16(1)
β / °	96.984(8)	101.12(3)	104.58(3)	68.274(8)	72.86(1)
γ / °	90	97.81(3)	90	67.083(11)	85.70(2)
V / Å^3	4624(3)	1947.3(7)	4356.9(15)	4005.7(9)	1346.8(4)
Z	8	2	4	4	2
T / K	200	200	200	200	200
D_c / g.cm^{-3}	1.285	1.312	1.532	1.407	1.360
μ (cm^{-1})	0.947	6.75	12.39	0.994	6.76
Independent reflections (R_{int})	9032 (0.0682)	6657 (0.0467)	7610 (0.0499)	15545 (0.0630)	7833 (0.08666)
Observed reflections	5149 (I >2 σ (I)	4360 F ≥ 2σ(F)	5212 (F ≥ 2σ(F)	10164 (I >2 σ (I)	6003 (I >2σ(I))
R	0.0513	0.0855	0.0401	0.0561	0.0564
R_w	0.1039	0.1960	0.0902	0.1315	0.0809

Tableau 43 : Crystallographic data for[Co(1^{OMe})]$^+$•SbF_6^-, [Co(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$•ClO_4^-, [Co(1_{N4}^{tBu})] and [Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$•SbF_6^-.

Formula	**[Co(1^{OMe})]$^+$•SbF_6^-**	**[Co(1^{OMe})(im)$_2$]$^+$•ClO_4^-**	**[Co(1_{N4}^{tBu})]**	**[Co(1_{N4}^{tBu})]$^+$•SbF_6^-**
M	882.92	815.24	680.86	1675.02
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	P 21	P 21 21 21	P 1 21 1	C 1 2 1
a / Å	10.338(1)	9.206(2)	16.649(3)	23.028(3)
b / Å	14.007(2)	19.005(5)	17.767(4)	18.156(3)
c / Å	13.438(2)	22.744(7)	26.115(5)	19.131(5)
α /°	90	90	90	90
β / °	104.88(1)	90	92.05(3)	100.136(12)v
γ / °	90	90	90	90
V / Å^3	1880.5(3)	3979.5(2)	7720(3)	7874(3)
Z	2	4	8	4
T / K	200	200	200	200
D_c / g.cm^{-3}	1.559	1.361	1.172	1.413
μ (cm^{-1})	13.45	5.56	0.478	1.165
Independent reflections (R_{int})	5675 (0.08861)	6989 (0.0451)	33742 (0.0330)	17627 (0.0368)
Observed reflections	9893 (I >2 σ (I)	5852 (I >2 σ (I)	24021 (I >2 σ (I)	11976 (I >2 σ (I)
R	0.0490	0.0438	1.064	1.035
R_w	0.0593	0.1018	0.1018	0.0853

Tableau 44: Crystallographic data for [Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)] $^+$•SbF_6^-, [Co(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^+$•ClO_4^-, [Co(10)] and [Co(10)].SbF_6^-.

Formula	**[Co(1_{N4}^{tBu})(pyr)] $^+$•SbF_6^-**	**[Co(1_{N4}^{tBu})(im)$_2$]$^+$•ClO_4^-**	**[Co(10)]**	**[Co(10)].SbF_6^-**
M	1905.37	897.47	769.48	938.54
Crystal system	triclinic	orthorhombic	triclinic	triclinic
Space group	P 1	P 21 21 21	P -1	P -1
a / Å	10.460(2)	9.866(3)	10.508(2)	11.058(2)
b / Å	14.409(3)	15.732(3)	13.015(3)	15.182(3)
c / Å	17.357(4)	31.273(7)	14.983(3)	15.195(3)
α /°	104.50(3)	90	101.19(3)	61.39(3)
β / °	104.48(3)	90	101.32(3)	73.42(3)
γ / °	108.67(3)	90	97.29(3)	86.92(3)
V / Å^3	2238.6(8)	4854(2)	1941.7(7)	2135.8(7)
Z	1	4	2	2
T / K	293 (2)	200	200	200
D_c / g.cm^{-3}	1.413	1.228	1.316	1.459
μ (cm^{-1})	1.034	0.459	6.19	10.86
Independent reflections (R_{int})	20451 (0.0456)	4622 (0.0456)	6846 (0.0492)	7400 (0.0527)
Observed reflections	14821 (I >2σ(I)	4025 (I >2σ(I)	4956 (F ≥ 2σ(F)	5122 (F ≥ 2σ(F)
R	1.010	1.103	0.0516	0.0712
R_w	0.0933	0.1322	0.1277	0.1803

1.8 Computational details

Chapter I, parts 2, 3, 4 and 5

Chapter II, parts 1 and 2:

All calculations of these parts were performed by Dr. Maylis Orio from the Infrared and Raman Spectrochemistry Laboratory, Lille1 University, France.

All theoretical calculations were performed with the ORCA program package.[223] Full geometry optimizations were carried out for all complexes using the GGA functional BP86[224,225,226] in combination with the TZV/P[227] basis set for all atoms and by taking advantage of the resolution of the identity (RI) approximation in the Split-RI-J variant[228] with the appropriate Coulomb fitting sets.[229] Increased integration grids (Grid4 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used. Solvent effects were accounted for according to the experimental conditions. For that purpose, we used the CH_2Cl_2 ($\varepsilon = 9.08$) solvent within the framework of the conductor like screening (COSMO) dielectric continuum approach.The relative energies were obtained from single-point calculations using the B3LYP[230,231] functional together with the TZV/P[227] basis set. They were computed from the gas-phase optimized structures as a sum of electronic energy, thermal corrections to free energy, and free energy of solvation. The Heisenberg isotropic exchange coupling constants *J* were evaluated from additional single point calculations based on the Broken Symmetry (BS) approach[232,233,234] using the B3LYP[230,231] density functional and the TZV/P[227] basis set. The Yamaguchi formula[235,236] was used to estimate the exchange coupling constants *J* based on the Heisenberg–Dirac–van Vleck Hamiltonian[237,238,239,240].g-tensors and hyperfine coupling

[223] Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci*. **2012**, *2*, 73.
[224] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
[225] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406.
[226] Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
[227] (a) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* 1992, *97*, 2571. (b)Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys*. **1994**, *100*, 5829.
[228] Neese, F. *J. Comput. Chem*. **2003**, *24*, 1740.
[229] Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
[230] Becke, A. D. *J. Chem. Phys*. **199**3, *98*, 1372.
[231] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
[232] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
[233] Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423.
[234] Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
[235] Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshika, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Letters* **2000**, 223.
[236] Yamaguchi, K.; Takahara, Y.; Fueno, T. In *Applied Quantum Chemistry, V, V. H. Smith, Ed. Reidel*: Dordrecht, **1986**.
[237] Heisenberg, W. *Z. Physik.* **1926**, *38*, 411.
[238] Heisenberg, W. *Z. Physik* **1928**, *49*, 619.
[239] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *A123*, 714.
[240] Van Vleck, J. H. *The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilies. Oxford University: London*. **1932**.

constants were obtained from relativistic single-point calculations using the B3LYP functional[230,231] Scalar relativistic effects were included with ZORA paired with the SARC def2-TZVP(-f) basis sets[241,242] and the decontracted def2-TZVP/J Coulomb fitting basis sets for all atoms. Increased integration grids (Grid4 and GridX4 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used in the calculation. The integration grids were increased to an integration accuracy of 11 (ORCA convention) for the metal center. Picture change effects were applied for the calculation of the hyperfine tensors. Optical properties were also obtained from single-point calculations using the hybrid functional B3LYP[230,231] and the TZV/P[227] basis set. Electronic transition energies and dipole moments for all models were calculated using time-dependent DFT (TD-DFT)[243,244,245] within the Tamm-Dancoff approximation.[246,247] To increase computational efficiency, the RI approximation[248,27] was used in calculating the Coulomb term and at least 30 excited states were calculated in each case.

The g-tensors were calculated as a second derivative property of the energy with respect to the external magnetic field and the electron magnetic moment. For that purpose, the coupled-perturbed Kohn-Sham equations were employed in conjunction with a parametrized one-electron spin-orbit operator.[234,235,236] Hyperfine coupling constants were calculated directly from Fermi contact terms and dipolar contributions as the expectation values of the appropriate operator over the spin density. The spin-orbit contribution (SOC) of the hyperfine interaction was also calculated and its isotropic part was added to the Fermi contact term whereas its anisotropic part was added to the dipolar contribution.[237]

[241] Pantazis, D. A.; Chen, X. Y.; Landis, C. R.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput*. **2008**, 908.
[242] Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput*. **2009**, 5, 2229.
[243] Casida, M. E., In *Recent Advances in Density Functional Methods, Chong, D.P. Ed. World Scientific*: Singapore, **1995**.
[244] Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys*. **1998**, *109*, 8218.
[245] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett*. **1996**, 454.
[246] Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett*. **1999**, *314*, 291.
[247] Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett*. **1999**, *302*, 375.
[248] Neese, F.; Olbrich, G. *Chem. Phys. Lett*. **2002**, 170.

Chapter I, parts 1 and 6

Chapter II, part 3:

All calculations of these parts were performed by the group of Pr. Tim Storr from the Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, BC, Canada.

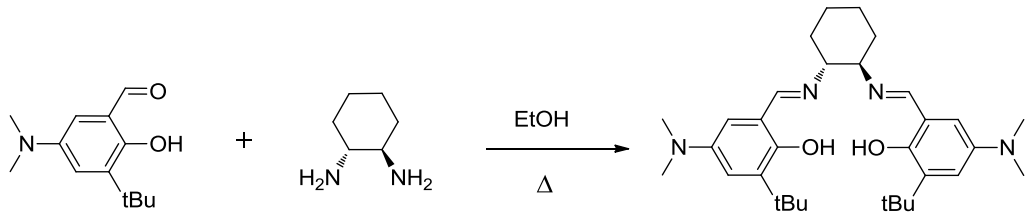
Geometry optimizations were performed using the Gaussian 09 program (Revision A.02),[249] the CAM-B3LYP[145] functional, and the 6-31G(d) basis set on all atoms. Frequency calculations at the same level of theory confirmed that the optimized structures were located at a minimum on the potential energy surface. Single point calculations were performed using the CAM-B3LYP[145] functional and the TZVP basis set of Ahlrichs[227] on all atoms. The intensities of the 30 lowest-energy electronic transitions were calculated by TD-DFT[243,244] at the CAM-B3LYP/TZVP level. The above calculations were also completed using the B3LYP[149] functional for comparison. AOMix[250] was used for determining atomic orbital compositions employing Mulliken Population Analysis.

[249] Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

[250] (a) Gorelsky, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*, http://www.sg-chem.net/ 2007, *University of Ottawa, Canada*. (b) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* 2001, *635*, 187. (c) Gorelsky, S. I.; Solomon, E. I. *Theoretical Chem. Acc.* 2008, *119*, 57.

2 Ligand synthesis

$H_2 1^{NMe2}$: (*R*,*R*)-bis(3-*tert*-butyl-5-dimethylamino-2-hydroxybenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane



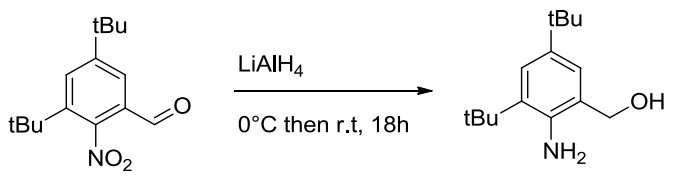
To a solution of *R*,*R*-cyclohexanediamine (0.155 g, 1.36 mmol) dissolved in EtOH (10mL) was added 3-*tert*-butyl-5-dimethylamino-2-hydroxy-benzaldehyde[146] (0.6 g, 2.71 mmol) in EtOH (40 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 4h. After cooling at room temperature, the yellow precipitate formed was filtered and washed with cold EtOH (5mL). Yield: 0.565 g, 80%.

Elementary analysis for $C_{32}H_{48}N_4O_2$ (520.75):
Calculated: C 73.81, H 9.29, N 10.76.
Found: C 73.68, H 9.39, N 10.67.

ESI-MS m/z: 521.5 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
δ = 8.24 (s, 2H), 6.88 (d, ^4J = 2.94 Hz, 2H), 6.42 (d, ^4J = 2.94 Hz, 2H), 3.31 3.27 (m, 2H), 2.75 (s, 12H), 1.89-1.76 (m, 10H), 1.40 (s, 18H).

2-Hydroxymethyl-4,6-di-*tert*-butylaniline



Under argon, to a solution of $LiAlH_4$ (1.7 g, 45 mmol, 2.0 eq.) in THF (50 mL) cooled at 5°C (ice bath) was slowly added a solution of 3,5-di-*tert*-butyl-2-nitrobenzaldehyde[170] (5.87 g, 22 mmol) in THF (25 mL), taking care that the temperature do not exceed 15°C. The mixture was allowed to warm to r.t. and stirred during 18 hours. The reaction was hydrolyzed with ice and filtered through celite. The celite pad was abundantly washed with Et_2O. The filtrate was washed with a freshly prepared saturated aqueous $Na_2S_2O_4$ solution and brine. The organic phase was finally dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification of the crude by flash chromatography (c-Hex/EtOAc ; 8/2, v:v) afforded a pale yellow oil (3.1 g, 59%) which rapidly degrades when stored in the air at room temperature.

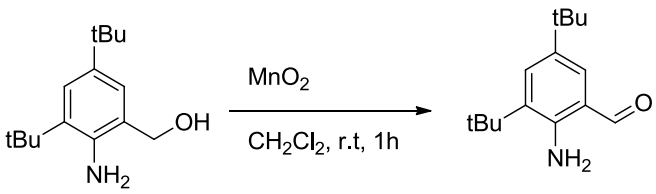
Elementary analysis for $C_{15}H_{25}NO$ (235.37):
Calculated: C, 76.54; H, 10.71; N, 5.95.
Found: C, 76.47; H, 10.45; N, 5.76.

IR: ν (cm^{-1}): 3493, 3376, 2955, 2867, 1625, 1477, 1363.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
7.35 (d, ^4J= 2.1 Hz, 1H), 7.05 (d, ^4J= 2.1 Hz, 1H), 4.70 (s, 2H), 3.77 (br s, 3H), 1.51 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) (ppm):
141.9, 140.0, 133.7, 125.6, 124.5, 123.9, 65.4, 34.6, 34.2, 31.7, 30.1.

2-Amino-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde



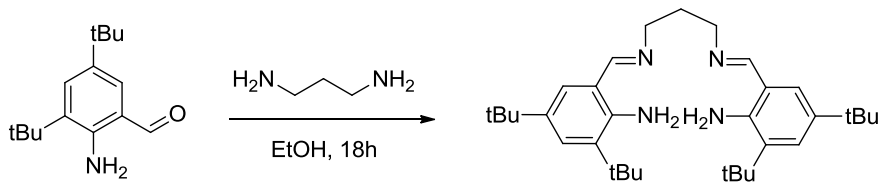
The following synthesis was adapted from a reported procedure.[170] To a solution of 2-hydroxymethyl-4,6-di-*tert*-butylaniline (261 mg, 1.1 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added freshly activated MnO_2 (2.22 g, 25.5 mmol, 23 eq.). The resulting suspension was stirred at room temperature during 1 hour and filtrated through celite. The celite pad was abundantly rinsed with CH_2Cl_2 and the filtrate was concentrated under reduced pressure. Purification of the crude by flash chromatography (c-Hex/EtOAc ; 9/1, v:v) gave the target derivative as a yellow solid (237 mg, 92%).

Elementary analysis for $C_{15}H_{23}NO$ (233.35):
Calculated: C, 77.21; H, 9.93; N, 6.00.
Found: C, 77.47; H, 9.55; N, 5.80.

IR: ν (cm^{-1}): 3525, 3316, 2955, 2870, 2727, 1657, 1581, 1546.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
9.89 (s, 1H), 7.49 (d, ^4J= 2.4 Hz, 1H), 7.32 (d, ^4J= 2.4 Hz, 1H), 5.88 (br s, 2H), 1.45 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

$H_2 4_{N4}^{tBu}$: bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-aminobenzylidene)-1,3-diaminopropane



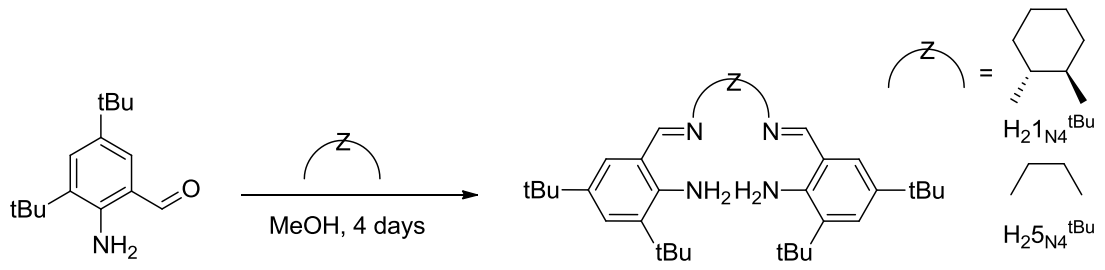
A mixture of 2-amino-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (200 mg, 0.86 mmol) and 1,3-diaminopropane (35 µL, 0.42 mmol, 0.5 eq.) in EtOH was refluxed during 16 hours. After cooling to room temperature the solvent was concentrated under reduced pressure. The remaining pale yellow solid was dried under vaccum in the presence of P_2O_5 to afford the title compound (210 mg, quant.) which was used in the next steps without any further purification (according to ^{1}H NMR spectrum, purity of the ligand is > 90%).

IR: ν (cm^{-1}): 3522, 3231, 3164, 2955, 2867, 1625, 1559, 1480, 1442.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) (ppm):
8.42 (s, 2H), 7.22 (d, ^4J = 2.4 Hz, 2H), 7.08 (d, ^4J = 2.1 Hz, 2H), 6.86 (br s, 4H), 3.70 (t, ^3J = 6.8 Hz, 4H), 2.09 (qt, ^3J = 6.8 Hz, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.30 (s, 9H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) (ppm):
165.6, 145.0, 137.5, 132.7, 128.5, 125.8, 117.6, 59.4, 34.6, 34.0, 31.5, 29.7.

$H_21_{N4}^{tBu}$ and $H_25_{N4}^{tBu}$:



$H_21_{N4}^{tBu}$: (*R*,*R*)-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane:

A mixture of 2-amino-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (100 mg, 0.43 mmol) and *R*,*R*-cyclohexanediamine (0.025 mg, 0.215 mmol, 0.5 eq.) in MeOH was refluxed during four days. After cooling to room temperature the blank precipitate was filtered by suction filtration and washed twice with cold MeOH. The remaining pale yellow solid was dried under vaccum in the presence of P_2O_5 to afford the title compound. Yield: 0.088 g, 75%.

ESI-MS m/z: 545.5 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
8,31 (s, 2H), 7,23 (d, ^4J = 2,1Hz, 2H), 7,06 (d, ^4J = 2,1Hz, 2H,), 6,76 (s, 4H), 3,22-3,25 (m, 2H), 1,85-1,94 (m, 4H), 1,52-1,54 (m, 4H), 1,41 (s, 18H), 1.23 (s, 18H).

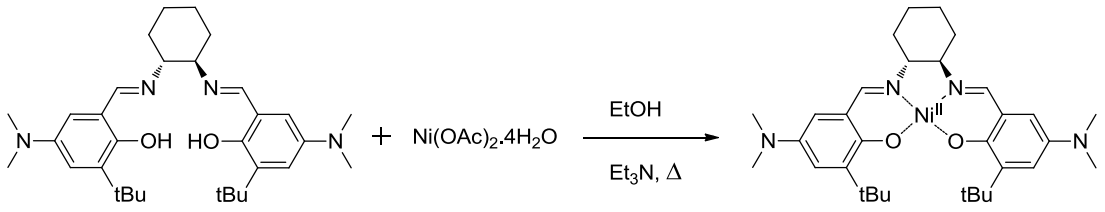
$H_25_{N4}^{tBu}$: bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-aminobenzylidene)-1,2-diaminoethane:
was prepared in an identical manner. Yield: (65%).

ESI-MS m/z: 491.5 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
8,41 (s, 2H), 7,297 (d, ^4J = 2,1 Hz, 2H), 7,058 (d, ^4J = 2,1 Hz, 2H), 6,79 (s, 4H), 3,88 (s, 4H), 1,43 (s, 18H), 1,23 (s, 18H).

3 Complexes synthesis and chemical oxidation

[Ni(1^{NMe2})]: [(*R*,*R*)-bis(3-*tert*-butyl-5-dimethylamino-2-hydroxobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane]nickel(II)



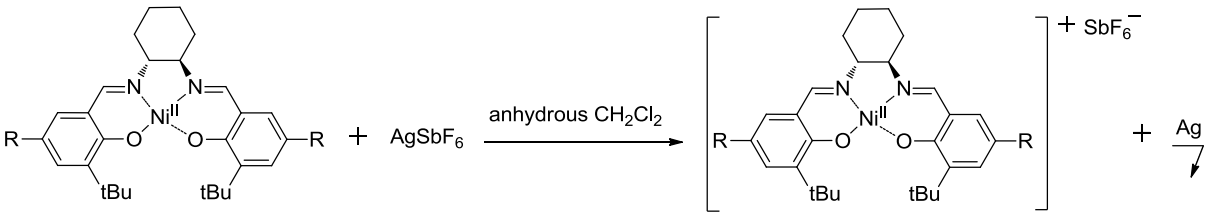
To a solution of $H_2 1^{NMe2}$ (0.2 g, 0.38 mmol) in ethanol (25 mL), was added $Ni(OAc)_2.4H_2O$ (95 mg, 0.38 mmol) in ethanol (10 mL) and a few drops of triethylamine. The resulting solution was heated at reflux for 2 hours and a brown precipitate appeared, which was collected by filtration and washed with cold ethanol. Yield: 155 mg (70%).

Elementary analysis for $C_{32}H_{46}N_4NiO_2$ (577.43):
Calculated: C 66.56, H 8.03, N 9.70, Ni 10.16.
Found: C 66.62, H 7.89, N 9.76, Ni 10.01.

ESI-MS m/z: 577.4 [M+H- ClO_4^-].

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
δ = 7.36 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.35 (s, 2H), 2.97 (m, 3H), 2.75 (s, 12H), 2.42 (m, 3H), 1.91 (m, 3H), 1.40 (s, 18H).

Monooxidation of [Ni(1^{tBu})], [Ni(1^{OMe})] and [Ni(1^{NMe2})]

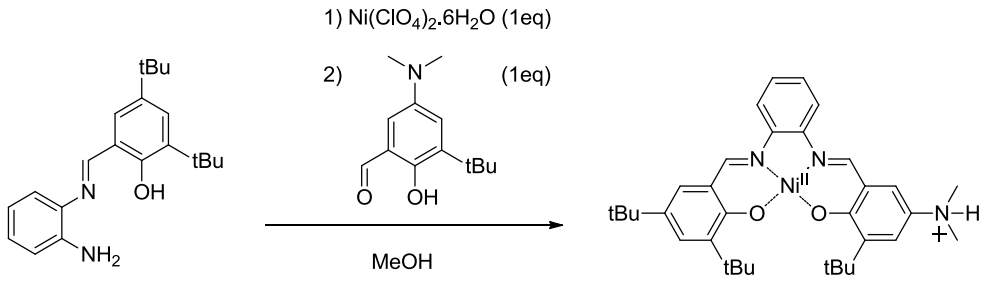


[Ni(L$_1^{NMe2}$)$^{\bullet}$]$^+$.SbF$_6^-$:

Under an inert atmosphere, a solution of [Ni(1^{NMe2})] (0.006 g, 0.011 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added 100 µL of a solution of $AgSbF_6$ in CH_2Cl_2 (0.021 g in 5 mL CH_2Cl_2, 0.011 mmol). This solution was stirred for 30 minutes at room temperature until a silver mirror was formed, and then was filtered through Celite. The resultant solution of [Ni(1^{NMe2})$^{\bullet}$]$^+$ was used directly in further studies.

Solutions of **[Ni(1^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$** and **[Ni(1^{OMe})]$^+$.SbF$_6^-$** were prepared in an identical manner.

[Ni(3H)]$^+$.ClO$_4^-$: [(3-*tert*-butyl-5-dimethylamonium-2-hydroxobenzylidene)-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxobenzylidene)-1,2-diaminobenzene]nickel(II)



To a yellow solution of 2-[(2-amino-phenylimino)-methyl]-4,6-di-tert-butyl-phenol[164] (0.162 g, 0.5 mmol) dissolved in MeOH (10mL) was added $Ni(ClO_4)_2 \bullet 6H_2O$ (0.1825 g, 0.5 mmol) in MeOH (5mL). After 10 minutes of stirring, a solution of 3-*tert*-butyl-5-dimethylamino-2-hydroxy-benzaldehyde[146] (0.110 g, 0.5 mmol) dissolved MeOH (2 mL) was added to the resulting red solution. The solution was stirred at reflux for 1h30 and the resulting dark red precipitate was filtered and washed with cold MeOH and diethyl ether. Yield: 0.175 g, (60%).

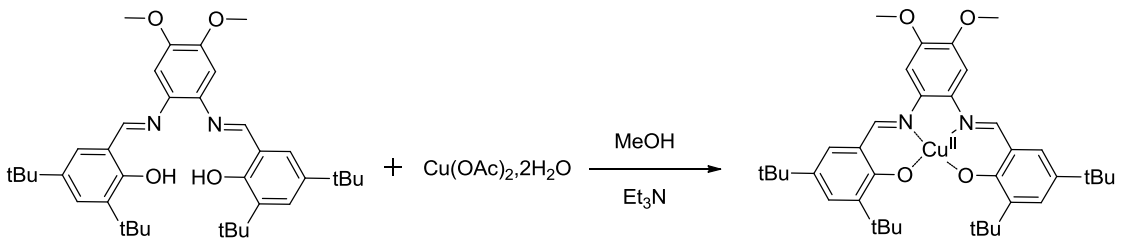
Elementary analysis for $C_{34}H_{44}ClN_3O_6Ni$ (684.88):
Calculated: C, 59.63; H, 6.48; N, 6.14; Cl, 5.18; Ni, 8.57.
Found: C, 59.80; H, 6.69; N, 5.92; Cl, 5.62; Ni, 8.27.

ESI-MS m/z: 584 [M+H- ClO_4^-].

^{1}H NMR (acetone d_6, 300 MHz) (ppm):
8.92 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.12 (m, 2H), 8.02 (d, ^4J = 3.41 Hz, 1H), 7.69 (d, ^4J = 3.41 Hz, 1H) 7.41 (m, 4H), 3.59 (s, 6H), 1.53 (s, 9H), 1.52 (s, 9H), 1.36 (s, 9H).

[Cu(^{OMe}2)]

[bis(3,5-*tert*-butyl-2-hydroxobenzylidene)-1,2-diamino-4,5-methoxybenzene]copper(II)



To a solution of $H_2{}^{OMe}2$[158] (88.7 mg, 0.148 mmol) in chloroform (3.5 mL), was added $Cu(OAc)_2,2H_2O$ (29.5 mg, 0.148 mmol) in methanol (4 mL) and a few drops of triethylamine. The resulting solution was stirred at room temperature for 1.5 hours. A brown precipitate formed, which was collected by filtration and washed with cold methanol. Yield: 75 mg (77%).

Elementary analysis for $C_{38}H_{50}N_2O_4Cu$ (662.36):

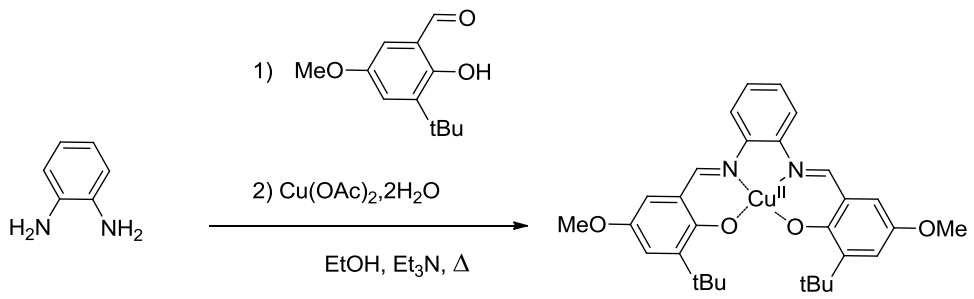
Calculated: C 68.91, H 7.61, N 4.23.

Found: C 68.79, H 7.57, N 4.12.

ESI-MS m/z: 662.3 $[M+H]^+$.

[Cu(2^{OMe})]

[bis(3-*tert*-butyl-5-methoxy-2-hydroxobenzylidene)-1,2-diaminobenzene]copper(II)



To a solution of 1,2-phenylenediamine (108 mg, 1 mmol) in ethanol (25 mL), was added 3-(*tert*-butyl)-2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (208 mg, 1 mmol) in ethanol (10 mL) and then $Cu(Cl)_2$, 2 H_2O (170 mg, 1 mmol) in ethanol (10 mL) and a few drops of triethylamine. The resulting solution was heated at reflux for 2 hours and a red-brown precipitate appeared which was collected by filtration and washed with cold ethanol and diethylether. Yield: 385 mg (70%).

Elementary analysis for $C_{30}H_{34}N_2O_4Cu$ (550.15):

Calculated: C 65.50, H 6.23, N 5.09.
Found: C 65.31, H 6.48, N 5.25.

ESI-MS m/z: 551.3 $[M+H]^+$.

Monooxidation of [Cu(2^{OMe})] and [Cu(^{OMe}2)]

[Cu(^{OMe}2)]$^{+}$• SbF$_6^{-}$:

To a CH_2Cl_2 solution (5 ml) of [Cu(^{OMe}2)] (25.0 mg, 0.038 mmol) was added 1.2 eq of $AgSbF_6$ (15.6 mg, 0.045 mmol) under Ar at 298 K. After 5 min stirring the solution was filtered on celite and evaporated. Slow diffusion of pentane into a concentrated solution of the complex affords dark brown crystals of [Cu(^{OMe}2)]$^{+}$• SbF$_6^{-}$. Yield: 30.55 mg (90%).

Elementary analysis for $C_{38}H_{50}F_6N_2CuO_4Sb$ (898.11):

Calculated: C 50.82, H 5.61, N 3.12.
Found: C 50.90, H 5.51, N 3.71.

ESI-MS m/z: 661.3 [M-SbF$_6$]$^{+}$.

[Cu(2^{OMe})]$^{+}$•SbF$_6^{-}$:

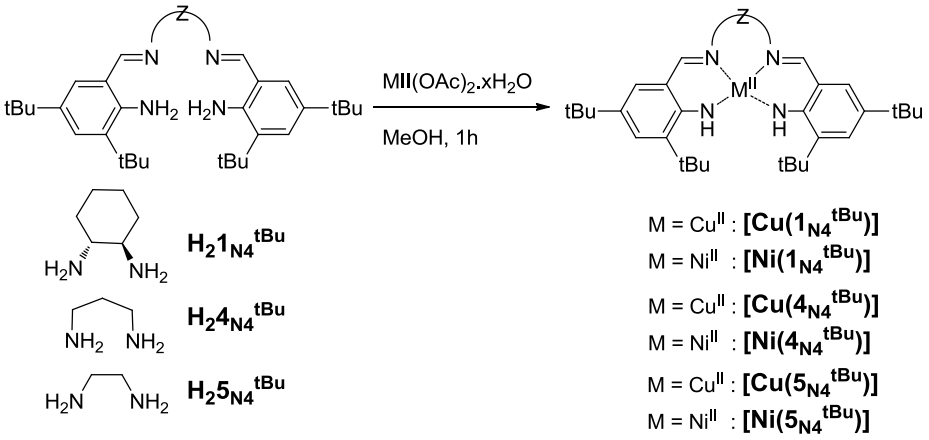
was prepared in an identical manner. Yield: 85%.

Elementary analysis for $C_{30}H_{34}CuF_6N_2O_4Sb$ (784.08):

Calculated: C 45.85, H 4.36, N 3.56;
Found: C 45.90, H 4.30, N 3.50.

ESI-MS m/z: 549.1 [M-SbF$_6$]$^{+}$.

[M(1_{N4}^{tBu})], [M(4_{N4}^{tBu})], [M(5_{N4}^{tBu})]



[Ni(1_{N4}^{tBu})] :

[(*R*,*R*)-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-amidobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane]nickel(II)

To a solution of $H_21_{N4}^{tBu}$ (0.03 g, 0.056 mmol) in methanol (8 mL), was added $Ni(OAc)_2.4H_2O$ (16.8 mg, 0.067 mmol, 1.2 eq) in methanol (4 mL) and a few drops of triethylamine. The resulting solution was heated at reflux for 1 hour and a red precipitate appeared, which was collected by filtration and washed with cold methanol. Yield: 18.5 mg (55%).

Elementary analysis for $C_{36}H_{54}N_4Ni$ (601.53):

Calculated: C 71.88, H 9.05, N 9.31.

Found: C 71.92, H 9.08, N 9.45.

ESI-MS m/z: 601.3 [M+H].

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):

[Ni(1_{N4}^{tBu})] is contaminated by around 5 % of air monooxydized paramagnetic complexe $[Ni(1_{N4}^{tBu})]^+$ thus cannot be characterized by NMR.

[Cu(1_{N4}^{tBu})] :

[(*R*,*R*)-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-amidobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane]copper(II)

was prepared in an identical manner than **[Ni(1_{N4}^{tBu})]** with $Cu(OAc)_2.2H_2O$ salt. Yield: 50%.

Elementary analysis for $C_{36}H_{54}N_4Cu$ (606.39):
Calculated: C 71.31, H 8.98, N 9.24;
Found: C 71.28, H 9.04, N 9.31.

ESI-MS m/z: 606.4 $[M+H]^+$.

[Ni(4_{N4}^{tBu})] : [bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-amidobenzylidene)-1,3-diaminopropane]nickel(II) was prepared in an identical manner than **[Ni(1_{N4}^{tBu})]**. Yield: 58%.

Elementary analysis for $C_{33}H_{50}N_4Ni$ (561.47):
Calculated: C 70.59, H 8.98, N 9.98;
Found: C 70.68, H 9.03, N 9.92.

ESI-MS m/z: 561.3 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
[Ni(4_{N4}^{tBu})] is contaminated by around 5 % of air monooxydized paramagnetic complexe $[Ni(4_{N4}^{tBu})]^+$ thus cannot be characterized by NMR.

[Cu(4_{N4}^{tBu})] : [bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-amidobenzylidene)-1,3-diaminopropane]copper(II) was prepared in an identical manner than **[Ni(1_{N4}^{tBu})]** with $Cu(OAc)_2.2H_2O$ salt. Yield: 49%.

Elementary analysis for $C_{33}H_{50}N_4Cu$ (566.32):
Calculated: C 69.99, H 8.90, N 9.89;
Found: C 70.03, H 8.92, N 9.87.

ESI-MS m/z: 566.4 $[M+H]^+$.

[Ni(5_{N4}^{tBu})] : [bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-amidobenzylidene)-1,2-diaminoethane]nickel(II) was prepared in an identical manner than **[Ni(1_{N4}^{tBu})]**. Yield: 67%.

Elementary analysis for $C_{32}H_{48}N_4Ni$ (547.44):
Calculated: C 70.21, H 8.84, N 10.233

Found: C 70.68, H 9.03, N 9.92.

ESI-MS m/z: 546.3 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):

$[Ni(5_{N4}^{tBu})]$ is contaminated by around 5 % of air monooxydized paramagnetic complexe $[Ni(5_{N4}^{tBu})]^+$ thus cannot be characterized by NMR.

$[Cu(5_{N4}^{tBu})]$: [bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-amidobenzylidene)-1,2-diaminoethane]copper(II) was prepared in an identical manner than **$[Ni(1_{N4}^{tBu})]$** with $Cu(OAc)_2.2H_2O$ salt. Yield: 56%.

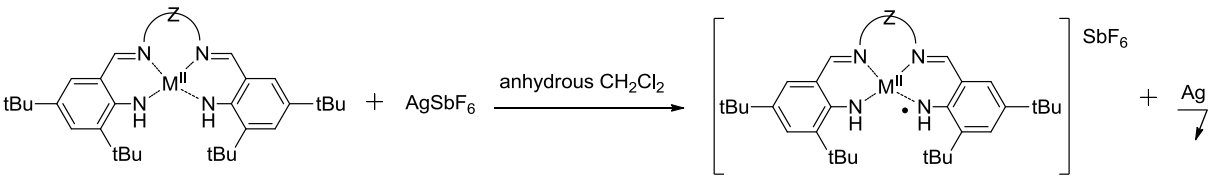
Elementary analysis for $C_{32}H_{48}N_4Cu$ (552.30):

Calculated: C 69.59, H 8.76, N 10.14.

Found: C 69.50, H 8.72, N 10.21.

ESI-MS m/z: 552.3 $[M+H]^+$.

Monooxidation of [M(1_{N4}^{tBu})], [M(4_{N4}^{tBu})] and [M(5_{N4}^{tBu})]



[Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$:

Under an inert atmosphere, 1.1 equivalent of $AgSbF_6$ (3.78 mg, 0.011 mmol) was added to a solution of [Ni(1_{N4}^{tBu})] (6 mg, 0.01 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (10 mL). This solution was stirred a one hour at room temperature until a silver mirror formed, and then was filtered through Celite. The resultant solution of [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$ was fractioned and either used directly for further studies or pentane was made diffuse in the solution, affording dark single crystals of [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$. ESI-MS m/z: 601.3 [M-SbF$_6$]$^+$.

[Cu(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$:

was synthesized in an identical manner than [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$. ESI-MS m/z: 606.4 [M-SbF$_6$]$^+$.

[Ni(4_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$:

was synthesized in an identical manner than [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$. ESI-MS m/z: 561.3 [M-SbF$_6$]$^+$.

[Cu(4_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$:

was synthesized in an identical manner than [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$. ESI-MS m/z: 566.4 [M-SbF$_6$]$^+$.

[Ni(5_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$:

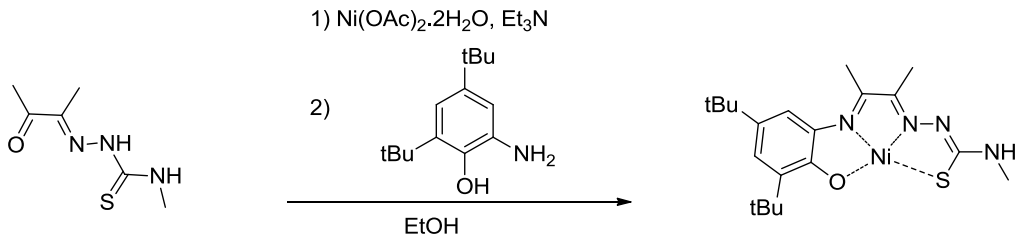
was synthesized in an identical manner than [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$. ESI-MS m/z: 546.3 [M-SbF$_6$]$^+$.

[Cu(5_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$:

was synthesized in an identical manner than [Ni(1_{N4}^{tBu})]$^+$.SbF$_6^-$. ESI-MS m/z: 552.3 [M-SbF$_6$]$^+$.

[Ni(7)]

[Diacetyl-2-(4N-methyl-3-thiosemicarbazonato)-3-(3,5-di-*tert*-butyl-1-amino-2-hydroxobenzene)]nickel(II)



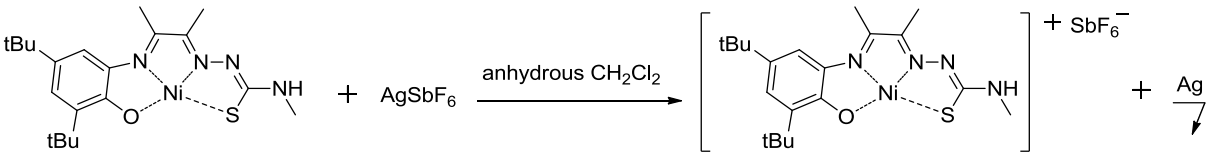
To a solution of diacetyl-mono-4-methyl-3-thiosemicarbazone[186] (0.195 g, 1.13 mmol) dissolved in EtOH (20mL) was added $Ni(OAc)_2 \bullet 2H_2O$ (0.28 g, 1.13 mmol) and a few drops of Et_3N in EtOH (5mL). After few minutes of stirring, a solution of 2-amino-4,6-di-*tert*-butylphenol[187] (0.25 g, 1.13 mmol) dissolved in 10 mL of EtOH was added to the resulting brown solution. The solution was stirred at reflux for 1h. The resulting red precipitate was filtered and washed with colled EtOH. Yield: 0.333 g, (68 %).

Elementary analysis for $C_{20}H_{30}N_4NiOS$ (443.24):
Calculated: C, 55.45; H, 6.98; N, 12.93; S, 7.40; O, 3.69.
Found: C, 55.63; H, 7.01; N, 12.99; S, 7.01; O, 3.54.

ESI-MS m/z: 433.1 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR (DMSO d_6, 300 MHz) (ppm):
7.98 (q, br, 1H), 6.80 (s, 2H), 2.75 (d, ^3J = 4.5 Hz, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.80 (s, 3H) 1.17 (s, 9H), 1.09 (s, 9H).

Monooxidation of [Ni(7)]



[Ni(7)]$^+$.SbF$_6^-$:

Under an inert atmosphere, a solution of [Ni(7)] (0.050 g, 0.115 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added 1.2 eq of $AgSbF_6$ (0.047 g, 0.138 mmol). This solution was stirred for 20 minutes at room temperature until a silver mirror was formed, and then was filtered through Celite and evaporated. Yield: 76 mg (quant.).

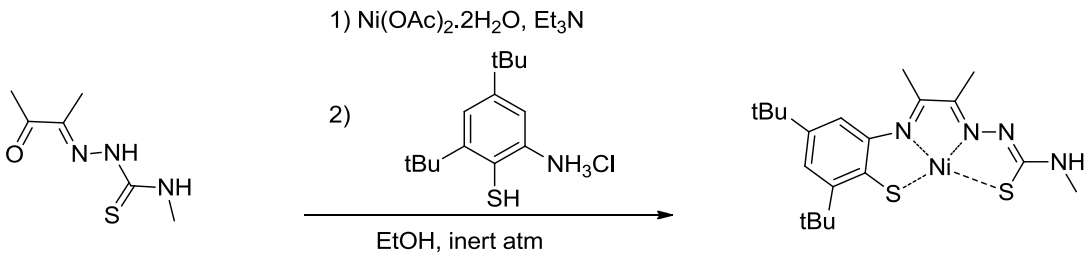
Elementary analysis for $C_{20}H_{30}F_6N_4NiOSSb$ (668.99):

Calculated: C 35.91, H 4.52, N 8.37.
Found: C 36.02, H 4.58, N 8.40.

ESI-MS m/z: 433.1 $[M\text{-}SbF_6]^+$ and 235.8 $[SbF_6]^-$.

[Ni(8)]

[Diacetyl-2-(4N-methyl-3-thiosemicarbazonato)-3-(3,5-di-*tert*-butyl-1-amino-2-thiobenzene)]nickel(II)



To a solution of diacetyl-mono-4-methyl-3-thiosemicarbazone[186] (0.1 g, 0.58 mmol) dissolved in EtOH (15mL) was added $Ni(OAc)_2$•$2H_2O$ (0.1 g, 0.58 mmol) and Et_3N (321 µL, 2.32 mmol) in EtOH (5mL) under an inert atmosphere. After few minutes of stirring, a solution of 2-mercapto-3,5-di-*tert*-butylaniline[188] (0.144 g, 0.58 mmol) dissolved in few mL of EtOH was added to the resulting brown solution. The solution was stirred at reflux for 1h and stirred at room temperature overnight under an inert atmosphere. The resulting dark brown precipitate was filtered, dissolved in acetone, stirred at room temperature for 10 min, filtered over a plug of celite and concentrated. Yield: 0.116 g, (62%).

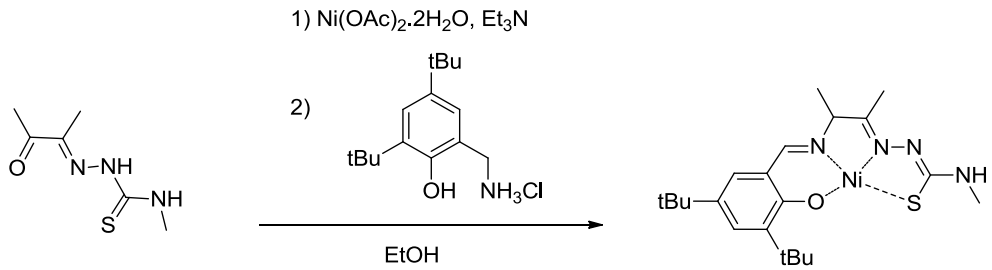
Elementary analysis for $C_{20}H_{30}N_4NiS_2$ (449.30):
Calculated: C, 53.46; H, 6.73; N, 12.47; S, 14.27.
Found: C, 52.98; H, 6.71; N, 12.63; S, 14.32.

ESI-MS m/z: 449.1 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR (DMSO d_6, 300 MHz) (ppm):
8.23 (q, br, ^3J = 4.2 Hz, 1H), 7.02 (s, br, 1H), 6.81 (s, br, 1H), 2.89 (d, ^3J = 4.2 Hz, 3H), 2.32 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 1.23 (s, 9H).

[Ni(9)]

[3-(3,5-di-*tert*-butyl-salicylidene)butane-2-ylidene-(N-methyl-2-thiosemicarbazonato)]nickel(II)



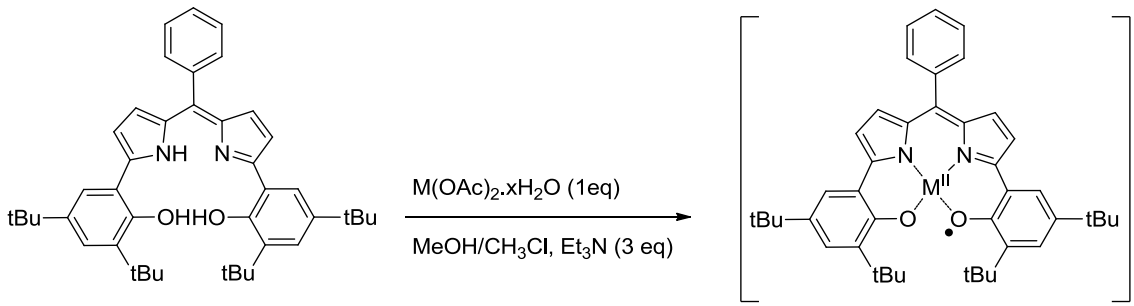
To a solution of diacetyl-mono-4-methyl-3-thiosemicarbazone[186] (0.150 g, 0.87 mmol) dissolved in EtOH (15mL) was added $Ni(OAc)_2 \bullet 2H_2O$ (0.211 g, 0.87 mmol) and Et_3N (481 µL, 3.48 mmol) in EtOH (5mL). After few minutes of stirring, a solution of 2-(aminomethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (0.236 g, 0.87 mmol) dissolved in 10 mL of EtOH was added to the resulting red solution. The solution was stirred at reflux for 1h. The resulting red precipitate was filtered, dissolved in acetone, stirred at room temperature for 10 min, filtered over a plug of celite and concentrated. Yield: 0.195 g, (50 %).

Elementary analysis for $C_{20}H_{30}N_4NiS_2$ (447.26):
Calculated: C, 56.39; H, 7.21; N, 12.53; S, 7.17; O, 3.58.
Found: C, 56.21; H, 7.18; N, 12.51; S, 7.30; O, 3.54.

ESI-MS m/z: 447.1 $[M+H]^+$.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):
7.77 (s, 1H), 7.29 (d, ^4J = 2.7 Hz, 1H), 6.95 (d, ^4J = 2.4 Hz, 1H), 4.50 (m, br, 1H), 3.11 (m, br, 1H) 2.92 (d, ^3J = 4.8 Hz, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.55 (d, ^3J = 6.9 Hz, 3H), 1.26 (s, 9H), 1.24 (s, 9H).

[M(10)]



[Ni(10)]: [1,9-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxylbenzene)-5-phenyldipyrrinato]nickel(II)

To a solution of $H_3$10[196] (15 mg, 0.024 mmol) dissolved in a mixture of methanol/chloroform (1/3, 10 mL), were added $Ni(OAc)_2.4H_2O$ (6.5 mg, 0.025 mmol) dissolved in methanol/chloroform (1/3, 1 mL) and 3 equivalents of triethylamine (10 µL). The resulting purple solution slowly turned to green and was stirred at room temperature for 12 hours. A green precipitate appeared which was collected by filtration, washed with cold methanol and dried under vacuum. Yield: 13 mg (80 %). Dark crystals were grown by slow evaporation of a concentrated $EtOH:CH_2Cl_2$ (1:1) solution of **[Ni(10)]**.

Elementary analysis for $C_{43}H_{49}N_2NiO_2$ (684.55):

Calculated: C 75.44, H 7.21, N 4.09.
Found: C 76.56, H 6.99, N 4.02.

ESI-MS m/z: 683.3 $[M-H]^-$.

[Co(10)]: [1,9-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxylbenzene)-5-phenyldipyrrinato]cobalt(II) was synthesized in an identical manner than **[Ni(10)]**. Yield: 84%.

Elementary analysis for $C_{43}H_{49}N_2CoO_2$ (684.31):

Calculated: C 75.42, H 7.21, N 4.09.
Found: C 75.34, H 7.41, N 4.06.

ESI-MS m/z: 684.4 $[M+H]^+$.

[Cu(10)]: [1,9-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxylbenzene)-5-phenyldipyrrinato]copper(II) was synthesized in an identical manner than **[Ni(10)]**. Yield: 76%.

Elementary analysis for $C_{43}H_{49}N_2CuO_2$ (688.31):

Calculated: C 74.91, H 7.16, N 4.06.
Found: C 75.01, H 7.14, N 4.08.

ESI-MS m/z: 687.3 $[M-H]^-$.

Monooxidation of [Ni(10)], [Cu(10)] and [Co(10)]

$[Ni(10)]^{+}$•SbF_6^{-}:

Under an inert atmosphere, 1.1 equivalent of $AgSbF_6$ (1.10 mg, 0.0032 mmol) was added to a solution of [Ni(10)] (1.99 mg, 0.0029 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (5 mL). This solution was stirred a few minutes at room temperature until a silver mirror formed, and then was filtered through Celite. The resultant solution of $[Ni(10)]^{+}$ was fractioned and either used directly for further studies or pentane was made diffuse in the solution, affording dark single crystals of $[Ni(10)]^{+}$•SbF_6^{-}. ESI-MS m/z: 684.4 $[M]^{+}$ and 235.8 $[SbF_6]^{-}$.

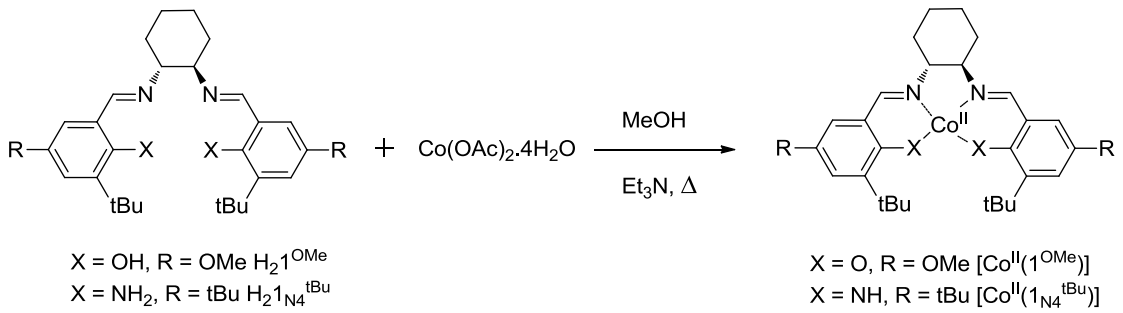
$[Co(10)]^{+}$•SbF_6^{-}:

was synthesized in an identical manner than $[Ni(10)]^{+}$. ESI-MS m/z: 683.4 $[M]^{+}$ and 235.8 $[SbF_6]^{-}$.

$[Cu(10)]^{+}$•SbF_6^{-}:

was synthesized in an identical manner than $[Ni(10)]^{+}$. ESI-MS m/z: 687.4 $[M]^{+}$ and 235.8 $[SbF_6]^{-}$.

[Co(1^{OMe})] and [Co(1_{N4}^{tBu})]



[Co(1^{OMe})]: [(*R*,*R*)-bis-(3-*tert*-butyl-5-methoxy-2-hydroxobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane]cobalt(II)

To a suspension of the ligand $H_2L_1^{OMe}$ (0.05 g, 0.11 mmol) in methanol was added dropwise and under an inert atmosphere a methanolic solution of $Co(OAc)_2 \bullet 4H_2O$ (0.024 g, 0.11 mmol) and triethylamine (31 µL, 0.22 mmol). The resulting reaction mixture was stirred and heated at reflux for two hours. The brown precipitate appeared and was filtered, washed with cold methanol and dried under vacuum. Yield: 0.040 g (65%).

Elementary analysis for $C_{30}H_{40}CoN_2O_4$ (551.58):
Calculated: C 65.32, H 7.31, N 5.08, Co 10.68.
Found: C 71.06, H 7.02, N 4.98.

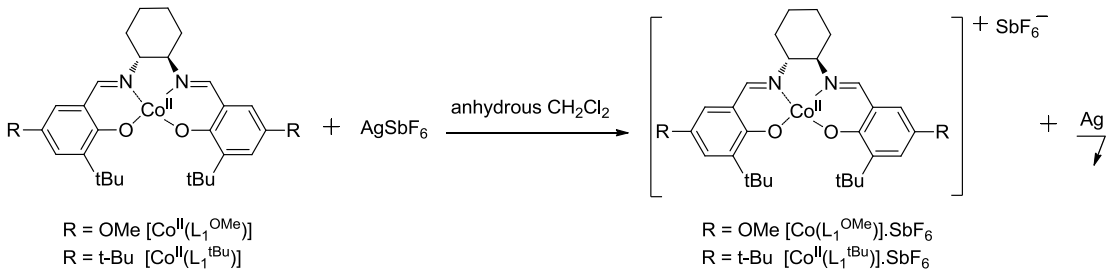
ESI-MS m/z: 551.2 $[M+H]^+$.

[Co(1_{N4}^{tBu})]: [(*R*,*R*)-bis-(3-*tert*-butyl-5-methoxy-2-amidobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane]cobalt(II)
was synthesized in an identical manner than **[Co(1^{OMe})]**. Yield: 76%.

Elementary analysis for $C_{36}H_{54}N_4Co$ (551.58):
Calculated: C, 71.85; H, 9.04; N, 9.31.
Found: C 70.08, H 9.11, N 9.32.

ESI-MS m/z: 601.3 (100) $[M]^+$.

Monooxidation of [CoL_1^{OMe}] and [CoL_1^{tBu}]



[CoL_1^{OMe}]$^+$• SbF_6^-:

To a solution of [CoL_1^{OMe}] (0.04 g, 0.0725 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added $AgSbF_6$ (0.027 g, 0.0797 mmol) under an inert atmosphere. This solution was stirred for 30 minutes at room temperature until a silver mirror was formed, and was filtered through Celite. The resultant solution of [CoL_1^{OMe}]$^+$•SbF_6^- was concentrated. Diffusion of pentane affords dark brown single crystals that were collected by filtration.

Elementary analysis for $C_{30}H_{40}CoF_6N_2O_4Sb$ (787.33)

Calculated: C 45.76, H 5.12, N 3.56, Co 7.49.

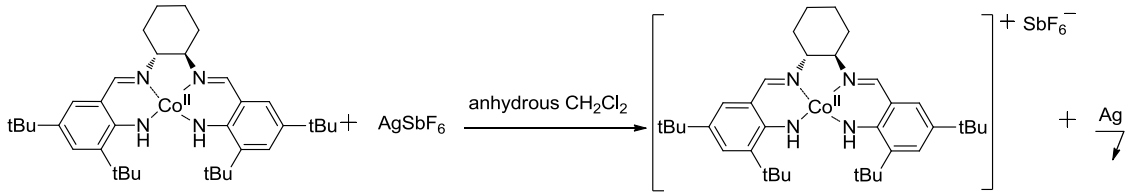
Found: C 45.60, H 4.98, N 3.64.

ESI-MS m/z: 551.2 [M-SbF_6]$^+$ and 235.8 [SbF_6]$^-$.

[CoL_1^{tBu}]$^+$• SbF_6^-:

was prepared in an identical manner than **[CoL_1^{OMe}]$^+$• SbF_6^-**.

Monooxidation of [Co(1_{N4}^{tBu})]



[Co(1_{N4}^{tBu})]$^{+}$•SbF_6^{-}:

To a solution of [Co(1_{N4}^{tBu})] (0.1 g, 0.166 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added 1.1 eq of $AgSbF_6$ (0.063 g, 0.183 mmol) under an inert atmosphere. This solution was stirred for 20 minutes at room temperature until a silver mirror was formed, and was filtered through Celite and evaporated. Yield: 76 mg (quant.).

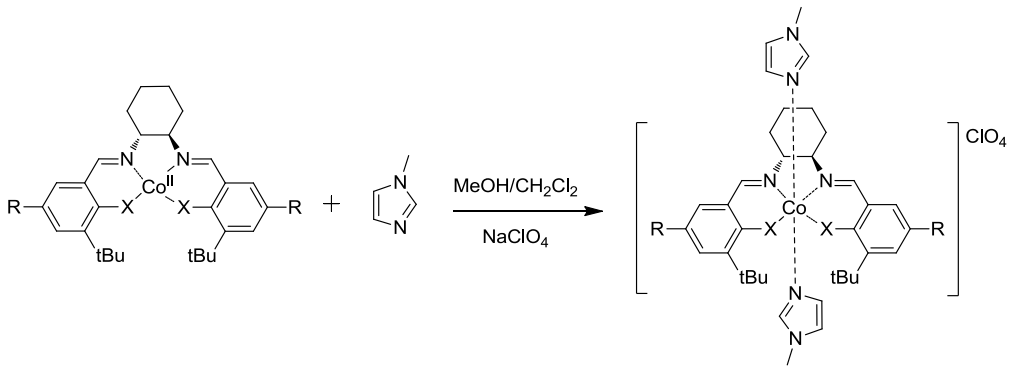
Elementary analysis for $C_{36}H_{54}CoF_6N_4Sb$ (837.52)

Calculated: C 51.63, H 6.50, N 6.69.

Found: C 51.98, H 6.48, N 6.72.

ESI-MS m/z: 601.3 [M-SbF_6]$^{+}$ and 235.8 [SbF_6]$^{-}$.

$[Co(1^{OMe})(im)_2]^+ \bullet ClO_4^-$ and $[Co(1_{N4}^{tBu})(im)_2]^+ \bullet ClO_4^-$



$[Co(1^{OMe})(im)_2]^+ \bullet ClO_4^-$:

To the complex $[CoL_1^{OMe}]$ (0.016 g, 0.029 mmol) dissolved in a methanol/CH_2Cl_2 solution (5/5 mL) was added 3 equivalents of 2-methylimidazole (0.087 mmol). The solution was stirred at room temperature for two hours and turned dark red. $NaClO_4 \bullet H_2O$ (0.0245 g, 0.174 mmol) in methanol (2 mL) was then added and stirring at room temperature was continued for one day. Slow evaporation of the solvent give dark red crystals after one day which were collected by filtration, washed with cold methanol and dried under vacuum. Yield: 0.020 g (85 %).

Elementary analysis for $C_{38}H_{52}ClCoN_8O_6$ (811.26)

Calculated: C 56.26, H 6.46, N 4.37, Co 7.26.

Found: C 56.46, H 6.24, N 4.42.

ESI-MS m/z: 715.4 $[M\text{-}ClO_4]^+$.

^{1}H NMR (CD_3OD, 300 MHz) (ppm):

8.09 (s, 2H, CH=N), 7.22-7.21 (m, 2H, Me-Im ring), 7.035 (d, ^4J = 3.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.92-6.90 (t, ^3J = 1.5 Hz, 2H, Me-Im ring), 6.835 (d, ^4J = 3.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.51-6.50 (t, ^3J = 1.5 Hz, 2H, Me-Im ring), 3.80 (s, 6H, CH_3-Im), 3.58 (s, 6H, CH_3O), 3.26 (d, 2H, chiral H), 2.98 (d, 2H, CH_2), 2.06 (d, 2H, CH_2) 1.85 (m, 2H, CH_2), m (1.52, 2H, CH_2), 1.40 (s, 18H, tBu).

$[CoL_{1N4}^{tBu}(im)_2]^+ \bullet ClO_4^-$:

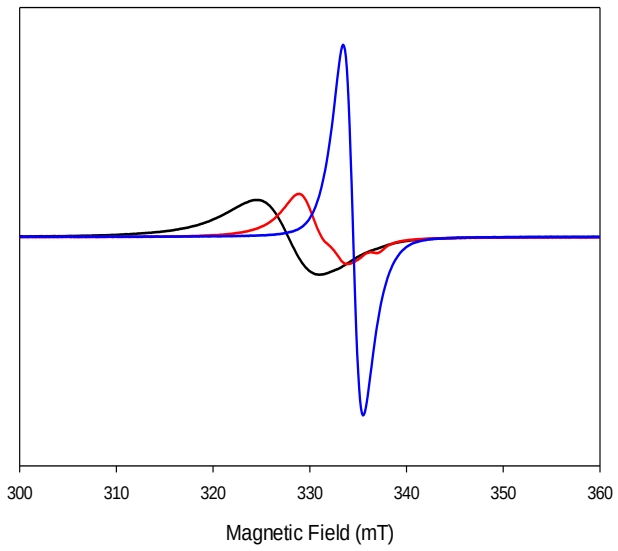
was prepared in an identical manner than $[CoL_1^{OMe}(im)_2]^+$. Yield: 86 %.

ESI-MS m/z: 601.4 $[M-2(im)-ClO_4]^+$.

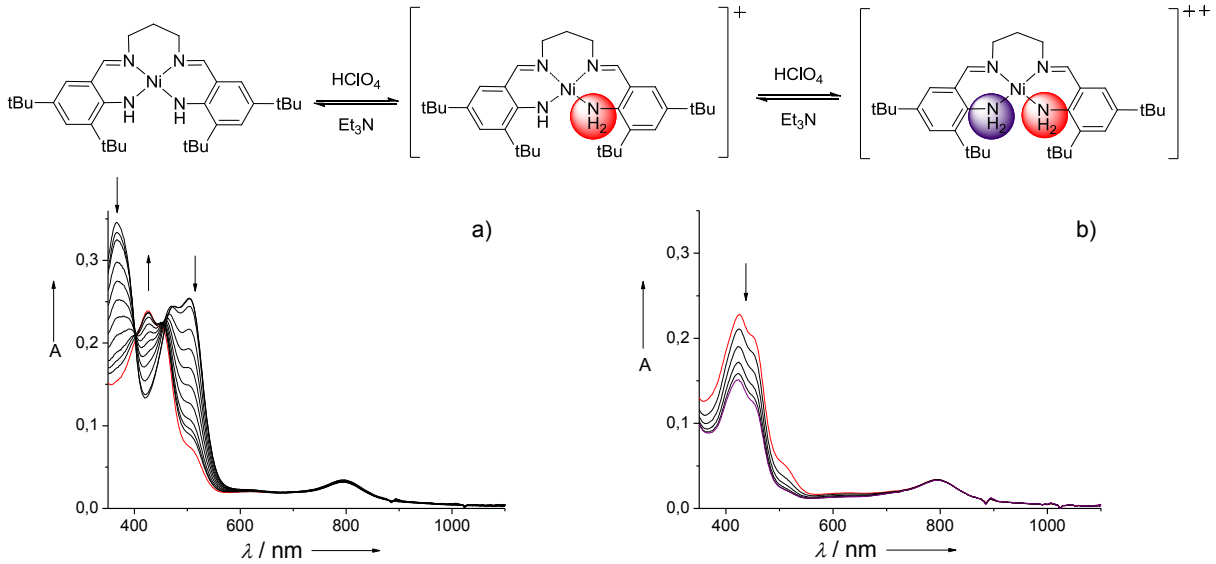
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) (ppm):

$[CoL_{1N4}^{tBu}(im)_2]^+ \bullet ClO_4^-$ is contaminated by few % of monooxydized paramagnetic complexe $[CoL_{1N4}^{tBu}(im)]^+$. It thus cannot be characterized by NMR.

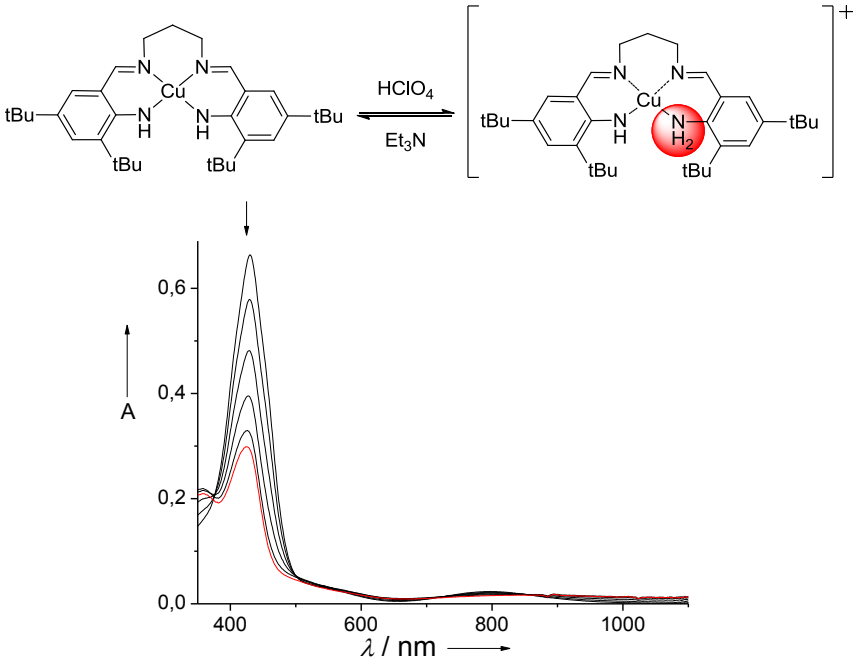
Annexes



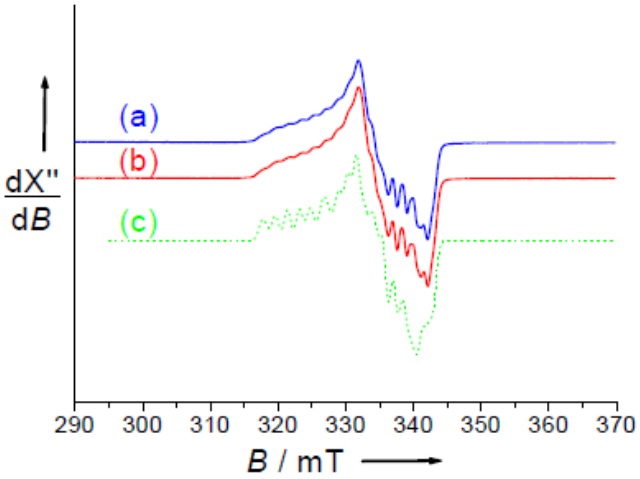
Annexe 1: Spectre RPE des composés $[Ni^{II}(1^{tBu})^{\bullet}]^{+}$ (ligne noire), $[Ni^{II}(1^{OMe})^{\bullet}]^{+}$ (ligne rouge) et $[Ni^{II}(1^{NMe2})^{\bullet}]^{+}$ (ligne bleu) dans CH_2Cl_2 à 20 K.



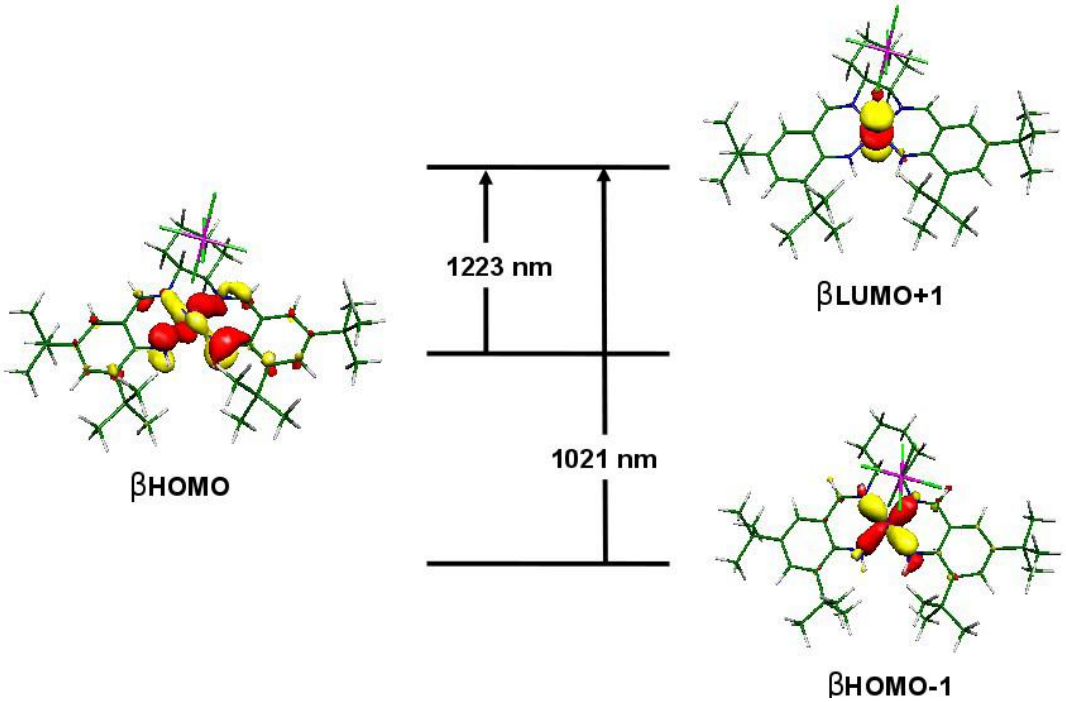
Annexe 2: Titrage du complexe neutre $[Ni(4_{N4}{}^{tBu})]$ (0.05 mM dans CH_2Cl_2) par une solution de $HClO_4$ (0.005 M dans CH_3CN) de 0 jusqu'à 1 équivalent a) puis jusqu'à 2 équivalents b). Trajet optique 1.000 cm T = 298K. Les flèches indiquent l'évolution du spectre lors de l'ajout d'acide.



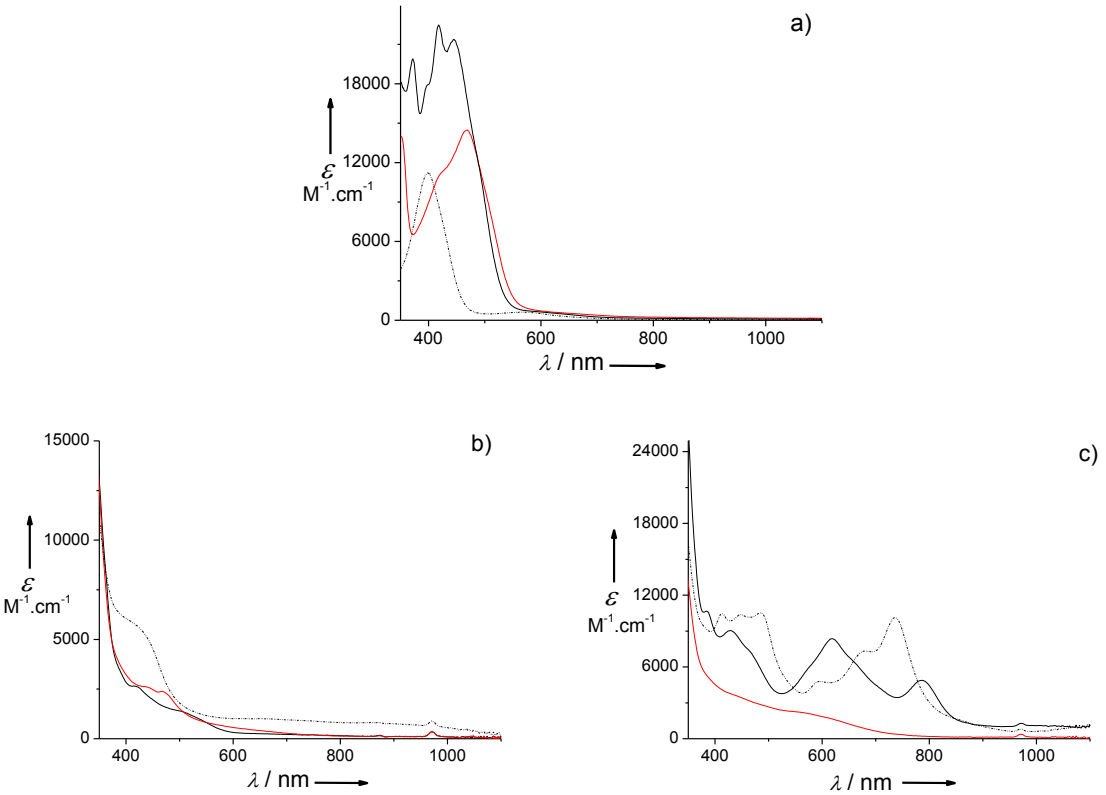
Annexe 3: Titrage du complexe neutre [Cu(4_{N4}^{tBu})] (0.05 mM dans CH_2Cl_2) par une solution de $HClO_4$ (0.005 M dans CH_3CN) de 0 jusqu'à 1 équivalent. Trajet optique 1.000 cm T = 298K. Les flèches indiquent l'évolution du spectre lors de l'ajout d'acide.



Annexe 4: spectre RPE en bande X de (a) [Co(1^{OMe})] (bleu) et (b) [Co(1^{tBu})] (rouge) en solution à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 +10 équivalents de *N*-méthylimidazole après 30 sec. (c) Simulation en utilisant les paramètres : g_x = 2.013, g_y = 2.083, g_z = 1.990, Euler angle 20 ° (tenseur g), A_x = 25 MHz, A_y = 56 MHz, A_z = 27 MHz. Conditions: fréquence, 9.45 GHz; puissance, 7 mW; modulation de fréquence, 100 kHz; amplitude, 0.1 mT; T = 100 K.



Annexe 5: Attribution de la nature des transitions à basse énergie de $[Co(1_{N4}^{tBu})]^+$ par TD-DFT (système considéré dans un état fondamental triplet en incluant le contre-ion SbF_6^-).



Annexe 6 : Spectres UV-vis des solutions issues des réactions de catalyse dans les conditions 2 au bout de 20 heures des complexes : a) $[Cu(2^{OMe})^{\bullet}]^+$ (ligne rouge), $[Cu(^{OMe}2)^{\bullet}]^+$ (ligne noire), $[Cu(1^{OMe})^{\bullet}]^+$, b) $[Cu(5_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$ (ligne noire), $[Ni(7)^{\bullet}]^+$ (ligne noire en pointillés), $[Co(1_{N4}^{tBu})^{\bullet}]^+$ (ligne rouge) et c) $[Cu(10)^{\bullet}]$ (ligne noire), $[Ni(10)^{\bullet}]$ (ligne noire en pointillés), $[Co(10)^{\bullet}]$ (ligne rouge). L'addition de Et_3N n'induit aucun changement spectral.

Publication des travaux

1. *Unsymmetrical one-electron oxidized Ni(II)-bis(salicylidene) complexes: A protonation-induced shift of the oxidation site.* Kochem, A.; Orio, M.; Jarjayes, O.; Neese, F.; Thomas, F. *Chem. Comm*. **2010**, *46*, 6765.

2. *Radicals of free and zinc(II) coordinated α-azophenols.* Kochem, A.; Orio, M.; Philouze, C.; Jamet, H.; D'Hardemare, A.; Thomas, F. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2011**, 45.

3. *One-electron oxidized copper(II) salophen complexes: phenoxyl vs. diiminobenzene radical species.* Kochem, A.; Jarjayes, O.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Vézin, H.; Tsukidate, K.; Tani, F.; Orio, M.; Shimazaki, Y.; Thomas, F. *Chem. Eur. J*. **2012**, *18*, 1068.

4. *Radical localization in a series of symmetric Ni(II) complexes with oxidized salen ligands.* Chiang, L.; Kochem, A.; Jarjayes, O.; Dunn, J, T.; Vézin, H.; Sakaguchi, M.; Ogura, T.; Orio, M., Shimazaki, Y.; Thomas, F.; Storr, T. *Chem. Eur. J*. **2012**, *18*, 14117.

5. *Ligand contributions to the electronic structure of oxidized Cobalt(II) salen complexes.* Kochem, A.; Kanso, H.; Baptiste, B.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, Vézin, H.; Luneau, D.; Orio, M.; O.; Thomas, F. *Inorg. Chem*. **2012**, *51*, 10557.

6. *Ligand-centered redox activity in cobalt(II) and nickel(II) bis(phenolate)-dipyrrin complexes.* Kochem, A.; Chiang, L.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Leconte, N.; Jarjayes, O.; Storr, T.; Thomas, F. *Chem. Eur. J*. asap. DOI: 10.1002/chem.201202882.

Bibliographie

1. Cours « la chimie du vivant : enzymes et métalloenzymes, des bio-catalyseurs fascinants » de Fontecave, M. Collège de France, **2008-2009**.
2. Gomberg, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. **1900**, *33*, 3150; Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc*. **1900**, *22*, 757.
3. Paneth, F.; Hofedit, W. *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*. **1929**, *62B*, 1335.
4. Kharasch, M. S.; Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2468.
5. Ehrenberg, A.; Reichard, P. *J. Biol. Chem.* **1972**, *247*, 3485.
6. Voir la partie concernant les métalloenzymes radicalaires de : Whittaker, J. W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347.
7. Whittaker, M. M.; Kersten, .P. J.; Cullen, D.; Whittaker, J. W. *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 36226.
8. Ito, N.; Phillips, S. E. V.; Stevens, C.; Ogel, Z. B.; McPherson, M. J.; Keen, J. N.; Yadav, K. D. S.; Knowles, P. F. *Nature*. **1991**, *350*, 87.
9. Ito, N.; Philips, S. E. V.; Yadav, K. D. S.; Knowles, P. F. *J. Mol. Biol.* **1994**, 794.
10. Wright, C.; Sykes, A. G. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *85*, 237.
11. Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 6074.
12. Whittaker, M.M.; Ekberg, C. A.; Peterson, P.; Sendova, M. S.; Day, E. P.; Whittaker, J. W. *J. Mol. Cat. B.* **2000**, *8*, 3.
13. Rokhsana, D.; Dooley, D. M.; Szilagyi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15550.
14. Whittaker, M. M.; Ballou, D. P.; Whittaker, J. W. *Biochemistry*. **1998**, *37*, 8426.
15. Branchaud, B. P.; Montague-Smith, M. P.; Kosman, D. J.; McLaren, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 798.
16. Wachter, R. M.; Branchaud, B. P. *Biochim. Biophys. Acta*. **1998**, *1384*, 43.
17. Fontecave, M.; Pierre, J. L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 653.
18. Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. *Biochemistry*. **2001**, *40*, 7140.
19. Minasian, S. G.; Whittaker, M. M.; Whittaker, J. W. *Biochemistry*. **2004**, *43*, 13683.
20. Pummerer, R.; Frankfurter, F. *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 1479.
21. Altwicker, E. R. *Chem. Rev*. **1967**, *67*, 475.
22. Zurita, D.; Gautier-Luneau, I.; Ménage, S.; Pierre. J.L.; Saint-Aman, E. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 46.
23. Shimazaki, Y.; Huth, S.; Hirota, S.; Yamauchi, O. *Inorg. Chim. Acta*. **2002**, *331*, 168.
24. Philibert, A.; Thomas, F.; Philouze, C.; Hamman, S.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. -L. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3803.
25. Michel, F.; Thomas, F.; Hamman, S.; Saint-Aman, E.; Bucher, C.; Pierre, J. -L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4115.
26. Bordwell, F. G.; Cheng, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1736.
27. (a) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877. (b) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorg. Chim. Acta*. **2000**, *298*, 97.
28. Webster, R. D. *Electroch. Commun.* **2003**, *5*, 6.
29. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4428.
30. Bard, A. J.; Lund, H. (Eds), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. XI, Organic section, Marcel Dekker, New York, 1976.
31. Williams, D. E. *Mol. Phys.* **1969**, *16*, 145.
32. Manner, V. W.; Markle, T. F.; Freudenthal, J. H.; Roth, J. P.; Mayer, J. M. *Chem. Comm.* **2008**, 256.
33. Aleksandrov, G. G.; Struchkov, Y. T.; Kalinin, D. I.; Neigauz, M. G. *Zh. Strukt. Khim.* **1973**, *14*, 852.
34. Goldschmidt, S.; Schmidt, W. *Ber.* **1922**, *55*, 3197.
35. Cook, C. D.; Depathi, C. B.; English, E. S. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1356.
36. Das, T. N. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 3344.

37. Radziszewski, J. G.; Gil, M.; Gorski, A.; Spanget-Larsen, J.; Waluk, J.; Mróz, B. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9733.
38. Yamaji, T.; Saiful, I. S. M.; Baba, M.; Yamauchi, S.; Yamauchi, J. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, *111*, 4612.
39. Bresgunov, A. Y.; Dubinsky, A. A.; Poluektov, O. G.; Lebedev, Y. S.; Prokov'ev, A. I. *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 1123.
40. Jazdzewski, B. A.; Tolman, W. B. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 633.
41. Krüger, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 627.
42. Itoh, S.; Taki, M.; Fukuzumi, S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 3.
43. Chaudhuri, P.; Wieghardt, K. *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *50*, 151.
44. Thomas, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2379.
45. Wichmann, O.; Sillanpääa, R.; Lehtonen, A. *Coord. Chem. Rev*. **2012**, *256*, 371.
46. Vaidyanathan, M.; Palaniandavar, M. *Proc. Indian. Sci* (*Chem. Sci).* **2000**, *112*, 223.
47. Adams, H.; Bailey, N. A.; Rodriguez de Barbarin, C. O.; Fenton, D. E.; Qing-Yu, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2323.
48. Adams, H.; Bailey, N. A.; Campbell, I. K.; Fenton, D. E.; Qing-Yu, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2233.
49. Michel, F.; Hamman, S.; Philouze, C.; Perez Del Valle, C.; Saint-Aman, E.; Thomas, F. *Dalton Trans.* **2009**, 832.
50. Shimazaki, Y.; Huth, S.; Hirota, S.; Yamauchi, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1187.
51. Shimatzaki, Y.; Huth, S.; Odani, A.; Yamauchi, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1666.
52. Thomas, F.; Gellon, G.; Gautier-Luneau, I.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. -L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3047.
53. Sokolowski, A.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Chem. Comm.* **1996**, 1671.
54. Müller, J.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Ould-Moussa, L.; Glaser, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1998**, *37*, 616.
55. Sokolowski, A.; Leutbecher, H.; Weyhermüller, T.; Schnepf, R.; Bothe, E.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Wieghardt, K. *J. Biol. Inorg. Chem*. **1997**, *2*, 444.
56. Halfen, J. A.; Jazdzewski, B. A.; Mahapatra, S.; Berreau, M. L.; Wilkinson, E. C.; Lawrence Que, Jr.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 8217.
57. Bill, E.; Müller, J.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem*. **1999**, *38*, 5795.
58. Müller, J.; Kikuchi, A.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Hildebrandt, P.; Ould-Moussa, L.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta***. 2000**, *297*, 265.
59. Pierpont, C. G.; Buchanon, R. M. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45.
60. Pierpont, C. G.; Lange, C. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331.
61. Pierpont, C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99.
62. Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9766.
63. (a) Chun, H.; Verani, N. C.; Chaudhuri, P.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4157. (b) Carter, S. M.; Sia, A.; Shaw, M. J.; Heyduk, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5838.
64. Whalen, A. M.; Bhattacharya, S.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* , 347.
65. Chłopek, K.; Bothe, E.; Neese, F.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6298.
66. Ray, K.; Weyhermüller, T.; Goossens, A.; Craje, M. W. J.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4082.
67. Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345.
68. Saito, Y.; Takemoto, J.; Hutchinson, B.; Nakamoto, K. *Inorg. Chem*. **1972**, *11*, 2003.
69. Stiefel, E. I.; Waters, J. H.; Billig, E.; Gray, H. B. *J. Am. Chem.Soc.* **1965**, *87*, 3016.
70. (a) Holm, R. H.; O'Connor, M. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *14*, 241. (b) Forbes, C. E.; Gold, A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2479. (c) Balch, A. L.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201.
71. Bachler, V.; Olbrich, G.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179.
72. (a) Ray, K.; Begum, A.; Weyhermüller, T.; Piligkos, S.; van Slageren, J.; Neese, F.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4403. (b) Ray, K.; Petrenko, T.; Wieghardt, K.; Neese, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1552. (c) Sproules, S.; Kapre, R. R.; Roy, N.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2702.

73. Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller,T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
74. Peng, P.-H.; Cheng, H.-Y.; Lin, C. C.; Peng, S. M. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, *169*, 119. (b) Poddel'sky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Fukin, G. K.; Bubnov, M. P.; Abakumova, L. G.; Abakumov, G. A. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 3632.
75. (a) Herebian, D.; Ghosh, P.; Chun, H.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1957. (b) Bill, E.; Both, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, C.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 204.
76. (a) Smith, A. L.; Clapp, L. A.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. *Polyhedron* **2010**, 29, 164; (b) Smith, A. L.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358. (c) Dzik, W. I.; van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356.
77. Chaudhuri, P.; Hess, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1**999**, *38*, 1095.
78. Chaudhuri, P.; Hess, M.; Müller, J.; Hildenbrand, K.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599.
79. Chaudhuri, P.; Wieghardt, K.; Weyhermüller, T.; Paine, T. K.; Mukherjee, S.; Mukherjee, C. *Biol. Chem.* **2005**, *386*, 1023.
80. Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T. *Justus Liebigs Ann. Chem*, **1933**, *503*, 84.
81. Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 7063.
82. Zulauf, A.; Mellah, M.; Hong, X.; Schulz, E. *Dalton. Trans*. **2010**, *39*, 6911.
83. Walsh, P. J; Li, H.; de Parrodi, C. A. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 2503.
84. Baleizao, C.; Garcia, H. *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 3987.
85. Wang, Z.; Chen, G.; Ding, K. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 322.
86. Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Mayoral, J. A. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 360.
87. Trindade, A. F.; Gois, P. M. P.; Afonso, C. A. M. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 418.
88. Barbaro, P.; Liguori, F. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 515.
89. Bergbreiter, D. E.; Tian, J.; Hongfa, C. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 530.
90. Lu, J.; Toy, P. H. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 815.
91. Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *Top. Organomet. Chem*. **2004**, *6*, 123.
92. Linker, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060.
93. (a) Tokunaga, M.; Larrow, J. F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E. N. *Science*. **1997**, *277*, 936. (b) Furrow, M. E.; Schaus, S. E.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 6776.
94. Nielsen, L. P. C.; Stevenson, C. P.; Blackmond, D.G.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 1360.
95. Motevalli, M.; Parkin, C.; Ramnauth, R.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans*. **2000**, 2661.
96. Motevalli, M.; Oduwole, A. D.; Parkin, B. C.; Ramnauth, R.; Sullivan, A. C.; Kaltsoyannis, N. *Dalton. Trans*. **2003**, 3591.
97. Leung, W. H.; Chan, E. Y. Y.; Chow, E. K. F.; Williams, I. D.; Peng, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1229.
98. Adao, P.; Pessoa, J. C.; Henriques, R. T.; Kuznetsov, M. L.; Avecilla, F.; Maurya, M. R.; Kumar, U.; Correia, I. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3542.
99. Belokon, Y. N.; Carta, P.; Gutnov, A. V.; Maleev, V.; Moskalenko, M. A.; Yashkina, L. V.; Ikonniko, N. S.; Voskoboev, N. V.; Khrustalev, V. N.; Noth, M. *Helv. Chim. Acta*. **2002**, *85*, 3301.
100. Weberski Jr, M.P.; McLauchlan, C. C.; Hamaker, C. G. *Polyhedron*. **2006**, *25*, 119.
101. Liang, S.; Derveer, D. V.; Qian, S. Y.; Sturgeon, B.; Bu, X. R. *Polyhedron*. **2002**, *21*, 2021.
102. Kasumov, V.T.; Köksal, F.; Aslanoglu, M.; Yerli, Y. *Spectrochim. Acta A*. **2010**, *77*, 630.
103. Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Tosha, T.; Shiro, Y.; Kitagawa, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem*. **2008**, *47*, 1674.
104. Kurahashi, T.; Fujii H. *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 8307.
105. Fujii, H.; Funahashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3638.
106. Kurahashi, T.; Kobayashi, Y.; Nagatomo, S.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8156.
107. Kurahashi, T.; Oda, K.; Sugimoto, M.; Ogura, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7709.
108. Floquet, S.; Ottenwaelder, X.; Boillot, M. -L. *Inorg. Chem. Comm*. **2007**, *10*, 1549.

109. Strautmann, J. B. H.; DeBeer George, S.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Stammler, A.; Bögge, H.; Glaser, T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6804.
110. Strautmann, J. B. H.; Freiherr von Richthofen, C. G.; Heinze-Brückner, G.; DeBeer, S.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Stammler, A.; Bögge, H.; Glaser, T. *Inorg. Chem*. **2011**, *50*, 155.
111. Nairn, A. K.; Bhalla, R.; Foxon, S. P.; Liu, X.; Yellowlees, L. J.; Gilbert, B. C.; Walton, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1253.
112. Vinck, E.; Murphy, D. M.; Fallis, I. A.; Van Doorslaer, S. *Appl. Magn. Reson.* **2010**, *37*, 289**.**
113. Vinck, E.; Murphy, D. M.; Fallis, I. A.; Strevens, R. R.; Van Doorslaer, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2083.
114. Thomas, F.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O. *Inorg. Chim. Acta*. **2010**, *363*, 3122.
115. Jiménez, C. A.; Belmar, J. B.; Alderete, J.; Delgado, F. S.; Lopez-Rodriguez, M.; Pena, O.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C. *Dalton Trans.* **2007**, 2135.
116. Anson, F. C.; Collins, T. J.; Coots, R. J.; Gipson, S. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc*. **1984**, *106*, 5037.
117. de Castro, B.; Freire, C. *Inorg. Chem*. **1990**, *29*, 5113.
118. Pinho, D.; Gomes, P.; Freire, C.; de Castro, B. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2001**, 1483.
119. Shimazaki, Y.; Tani, F.; Fului, K.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10512.
120. Glaser, T.; Heidemeier, M.; Frölich, R.; Hildebrandt, P.; Bothe, E.; Bill, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467.
121. Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Del Valle, C. P.; Philouze, C.; Thomas, F. *Chem. Comm.* **2007**, 4462.
122. Benisvy, L.; Kannappan, R.; Song, Y. F.; Milikisyants, S.; Huber, M.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Gamez, P.; Bernasconi, L.; Baerends, E. J.; Hartl, F.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 631.
123. Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Thomas, F.; Philouze, C.; Del Valle, C. P.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2293.
124. Shimazaki, Y.; Yajima, T.; Tani, F.; Karasawa, S.; Fukui, K.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2559.
125. Storr, T.; Wasinger, E. C.; Pratt, R. C.; Stack, T. D. P.; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, *46*, 5198.
126. Rotthaus, O.; Thomas, F.; Jarjayes, O.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6953.
127. Wang, Y.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13097.
128. Wang, Y.; Dubois, J. L.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Stack, T. D. P. *Science*, **1998**, *279*, 537.
129. Pratt, R. C.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8716.
130. Thomas, F.; Jarjayes, O.; Duboc, C.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Dalton Trans.* **2004**, 2662.
131. Sylvestre, I.; Wolowska, J.; Kilner, C. A.; McInnesb, E. J. L.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2005**, 3241.
132. Storr, T.; Verma, P.; Pratt, R. C.; Wasinger, E. C.; Shimazaki, Y.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 15448.
133. Saint-Aman, E.; Ménage, S.; Pierre, J. L.; Defrancq, E.; Gellon, G. *New J. Chem.* **1998**, 393.
134. Dos Anjos, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Caro, M. S. B.; Friedermann, G. R.; Mangrich, A. S.; Neves, A. *Inorg. Chim. Acta*. **2005**, *358*, 3106.
135. Dos Anjos, A.; Bortoluzzi, A. J.; Osorio, R. E. H. M. B.; Peralta, R. A.; Friedermann, G. R.; Mangrich, A. S.; Neves, A. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 249.
136. Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Thomas, F.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Dalton Trans.* **2007**, 889.
137. Storr, T.; Verma, P.; Shimazaki, Y.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8980.
138. Verma, P.; Pratt, R. C.; Storr, T.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2011**, *108*, 18600.
139. Orio, M.; Jarjayes, O.; Kanso, H.; Philouze, C.; Neese, F.; Thomas, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4989.
140. Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
141. Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.

142. Lu, C. C.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3181.
143. Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
144. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*; 2nd ed.; Wiley: West Sussex, England, **2004**.
145. (a) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51. (b) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.
146. Braun, M.; Fleischer, R.; Mai, B.; Schneider, M.-A.; Lachenicht, S. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 474.
147. D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424.
148. Launay, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
149. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623
150. Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Shiro, Y.; Hada, M.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6664.
151. Rostov, I. V.; Amos, R. D.; Kobayashi, R.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 5547.
152. (a) Jacquemin, D.; Michaux, C.; Perpete, E. A.; Maurel, F.; Perrier, A. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *488*, 193. (b) Jacquemin, D.; Perpete, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 123. (c) Mikolajczyk, M. M.; Zalesny, R.; Czyznikowska, Z.; Toman, P.; Leszczynski, J.; Bartkowiak, W. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2143.
153. (a) Ottenwaelder, X.; Ruiz-Garcia, R.; Blondin, G.; Carasco, R.; Cano, J.; Lexa, D.; Journaux, Y.; Aukauloo, A. *Chem. Comm.* **2004**, 504. (b) Drago, R. S.; Baucom, E. I. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2064. (c) Kruger, H. J.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3645.
154. Schnepf, R.; Sokolowski, S.; Müller, J.; Bachler, V.; Wieghardt, K.; Hildebrandt, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2352.
155. Shimazaki, Y.; Huth, S.; Karasawa, S.; Hirota, S.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7816.
156. Tripathi, G. N. R.; Schuler, R. H. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1706.
157. Reed, J. E.; Arola Arnal, A.; Neidle, S.; Vilar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5992.
158. Pike, J. D.; Rosa, D. T.; Coucouvanis, D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 761.
159. Shimazaki, Y.; Stack, T. D. P.; Storr, T. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8383.
160. (a) Sun, X.; Chun, H.; Hildenbrand, K.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *41*, 4295. (b) Chun, H.; Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 790. (c) Ghosh, P.; Begum, A.; Herebian, D.; Bothe, E.; Hildenbrand, K.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 563.
161. Kochem, A.; Jarjayes, O.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Vézin, H.; Tsukidate, K.; Tani, F.; Orio, M.; Shimazaki, Y.; Thomas, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1068.
162. Vlcek, A. *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 207.
163. (a) Kessel, S. L.; Emberson, R. M.; Debhrunner, P.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*,
1170. (b) Matsunaga, Y. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1609.
164. Munoz-Hernandez, M. A.; Keizer, T. S.; Parkin, S.; Patrick, B.; Atwood, D. A. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4416.
165. Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Philouze, C.; Perez Del Vallee, C.; Thomas, F. *Dalton Trans.* **2009**, 1792.
166. Esker, J. L.; Newcomb, M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, *58*, 1.
167. Stubbe, J.; van der Donk, W. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705.
168. Penkert, F. N.; Weyhermü1ller, T.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lecomte, S.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122*, 9663.
169. Zhang, Y.; Yao, W.; Li, H.; Mu, Y. *Organometallics*. **2012**, *31*, 4670.
170. Karamé, I.; Jahjah, M.; Messaoudi, A.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. *Tetrahedron : Asym.* **2004**, *15*, 1569.
171. (a) Jansson, M.; Lind, J.; Eriksen, T. E.; Merényi, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1993**, 1567.
(b) Lind, J.; Shen, X.; Eriksen, T. E.; Mere´nyi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 479.
(c) Jonsson, M.; Wayner, D. D. M.; Lusztyk, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17539.
(d) Jonsson, M.; Lind, J.; Merényi, G.; Eriksen, T. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1995**, 61.

(e) Jonsson, M.; Lind, J.; Eriksen, T. E.; Merényi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1423.
(f) Bordwell, F. G.; Zhang, X.-M.; Cheng, J.-P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6410.
172. (a) Harriman, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6102. (b) Surdhar, P. S.; Armstrong, D. A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6532. (c) Merényi, G.; Lind, J.; Shen, X. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 134.
173. Shimazaki, Y.; Arai, N.; Dunn, T. J.; Yajima, T.; Tani, F.; Ramogida, C. R.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2469.
174. Adamo, C.; Subra, R.; Di Matteo, A.; Barone, V. *J. Chem. Phys*. **1998**, *109*, 10251.
175. Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev*. **2009**, *253*, 977.
176. West, D. X.; Liberta, A. E.; Padhye, S.; Chilkate, R. C.; Sonawane, P. B.; Kumbhar, A. S.; Yerande, R. G. *Coord. Chem. Rev*. **1993**, *123*, 49.
177. Betts, H. M.; Barnard, P. J.; Bayly, S. R.; Dilworth, J. R.; Gee, A. D.; Holland, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 8416.
178. Blower, P. J.; Castle, T. C.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Labisbal, E.; Sowrey, F. E.; Teat, S. J.; Went, M. J. *Dalton Trans*. **2003**, 4416.
179. Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Labisbal, E.; Sousa, A. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 5270.
180. Xiao, Z.; Donnelly, P. S.; Zimmermann, M.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem*. **2008**, *47*, 4338.
181. Holland. J. P.; Green, J. C.; Dilworth, J. R. *Dalton. Trans*. **2006**, 783.
182. Hatfield, W. E.; Horner, S. M.; Hatfield, W. E. *J. Chem. Am. Soc*. **1972**, *94*, 6392.
183. Ebert, D. X.; Ives, J. S.; Bain, G. A.; Liberta, A. E.; Valdds-Martinez, J.; Ebert, K. H.; Hernandez-Ortega, S. *Polyhedron*. **1977**, *16*, 1895.
184. Ghosh, P.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *J. Am .Chem. Soc*. **2003**, *125*, 1293.
185. Ghosh, P.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am .Chem. Soc*. **2003**, *125*, 3967.
186. Paterson, B. M.; Karas, J. A.; Scanlon, D. B.; White, J. M.; Donnelly, P. S. *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 1884.
187. Vinsova, J.; Cermakova, K.; Tomeckova, A.; Ceckova, M.; Jampilek, J.; Cermak, P.; Kunes, J.; Dolezale, M.; Staud, F. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 5850.
188. Shaban, S. Y.; Ibrahim, M.M.; Heinemann, F. W. *Inorg. Chim. Acta*. **2007**, *360*, 2929.
189. Pastushok, V. N.; Hu, K.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K.; Bordunov, A. V.; Lukyanenko, N. G. *J. Org. Chem*. **1997**, *62*, 212.
190. Kimura, S.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025.
191. Min, K. S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem*. **2004**, *43*, 2922.
192. Kadish, K. M.; van Caemelbecke, E.; Royal, G, in *The porphyrin Handbook vol. 8, Electron transfers*, Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R., Ed.; Academic Press London, **2000**, pp 1-97.
193. Chang, D.; Malinski, T.; Ulman, A.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 817.
194. Inamo, M.; Aoki, K.; Ono, N.; Takagi, H. D. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 979.
195. Wood, T. E.; Thompson, A. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 1831.
196. Nakano, K.; Kobayashi, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 10720.
197. Millet, J. R.; Dorough, G. D. *J. Am. Chem. Soc*. **1952**, *74*, 3977.
198. Tsurumaki, H.; Watanabe, Y.; Morishima, I. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4186.
199. Ghosh, A.; Wondimagegn, T.; Gonzalez, E.; Halvorsen, I. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 79.

200. De Armond, M. K.; Carlin, C. M. *Coord. Chem. Rev*. **1981**, *36*, 325.
201. Cozzi, P. *Chem. Soc. Rev*. 2004, 33, 410.
202. (a) Schaus, S. E.; Brandes, B. D.; Larrow, J. F.; Tokunaga, M.; Hansen, K. B.; Goult, A. E.; Furrow, M. E.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307.
(b) White, D. E.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 3633.
(c) Lu, X.-B., Shi, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, R.; Zhang, Y.-J.; Peng, X.-J.; Zhang, Z.-C.; Li, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *126*, 1664.
(d) Belser, T.; Jacobsen, E. N. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 967.
(e) Kim, Y.-S.; Guo, X.-F.; Kim, G.-J. *Chem. Comm.* **2009**, 4296.
(f) Zhu, X.; Venkatasubbaiah, K.; Weck, M.; Jones, C. W. *J. Mol. Cat. A: Chemical.* **2010**, *329*, 1.
203. Bailey, C. L.; Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 321.

204. Benisvy, L.; Bill, E.; Blake, A. J.; Collison, D.; Davies, E. S.; Garner, C. D.; Guindy, C. I.; McInnes, E. J. L.; McArdle, G.; McMaster, J.; Wilson, C.; Wolowska, J. *Dalton Trans.* **2004**, 3647.
205. Kemper, S.; Hrobarik, P.; Kaupp, M.; Schlörer, N. E. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 4172.
206. Zhang, Y.-L.; Ruan, W.-J., Zhao, X.-J.; Wang, H.-G.; Zhu, Z.-A. *Polyhedron*. **2003**, *22*, 1535.
207. Schenk, K. J.; Meghdadi, S.; Amirnasr, M.; Habibi, M. H.; Amiri, A.; Salehi, M.; Kashi, A. *Polyhedron*. **2007**, 26, 5448.
208. Nishinaga, A.; Tajima, K.; Speiser, B.; Eichhorn, E; Rieker, A.; Ohya-Nishiguchi, H.; Ishizu, K. *Chem. Lett*. **1991**, 1403.
209. Gall, R.S.; Rogers, J.F.; Schaefer, W.P.; Christoph, G.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5135.
210. Marzilli, L. G.; Summers, M. F.; Bresciani-Pahor N.; Zangrando, E.; Charland, J.-P.; Randaccio, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6880.
211. Calligaris, M.; Minichelli, D.; Nardin, G.; Randaccio, L. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2411.
212. Cohen, C. T.; Thomas, C. M.; Peretti, K. L.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Dalton Trans.* **2006**, 237.
213. Orio, M.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Neese, F.; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 646.
214. (a) Zats, G. M.; Arora, H.; Lavi, R.; Yufit, D.; Benisvy, L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10889. (b) Shimazaki, Y.; Kabe, R.; Huth, S.; Tani, F.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6083. (c) Sokolowski, A.; Adam, B; Weyhermüller, T.; Kikuchi, A.; Hilden-brand, K.; Schnepf, R.; Hildebrandt, P.; Bill, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3702.
215. Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Thomas, F. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10088.
216. Salehi, A.; Oertling, W. A.; Babcock, G. T.; Chang, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5630.
217. Wolberg, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982.
218. Halfen, J. A.; Young Jr, V. G.; Tolman, W. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1687.
219. Itoh, S.; Taki, M.; Takayama, S.; Nagatomo, S.; Kitagawa, T.; Sakurada, N.; Arakawa, R.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1999**, *38*, 2774.
220. Chaudhuri, P.; Hess, M.; Flörke, U.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217.
221. Chaudhuri, P.; Hess, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1095.
222. Chirik, P. J.; Wieghardt, K. *Science*. **2010**, *327*, 794.
223. Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci*. **2012**, *2*, 73.
224. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
225. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406.
226. Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
227. (a) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* 1992, *97*, 2571.
(b)Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys*. **1994**, *100*, 5829.
228. Neese, F. *J. Comput. Chem*. **2003**, *24*, 1740.
229. Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
230. Becke, A. D. *J. Chem. Phys*. **199**3, *98*, 1372.
231. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
232. Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
233. Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423.
234. Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
235. Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshika, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Letters* **2000**, 223.
236. Yamaguchi, K.; Takahara, Y.; Fueno, T. In *Applied Quantum Chemistry, V, V. H. Smith, Ed. Reidel*: Dordrecht, **1986**.
237. Heisenberg, W. *Z. Physik.* **1926**, *38*, 411.
238. Heisenberg, W. *Z. Physik* **1928**, *49*, 619.
239. Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *A123*, 714.
240. Van Vleck, J. H. *The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilies. Oxford University: London.* **1932**.
241. Pantazis, D. A.; Chen, X. Y.; Landis, C. R.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput*. **2008**, 908.
242. Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput*. **2009**, 5, 2229.

243. Casida, M. E., In *Recent Advances in Density Functional Methods, Chong, D.P. Ed. World Scientific*: Singapore, **1995**.
244. Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys*. **1998**, *109*, 8218.
245. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett*. **1996**, 454.
246. Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett*. **1999**, *314*, 291.
247. Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett*. **1999**, *302*, 375.
248. Neese, F.; Olbrich, G. *Chem. Phys. Lett*. **2002**, 170.
249. Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
250. (a) Gorelsky, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*, http://www.sg-chem.net/ 2007, *University of Ottawa, Canada*.
(b) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* 2001, *635*, 187.
(c) Gorelsky, S. I.; Solomon, E. I. *Theoretical Chem. Acc.* 2008, *119*, 57.

Synthèse et caractérisation de complexes de coordination contenant des ligands rédox-actifs.

Les radicaux organiques tiennent une place de choix dans de nombreux domaines et il est établi que ceux-ci peuvent exister coordinés à des centres métalliques dans les métalloenzymes. La Galactose Oxydase par exemple contient une entité cuivre(II)-radical phénoxyle indispensable à sa réactivité pour l'oxydation aérobie d'alcools en aldéhydes. Ces travaux de thèse ont consisté en l'élaboration de complexes de métaux de transitions (cuivre, nickel, cobalt) à partir de ligands non-innocents. Les caractérisations des espèces sous divers degrés d'oxydation ont été réalisées par différentes techniques complémentaires d'analyse (l'électrochimie, la RPE, l'UV-visible-proche-IR, la resonance raman ainsi que la diffraction des rayons X) combinées à des études de chimie théorique. Nous avons synthétisé des complexes Ni(II)-salen symétriques et dissymétriques et montré que l'espèce oxydée radicalaire pouvait acquérir un caractère localisé (composé de classe II) ou délocalisé (composé de classe III selon Robin-Day) en fonction des substituants phénoliques. Dans des complexes Cu(II)-salophen nous avons mis en évidence une activité redox centrée sur le pont, conduisant à des espèces Cu(II)-radicaux π diaminobenzène. Dans le cas des complexes de cobalt, les orbitales redox actives du métal et du ligand sont si proches en énergie que l'espèce oxydée est un hybride de résonance entre les formes Co(III)-phénolate et Co(II)-phénoxyle. Nous avons évalué l'influence du remplacement des oxygènes du salen par des azotes sur la structure électronique des espèces oxydées. Enfin, des complexes ont été mis au point à partir d'un ligand bis(phénol)-dipyrrine et les espèces oxydées radicalaires ont été caractérisées structuralement. Elles ont un caractère mixte porphyrinyle-phénoxyle jamais mis en évidence au préalable.

Mots-clés : cuivre, nickel, cobalt, ligands redox actifs, radicaux, phénoxyles, anilinyles, thiyle.

Synthesis and characterization of coordination complexes containing redox active ligands.

Organic radicals play key roles in various fields and it is established that they could coordinate metal centers in metalloenzymes. For example, Galactose Oxydase exhibits a copper-phenoxyl entity, essential for its reactivity (aerobic oxidation of alcohols to aldehydes). This thesis is focused on the design of transition metal complexes (copper, nickel, cobalt) from non innocent ligands. The characterization of species at various oxidation states has been performed by complementary analytical techniques (electrochemistry, EPR, UV-vis-NIR, raman resonance, X-ray crystallography) and theoretical chemistry. Several Ni-salen complexes were synthesized (symmetrical or not) and the resulting oxidized species could be either localized (class II compound) or delocalized (class III compound) radicals depending on the phenolic substituents. In Cu(II)-salophen complexes we successfully shed light on a bridge-centered redox activity, leading to Cu(II)-diaminobenzene π radical species. In the case of cobalt, both metal and ligand redox active orbitals are isoenergetic and the oxidized species is a resonance hybrid between the Co(III)-phenolate and the Co(II)-phenoxyl forms. We evaluated the influence of the replacement of the salen oxygen atoms by nitrogen ones on the electronic structure of the resulting oxidized species. Finally, original complexes were synthesized from a bis(phénol)-dipyrrine ligand and the radical oxidized species were structurally characterized. They exhibit an unprecedented mixed porphyrinyl-phenoxyl character.

Key words : copper, nickel, cobalt, redox active ligands, radicals, phenoxyls, anilinyls, thiyl.