



**HAL**  
open science

# Conception de ligands de type énaminone trifluorométhylée pour l'élaboration de complexes aux propriétés multiples

Nicolas Chopin

► **To cite this version:**

Nicolas Chopin. Conception de ligands de type énaminone trifluorométhylée pour l'élaboration de complexes aux propriétés multiples. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10156 . tel-00994516

**HAL Id: tel-00994516**

**<https://theses.hal.science/tel-00994516>**

Submitted on 21 May 2014

**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.

N° d'ordre : 156-2012

Année 2012

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale de Chimie

Pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie

Présentée et soutenue publiquement le

2 octobre 2012

par

Nicolas CHOPIN

---

**Conception de ligands de type énaminone  
trifluorométhylée pour l'élaboration de complexes  
aux propriétés multiples**

---

**Directeur de thèse : Dr. Maurice MÉDEBIELLE**

**JURY :**

Pr. Guy ROYAL (*Rapporteur*)

Pr. Jean-Philippe BOUILLON (*Rapporteur*)

Dr. Lahcène OUAHAB

Dr. Olivier MAURY

Pr. Thierry TERME

Pr. Dominique LUNEAU

Dr. Guillaume PILET

Dr. Maurice MÉDEBIELLE

Université de Grenoble I

Université de Rouen

Université de Rennes I

Ecole Normale Supérieure de Lyon

Université Aix-Marseille

Université Lyon I

Université Lyon I

Université Lyon I



**Thèse préparée au sein de**

Université Claude Bernard Lyon 1

Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et  
Supramoléculaires (ICBMS)  
UMR 5246

Equipe : Synthèse de Molécules d'Intérêt Thérapeutique (SMITH)

Domaine Scientifique de la Doua – Bâtiment Curien/CPE  
43 boulevard du 11 novembre 1918  
69622 Villeurbanne Cedex



*A mes parents  
et mes deux petits frères*

# Résumé

L'élaboration de nouveaux complexes métalliques possédant des propriétés physiques intéressantes et multiples est un cadre de recherche très actif ces dernières années. Parallèlement, les molécules dérivées d'énaminones fluoroalkylées sont modifiables à souhait et sont reconnues pour leur utilisation en tant que ligand. Ces synthons se révèlent alors particulièrement adaptés pour élaborer des complexes variés via des techniques de chimie de coordination.

Dans ce contexte, un programme de recherche a été récemment initié et consiste en la synthèse de ligands de type énaminone trifluorométhylée bi, tri et tétradentes pouvant être modifiés en fonction des propriétés ciblées. Ainsi, la substitution du motif par des unités de type azobenzène, anthracène, tétrathiafulvalène, 1,2,3-triazole... a permis de révéler pour ceux-ci une photosensibilité, une activité redox ou encore une bioactivité.

De plus, au travers de leur différence de denticité, ces ligands conduisent à des complexes métalliques de nucléarité contrôlée. Ainsi ce sont des composés mononucléaires d'une part et polynucléaires d'autre part qui sont obtenus pour lesquels une propriété redox et magnétique est observée respectivement.

Ainsi, le projet est dédié à l'élaboration d'objets moléculaires innovants et polyfonctionnels au sein desquels cohabitent une propriété portée par le ligand organique structurant et une propriété issue du cœur métallique central.

**Mots Clés :** Enaminone, Fluor, Complexe, Cuivre, Photosensibilité, Magnétisme, Electrochimie, Bioactivité.

# Abstract

The synthesis of new metal hybrid inorganic-organic metallic complexes with several interesting physical properties is an area of intense research. On another hand, fluoroalkylated enaminone derivatives have been scarcely employed as useful ligands although these organic molecules can offer very rich coordination chemistry with broad applications in materials science.

In this context, a research program was recently initiated, dedicated to the development of bi, tri, and tetradentate trifluoromethylated enaminone ligands that can be modified according to the targeted properties. Indeed, a photosensitivity, a redox property or a bioactivity was found for these ligands with the introduction of units such as azobenzene, anthracene, tetrathiafulvalene, 1,2,3-triazole ...

In addition, according to their different denticity, these ligands can afford some metallic complexes with a controlled nuclearity. In one hand, mononuclear complexes are obtained with a redox property and in another hand some polynuclear complexes with interesting magnetic behaviours.

The research program is thus dedicated to the elaboration of innovating and polyfunctional molecular objects in which a property arising from the organic structuring ligand coexists with the property of the metallic center.

**Keywords** : Enaminone, Fluorine, Complexe, Copper, Photosensitivity, Magnetism, Electrochemistry, Bioactivity.

## **Remerciements**

*Au terme de ces trois années de thèse, je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Maurice Médebielle ainsi que mon co-encadrant Guillaume Pilet. Je souhaite ici leur exprimer toute ma gratitude pour leurs précieux conseils, souvent complémentaires, qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions tout au long de ma formation en tant que doctorant sous leurs encadrements.*

*Je remercie par ailleurs les collaborateurs du projet Enambrimole tels que Boris Le Guennic pour avoir réalisé certains calculs théoriques présentés au cours de cette étude. Merci également à Guillaume Chastanet pour avoir eu la gentillesse de m'accueillir pendant une semaine au sein de l'ICMCB à Bordeaux et m'avoir initié aux joies du magnétisme moléculaire.*

*Ces remerciements vont également à Olivier Maury d'une part pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'autre part pour m'avoir donné une formation dans le domaine de la fluorescence. Merci par ailleurs aux autres membres du jury d'avoir accepté cette invitation en tant que rapporteur ou examinateur.*

*Je tiens aussi à dire merci à Guenadhie Novitchi ainsi que Vincent Robert pour les discussions fructueuses qui ont permis de faire avancer le projet et également à Stéphane Picot et Anne Lise Bienvenu sans qui les différents tests biologiques n'auraient pas pu être réalisés. Par ailleurs, certains résultats ont pu être obtenus grâce à l'aide de Fabrice Pointillard qui a effectué les électrocristallisations et Cyrille Train pour avoir réalisé la synthèse de la N,N-diméthylcarbonylhydrazide.*

*Durant ma période de thèse j'ai eu la chance de pouvoir encadrer de nombreuses étudiants et étudiantes qui m'ont apporté à la fois aide, bonne humeur, rire et amitié. Ainsi je remercie par ordre d'arrivée Sophie Decamps, Aude Gouger, Satoshi Ikamogawa, Capucine Morcel et Anh Thy Bui. Qu'ils trouvent ici la certitude de pouvoir compter sur mon amitié ainsi que mon soutien tout au long de leurs formations respectives.*

*Je ne peux pas oublier de rajouter à cette liste d'autres amis que j'ai eu la chance de rencontrer lors de ma période au sein du LSB, tels qu'Alexandra Isaad, Krishnakumar Kolapillil, Siying Li, Jérémie Boyer et Pierre Strazewski.*

*Merci à l'ensemble de l'équipe SMITH, dirigée par le Professeur Benoît Joseph, ainsi qu'à tous les permanents et non permanents qui s'y sont succédé pendant ces trois années.*

*Enfin, je désire exprimer ici tout mon amour pour mes parents ainsi qu'à mes deux petits frères Sébastien et Clément. Merci à eux d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir soutenu à chaque étape clé de ma vie.*

## Abbréviations et Symboles

°C	Degré Celsius
$\Delta$	Chauffage
$\varepsilon$	Coefficient d'absorption molaire
$\phi$	Rendement quantique de fluorescence
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\Theta$	Paramètre de Weiss
$\chi$	Susceptibilité magnétique
<i>ac</i>	Courant alternatif
AcOEt	Acétate d'éthyle
Alk	Alkyle
Bn	Benzyle
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyle
Bu	Butyle
<i>C</i>	Constante de Curie
$C_{coul}$	Interaction électrostatique (terme coulombique)
CI <sub>50</sub>	Concentration inhibitrice médiane
CMI	Concentration Minimale Inhibitrice
Cy	Cyclohexyle
<i>D</i>	Anisotropie magnétique axiale
<i>dc</i>	Courant direct
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DO	Densité Optique
<i>E</i>	Anisotropie magnétique rhombique (ou transverse)
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
Et	Ethyle
<i>g</i>	Facteur gyromagnétique
<i>H</i>	Champ magnétique appliqué
$\hat{H}$	Hamiltonien
Hex	Hexyle
hfac	Hexafluoroacétylacétonate
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>hν</i>	Irradiation
<i>J</i>	Constante de couplage
K	Kelvin
$k_B$	Constante de Boltzmann
Ln	Lanthanide
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
<i>M</i>	Aimantation
MRCI	Interaction de configuration multi-référence
<i>N</i>	Constante d'Avogadro
Ph	Phényle
Pr	Propyle
QTM	Quantum Tunnelling Magnetization
SCM	Single Chain Magnet
SMM	Single Molecule Magnet
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
<i>T</i>	Température
$T_B$	Température de blocage
$T_c$	Température de Curie
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyle
Tol	Toluène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
ZFS	Zero Field Splitting

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Partie Bibliographique .....</b>	<b>6</b>
<b>A. Le motif énamine.....</b>	<b>7</b>
1. Généralités.....	7
2. Méthodes de synthèse.....	9
3. Exemples d'applications.....	11
a) En chimie thérapeutique.....	11
b) En tant que ligand en chimie de coordination .....	13
4. Les propriétés électrochimiques.....	17
a) Du motif énamine.....	17
b) Des complexes de cuivre associés.....	18
<b>B. Le magnétisme moléculaire .....</b>	<b>20</b>
1. Généralités.....	20
a) Approche classique.....	20
b) Approche quantique .....	22
2. Applications.....	23
a) Historique .....	23
b) L'effet mémoire.....	24
3. Les cubanes .....	29
<b>C. La photosensibilité.....</b>	<b>32</b>
1. Généralités.....	32
2. Le photochromisme .....	33
a) Généralités.....	33
b) La photoisomérisation du motif azobenzène.....	33
c) La photodimérisation du motif anthracène.....	35
d) Applications en synthèse de complexes innovants.....	36
3. La fluorescence.....	39
a) Généralités.....	40
b) Le motif Bodipy .....	40
c) Applications en chimie de coordination.....	41
<b>Chapitre II : Synthèse des ligands .....</b>	<b>44</b>
<b>A. Synthèse des ligands énamines bidentes.....</b>	<b>45</b>
1. Voie générale.....	45
a) Synthèse de l'énone trifluorométhylée <b>1</b> .....	45
b) Obtention des amines primaires .....	46
c) Synthèse des ligands.....	47
2. Synthèse du ligand bidenté portant un motif TTF.....	48
a) Protocole A.....	48

b) Protocole B .....	49
3. Synthèse des ligands bidentes portant un motif Bodipy ou Verdazyle .....	49
a) Le motif Bodipy .....	49
b) Le motif Verdazyle.....	51
<b>B. Synthèse des ligands énamines tridentes et tétradentes.....</b>	<b>54</b>
1. Voie générale.....	54
a) Synthèse des énonnes trifluorométhylées.....	55
b) Synthèse des ligands tridentes .....	56
2. Synthèse du ligand tridente portant un motif TTF .....	57
3. Synthèse des ligands tridentes portant un motif Bodipy ou Verdazyle.....	58
a) Le motif Bodipy .....	58
b) Le motif Verdazyle.....	61
4. Synthèse des ligands énamines tétradentes .....	64
<b>C. Perspectives de synthèse et résultats préliminaires.....</b>	<b>68</b>
1. Synthèse des ligands bidentes hybrides.....	68
2. Synthèse d'un ligand bis-énamine.....	69
3. Résultats préliminaires de substitution et application à la synthèse de complexes de bore .....	70
a) Exemple de couplage organométallique.....	70
b) Formation des complexes de BF <sub>2</sub> .....	74
<b>D. Propriétés redox générales des ligands.....</b>	<b>79</b>
1. Profil électrochimique du motif énamine.....	79
2. Profil électrochimique des fonctionnalités insérées .....	81
3. Calculs théoriques .....	84
<b>Chapitre III : Synthèse des complexes associés .....</b>	<b>90</b>
<b>A. Complexes mononucléaires de Cu<sup>II</sup> .....</b>	<b>92</b>
1. A partir des ligands bidentes fonctionnalisés .....	92
2. A partir des ligands tétradentes fonctionnalisés .....	94
3. A partir des ligands bidentes hybrides fonctionnalisés .....	96
4. Profil d'absorption UV-Visible .....	97
5. Profil électrochimique .....	101
6. Autres résultats à partir de ligands énamines bidentes fonctionnalisés.....	103
<b>B. Complexes tétranucléaires : cubanes de Cu<sup>II</sup>.....</b>	<b>106</b>
1. Structure .....	106
2. Propriétés d'absorption UV-Visible.....	109
3. Propriétés électrochimiques.....	111
4. Propriétés magnétiques.....	112
5. Un exemple de cubane de Ni <sup>II</sup> .....	118
<b>C. Synthèse d'une molécule-aimant.....</b>	<b>120</b>
1. Structure .....	120
2. Propriétés magnétiques.....	120
<b>D. Complexes dérivés du motif Bodipy .....</b>	<b>125</b>

1. Structure .....	125
2. Propriétés magnétiques du cubane de Cu <sup>II</sup> .....	126
3. Propriétés optiques .....	128
4. Propriétés électrochimiques.....	131
5. Hypothèses liées à l'extinction de la fluorescence .....	132
<b>Chapitre IV : Projet Clickenam, synthèse de ligands hybrides 1,2,3-triazole-énaminone et complexes associés .....</b>	<b>134</b>
<b>A. Inspiration.....</b>	<b>135</b>
1. La bioactivité des complexes métalliques .....	135
2. L'intérêt du motif 1,2,3-triazole .....	136
3. Les ligands énaminones en tant qu'agents antipaludiques .....	137
<b>B. Le projet Clickenam.....</b>	<b>139</b>
1. Synthèse des ligands hybrides 1,2,3-triazole-énaminone.....	139
2. Synthèse des complexes de cuivre associés .....	142
3. Evaluation biologique.....	143
4. Propriétés électrochimiques.....	143
<b>Conclusion et Perspectives.....</b>	<b>145</b>
<b>Partie Expérimentale .....</b>	<b>148</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>197</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>206</b>
- <b>Annexe A1</b> : Structures cristallines des ligands obtenus .....	207
- <b>Annexe A2</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des ligands bidentes et tridentes .....	210
- <b>Annexe A3</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des ligands tétradentes.....	211
- <b>Annexe A4</b> : Structures cristallines des complexes obtenus à partir de ligands énaminones bidentes.....	212
- <b>Annexe A5</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands bidentes .....	214
- <b>Annexe A6</b> : Structures cristallines des complexes obtenus à partir des ligands tétradentes.....	215
- <b>Annexe A7</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands tétradentes .....	217
- <b>Annexe A8</b> : Structures cristallines des complexes obtenus à partir des ligands énaminones tridentes : architecture de type cubane .....	218
- <b>Annexe A9</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands tridentes.....	221
- <b>Annexe A10</b> : Structures cristallines des autres complexes polynucléaires obtenus à partir du ligand <b>L9H<sub>2</sub></b> .....	222



- <b>Annexe A11</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des autres complexes obtenus à partir du ligand <b>L9H<sub>2</sub></b> .....	224
- <b>Annexe A12</b> : Structures cristallines des complexes obtenus à partir des ligands porteurs d'un motif Bodipy .....	225
- <b>Annexe A13</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands porteurs d'un motif Bodipy .....	227
- <b>Annexe A14</b> : Structures cristallines des complexes obtenus à partir de ligands porteurs d'un motif 1,2,3-triazole.....	228
- <b>Annexe A15</b> : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands porteurs d'un motif 1,2,3-triazole .....	230
- <b>Annexe A16</b> : Calculs TD-DFT.....	231
- <b>Annexe A17</b> : Liste des publications et des communications réalisées.....	234

---

# **Introduction Générale**

---

Pour répondre aux enjeux de demain, la recherche fondamentale apparaît indispensable aux différentes avancées technologiques que ce soit dans le domaine médical, dans le domaine du traitement de l'information, de l'environnement, des communications et bien d'autres encore. Dans ce contexte, la chimie, et plus particulièrement la synthèse d'objets moléculaires originaux, représente un moteur de l'innovation et une des clés majeures de notre avenir. En effet, c'est par exemple dans le domaine de la miniaturisation que l'élaboration de matériaux aux propriétés modulables représente une étude essentielle. Parmi les différentes fonctionnalités étudiées de nos jours, certaines démontrent une nécessité grandissante avec les besoins technologiques du monde actuel. C'est le cas par exemple du magnétisme moléculaire. Le magnétisme est une propriété fondamentale de la matière, primordiale pour inscrire et lire une information. Ceci est par exemple illustré par le développement spectaculaire de la Magnéto-Résistance Géante (MRG)<sup>[1]</sup> qui permet d'accroître les capacités de stockage. C'est grâce à la capacité de certains composés à exister sous deux états de spin stables et différents que l'effet mémoire de ceux-ci peut être observé et pousse ainsi de nombreuses équipes de recherche à élaborer de nouveaux composés organiques et/ou inorganiques pour lesquels cette propriété particulière est exacerbée (notamment à une température proche de la température ambiante).<sup>[2]</sup> De même, il peut être intéressant de lier le caractère modulable des propriétés de certains composés à leur potentielle photosensibilité ou bien encore leur activité redox. Ainsi, le domaine de l'optoélectronique illustre cette approche. En effet, la vitesse de certains phénomènes photo-induits ainsi que le développement des guides sub-longueurs d'onde pour accroître la rapidité (jusqu'à plusieurs dizaines de GHz au lieu des 400 MHz usuels) et la résolution spatiale du traitement (jusqu'à  $\lambda/50$ ) présagent une forte implication du photochromisme dans les dispositifs futurs.<sup>[3]</sup> Par ailleurs, la versatilité des constituants organiques permet d'envisager l'association de plusieurs propriétés au sein d'un même objet moléculaire, de façon indépendante, ou de façon coopérative.

C'est sur ce postulat que s'inscrit le sujet de cette thèse qui représente les premières avancées du projet "Enambrimole". Ce dernier a pour but de concevoir des composés et notamment des complexes métalliques aux propriétés multiples. La stratégie considérée ici est d'obtenir des complexes présentant une propriété intrinsèque aux centres métalliques (propriété magnétique, redox, ...) et une seconde propriété relative au ligand organique structurant (magnétique, photosensible, redox, thérapeutique, ...) conduisant ainsi à une potentielle polyfonctionnalité des espèces formées. En effet, l'objectif à longs termes de ce projet est que ces deux propriétés (issues du ligand et du cœur métallique), en plus de coexister au sein du complexe, puissent interagir de façon coopérative. Cette approche permettra ainsi aux propriétés d'être exacerbées et/ou permettre au complexe considéré de se comporter comme un interrupteur moléculaire. Cela implique, une première phase primordiale, de conception de ligands "non-innocents" constitués d'une partie coordinante et d'une unité fonctionnelle. Ainsi la stratégie développée au cours de ce projet est de réaliser dans un premier temps la synthèse de ligands précurseurs comportant tous le même motif organique commun de base, le motif énaminone fluoroalkylée (Figure 1). Sa véritable ressemblance avec une base de Schiff, fait de l'unité énaminone une pince coordinante performante.<sup>[4]</sup> Les énaminones fluoroalkylées présentent par ailleurs un avantage certain de

part les interactions F··F et/ou F··H qu'elles sont susceptibles de générer, induisant ainsi des empilements cristallins spécifiques et permettant donc un contrôle accru de l'architecture finale des objets formés.<sup>[5]</sup> Finalement, c'est avant tout pour ses possibilités de diversification que le squelette énamine est choisi. En effet, de par sa structure, il peut être facilement substituable en différentes positions. Tout d'abord en position R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sur lesquelles pourront être insérées diverses fonctionnalités organiques mais également certains groupements susceptibles de moduler la denticité du ligand. Le groupement R<sub>3</sub> sera également accessible et substituable à façon ainsi que le groupement en R<sub>4</sub> permettant de modifier les propriétés redox des ligands et d'apporter une diversité moléculaire supplémentaire.<sup>[6]</sup>

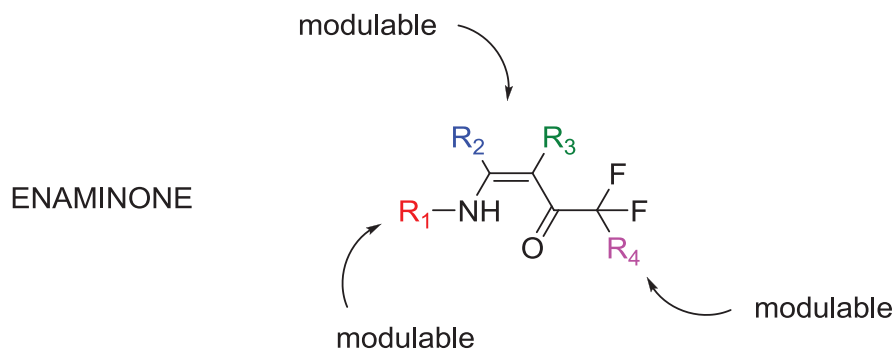


Figure 1 : Brique moléculaire de type énamine.

Durant cette thèse ce sont principalement des ligands énamines trifluorométhylés qui sont synthétisés porteurs de différentes fonctionnalités en R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> :

- **Electroactive**, grâce à l'introduction de motifs comme le tétrathiafulvalène (TTF)<sup>[7]</sup> ou encore certains radicaux stables comme le radical Verdazyle<sup>[8]</sup> (Figure 2). Ces différents groupements permettent d'envisager des transferts de charge, de façon intermoléculaire avec un donneur ou un accepteur d'électrons externe ou bien intramoléculaire entre l'unité redox et le centre métallique des complexes correspondants. De cette façon, la présence de ce type de ligand pourra modifier l'état d'oxydation des noyaux métalliques et pourra avoir une influence sur leur état de spin respectif modifiant ainsi les propriétés magnétiques du complexe (comme dans le cas de systèmes Cu<sup>II</sup>↔Cu<sup>I</sup> qui induit une transition paramagnétique↔diamagnétique). Ils peuvent également jouer un rôle d'antenne au sein de certains complexes de lanthanides notamment, et en moduler les propriétés de luminescence.

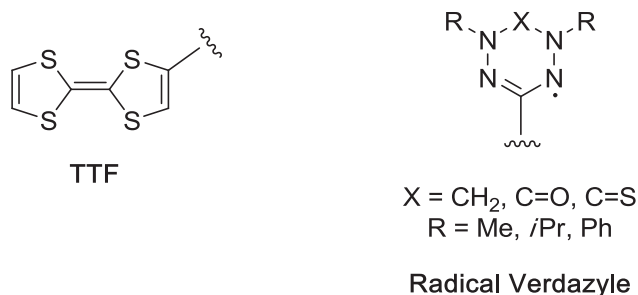


Figure 2 : Groupements électroactifs étudiés.

- **Photosensible**, ici liée au photochromisme de certaines unités comme l'azobenzène, l'anthracène<sup>[9]</sup> ou encore la fluorescence de certains dipyrrométhènes comme le cœur Bodipy<sup>[10]</sup> (Figure 3). En effet, il est intéressant de considérer la potentielle influence de l'irradiation du groupement photosensible sur les propriétés intrinsèques du centre métallique.

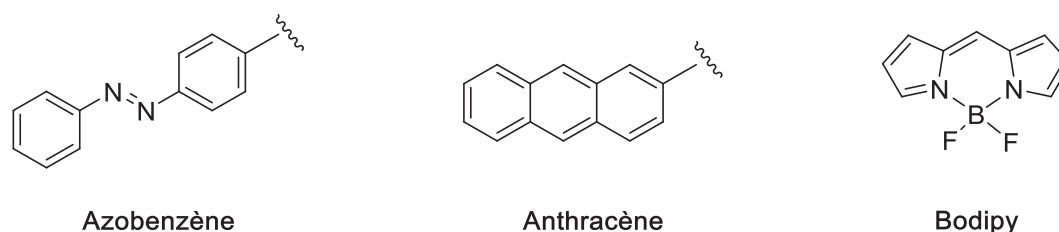
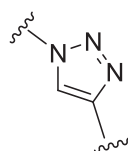


Figure 3 : Groupements photosensibles étudiés.

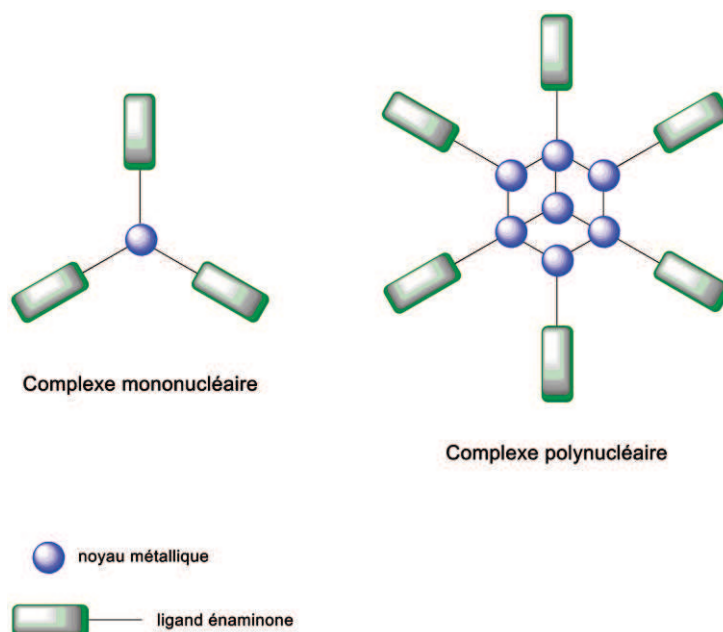
- **Thérapeutique**. En effet, une partie du projet cible des propriétés bioactives des complexes formés avec l'introduction de squelette organique spécifique comme le 1,2,3-triazole (Figure 4) qui est retrouvé au sein de la structure de nombreux composés présentant des activités biologiques.<sup>[11]</sup>



1,2,3-triazole

Figure 4 : Unité 1,2,3-triazole.

Parallèlement à l'introduction de ces fonctionnalités sur les ligands énamines, l'objectif est également de construire des complexes de nucléarité variée (en fonction des propriétés recherchées). Il est donc envisagé, en fonction de la denticité du ligand énamine utilisé, d'obtenir de façon contrôlée des complexes mononucléaires d'une part et polynucléaires d'autre part (Figure 5). Au sein de la première catégorie de composé, c'est une activité redox qui pourra être observée en fonction de l'état d'oxydation du métal et de sa stabilité au sein du complexe correspondant. La seconde catégorie présentera des propriétés liées aux interactions entre les différents noyaux métalliques constituant le cluster considéré et notamment des propriétés magnétiques.



**Figure 5 : Représentation schématique des deux familles de complexes métalliques étudiées.**

Les différents résultats présentés dans cette thèse illustrent les premiers pas du projet avec :

- La synthèse organique des différents ligands bidentes, tridentes et tétradentes fonctionnalisés.
- La synthèse des complexes métalliques correspondants (et notamment de cuivre).
- L'étude des propriétés des ligands d'une part et des complexes associés d'autre part.

Ce rapport de thèse s'articule donc de la façon suivante : tout d'abord une partie bibliographique présentant le motif énamine, sa structure, sa potentielle réactivité et son occurrence en tant que ligand. Puis les différentes fonctionnalités envisagées seront étudiées avec, dans un premier temps, les propriétés redox des complexes de cuivre issus de ligands de type énamine. Ceci sera suivi d'une introduction sur le magnétisme moléculaire ainsi que sur la photosensibilité des motifs organiques étudiés avec leur implication au sein de complexes de coordination. Par la suite les différents résultats seront présentés au travers des différentes synthèses organiques conduisant aux ligands désirés et par l'analyse des complexes métalliques associés obtenus. Finalement le dernier chapitre sera dédié aux ligands et complexes comportant le motif 1,2,3-triazole pour lesquels une activité biologique est ciblée.

# **Chapitre I**

---

## **Partie Bibliographique**

---

## A. L'énaminone

### 1. Généralités<sup>[12]</sup>

L'intérêt des énaminones en chimie n'a cessé de croître ces dernières années et a été le sujet de nombreuses publications. Est appelé énaminone toute molécule possédant un groupement carbonyle adjacent à la double liaison d'une énamine. Leur richesse électronique particulière, avec la délocalisation d'électrons  $\pi$  sur cinq atomes, induit l'existence d'équilibres entre différentes formes tautomères et différents conformères.

Le motif énaminone peut adopter trois différentes formes tautomères : une forme éno-imine, une forme céto-imine et enfin une forme céto-énamine (Figure I-1).

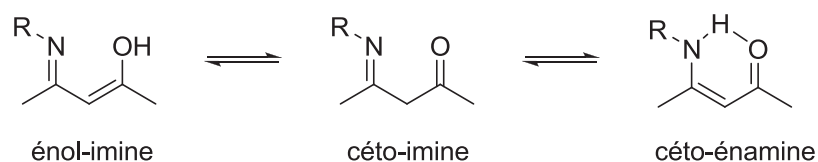


Figure I-1 : Formes tautomères du motif énaminone.

De plus, quatre conformères différents peuvent être observés (Figure I-2). En effet, un équilibre va exister entre la conformation *cis-s-cis*, *cis-s-trans*, *trans-s-cis* et enfin *trans-s-trans*.

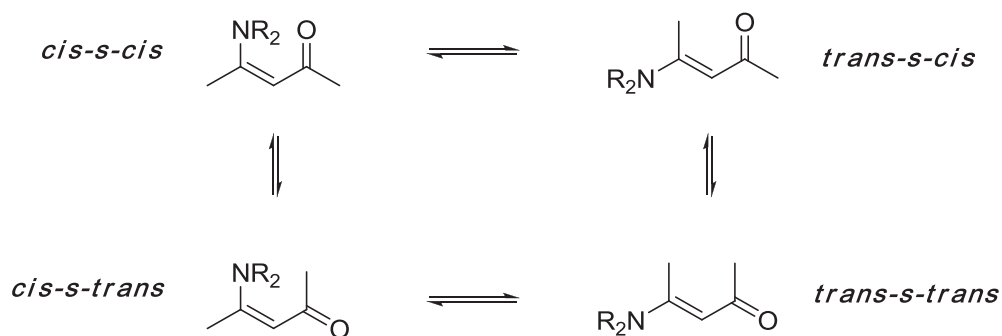


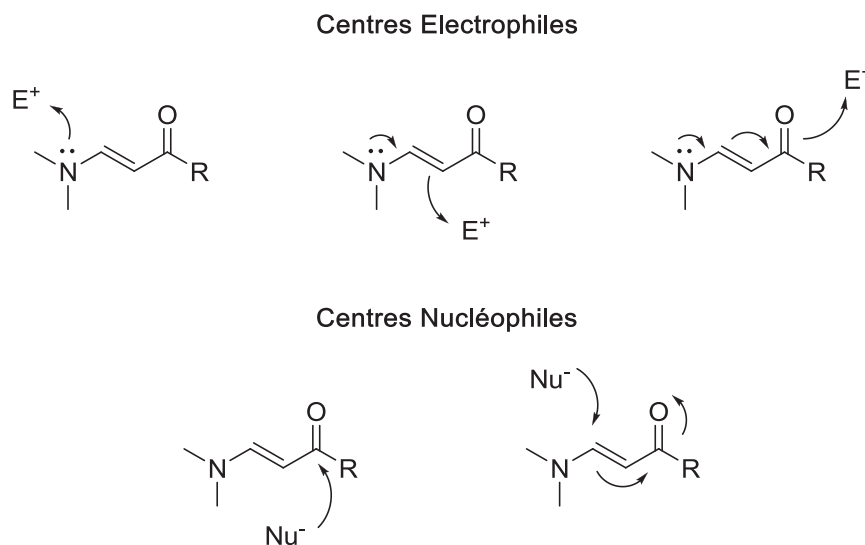
Figure I-2 : Conformères du motif énaminone.

Dans la plupart des cas, lorsque l'azote est porteur d'un hydrogène, une liaison H intramoléculaire entre celui-ci et le carbonyle voisin va engendrer un blocage de la molécule et donc une conformation prédominante céto-énamine en conformation *cis-s-cis*.

Ce motif, qui combine à la fois un caractère nucléophile issu du squelette énamine et un caractère électrophile issu de la fonction énone, représente un bon candidat en tant

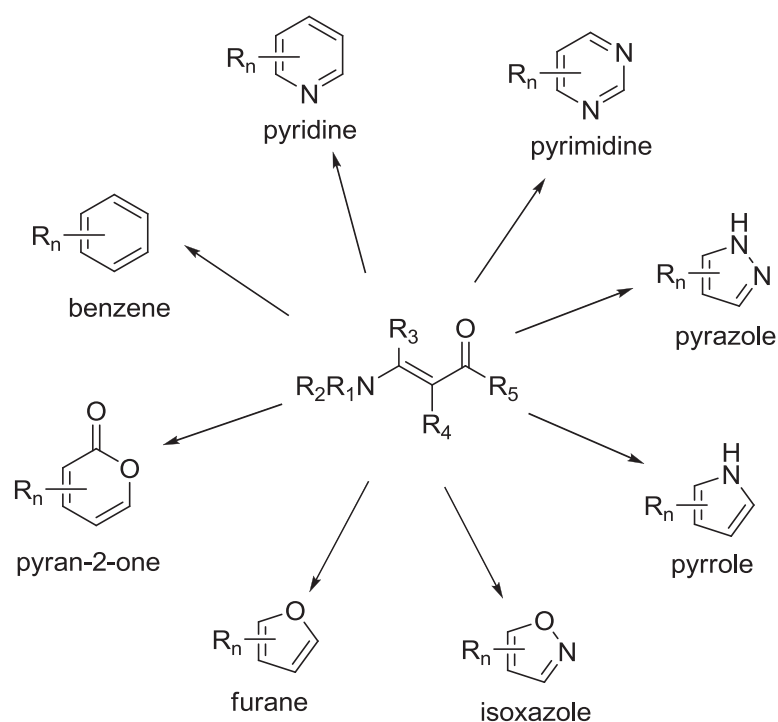


qu'intermédiaire de synthèse de molécules diverses et est donc utilisé pour de multiples applications (Figure I-3).



**Figure I-3 : Réactivité du motif énamine vis-à-vis de centres électrophiles (en haut), et de centres nucléophiles (en bas).**

C'est cette réactivité particulière qui fait du motif énamine un intermédiaire de choix, notamment dans la synthèse d'hétérocycles (Figure I-4).



**Figure I-4 : Synthèse d'hétérocycles à partir du motif énamine.**

Prenons à titre d'exemple les travaux de R. S. Robinson *et al.* qui publient la formation de pyrroles via la condensation d'une énamine et d'un alcyne, catalysée par du nitrate d'argent (Schéma I-1).<sup>[13]</sup>

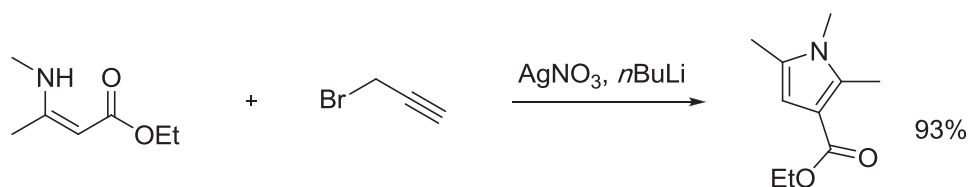


Schéma I-1 : Formation de pyrrole à partir d'une énamine catalysée par  $\text{AgNO}_3$ .

## 2. Méthodes de synthèse

D'une façon très générale, le motif énamine est obtenu via l'addition d'une amine sur un composé 1,3-dicarbonylé ou sur un dérivé activé de celui-ci de type éther d'énol ou bien encore halogénure vinylique (Schéma I-2).<sup>[14]</sup>

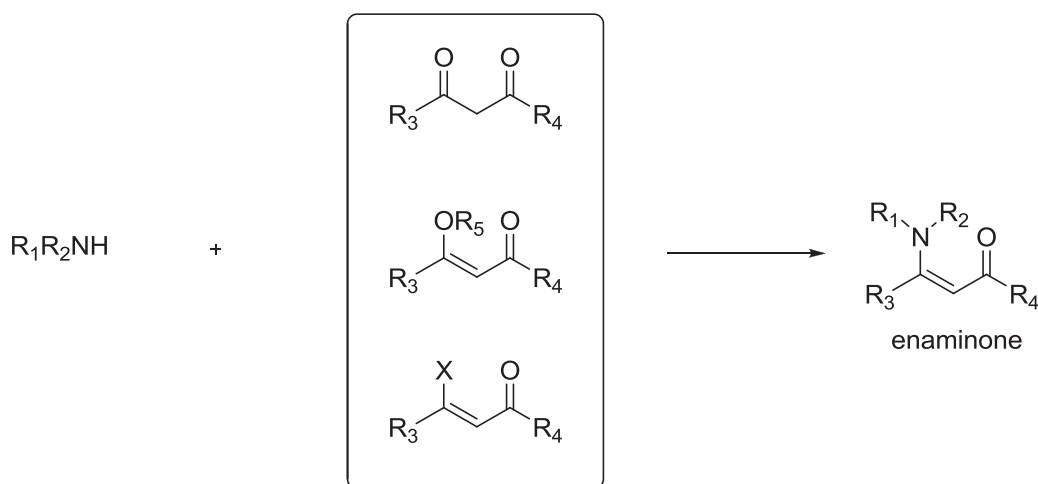


Schéma I-2 : Stratégies classiques de synthèse du motif énamine.

Alors que la synthèse associée à l'addition d'une amine sur un éther d'énol ou un halogénure vinylique s'avère assez efficace pour être conduite dans des conditions douces, celle associée à l'addition sur un dérivé dicarbonylé est la plupart du temps réalisée sous activation micro-ondes ou en présence d'un catalyseur métallique de type acide de Lewis ( $\text{Er}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Si}(\text{Cl})_4$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{TFA})_3$ ...). Ce dernier va activer sélectivement un des deux carbonyles présents et rendre celui-ci plus électrophile et donc plus réactif vis-à-vis de l'addition de l'amine pour former l'énamine correspondante (Schéma I-3).<sup>[15]</sup>

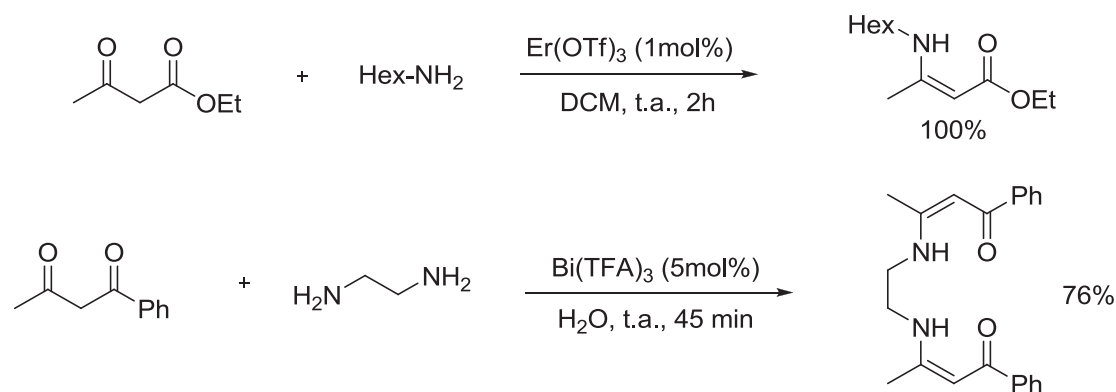


Schéma I-3 : Exemples de synthèse d'énaminones à partir de dérivés dicarbonylés en présence d'un acide de Lewis.

Outre la méthode classique, le motif énamine peut également être obtenu via d'autres types de réaction telle que l'acylation d'énamine ou encore par ouverture d'hétérocycle (Schéma I-4).<sup>[16, 17]</sup>

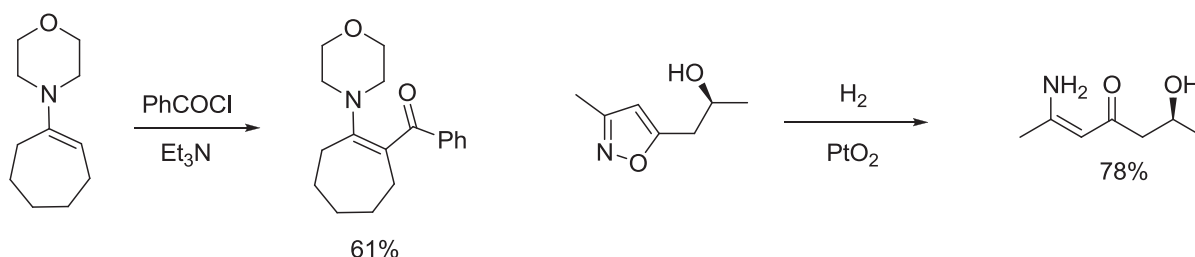


Schéma I-4 : Autres voies d'obtention du motif énamine.

Une autre alternative consiste en l'addition d'une amine sur une cétone acétylénique (Schéma I-5).<sup>[2]</sup>

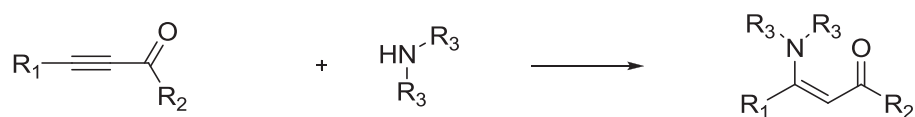


Schéma I-5 : Obtention d'énaminone via l'addition d'amine sur une cétone acétylénique.

Dans le cadre de cette thèse, une attention particulière est portée à la synthèse d'énaminones trifluorométhylées qui représente le motif commun de base à tous les ligands présentés tout au long de ce manuscrit.

Une des synthèses les plus couramment utilisées pour obtenir ce motif est là encore celle d'un échange amine-alcool sur une énone trifluorométhylée, cette dernière étant obtenue à partir d'un éther d'énol ou d'un acétal en présence d'anhydride trifluoroacétique et de pyridine (Schéma I-6).<sup>[6a]</sup>

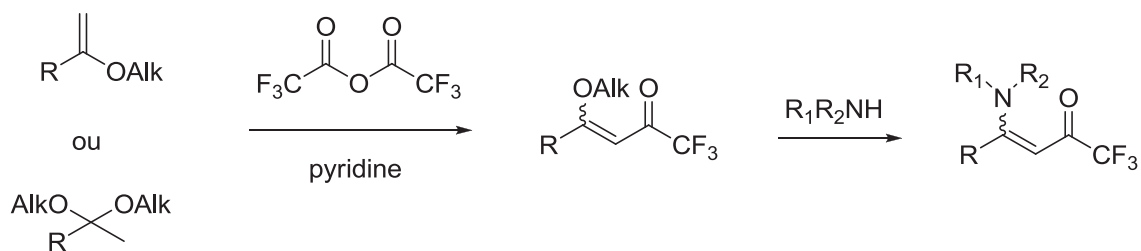


Schéma I-6 : Stratégie de synthèse d'énaminones trifluorométhylées.

Notons que cette réaction peut également être appliquée dans le cadre de la formation d'autre type d'énaminone halogénodifluorométhylée via le choix de l'anhydride halogénodifluoré correspondant.<sup>[6c,6d]</sup>

Un autre chemin de synthèse consiste à passer par la formation d'une imine intermédiaire à partir d'un dérivé dicarbonylé trifluorométhylé (Schéma I-7).<sup>[18]</sup>

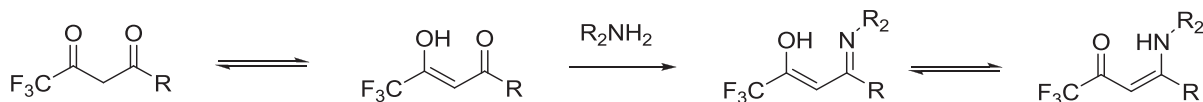


Schéma I-7 : Synthèse d'énaminones trifluorométhylées via la synthèse d'une imine intermédiaire.

Certains exemples de trifluoroacétylation d'énamines sont également recensés. Dans l'exemple présenté ici c'est le trifluoroacétylimidazole qui sert d'agent acylant (Schéma I-8).<sup>[19]</sup>

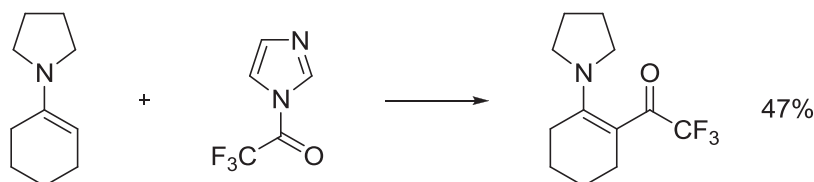


Schéma I-8 : Synthèse d'une énamine trifluorométhylée par trifluoroacétylation d'énamine.

### 3. Exemples d'applications

Outre son utilisation comme précurseurs de synthèse, le motif énamine en lui-même est retrouvé dans le squelette de multiples molécules. Très généralement employé dans le cadre de la synthèse de molécules d'intérêt thérapeutique, le motif énamine est un synthon coordonnant performant que l'on retrouve également utilisé comme ligand dans la synthèse de complexes métalliques.

#### a. En chimie thérapeutique

En tant qu'agents thérapeutiques, peuvent être citées certaines énamines comme **A** et **B** synthétisée par Kase *et al.* possédant des propriétés analgésiques et une activité comme anticonvulsant.<sup>[20]</sup> L'énamine **C**, de structure proche aux précédentes, synthétisée par Edafioho *et al.* présente quant à elle des propriétés hystaminergiques (Figure I-5).<sup>[21]</sup>

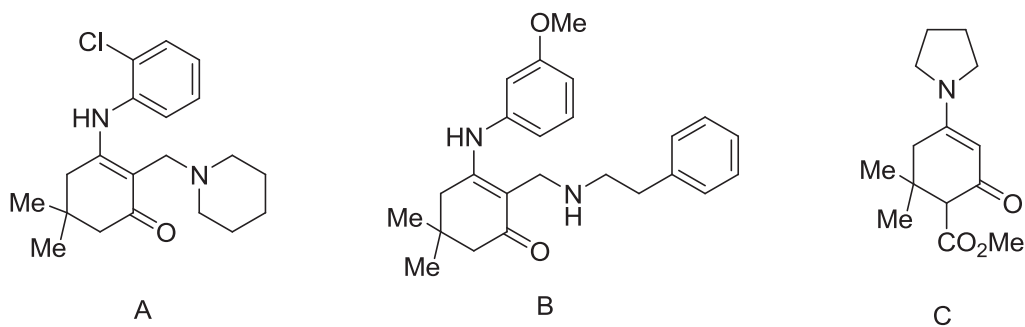


Figure I-5 : Exemples d'énaminones présentant des propriétés thérapeutiques.

D'autres activités biologiques sont répertoriées<sup>[22]</sup> pour les dérivés d'énaminones tels que le benzylidène indole **D** qui est un anti-inflammatoire ou encore le polycycle **E** un agent antitumoral. D'autre part, on peut retrouver le motif énamine au sein de quinolones fluorées présentant d'importantes propriétés antibactériennes. C'est le cas de la Ciprofloxacine, la Norfloxacine ou la Pefloxacine (Figure I-6).

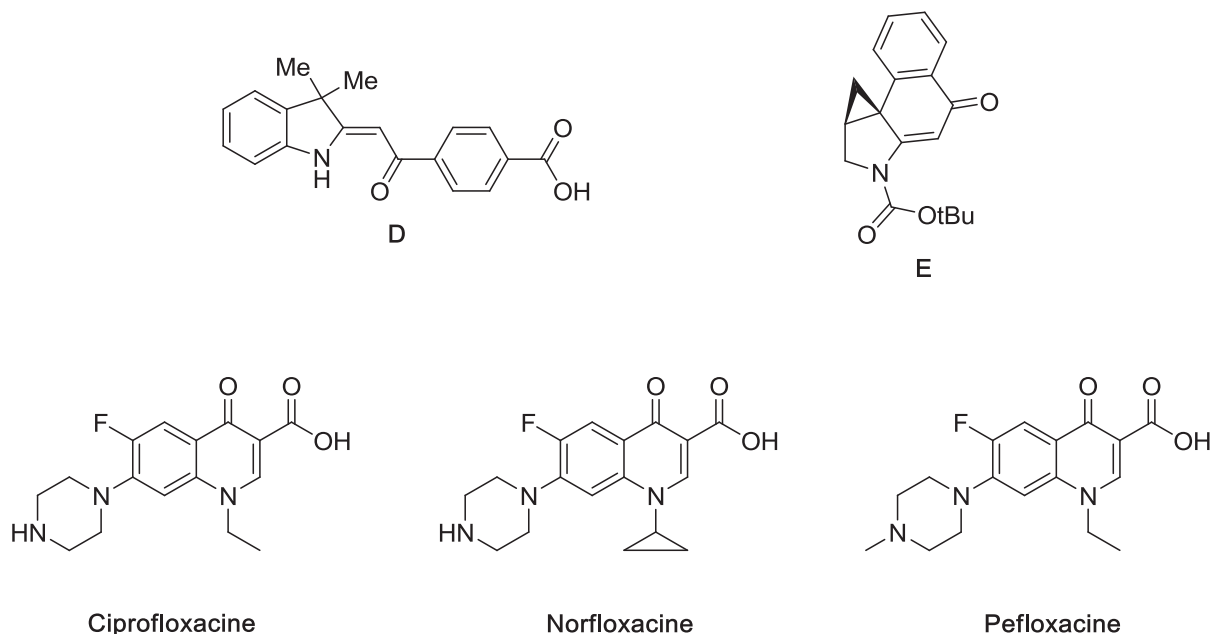


Figure I-6 : Autres exemples de composés possédant un motif énamine et présentant des propriétés thérapeutiques.

Récemment, J. Adler et A. D. Hamilton ont publié la synthèse d'oligophénylénaminones se comportant comme des mimes d'  $\alpha$ -hélices (Figure I-7). Ce type de structure est très étudié de nos jours pour leurs potentielles activités thérapeutiques liées à la médiation des interactions entre protéines au sein du milieu biologique.<sup>[23]</sup>

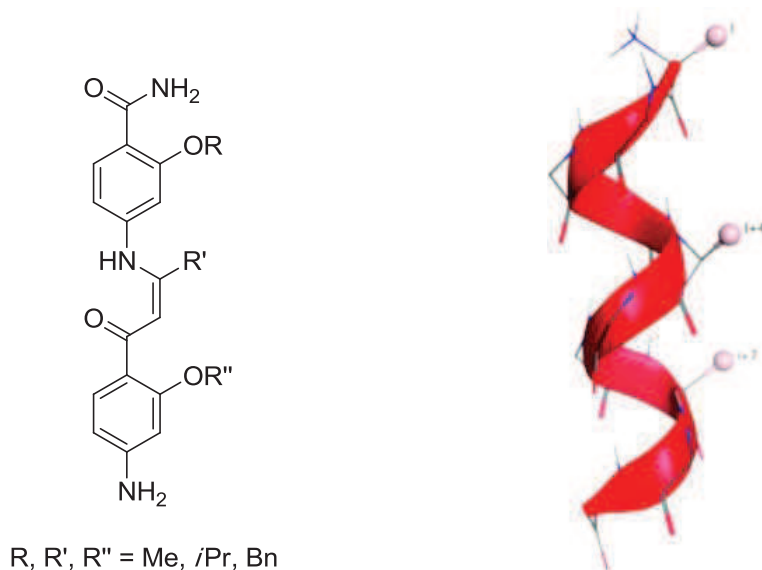


Figure I-7 : Exemples d'oligophénylénaminones.

### b. En tant que ligand en chimie de coordination

De part sa structure, le motif énamine va représenter une excellente unité coordinante (Figure I-8). En effet, la présence du motif énamine, semblable à une base de Schiff par délocalisation (reconnue pour son pouvoir de coordination) et le carbonyle voisin vont en faire une véritable pince complexante performante.

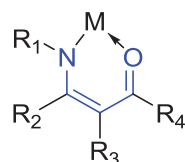


Figure I-8 : Mode de coordination du motif énamine (avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> les sites potentiels de fonctionnalisation).

Très récemment, on retrouve le motif énamine utilisé en tant que ligand notamment dans la synthèse de complexe de Ni et de Sb ayant des propriétés antibactériennes (Figure I-9).<sup>[24]</sup>

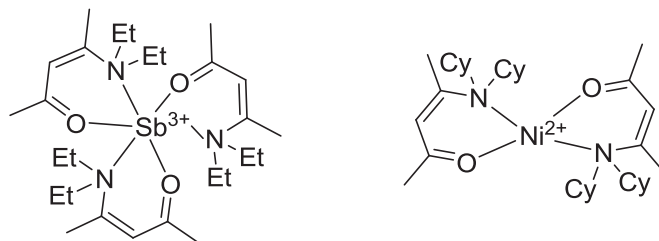


Figure I-9 : Exemples de complexes présentant une activité antibactérienne.

Il est aussi retrouvé dans le domaine de la synthèse de cristaux liquides.<sup>[25]</sup> En effet, certains complexes métalliques de Ni<sup>II</sup> et Cu<sup>II</sup> principalement, formés à partir de ligand énamine bidente présente un mésomorphisme particulier (Figure I-10). De façon intéressante, ces

complexes ont également révélés un saut de leur moment magnétique associé à un changement de coordination lié à la transition phase cristal-phase cristal liquide.

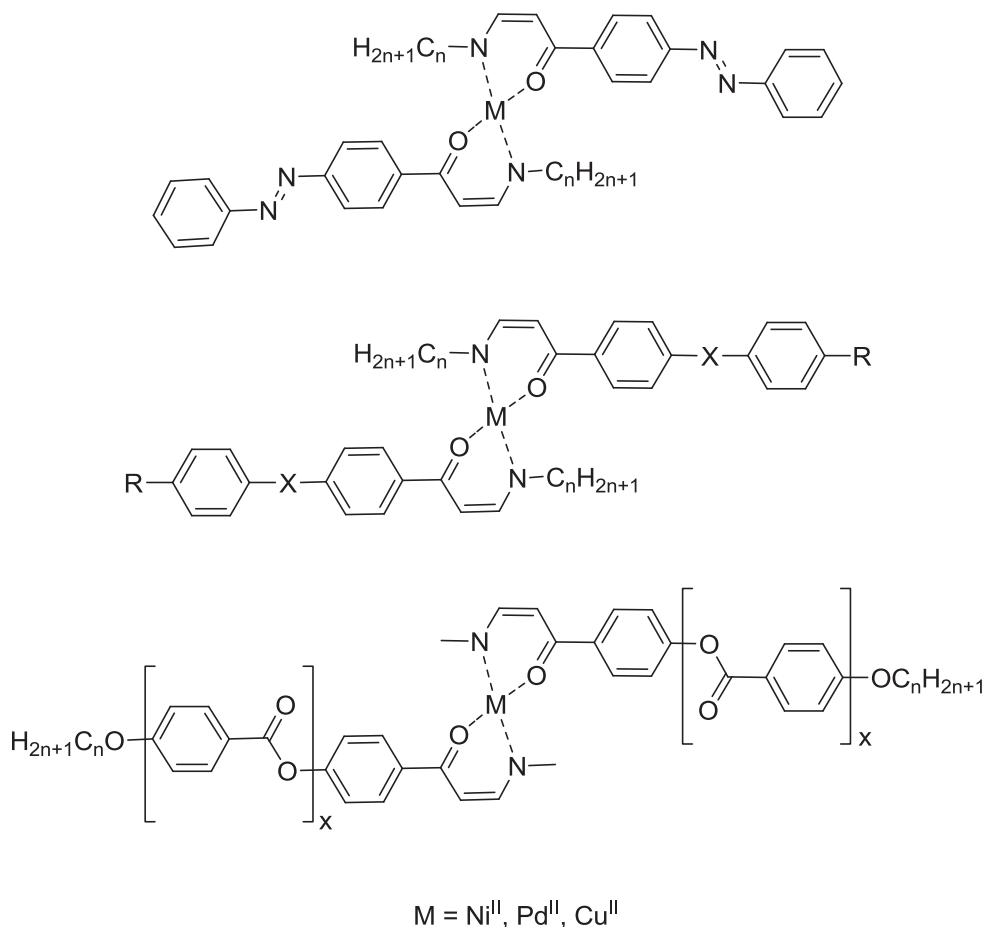


Figure I-10 : Exemples de complexes utilisés dans la synthèse de cristaux liquides.

C'est également le cas de complexes de  $Ni^{II}$  formés à partir de ligands énaminoles tétradentes (Figure I-11). Pour ce type de composé une séquence mésomorphe rare est recensée. Celle-ci est de type : Phase isotrope, phase colonne hexagonale, phase isotrope rééminente et enfin phase lamellaire.<sup>[26]</sup>

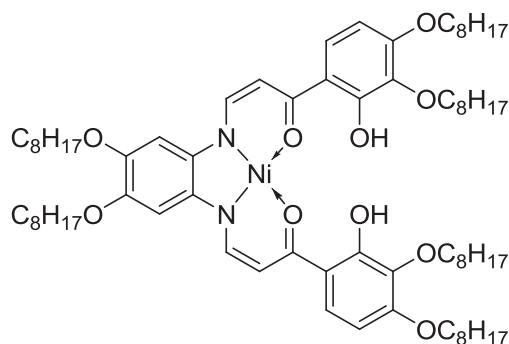
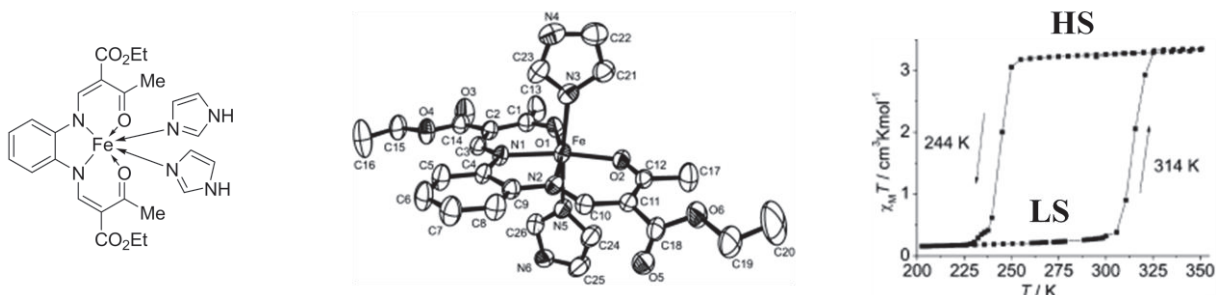


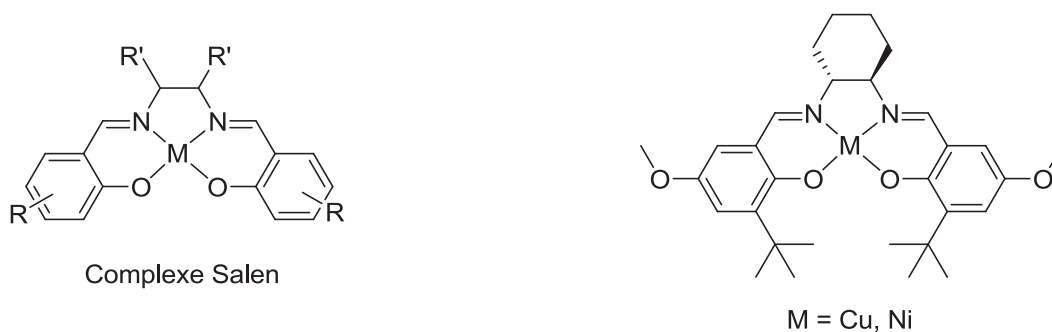
Figure I-11 : Complexe de Ni présentant un mésomorphisme intéressant.

De multiples travaux, notamment ceux de B. Weber recensent aussi l'utilisation de ce type de ligand tétradente dans la synthèse de complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Figure I-12) présentant d'intéressantes propriétés magnétiques et/ou de transition de spin.<sup>[27]</sup>



**Figure I-12 : Représentation de certains travaux de B. Weber sur la synthèse de complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  issu de ligands énamines tétradentes et présentant des propriétés en transition de spin.**

Et c'est également un motif énamine tétradente qui va jouer le rôle de ligand dans les composés de type "salen", reconnus pour leurs propriétés en tant que catalyseur. De plus, certains d'entre eux vont présenter des propriétés biologiques intéressantes.<sup>[28]</sup>



**Figure I-13 : Composés de type "salen".**

C'est ainsi notamment le cas du complexe de Ni représenté sur la Figure I-13, qui sous sa forme oxydée va se comporter comme un mime du site actif de la galactose oxydase.

Des énamines trifluorométhylées jouent également le rôle de ligand au sein de complexes de coordination recensés dans la littérature. En effet, notre groupe présente dans de récents travaux<sup>[4d]</sup> la synthèse d'un ligand énamine trifluorométhylée bidente (Figure I-14) substitué par un groupement benzylique qui conduit à la formation d'un complexe de cuivre mononucléaire. Par ailleurs, deux ligands tridentes de ce type sont également obtenus substitués par la 8-aminoquinoléine d'une part et l'antranilonitrile d'autre part. Ces derniers engendrent respectivement des complexes de cuivre mononucléaires et dinucléaires montrant ainsi l'importance du groupement rattaché au squelette énamine en position  $R_1$  sur le mode de coordination du motif.



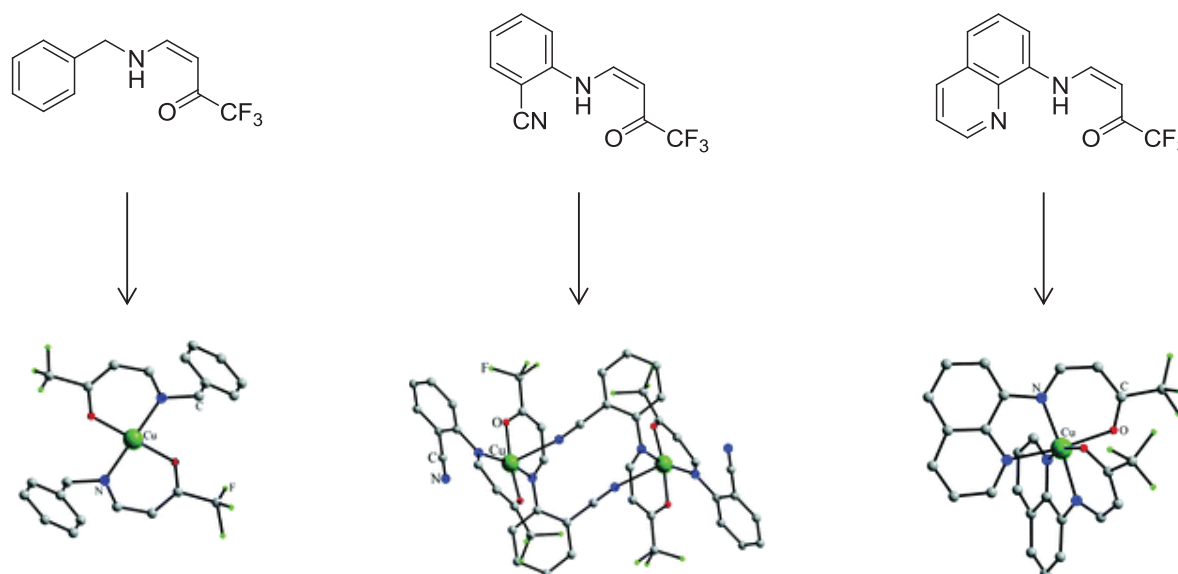


Figure I-14 : Complexes de cuivre obtenus à partir de ligands énamines trifluorométhylées substitués par un groupement benzyle (à gauche), l'antranilonitrile (au centre) et la 8-aminoquinoléine (à droite).

Certains catalyseurs pour la polymérisation d'oléfines (notamment la polymérisation de norbornène et d'éthylène) sont des complexes de Ni ou de Ti également à base de ligand énamine trifluorométhylée (Figure I-15).<sup>[29]</sup>

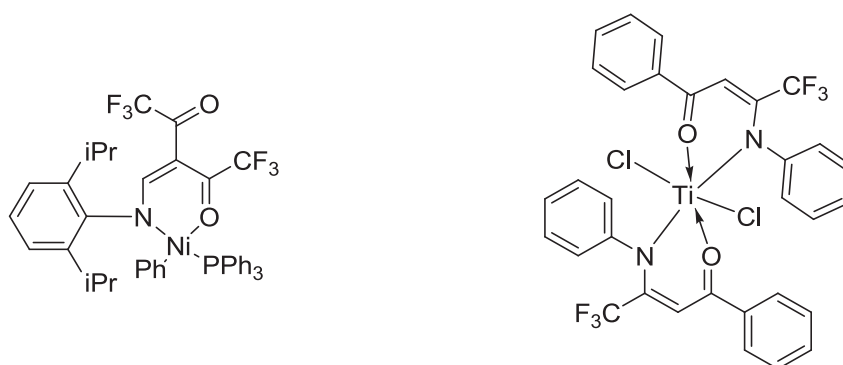


Figure I-15 : Exemples de catalyseurs pour la polymérisation d'oléfines.

Il est par ailleurs intéressant de noter que des ligands énamines tétradentes trifluorométhylées ont pu être associés à la synthèse de complexe de Mn (Figure I-16) présentant des propriétés en tant que catalyseur d'ouverture d'époxide.<sup>[30]</sup>

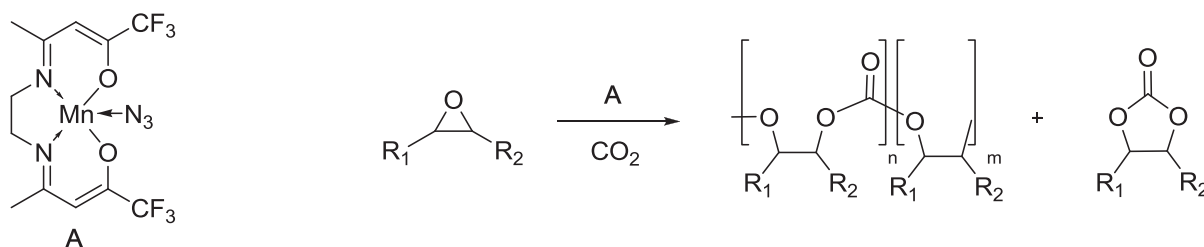


Figure I-16 : Complexe de Mn issu d'un ligand énamine tétradente et possédant une activité catalytique pour l'ouverture d'époxide.

#### 4. Les propriétés électrochimiques<sup>[31]</sup>

##### a. Du motif énamine

On recense dans la littérature peu d'études portant sur les propriétés électrochimiques du squelette  $\beta$ -cétamine ou énamine. Cependant, certaines équipes ont tenté de mener ce type de recherche et c'est notamment le cas de celles de H. C. Budnikov et de O. Y. Kargina. Aux travers de multiples mesures de voltammétrie cyclique sur des composés énamines simples, ils rationalisent le profil redox de ces molécules et l'influence des substituants portés sur celles-ci.

Ils démontrent tout d'abord la capacité du motif à pouvoir être réduit sous forme de radical anion généralement instable. Cette instabilité va se caractériser par une faible réversibilité du processus. De plus le potentiel de réduction va dépendre de la substitution du motif. Par exemple, une énamine trifluorométhylée va être plus aisément réduite que son analogue non fluoré (Figure I-17).<sup>[31b]</sup>

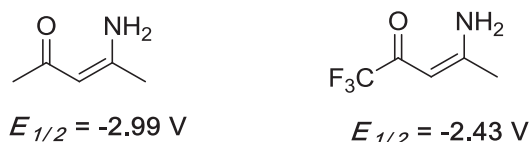


Figure I-17 : Potentiels de réduction d'énamines avec et sans groupement  $\text{CF}_3$ .

De plus, en présence de groupements aromatiques cette réduction va être facilitée par rapport à celle des motifs portant un groupement aliphatique (Figure I-18).<sup>[31b]</sup>

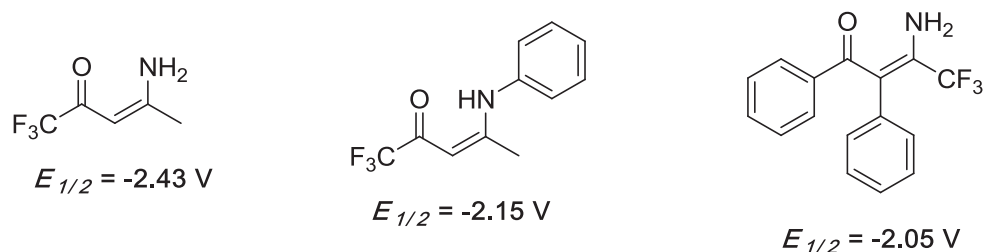


Figure I-18 : Potentiels de réduction d'énamines avec et sans groupements aromatiques.

En effet, les groupements aromatiques vont induire une meilleure délocalisation de la LUMO du ligand et ainsi d'une part diminuer son énergie et d'autre part augmenter la stabilité des produits issus de la réduction.

Finalement, il est prouvé par électrolyse que la réduction de certaines énamines fluorées, conduisait à la formation d'ions  $\text{F}^-$ .

Au sein de cette étude, une attention particulière est également portée au profil électrochimique des complexes métalliques issus des ligands énamines et notamment les complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  correspondants.

## b. Des complexes de cuivre associés

Le cuivre est un métal de transition qui appartient à la même période que l'or et l'argent. De part sa configuration électronique, le cuivre se retrouve généralement en solution sous l'espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (configuration en  $3d^9$ , paramagnétique) ou  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (configuration en  $3d^{10}$ , diamagnétique), et de façon plus rare à l'état  $\text{Cu}^{\text{III}}$ . Ces différents états d'oxydation sont intimement liés à la géométrie de la sphère de coordination autour du cuivre et donc liés à la nature des ligands structurant les complexes. D'une façon générale, au sein d'une espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , la configuration électronique en  $d^{10}$  induit une répartition symétrique de la charge électronique et donc dans ce cas là un environnement tétraédrique est favorisé. Au contraire, dans une espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , la configuration en  $d^9$  induit une dégénérescence des orbitales  $e_g$  qui génère un abaissement de la symétrie (effet Jahn Teller) et conduit préférentiellement à un environnement plan carré.

En fonction du ligand coordonnant utilisé et de la stabilité des complexes formés, il est possible de produire des composés présentant une réversibilité redox entre deux espèces (le plus généralement une réversibilité  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{I}}$ ). Ce phénomène est à l'origine de l'activité catalytique de nombreux complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et de multiples exemples d'applications sont recensés dans la littérature. Au sein de cette étude, un intérêt particulier est porté aux propriétés électrochimiques des complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  issus de ligand énaminone structurant et peut ainsi couvrir une zone allant de +0.8 V à -2.0 V vs SCE.

Patterson et Holm<sup>[31a]</sup> démontrent ainsi l'influence de la nature de ligands énaminones sur les potentiels redox des espèces  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ils recensent un potentiel de réduction allant d'environ -0.50 V à -1.50 V. Ils comparent alors d'une part les effets structuraux sur ce potentiel et d'autre part les effets électroniques des groupements présents sur le ligand.

Effets structuraux : d'une façon générale, les groupements encombrants engendrent la stabilisation d'une structure non planaire et ainsi facilitent la réduction des espèces  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Figure I-19).

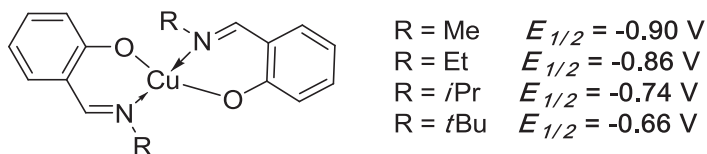
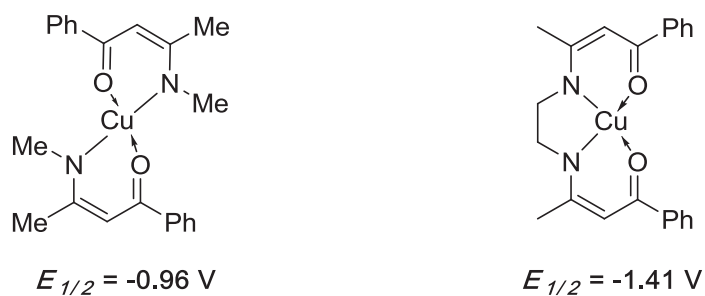


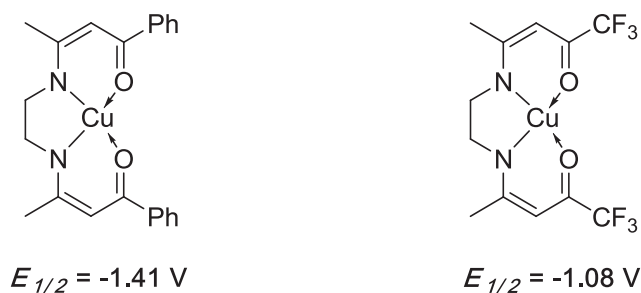
Figure I-19 : Potentiels de réduction du cuivre au sein de complexes mononucléaires issus de ligands énaminones bidentes.

Pour la même raison les complexes mononucléaires issus de deux ligands bidentes sont plus facilement réductibles que leurs analogues tétradentes beaucoup plus figés (Figure I-20).



**Figure I-20 : Potentiels de réduction du cuivre au sein de complexes mononucléaires issus de ligands énaminones bidentes (à gauche) et tétradentes (à droite).**

Effets électroniques : la présence de groupements donneurs sur le ligand rend le potentiel de réduction plus négatif. A l'inverse, la présence de groupements attracteurs (tel que  $\text{CF}_3$ ) facilite la réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (Figure I-21).



**Figure I-21 : Potentiels de réduction du cuivre au sein de complexes mononucléaires issus de ligands énaminones tétradentes sans groupements électro-attracteurs (à gauche) et avec groupements électro-attracteurs (à droite).**

Une étude des propriétés redox des complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  doit être dès lors réalisée en tenant compte de la structure du complexe ainsi que de son degré de liberté entre une géométrie planaire ou non mais également la nature des effets électroniques des différents groupements portés par le ligand.

## B. Le magnétisme moléculaire

### 1. Généralités<sup>[32]</sup>

#### a. Approche classique

Le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche s'intéressant à une propriété intrinsèque des molécules (organiques ou inorganiques) possédant des électrons célibataires (molécules à couche ouverte). Ce domaine va étudier l'interaction entre les spins de ces électrons célibataires au sein des composés et ainsi le comportement magnétique de ces molécules.

Le comportement magnétique d'un composé est défini par plusieurs paramètres notamment l'évolution de sa susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température et en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Cette valeur va représenter le facteur de proportionnalité de l'aimantation  $M$  que va acquérir chaque corps paramagnétique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique  $H$  extérieur. Elle est ainsi définie pour des champs faibles :

$$\chi = \frac{M}{H}$$

avec  $M$  l'aimantation mesurée et  $H$  l'amplitude du champ magnétique appliqué.

Elle correspond en général à la somme de deux contributions, une contribution diamagnétique et une contribution paramagnétique. Ainsi :

$$\chi = \chi^D + \chi^P$$

Un composé pour lequel  $\chi^D$  est dominant sera diamagnétique et à l'inverse un composé pour lequel  $\chi^P$  est dominant sera paramagnétique.

Différentes classes de composés paramagnétiques peuvent être définies en fonction de leur comportement magnétique en l'absence de champ  $H$  externe. Ces classes sont : le paramagnétisme classique, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et enfin le ferrimagnétisme (Figure I-22).

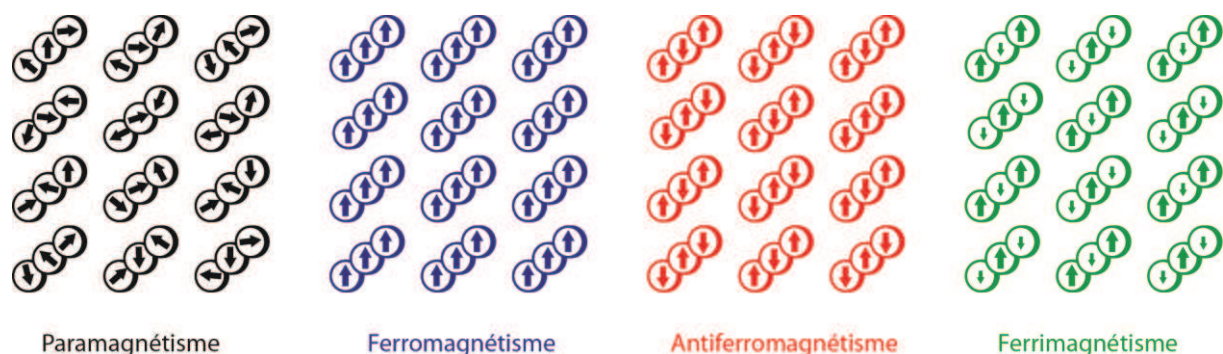


Figure I-22 : Les différents comportements de composés paramagnétiques.<sup>[32c]</sup>

Au sein d'un composé paramagnétique, le spin électronique d'un noyau métallique n'est pas affecté par celui de son voisin. Ainsi ce spin va facilement s'orienter avec l'application d'un champ magnétique externe. Les composés "purement" paramagnétiques sont assez rares, et en général, la plupart des composés magnétiques révèlent les propriétés d'une des trois autres catégories à très basse température.

Les composés dits "ferromagnétiques", à l'inverse des composés "antiferromagnétiques", présentent un alignement parallèle des spins électroniques adjacents en l'absence de champ magnétique externe. Ils vont donc pouvoir révéler de façon isolée, un moment magnétique intrinsèque.

Le ferrimagnétisme constitue quant à lui un cas particulier d'antiferromagnétisme au sein duquel est observé un enchaînement régulier de spin électronique de différentes valeurs. Comme dans un composé antiferromagnétique, les spins adjacents s'alignent de façon antiparallèle mais la différence de grandeur entre ces spins va induire l'existence d'un moment magnétique pour le composé ferrimagnétique en l'absence de champ magnétique externe. La magnétite, qui est formée par l'enchaînement d'ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 5/2$ ) et d'ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $S = 2$ ), représente un exemple de composé de ce type.

Pour les composés paramagnétiques classiques, la dépendance de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est définie par la loi de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T}$$

avec  $T$  la température et  $C$  la constante de Curie.

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B} S(S+1)$$

avec  $N$  le nombre d'Avogadro,  $g$  le facteur de Lande' (ou facteur gyromagnétique,  $g \approx 2.0$  pour un électron libre),  $\mu_B$  le magneton de Bohr et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Néanmoins, pour décrire le comportement magnétique des composés présentant des interactions ferro- et antiferromagnétiques, la loi de Curie-Weiss est employée en incluant le paramètre de Weiss  $\theta$  (asymptote ou température de Weiss).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Ainsi un profil spécifique de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température va être observé pour chacune des classes. La simple représentation de  $\chi$  en fonction de  $T$  ne donnant pas de différences marquées entre les composés, la représentation du produit  $\chi T$  en fonction de la température  $T$  ou encore l'inverse de  $\chi$  ( $\chi^{-1}$ ) en fonction de  $T$  est généralement utilisée (Figure I-23 en haut à droite et en bas respectivement).

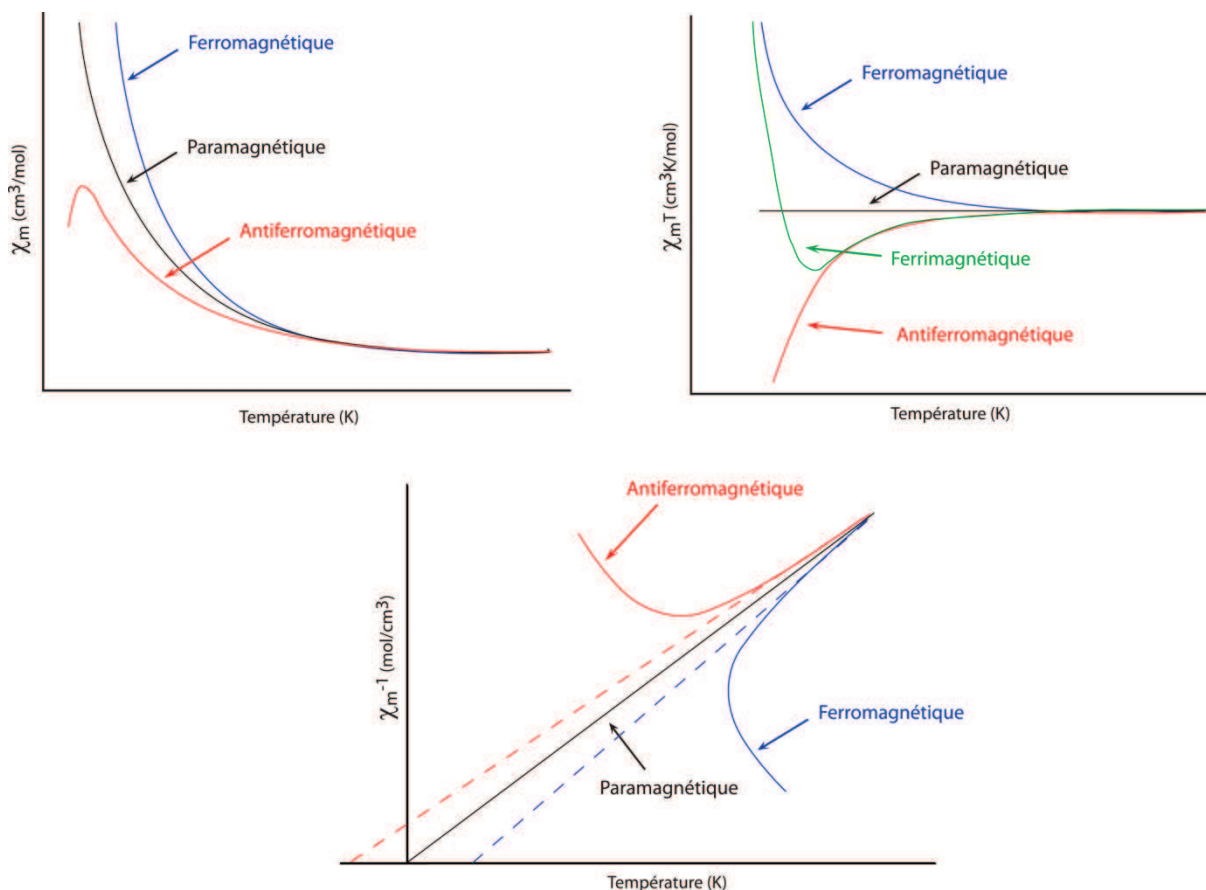


Figure I-23 : Représentation des différents profils de comportement magnétique en fonction de la température.  $\chi = f(T)$  (en haut à gauche).  $\chi T = f(T)$  (en haut à droite).  $\chi^{-1} = f(T)$  (en bas).<sup>[32c]</sup>

### b. Approche quantique

Dans le but de prévoir les potentielles propriétés magnétiques d'un composé il a fallu étudier de façon plus approfondie les phénomènes qui régissent l'interaction entre les différents sites magnétiques. Ainsi, avec l'aide de la chimie quantique des modèles ont pu être développés. Les propriétés sont décrites par un Hamiltonien de spin  $\hat{H}$  qui inclut d'une part les interactions d'échanges magnétique entre spin (Heisenberg) représentées par  $\hat{H}_{Ech}$  et l'interaction de ces spins avec le champ magnétique appliqué (Zeeman) notée  $\hat{H}_{Zee}$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_{Ech} + \hat{H}_{Zee}$$

avec un développement de  $\hat{H}_{Zee}$  tel que :

$$\hat{H}_{Zee} = \mu_B g \hat{S} \vec{H}$$

avec  $\mu_B$  le magneton de Bohr,  $g$  le rapport gyromagnétique de l'électron et  $\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$  avec  $\hat{s}_i$  les moments individuels de spin.

L'interaction entre spin va donc s'exprimer ainsi :

$$\hat{H}_{Ech} = - \sum_{j>i} 2J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

avec  $\hat{S}_i$  et  $\hat{S}_j$  le spin respectif des centres en interaction et  $J$  la constante de couplage entre eux.

Une valeur de  $J > 0$  représente un couplage de type ferromagnétique entre deux centres alors qu'une valeur de  $J < 0$  indique la présence d'une interaction antiferromagnétique.

Finalement, l'équation de Van Vleck donne accès au produit  $\chi T$  en fonction de  $T$  et permet donc de modéliser les différentes mesures réalisées pour déterminer la constante  $J$  de couplage magnétique entre spins.

$$\chi T = \frac{N g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{\sum_{S_T} (\sum_{S_T} M_{S_T}^2) \exp\left(\frac{-E(S_T)}{k_B T}\right)}{\sum_{S_T} (2S_T + 1) \exp\left(\frac{-E(S_T)}{k_B T}\right)}$$

avec  $S_T$  le spin total de l'état considéré et  $E(S_T)$  son énergie.

## 2. Applications

### a. Historique

L'étude du magnétisme moléculaire a été initiée en 1950 par B. Bleaney et R. Bowers en démontrant que l'acétate de cuivre présentait un comportement magnétique à basse température issu de l'interaction entre les deux atomes de cuivre.<sup>[33]</sup> Par la suite, plusieurs études ont permis de comprendre et de déterminer les différents facteurs conduisant au sein d'un composé à des interactions ferromagnétiques et/ou à des interactions antiferromagnétiques. Dans un premier temps, à cause de leur relative facilité de synthèse, les composés magnétiques à précurseurs moléculaires obtenus ont été des chaînes (composés à une dimension). Celles-ci présentant une température de Curie  $T_C$  (température de passage d'un état magnétique ordonné à longue distance à un état désordonné) relativement faible, due principalement aux interactions inter-chaînes, il a été démontré la nécessité d'obtenir des composés de plus haute dimensionnalité. Ceci a tout d'abord été exemplifié par l'obtention de composés bidimensionnels au sein desquels les interactions magnétiques au travers d'un plan génèrent des températures d'ordre plus élevées. Finalement c'est avec des composés tridimensionnels que des températures de Curie  $T_C$  supérieures à la température ambiante ont



été obtenues. Ceci a d'ailleurs été prouvé par l'exemple du composé  $V[Cr(CN)_6]_{0.86}$ , obtenu grâce à l'utilisation du simple ligand bis-monodente cyanure qui a engendré un réseau d'analogue du "bleu de Prusse", avec une  $T_C$  de l'ordre de 315K.<sup>[34]</sup>

### b. L'effet mémoire

C'est dans le domaine notamment du stockage de l'information que l'étude du magnétisme moléculaire prend tout son sens. Conformément à la loi de Moore qui prévoit un doublement de la puissance des processeurs tous les 18 mois, il apparaît primordial de diriger les recherches vers la miniaturisation des disques durs et de la surface nécessaire à l'enregistrement d'un bit d'information.

C'est ainsi, à partir des années 90, que le phénomène de relaxation magnétique a été mis en évidence sur certains composés présentant des interactions magnétiques (ferro- ou ferrimagnétiques) au sein de leur structure. En dessous d'une certaine température appelée température de blocage ( $T_B$ ), ces composés, présentent un effet mémoire caractérisé par l'existence d'une aimantation rémanente issue d'une levée de dégénérescence de l'état fondamental et ainsi d'une stabilité entre les deux états de spins (+S et -S). Ce phénomène va pouvoir être mis en évidence par la présence d'une hystérésis sur le profil de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Figure I-24).

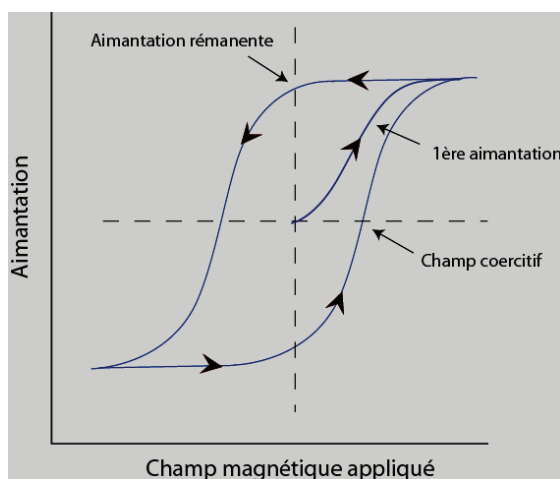


Figure I-24 : Représentation d'une hystérésis magnétique.

Ce phénomène va être observé principalement pour les composés présentant un degré d'anisotropie qui se traduit par une aimantation favorisée dans une direction préférentielle (easy axis ou axe facile d'aimantation). Ce facteur est issu généralement d'interactions électrostatiques entre les orbitales contenant les électrons magnétiques et le potentiel créé au niveau atomique par le reste de la molécule. Ces interactions du champ cristallin vont stabiliser une orbitale en particulier et par couplage spin-orbite le moment magnétique va s'orienter dans une direction préférentielle. L'anisotropie va également être issue de l'interaction entre les différents moments magnétiques au sein du composé. C'est ce que l'on appelle l'interaction dipôle-dipôle. La présence d'anisotropie au sein d'un composé magnétique va engendrer une levée de dégénérescence partielle de l'état fondamental en champ nul (ZFS : Zero Field Splitting). L'énergie des deux états ainsi créés est représentée

par un double puit de potentiel qui est fonction de l'angle entre la direction préférentielle d'aimantation et le moment magnétique du composé (Figure I-25).

Ce type de composé, placé dans un champ magnétique externe est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = D[\hat{S}_z^2 - S(S + 1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) - g\mu_B\hat{S}H$$

Le premier et deuxième terme représentent respectivement la contribution de l'anisotropie magnétique axiale et rhombique (ou transverse) avec  $D$  et  $E$  les paramètres respectifs.  $S_x$ ,  $S_y$  et  $S_z$  sont les trois composantes du spin total et le dernier terme représente l'interaction Zeeman avec le champ externe.

De façon très schématique il est admis que l'anisotropie axiale a une influence sur la hauteur de la barrière énergétique entre les deux puits de potentiels et que l'anisotropie rhombique facilite le passage d'un puit à l'autre par effet tunnel (QTM pour Quantum Tunnelling Magnetization). Dès lors, pour augmenter la valeur de la barrière énergétique séparant les deux états de spin et empêcher le passage d'un état à l'autre, la valeur du produit  $|D|S^2$  doit être augmentée. Pour ce faire, il est donc possible d'augmenter soit la valeur du spin total (en jouant sur la nucléarité, la topologie et les couplages d'échange entre métaux) du composé et/ou l'anisotropie magnétique axiale de celui-ci.

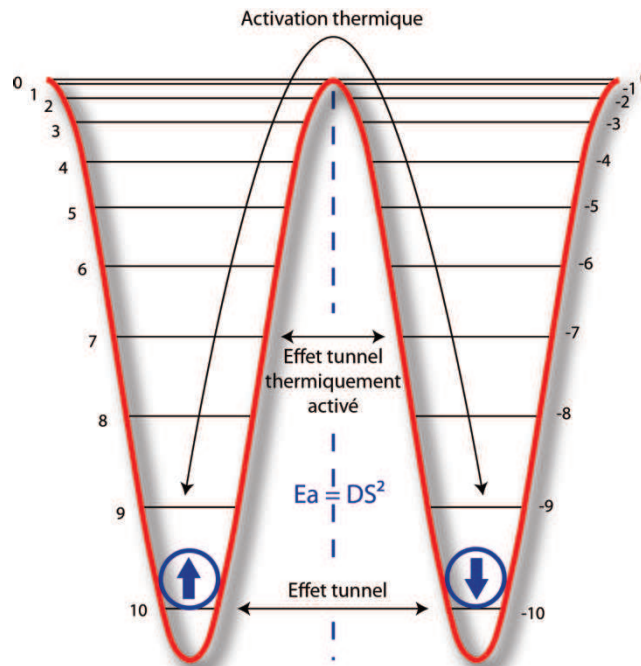


Figure I-25 : Barrière énergétique d'anisotropie entre deux puits de potentiels.

A ce jour, on recense principalement deux types de composés présentant une relaxation lente de leur aimantation. Tout d'abord, les composés de type chaîne formés par l'enchaînement d'ions fortement anisotropes ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ...).<sup>[35,36]</sup> Ces composés, appelés SCMs pour Single-Chain Magnets, présentent, via l'absence d'interactions inter-chaines, un effet mémoire à basse température issu de la présence d'anisotropie. Le premier exemple de chaîne

de ce type est un système Co-radical antiferromagnétique [Co(hfac)<sub>2</sub>(NITPhOMe)] (hfac = hexafluoroacétylacétate; NITPhOMe = 4-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyle-3-oxide)<sup>[37]</sup> et par la suite une chaîne-aimant avec des interactions ferromagnétiques via l'exemple [Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>Ni(pao)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (saltmen = *N,N*-bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine; pao = pyridine-2-aldoximate) pour lequel la chaîne repose sur un enchaînement métallique de type Ni<sup>II</sup>-(Mn<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-Ni<sup>II</sup> (Figure I-26).<sup>[38]</sup>

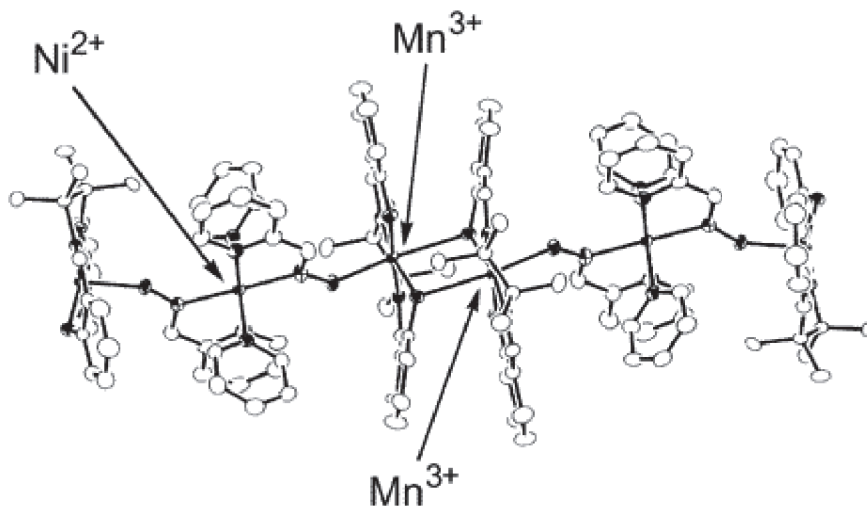


Figure I-26 : Représentation de l'unité de répétition de la chaîne-aimant [Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>Ni(pao)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Le deuxième type de molécules aimants est caractérisé par des composés dits "finis" pour lesquels le comportement magnétique est étudié au sein du complexe ou cluster de taille finie considéré. Ces composés appelés SMMs pour "Single Molecule Magnets", présentent un avantage considérable du fait de leur taille réduite et de leur maléabilité (solubilité etc...)<sup>[2,39]</sup> Parmi les multiples exemples de SMMs recensés, citons comme les plus percutant le très connu [Mn<sub>12</sub>] synthétisé par Lis en 1980<sup>[40]</sup> et le [Fe<sub>8</sub>] par Wieghardt en 1984<sup>[41]</sup> ([Fe<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(tacn)<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>] avec tacn = 1,4,7-triazacyclononane) (Figure I-27). Le premier est un complexe polynucléaire de douze atomes de manganèse à valence mixte. La structure moléculaire de ce complexe met en présence huit ions Mn<sup>III</sup> et quatre ions Mn<sup>IV</sup> coordonnés par seize groupements acétates. Le second est un complexe octanucléaire de Fe<sup>III</sup>. Ces deux composés vont présenter un spin à l'état fondamental égal à 10 ainsi qu'une anisotropie axiale importante (DS<sup>2</sup> = 67 K pour Mn<sub>12</sub> et 25 K pour Fe<sub>8</sub>). Ces composés, et notamment le Fe<sub>8</sub> représentent également un bon exemple pour illustrer le phénomène quantique d'effet tunnel.<sup>[42]</sup> En effet, ils présentent une contribution d'anisotropie transverse qui va induire la possibilité d'un retournement de spin à énergie constante. Ceci va se traduire par la présence de "sauts" sur leur profil d'aimantation en fonction du champ appliqué.

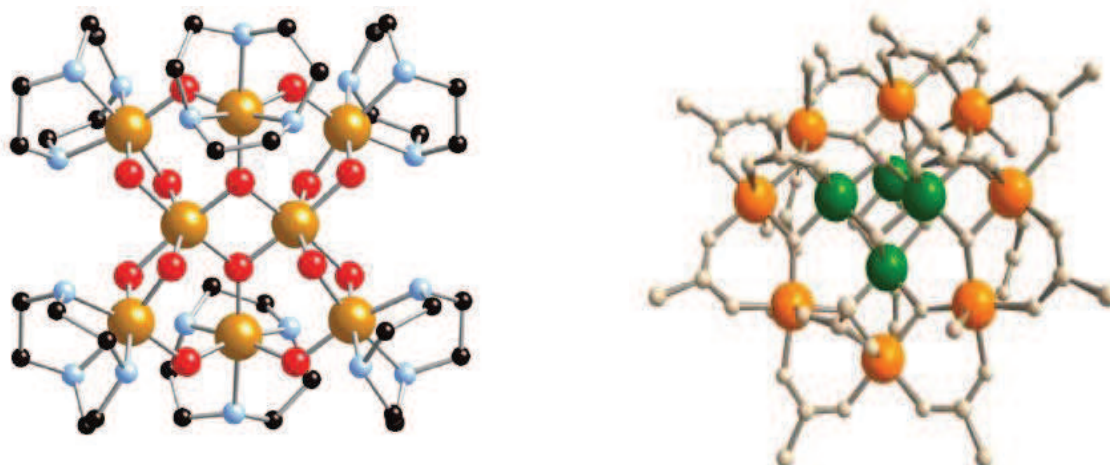


Figure I-27 : Structure des complexes "[Fe<sub>8</sub>]" (à gauche) et "[Mn<sub>12</sub>]" (à droite).

Finalement, certaines équipes de recherche démontrent l'utilisation de SMMs comme précurseurs à la formation de SCMs. C'est notamment l'exemple de la chaîne aimant (NEt<sub>4</sub>)[Mn<sub>2</sub>(5-MeOsalen)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] synthétisée par M. Ferbinteanu *et al.* (Figure I-28).<sup>[43]</sup> Au travers de cet exemple il a été montré que le temps de relaxation de ce composé était plus important que celui de la molécule-aimant isolée constitutive.

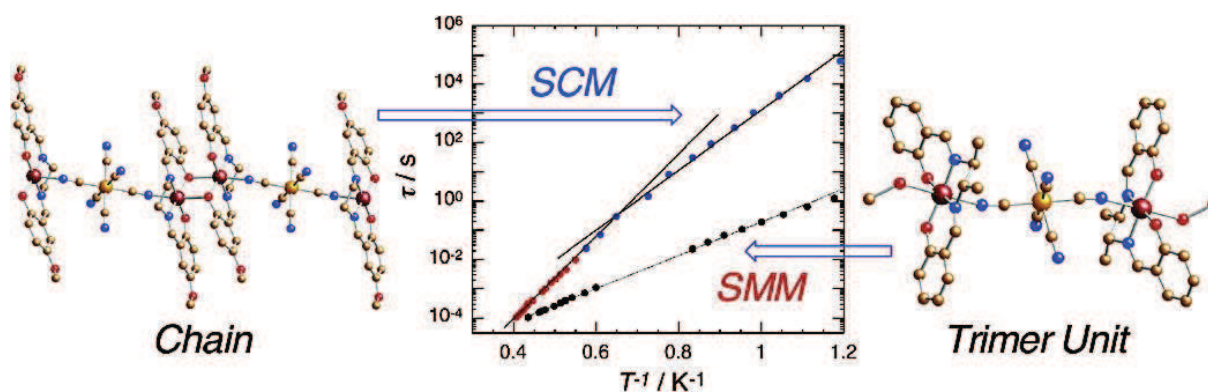


Figure I-28 : Représentation de la chaîne-aimant (NEt<sub>4</sub>)[Mn<sub>2</sub>(5-MeOsalen)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] et de son unité trimérique constitutive (à droite) ainsi que le temps de relaxation des deux composés (au centre).

Les différents exemples de molécules-aimants présentés précédemment n'incluent que des métaux 3d au sein de leur structure et c'est principalement la topologie et les interactions entre eux et/ou avec des entités organiques radicalaires qui induisent un comportement magnétique. Cependant, dans ce contexte, l'utilisation de métaux 4f (lanthanides) représente une stratégie alternative et apporte de nombreux avantages. En effet, leur valeur de spin élevée associée à leur important couplage spin-orbite permet d'induire une anisotropie conséquente des complexes associés. De plus, les lanthanides possèdent un nombre de coordination élevé et des environnements géométriques variés permettant ainsi d'obtenir de nombreux clusters polymétalliques. Ainsi, certains complexes à base de Ln<sup>III</sup> mono- ou polynucléaires révèlent un comportement de molécule-aimant avec relaxation lente de l'aimantation. Ici sont représentés en exemple le complexe [(Pc)<sub>2</sub>Tb]<sup>-</sup> (avec Pc = Phtalocyanine)<sup>[44]</sup> et le complexe trinuéculaire Dy<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>L<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Dy<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-

$\text{OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_5 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$  (avec  $\text{L} = \text{vanilline}$ )<sup>[45]</sup> qui présente un comportement de molécule-aimant malgré son état fondamental diamagnétique (Figure I-29).

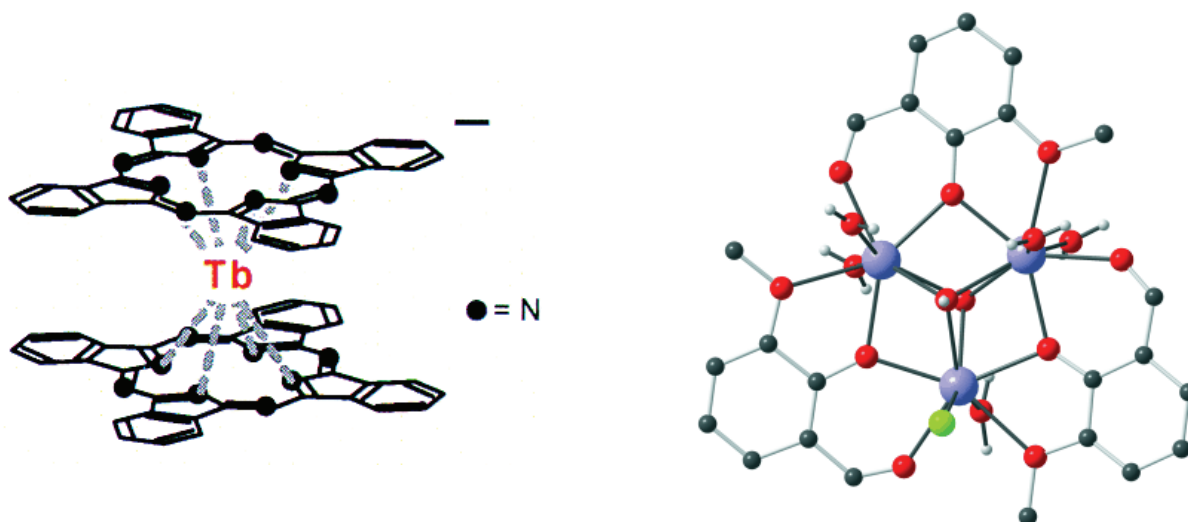


Figure I-29 : Complexe  $[(\text{Pc})_2\text{Tb}]^-$  (à gauche) et  $\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_5 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$  (à droite).

Par ailleurs, la combinaison de métaux de transition 3d et 4f au sein de cluster métallique est une approche intéressante pour élever la valeur de spin de l'état fondamental grâce aux interactions magnétiques d-f. C'est ainsi la stratégie qui a été développée au sein du consortium avec la synthèse de différents clusters à partir du ligand énamine trifluorométhylée tridente  $\text{LH}_2$  dérivé d'un simple groupement méthyle (Figure I-30).<sup>[46]</sup> En effet, c'est tout d'abord la synthèse d'un complexe de type cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  qui est reportée. Ce complexe tétranucléaire à géométrie cubique de type  $[\text{Cu}_4\text{L}_4]$ , révèle des interactions ferromagnétiques prédominantes au travers des distances courtes entre atomes de cuivre et de constante de couplage associée  $J_I = +30.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce complexe servira de référence dans notre étude par comparaison aux nouveaux complexes synthétisés au cours de cette thèse. Le groupe présente également, la synthèse de complexes hybrides de type  $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{LnCu}_3\text{L}_3\text{Cl}(\text{hfac})_3]$  et  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_6\text{L}_6(\text{OH})_6(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Gd}$  ou  $\text{Y}$ , toujours avec le ligand énamine tridente  $\text{LH}_2$ . Le premier complexe  $[\text{LnCu}_3]$  présente des propriétés antiferromagnétiques prédominantes avec  $J_{\text{Cu-Cu}} = -30.0 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une contribution ferromagnétique  $J_{\text{Cu-Gd}} = +0.43 \text{ cm}^{-1}$ . En ce qui concerne le second cluster, il présente une anisotropie telle qu'une hystérésis magnétique est observée à basse température et le classe parmi les molécules-aimants. Ce dernier présente un spin à l'état fondamental de 3 et une barrière d'interconversion de 25 K. Son aimantation rémanente est caractérisée par la présence d'une hystérésis bien marquée à basse température (sous 1.1K) sur son profil d'aimantation en fonction du champ appliqué.



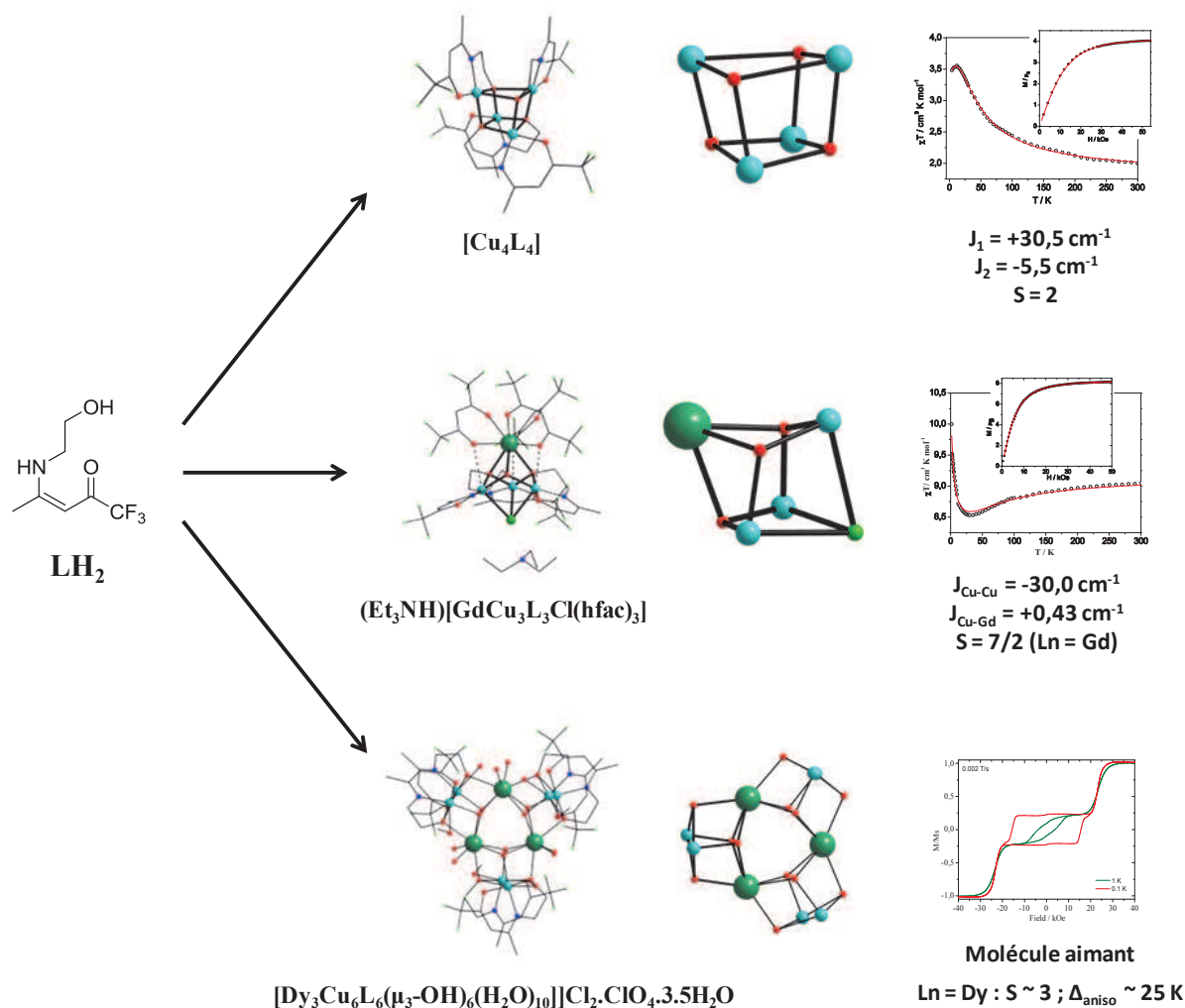


Figure I-30 : Complexes polynucléaires obtenus via le ligand énamine tridente LH<sub>2</sub>.

Au travers de ces résultats, le groupe démontre la potentielle application des complexes tétranucléaires de type cubane de Cu<sup>II</sup> à être utilisés comme précurseurs à l'élaboration de molécules-aimants, via l'introduction de noyaux lanthanides au sein de la structure. C'est en s'inspirant de ces résultats qu'un des objectifs de cette thèse est développé et consiste à élaborer des complexes tétranucléaires de type cubane de Cu<sup>II</sup> à partir de ligand énamine fonctionnalisés dans le but d'obtenir des précurseurs à des molécules-aimants polyfonctionnelles.

### 3. Les cubanes

Comme énoncé précédemment, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de complexes présentant un cœur à géométrie cubique de type [M<sub>4</sub>X<sub>4</sub>] appelés "cubane" et notamment les complexes de cuivre [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]. Dans la littérature de multiples exemples de composés de ce type avec un cœur Fe<sub>4</sub>, Ni<sub>4</sub>, Mn<sub>4</sub>, Co<sub>4</sub>, Cu<sub>4</sub>, Ln<sub>4</sub>, ... au sein desquels les noyaux métalliques sont reliés par un pont hydroxo, alkoxo, azido, sulfido ou encore iminato peuvent être retrouvés.<sup>[47]</sup> D'une façon générale, leur

synthèse est rendue possible via l'utilisation de quatre équivalents d'un ligand tridenté qui va structurer les quatre noyaux métalliques entre eux au sein d'un système cubique. Ces complexes présentent un intérêt certain de part leur taille relativement modeste, à la frontière entre les simples composés dinucléaires et les clusters métalliques beaucoup plus élaborés. Ainsi les cubanes s'inscrivent bien dans le cadre de la synthèse de particules magnétiques de taille nanométriques. Outre leur intérêt d'un point de vue magnétique, ce sont des composés qui peuvent également présenter une activité catalytique en tant que mime de nitrogenase ou d'hydrogenase.<sup>[48]</sup>

Beaucoup d'études ont été réalisées sur les complexes de ce type et une classification des cubanes  $[\text{Cu}_4\text{O}_4]$  a été proposée par E. Ruiz *et al.* En effet ceux-ci peuvent être classés en trois catégories en fonction des distances  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  au sein du cube (Figure I-31).<sup>[49]</sup>

Les complexes possédant deux distances courtes et quatre distances longues entre les atomes de cuivre sont désignés comme cubane  $[2+4]$ . Par analogie, ceux possédant quatre distances courtes et deux longues sont nommés  $[4+2]$  et enfin la dernière classe de cubane  $[6+0]$  désigne les complexes possédant six distances  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  équivalentes.

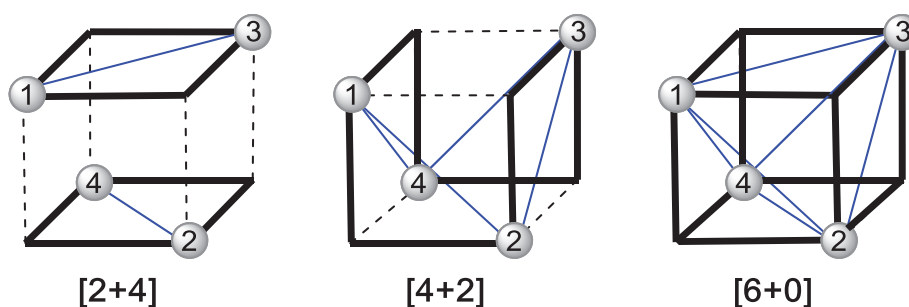


Figure I-31 : Les trois différentes familles de cubane  $[\text{Cu}_4\text{O}_4]$ .

D'une façon générale, et après de multiples études réalisées sur la concordance entre la structure cristalline et les propriétés magnétiques de ce type d'arrangement, il apparaît qu'un angle  $\text{Cu-O-Cu}$  de  $98.5^\circ$  marque la frontière entre un alignement ferromagnétique (angle  $<$  à  $98.5^\circ$ ) et un alignement antiferromagnétique (angle  $>$  à  $98.5^\circ$ ) des spins des atomes de cuivre. Un autre facteur peut aussi influencer les interactions magnétiques entre les centres métalliques au sein des cubanes : la distance entre l'atome métallique et le plan de l'environnement pyramidal ou bipyramidal. Toutes ces études tendent à montrer que le comportement magnétique de ces composés est très fortement lié au degré de distorsion du cube dans chacun d'entre eux.

Parallèlement à ces corrélations structures cristallines/propriétés magnétiques, des calculs *ab initio* ont permis de mettre en évidence deux types d'interactions différentes entre atomes métalliques pour expliquer le comportement magnétique (Figure I-32). Dans le cas de cubanes  $[2+4]$  et  $[4+2]$ , une première interaction est issue des distances courtes et une seconde des distances longues. De façon très générale, un comportement ferromagnétique est observé entre deux atomes métalliques séparés d'une distance courte et un comportement antiferromagnétique pour des distances longues. Dans le cas des cubanes  $[6+0]$ , bien que les six distances soient équivalentes, c'est deux types d'orientation des sphères de coordination

des atomes de cuivre (notamment des orbitales  $d_z^2$  comportant l'électron non apparié) qui sont à l'origine des deux types d'interactions. Ces derniers présentent ainsi un comportement ferromagnétique entre les atomes de cuivre dont les orbitales  $d_z^2$  sont placées perpendiculairement l'une de l'autre et un comportement antiferromagnétique lorsque l'alignement est parallèle.

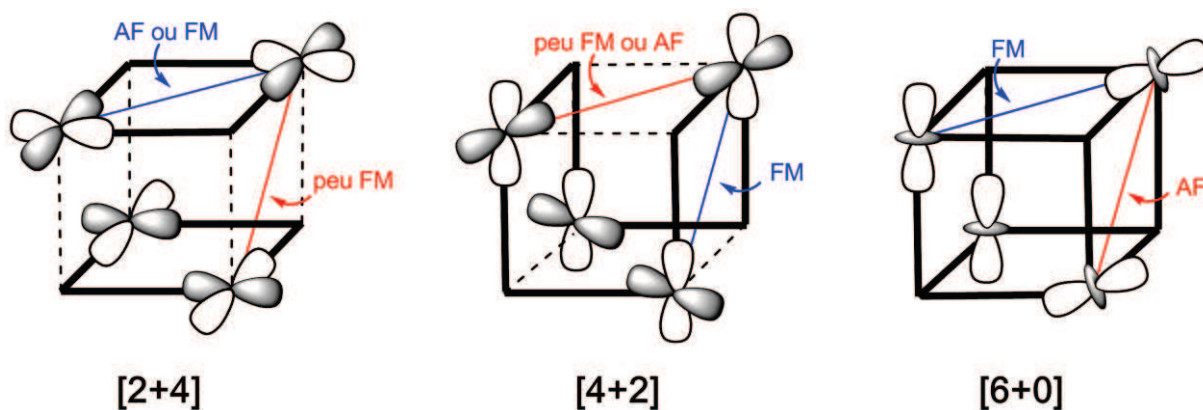


Figure I-32 : Interactions magnétiques au sein des trois familles de cubanes  $[\text{Cu}_4\text{O}_4]$  avec FM = interaction ferromagnétique et AF = antiferromagnétique.

Ce type de composé peut également jouer un rôle de précurseur dans le cadre de l'élaboration de cluster présentant des propriétés de molécule-aimant.<sup>[46,50]</sup>

Finalement, bien que les différents composés de type cubane de cuivre recensés dans la littérature soit majoritairement composés de cuivre au degré d'oxydation +II, certains exemples de cubane de  $\text{Cu}^I$  sont recensés. Ceux-ci sont construits à partir d'un ligand monodente et d'un halogène assurant la jonction entre les ions métalliques. C'est notamment le cas de l'exemple récent de X.Wang *et al.* qui publie la synthèse d'un tel cluster avec un cœur tétranucléaire  $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$  formé par des ligands de type styrylpyridine (Figure I-33).<sup>[51]</sup> Ce composé présente par ailleurs d'intéressantes propriétés d'absorption à deux photons.

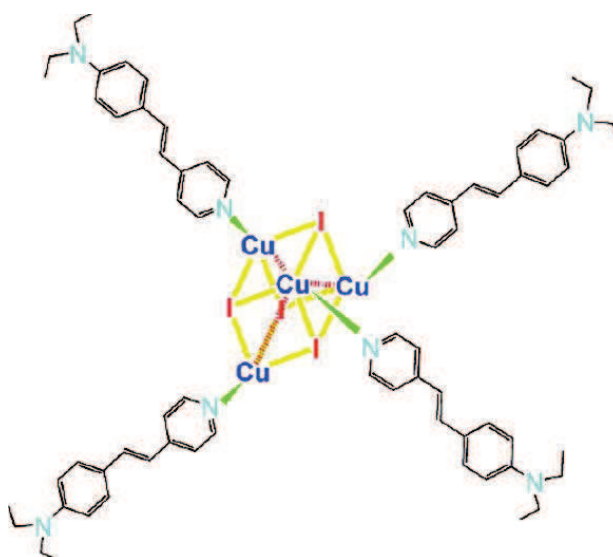


Figure I-33 : Structure d'un exemple de cubane de  $\text{Cu}^I$ .



## C. La photosensibilité

### 1. Généralités<sup>[9,52]</sup>

Un des buts de ces travaux de recherche est d'élaborer des complexes polyfonctionnels au sein desquels coexistent (idéalement de façon synergique) des propriétés magnétiques (cœur métallique) et des propriétés de photosensibilité liées aux motifs organiques. La photosensibilité d'un composé organique caractérise son aptitude, via sa structure propre, à réagir à certaines longueurs d'ondes du spectre lumineux. Ceci traduit le plus souvent sa capacité à absorber la radiation électromagnétique des photons et passer ainsi vers un état excité de plus haute énergie  $S_0 \rightarrow S_1$  ou  $S_0 \rightarrow S_2$ . Cet état d'énergie, relativement instable et de courte durée de vie, est généralement suivi d'une relaxation énergétique pouvant suivre différents processus représentés schématiquement sur le diagramme de Jablonski (Figure I-34).

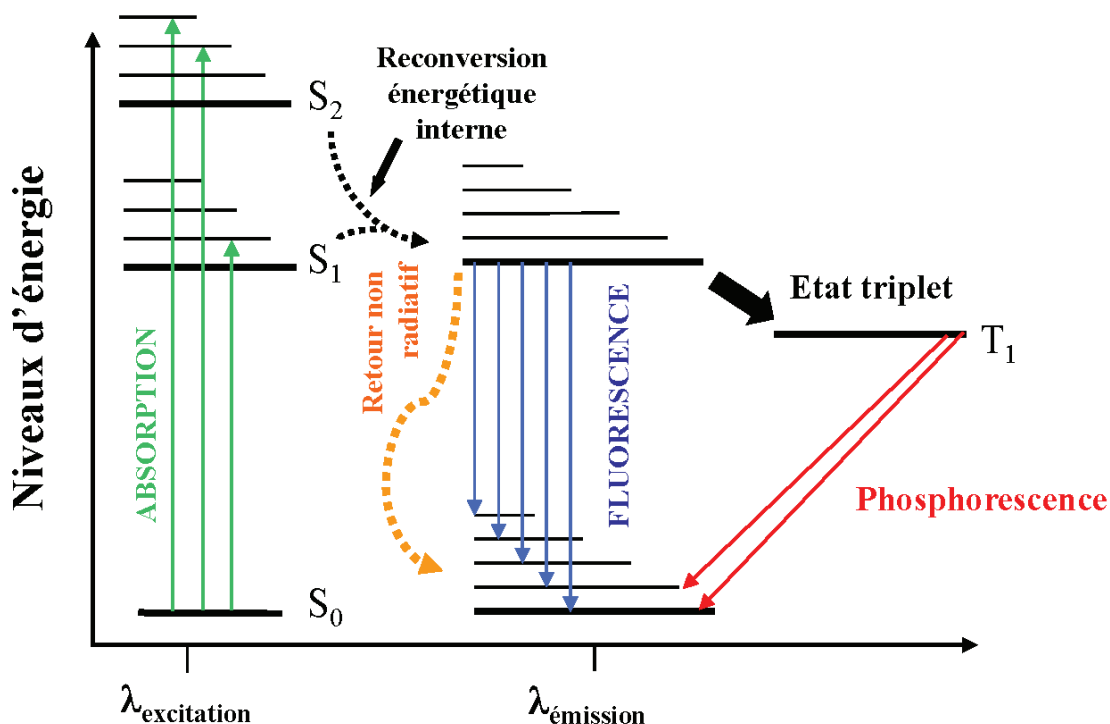


Figure I-34 : Diagramme de Jablonski.<sup>[52b]</sup>

Au travers de cette étude nous allons nous intéresser au photochromisme de certains motifs et à certains phénomènes physiques accompagnant la relaxation énergétique de l'état excité comme la fluorescence ou la phosphorescence. En effet, dans le domaine des matériaux dits "photosensibles", un intérêt particulier est porté aux modifications des propriétés de ces

composés sous l'action de la lumière. L'absorption de radiation électromagnétique par ce type de molécule va pouvoir engendrer des changements réversibles de leur structure moléculaire et/ou de leur structure macroscopique et ainsi avoir une influence sur de nombreuses propriétés ciblées. Dès lors de très nombreuses applications peuvent être envisagées comme la photo-électrochimie des semi-conducteurs, le domaine de la photographie et de la reprographie, la conversion photochimique de l'énergie solaire (développement de piles photogalvaniques et photovoltaïque), le stockage optique de l'information (disques optiques, holographie...).

## **2. Le photochromisme**

### **a. Généralités**

Le photochromisme caractérise l'aptitude d'une espèce chimique à exister sous deux formes A et B dont le passage de l'une à l'autre est induit réversiblement par absorption d'une radiation électromagnétique (photochromisme de type P) et/ou par voie thermique (photochromisme de type T). Les deux formes en équilibre A et B présentent un spectre d'absorption différent.

Le photochromisme de certains motifs est lié à des processus chimiques divers tels que des réactions péricycliques, des isomérisations *cis-trans*, des transferts d'atomes d'hydrogène ou de groupes intra-moléculaires, des processus de dissociation ou encore des transferts d'électrons (réactions redox).

Dans le cadre de ces travaux de recherche nous nous sommes particulièrement intéressés au photochromisme de l'unité azobenzène et l'anthracène mais également à la fluorescence de certains motifs comme le noyau Bodipy.

### **b. Photoisomérisation de l'azobenzène**

Le groupement azobenzène caractérise le motif construit par deux groupements phényles séparés entre eux par une liaison de type *azo*. Ce motif est très connu pour sa capacité à s'isomériser de façon réversible sous rayonnement UV.<sup>[53]</sup> Une excitation vers 380 nm induit le passage d'une configuration *trans* vers une configuration *cis* tandis qu'une irradiation dans le domaine du visible ou un apport d'énergie thermique induit le retour à la forme *trans*. Ce type d'isomérisation est également observé dans le cas des stilbènes<sup>[53]</sup> et de certains récepteurs photochromiques biologiques comme le rétinol (Figure I-35).<sup>[54]</sup>

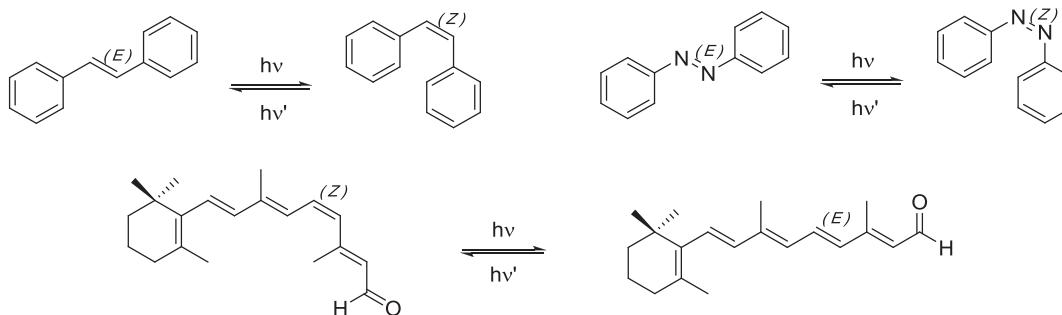


Figure I-35 : Exemples de composés photoisomérisables.

L'existence des deux configurations du groupement azobenzène a été mise en évidence par Hartley en 1937.<sup>[55]</sup> La forme *trans*, thermodynamiquement plus stable est séparée d'une énergie d'environ  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  de la configuration *cis*. Une différence de longueur entre les deux extrémités du squelette azobenzène existe entre les deux formes du motif avec environ  $3.5 \text{ \AA}$  d'écart de longueur entre eux (Figure I-36).<sup>[56]</sup>

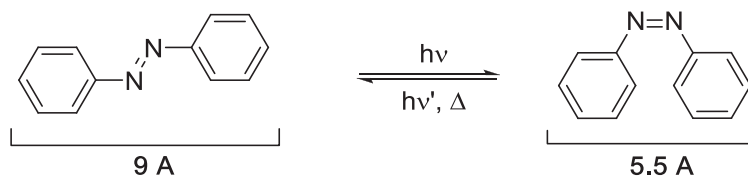


Figure I-36 : Différence de taille entre le *trans*-azobenzène et le *cis*-azobenzène.

Selon Rau, il existe trois classes d'azobenzènes classés en fonction du niveau de leurs états singulets de plus basse énergie : les azobenzènes, les aminoazobenzènes et les pseudostilbènes (Figure I-37).<sup>[57]</sup>

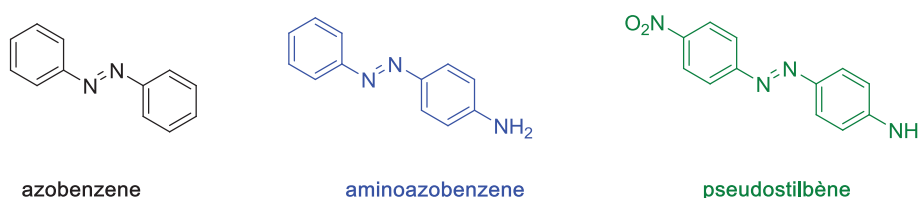


Figure I-37 : Classification des azobenzènes selon Rau.

De façon théorique, le groupement azobenzène présente pour chacune des classes deux types de transitions. Une première transition intense  $\pi \rightarrow \pi^*$ , et une seconde beaucoup plus faible  $n \rightarrow \pi^*$  (Figure I-38). Dans la plupart des cas, en fonction de la substitution et de la classe d'azobenzène utilisée, ces deux transitions se confondent sur le spectre d'absorption.

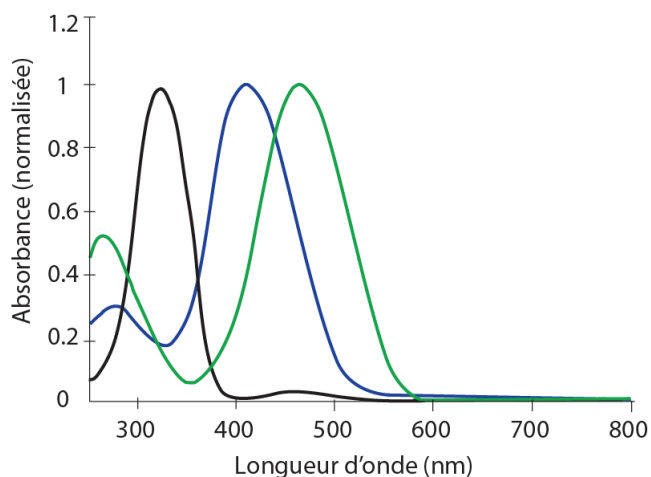


Figure I-38 : Absorption UV-Visible des différents azobenzènes (en noir : azobenzène, en bleu : aminoazobenzène, en vert : pseudostilbène) .

Le mécanisme d'isomérisation de l'azobenzène est à ce jour indéterminé et n'est explicité que par plusieurs hypothèses : un mécanisme d'inversion et un mécanisme de rotation. Il est suggéré qu'un mécanisme d'inversion est impliqué suite à une excitation à l'état singulet  $S_1$  et plutôt une rotation suite à la formation d'un état singulet  $S_2$  (Figure I-39).<sup>[57]</sup>

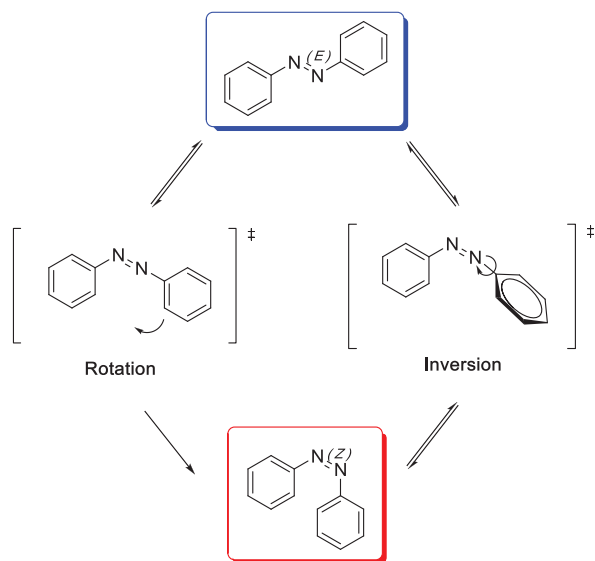


Figure I-39 : Mécanismes d'isomérisation de l'azobenzène.

La différence de géométrie entre les deux configurations de l'azobenzène provoquée par simple rayonnement lumineux en fait un motif de choix dans la synthèse de matériaux innovants photosensibles. Il est ainsi utilisé dans la synthèse d'interrupteurs moléculaires ou encore de dispositifs de stockage optique.

### c. Photodimérisation de l'anthracène

Le motif anthracène présente un photochromisme lié à une réaction péricyclique. C'est le cas de nombreux motifs connus comme le norbornadiène qui présente un équilibre avec sa forme quadricyclane ou encore les diaryléthènes qui existent sous deux formes (ouverte et

fermée) (Figure I-40). Ce type de photochromisme est très étudié de nos jours puisqu'il permet un stockage important d'énergie et trouve une application dans le domaine notamment des récepteurs photovoltaïques.<sup>[52]</sup>

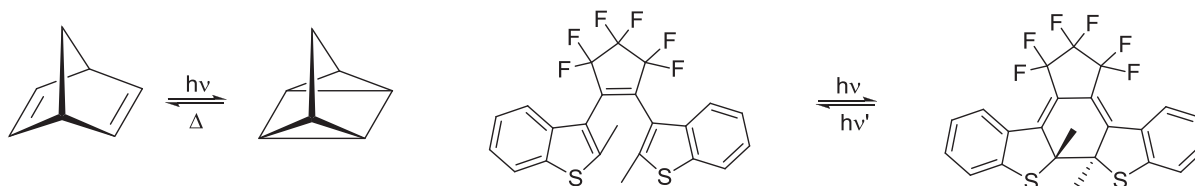


Figure I-40 : Exemples de photochromisme lié à une réaction péricyclique.

L'unité anthracène, hydrocarbure aromatique composé de trois cycles benzéniques, est très étudiée pour ses propriétés de fluorescence mais surtout pour sa capacité à dimériser sous rayonnement UV.<sup>[58]</sup> Cette dimérisation, résultant d'une transition  $\pi$ - $\pi^*$ , représente un véritable modèle de photocycloaddition  $4\pi+4\pi$  (Figure I-41). Il est démontré que la dimérisation pouvait avoir lieu entre deux motifs anthracènes séparés d'une distance d'environ 4.0 Å minimum et que les monomères pouvaient être reformés par simple chauffage. Le spectre d'absorption d'un monomère présente généralement une structure fine de toutes les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  entre 300 et 400 nm environ. L'aromaticité centrale étant brisée pour le dimère, celui-ci est caractérisé par une perte considérable des propriétés d'absorption.

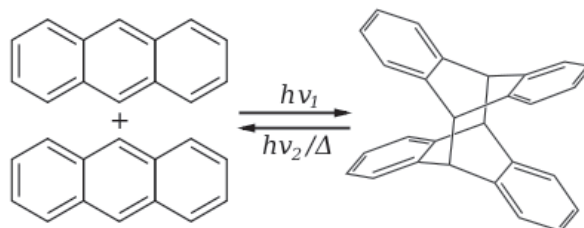


Figure I-41 : Photodimérisation de l'anthracène.

#### d. Applications en synthèse de complexes innovants

Il apparaît dès lors intéressant, dans le domaine de la synthèse de matériaux originaux de pouvoir construire des molécules uniques comportant un cœur métallique d'une part et une unité photochromique d'autre part. Ceci constitue une approche efficace pour obtenir des dispositifs moléculaires innovants dont les propriétés reposent sur deux potentiels phénomènes distincts. Premièrement l'effet du cœur métallique sur la photo-transformation de l'unité photochromique, et deuxièmement la modification des propriétés du cœur métallique induite par la transformation du photochrome (Figure I-42).

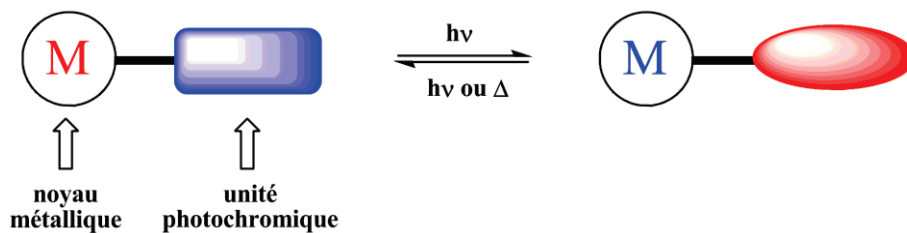


Figure I-42 : Stratégie d'obtention de dispositifs moléculaires innovants photosensibles.

Beaucoup de composés de ce type, comportant un motif azobenzène ou anthracène comme unité photochromique, notamment associé à des ligands de type bipyridine et terpyridine, voir même une base de Schiff, sont élaborés (Figure I-43).<sup>[59]</sup>

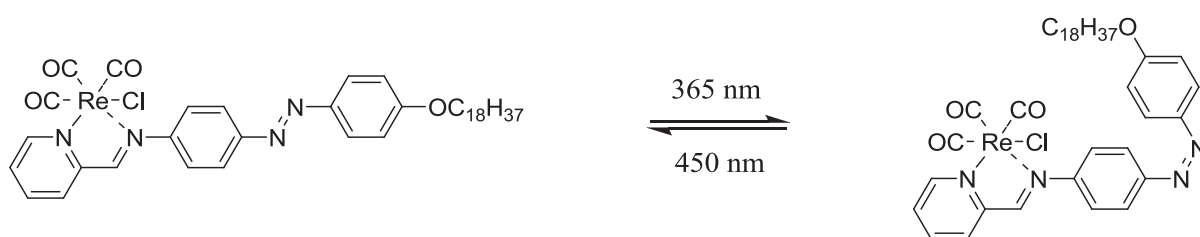


Figure I-43 : Propriétés d'un complexe de Re porteur de ligand azobenzène.

Par exemple, des complexes de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  présentent un double comportement photoinduit (Figure I-44).<sup>[60]</sup> En effet, la photoluminescence du complexe est inexistante lorsque les unités azobenzènes se présentent sous leur forme *trans*, tandis qu'une émission du composé est observée vers 600 nm après excitation de celui-ci à 366 nm lorsque les azobenzènes sont en configuration *cis*.

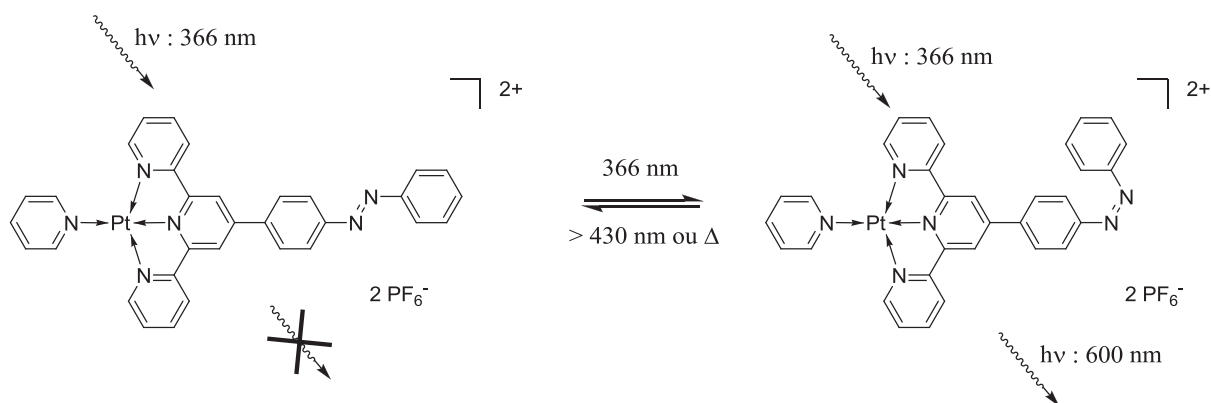


Figure I-44 : Photoluminescence d'un complexe de Pt formé par un ligand azobenzène.

Certaines équipes de recherche montrent également la capacité de certains complexes comportant des motifs azobenzènes à s'isomériser réversiblement par action d'une seule et même longueur d'onde grâce au couplage avec une réaction redox du cœur métallique.

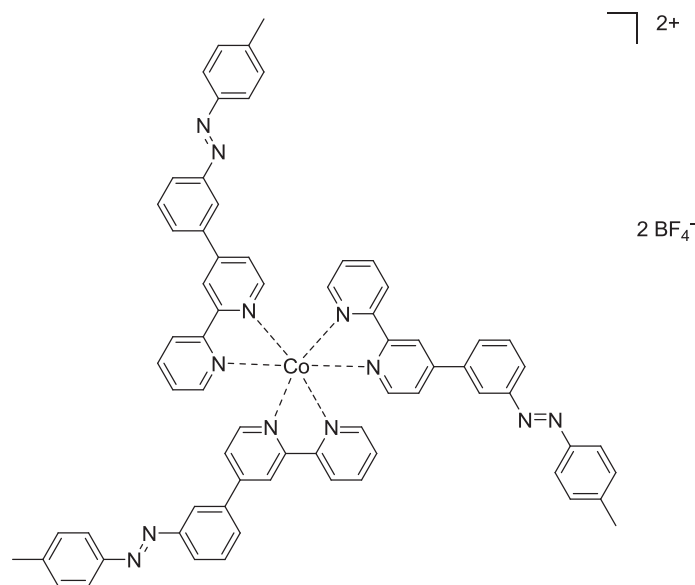


Figure I-45 : Complexe de Co présentant une photoluminescence liée à son activité redox.

C'est notamment le cas de ce type de complexe de Co (Figure I-45).<sup>[61]</sup> En effet, leur forme Co<sup>II</sup> induit l'isomérisation des motifs azobenzènes après irradiation à 365 nm. Une oxydation chimique de ces espèces conduit à la formation de complexes de Co<sup>III</sup> pour lesquels les unités azobenzènes reviennent à la forme *trans* toujours avec une irradiation à 365 nm.

Est également mis en évidence la capacité de certains complexes de Pt<sup>II</sup> porteurs de deux ligands azobenzènes différents à réagir à trois différentes irradiations lumineuses liées à l'isomérisation consécutive des différents ligands (Figure I-46).<sup>[62]</sup>

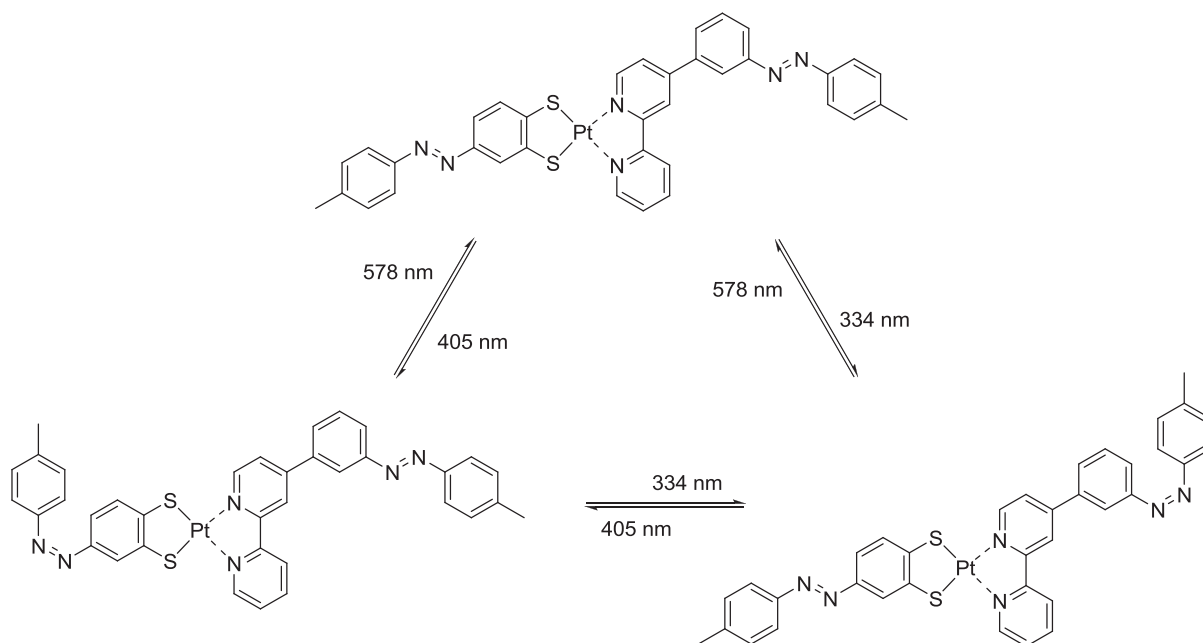


Figure I-46 : Complexe de Pt formé par deux ligands azobenzènes différents.

Par ailleurs, McSkimming *et al.* publient l'utilisation de ligands aza éther couronne porteurs d'un motif anthracène comme ligands précurseurs à la formation de complexes bistables (Figure I-47).<sup>[63]</sup>

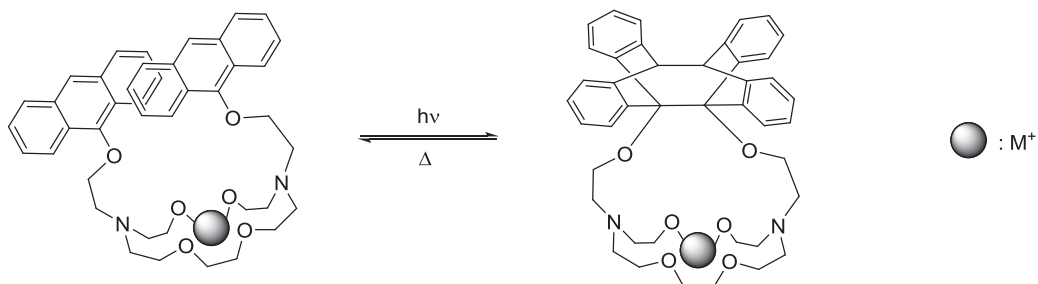


Figure I-47 : Photosensibilisation d'un ligand aza éther couronne porteur d'une fonction anthracène.

Ils mettent ainsi en évidence la capacité des motifs anthracènes à dimériser après irradiation à  $\lambda > 300$  nm et le processus inverse par apport d'énergie thermique. Ils montrent par ailleurs que ce processus inverse est très dépendant de la taille du cation métallique complexé. En effet le taux de retour inverse est diminué avec la complexation de noyaux de petite taille et augmenté avec les noyaux de taille plus importante ( $Rb^+$ ).

Un autre exemple est décrit par Castellano *et al.* avec un complexe de  $Ru^{II}$  formé par un ligand de type bipy porteur d'un noyau anthracène (Figure I-48).<sup>[64]</sup>

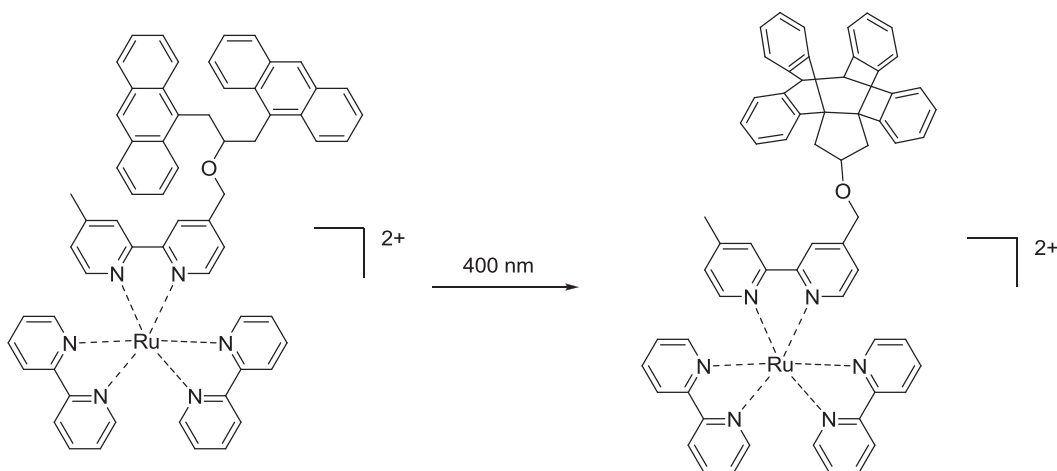


Figure I-48 : Photosensibilisation d'un complexe de Ru porteur de ligand anthracène.

La fixation de ce type de complexe sur une matrice polystyrène permet de mettre en évidence son application pour la lecture d'information binaire photoinduite liée au phénomène de dimérisation (dans ce cas irréversible) des motifs anthracène après irradiation à 400 nm.

### 3. La fluorescence



### a. Généralités<sup>[65]</sup>

La fluorescence est caractérisée par une relaxation énergétique d'un état singulet excité vers un état fondamental de plus basse énergie sous forme de photon. Ce phénomène d'émission, issu de l'état excité de plus basse énergie  $S_1$ , se produit généralement lorsque la durée de relaxation entre ces deux états est plus courte que la durée de conversion intersystème. Dans le cas contraire, l'émission issue de l'état triplet formé est émise sous forme de phosphorescence (phénomène généralement plus long et déplacé vers des longueurs d'ondes plus grandes par rapport à la fluorescence).

Un fluorophore est caractérisé par plusieurs paramètres tels que son rendement quantique de fluorescence  $\Phi$  et sa durée de vie  $\tau$ . Le rendement quantique  $\Phi$ , exprimé par rapport à la valeur standard d'un fluorophore connu, correspond au ratio du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Il est généralement calculé par intégration de l'intensité à une longueur d'onde donnée et comparée avec celle du fluorophore standard choisi.

$$\Phi_{exp} = \Phi_{ref} \times \frac{F \{1 - \exp(-A_{ref} \ln 10)\} n^2}{F_{ref} \{1 - \exp(-A \ln 10)\} n_{ref}^2}$$

avec  $\Phi$  le rendement quantique,  $F$  est la valeur d'intégration de l'émission corrigée et  $A$  la densité optique. L'indice *ref* symbolise le fluorophore de référence.

Un intérêt particulier est porté à la synthèse de fluorophores qui présentent une émission dans le domaine du visible. De nos jours de nombreuses familles de composés possèdent ces caractéristiques. Par exemple les fluorescéines, les rhodamines ou encore les cyanines (Figure I-49).

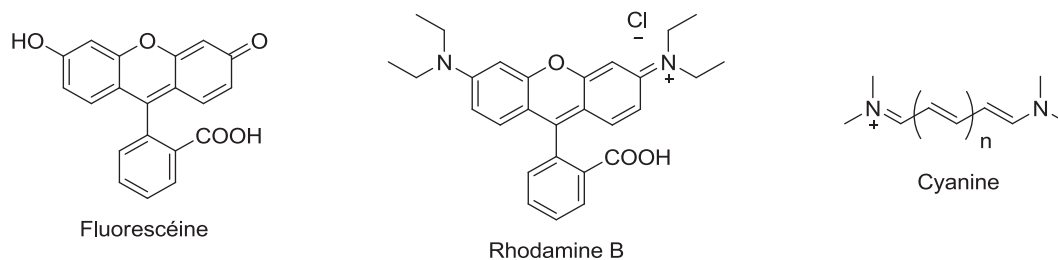


Figure I-49 : Exemples de motifs fluorescents.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de synthétiser des ligands portant un motif Bodipy. En effet, ceux-ci sont très connus pour leur fluorescence à fort rendement quantique.

### b. Le motif Bodipy

Les composés dits "Bodipy" caractérisent les molécules porteuses d'un groupement BOron DIPYrrométhènes (Figure I-50).

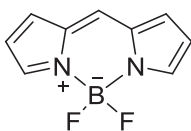


Figure I-50 : Cœur Bodipy.

La synthèse du motif a été initiée par l'équipe de Treibs et Kreuzer en 1968 et ce dernier a depuis été largement utilisé et décoré en vue d'obtenir de puissantes sondes fluorescentes.<sup>[66]</sup>

L'unité Bodipy présente de multiples avantages. En effet, elle révèle généralement une émission dans la zone entre 510 et 800 nm, un haut coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon > 50\,000$ ), un important rendement quantique ( $\Phi > 70\%$ ), une bonne photostabilité et stabilité chimique.<sup>[67]</sup>

Parmi la multitude d'exemples recensés dans la littérature, il ressort comme challenge synthétique de substituer à façon le motif Bodipy tout en conservant ses propriétés de luminescence, voir en les exacerbant. En effet, ce groupement est utilisé dans de multiples domaines tels que l'imagerie cellulaire, la production de cellules photovoltaïques, l'étude d'absorption à deux photons, le marquage biologique etc...<sup>[68]</sup>

Le motif est généralement construit à partir d'un chlorure d'acide ou d'une fonction aldéhyde sur laquelle sont condensées deux molécules de pyrroles trisubstitués. Le dipyrrole obtenu est par la suite oxydé puis mis en présence d'une base et de  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  pour donner le groupement BODIPY (Schéma I-9).

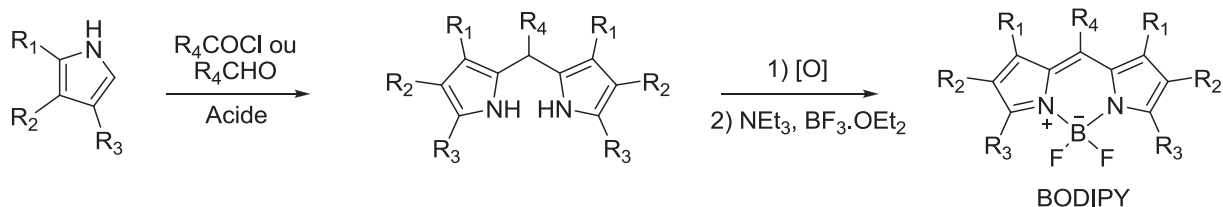


Schéma I-9 : Synthèse du cœur Bodipy.

### c. Applications en chimie de coordination

Parmi les multiples exemples d'application du motif Bodipy au sein de composés divers, cette partie s'intéresse tout particulièrement à sa présence au sein de ligands pour la synthèse de complexes de coordination.

De part ses propriétés de luminescence, le motif Bodipy est retrouvé dans de nombreux composés visant à la reconnaissance de cation métallique. En effet, par un processus d'extinction de fluorescence "ON-OFF", ou d'activation de celle-ci "OFF-ON", le motif Bodipy va pouvoir présenter dans ces composés deux états différents de luminescence liés à la présence ou non de cations spécifiques.

A titre d'exemples, peuvent être citées des sondes spécifiques dédiées à la reconnaissance de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ou encore de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  basée sur un mécanisme de type OFF-ON de la fluorescence du ligand avant et après coordination (Figure I-51).<sup>[69]</sup>

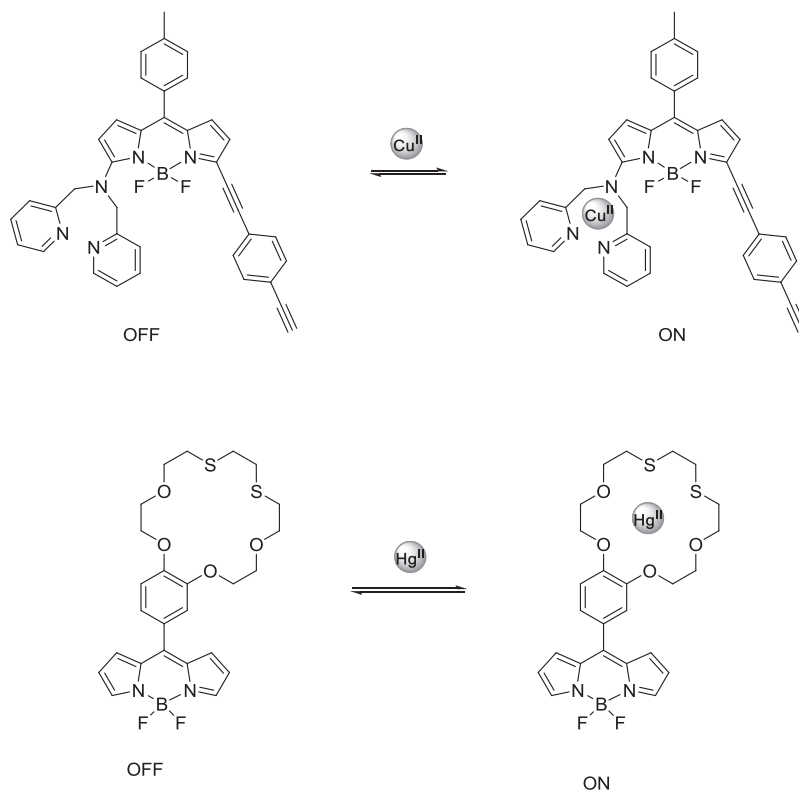


Figure I-51 : Sondes de reconnaissance de cations métalliques issues de motif Bodipy.

D'autres équipes illustrent l'application de certains complexes comportant l'unité Bodipy, notamment de Zn pour la détection de Nitroxyl ( $\text{HNO}$ ) et de NFTs (enchevêtrements neurofibrillaires, application dans le traitement de la maladie d'Alzheimer) là encore basée sur un mécanisme d'accentuation de la fluorescence OFF-ON après chélation (Figure I-52).<sup>[70]</sup>

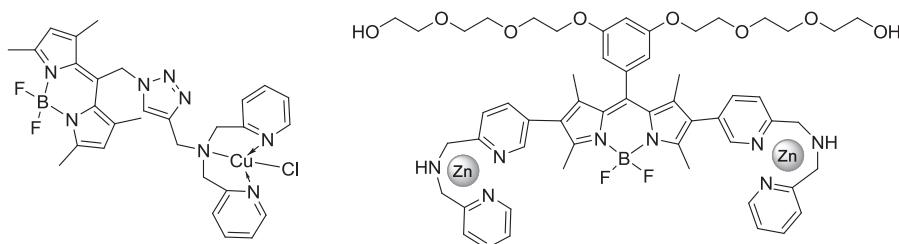


Figure I-52 : Complexe de Cu et Zn comportant un motif Bodipy.

Un mécanisme de type ON-OFF est également retrouvé pour certaines sondes de détection de cations métalliques. Par exemple dans la détection de cation  $\text{Zn}^{\text{II}}$  par une sonde de type bipyridyl-Bodipy pour laquelle une extinction de fluorescence est observée du à la présence du cation métallique via un processus de PET oxydant (Figure I-53).<sup>[71]</sup>

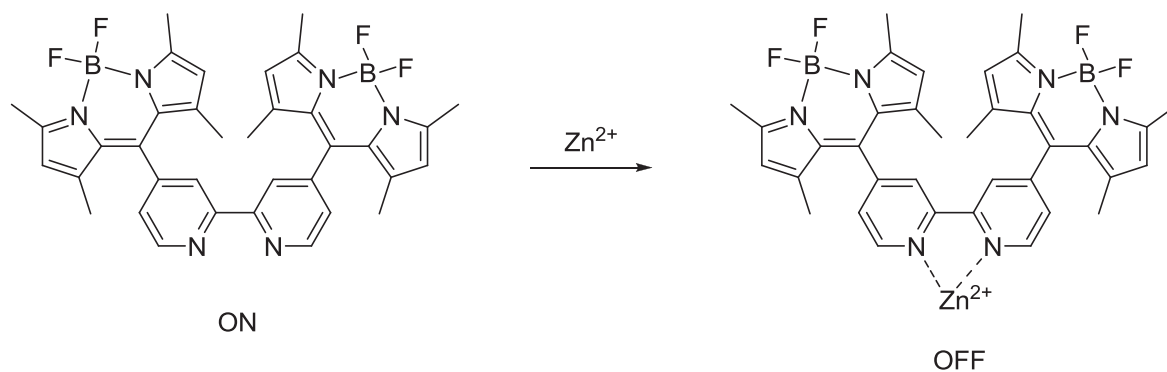


Figure I-53 : Sonde de reconnaissance du cation  $Zn^{2+}$  comportant un motif Bodipy.

Il est également mis en évidence la capacité des complexes d'Ir ou de Ru à stabiliser l'état triplet du motif Bodipy et sont ainsi utilisés pour engendrer une phosphorescence de celui-ci (Figure I-54).<sup>[72]</sup>

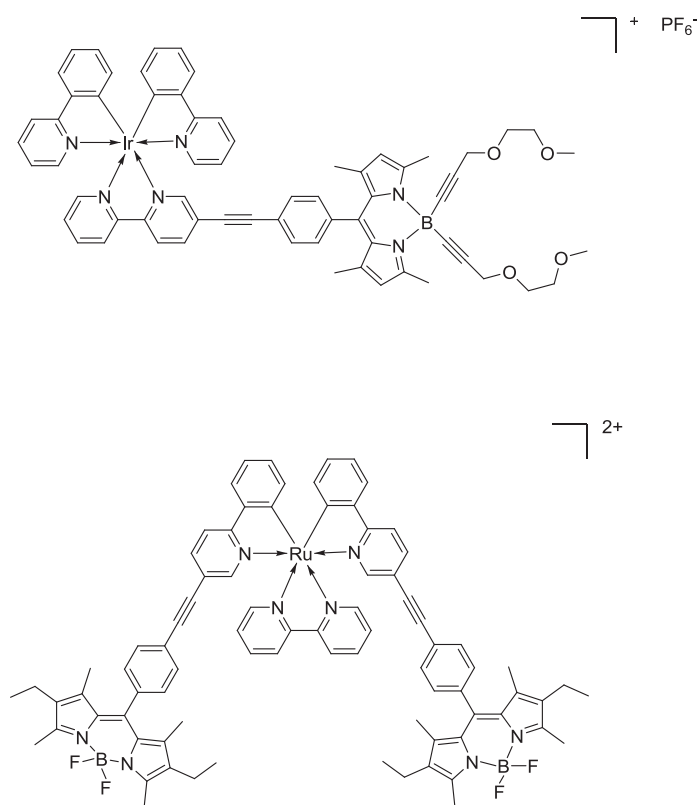


Figure I-54 : Complexes d'Ir et de Ru comportant un motif Bodipy.

## **Chapitre II**

---

### **Synthèse des ligands**

---

## A. Synthèse des ligands énaminones bidentes

### 1. Voie générale

Une des voies les plus simples pour accéder aux ligands énaminones bidentes fonctionnalisés sur l'atome d'azote, consiste en la réaction d'addition-élimination d'une amine primaire dérivée d'une fonctionnalité  $R_1$ , sur une énone halogénodifluorométhylée de type (*E*)-4-alkoxy-1,1,1-halogénodifluorobut-3-en-2-one non substituée en position 4 (Schéma II-1).

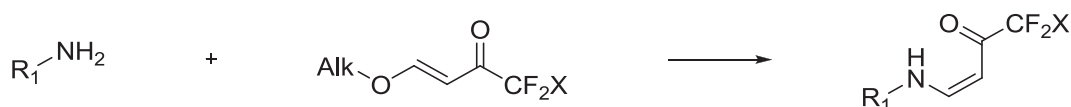


Schéma II-1 : Voie générale d'obtention d'énaminone halogénodifluorométhylée.

Dans notre cas, les ligands énaminones trifluorométhylés bidentes sont obtenus via l'addition d'une amine primaire sur la (*E*)-4-éthoxy-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one **1** (Schéma II-2).

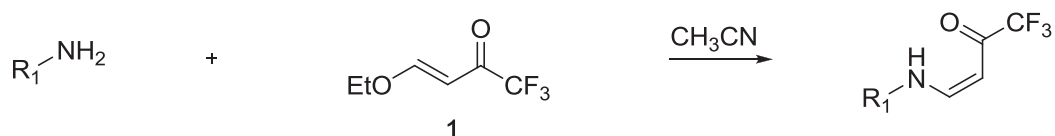


Schéma II-2 : Voie générale d'obtention d'énaminone trifluorométhylée bidente.

Les ligands ainsi formés sont obtenus en configuration *Z* exclusivement, en raison de la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le proton porté par l'atome d'azote et le carbonyle voisin. Ceci va alors bloquer la structure dans cette configuration thermodynamiquement favorable.

Le schéma de synthèse II-2, représentant la dernière étape synthétique de formation des ligands bidentes, implique l'obtention préalable d'une part de l'énone trifluorométhylée **1**, et d'autre part de l'amine primaire dérivée de la fonctionnalité  $R_1$  que l'on souhaite introduire sur le ligand bidente.

#### a. Synthèse de l'énone trifluorométhylée **1**

La réaction met ici en jeu l'éthyl vinyl éther et l'anhydride trifluoroacétique en présence de pyridine dans le dichlorométhane anhydre, selon un mécanisme d'acylation (Schéma II-3).<sup>[73]</sup>

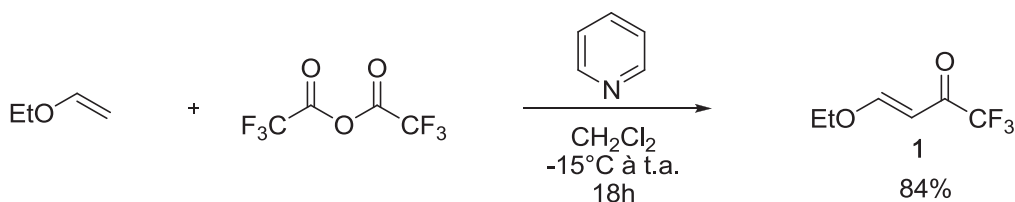


Schéma II-3 : Synthèse de l'énone trifluorométhylée 1.

La réaction est réalisée ici dans des conditions opératoires douces (de -15°C à t.a.) et sous atmosphère inerte d'argon en raison de la forte réactivité de l'anhydride trifluoroacétique et de son potentiel risque d'hydrolyse en acide trifluoroacétique. L'énone **1** est ainsi obtenue sous configuration *E* exclusivement avec un rendement supérieur à 80% ne nécessitant aucune purification supplémentaire après simple extraction liquide-liquide et un lavage acide pour éliminer la pyridine.

### b. Obtention des amines primaires

Les amines primaires, dérivées de simples groupements R<sub>1</sub> sont généralement accessibles commercialement. C'est le cas de la plupart des amines dérivées d'un simple noyau phényle utilisées dans cette étude (aniline, 4-bromoaniline...), mais également de certaines amines primaires plus complexes comme le 2-aminoanthracène ou l'aminoazobenzène (Figure II-1).

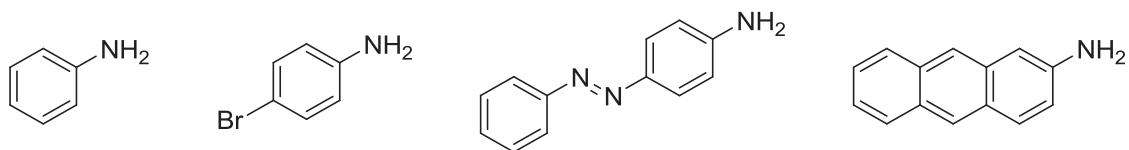


Figure II-1 : Amines primaires commercialement disponibles.

L'aminoazobenzène est commercialement disponible chez certains fournisseurs. Par commodité, il est cependant préparé au laboratoire via une méthode de synthèse connue utilisant l'aniline comme principal réactif et impliquant la formation d'un triazène intermédiaire (**2**). Ce triazène est synthétisé via la formation *in situ* du sel de diazonium dérivé de l'aniline et de la condensation d'un deuxième équivalent d'aniline sur celui-ci. Cet intermédiaire, comme tous les composés de type triazène, se comporte comme un sel de diazonium masqué beaucoup plus stable que ces derniers. Finalement, ce diazonium masqué (**2**) réagit comme un électrophile subissant l'attaque de l'aniline (via la position 4 de celle-ci), pour donner l'amine primaire **3** désirée (Schéma II-4).<sup>[74]</sup>

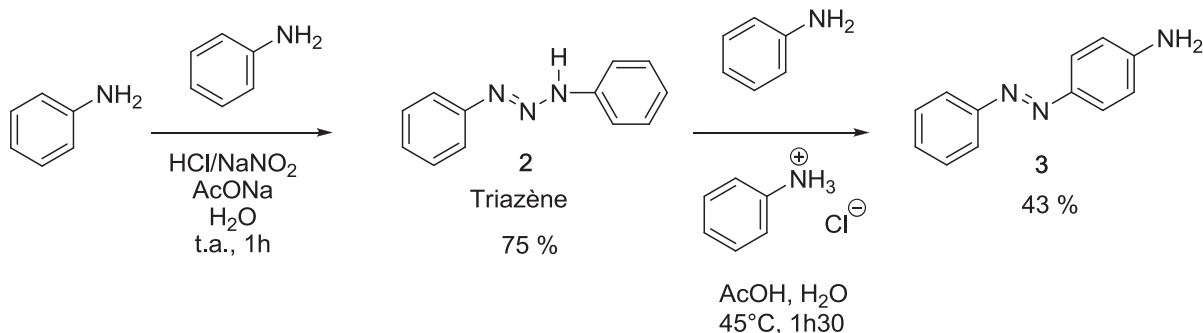


Schéma II-4 : Voie de synthèse de l'aminobenzène.

Cette voie de synthèse, impliquant l'utilisation d'aniline comme principal réactif, représente une méthode économique de choix pour construire l'amine **3**.

### c. Synthèse des ligands

L'addition des différentes amines primaires choisies sur l'énone trifluorométhylée **1** conduit aux ligands bidentes désirés avec des rendements globaux satisfaisants compris entre 70% et 95% (Schéma II-5). Dans le cas de ces réactions, les amines primaires utilisées sont assez nucléophiles pour réagir avec l'énone **1** sans être au préalable déprotonées par une base éventuelle. La plupart des énaminones bidentes trifluorométhylées formées ici précipitent dans l'acétonitrile et sont donc purifiées par simple filtration et lavage rapide à l'acétonitrile froid; le filtrat permet de récupérer du ligand après évaporation et purification sur gel de silice. Dans chacun des cas, la présence d'un proton déblindé vers 11-12 ppm en RMN <sup>1</sup>H traduit bien la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire et donc d'une configuration *Z* de chacun des ligands obtenus.

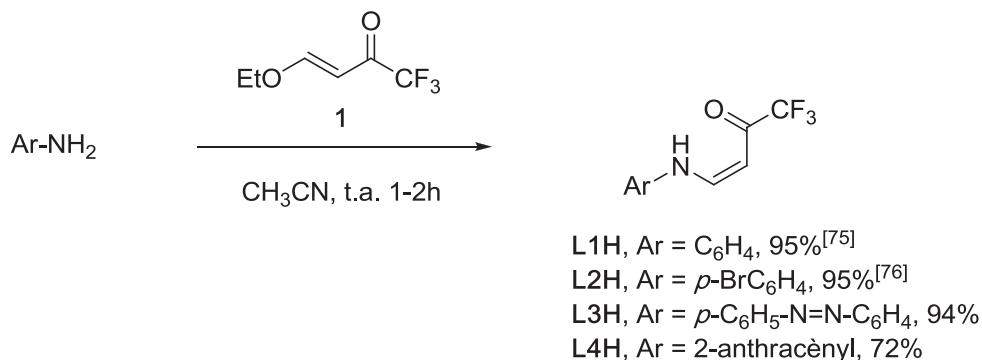


Schéma II-5 : Synthèse des ligands énaminones bidentes.

Une évaporation lente du solvant d'une solution contenant **L4H** a permis d'en obtenir des monocristaux (sous forme de cubes verts pâles) de qualité suffisante pour résoudre et affiner, par diffraction des rayons X, sa structure cristalline (Figure II-2).



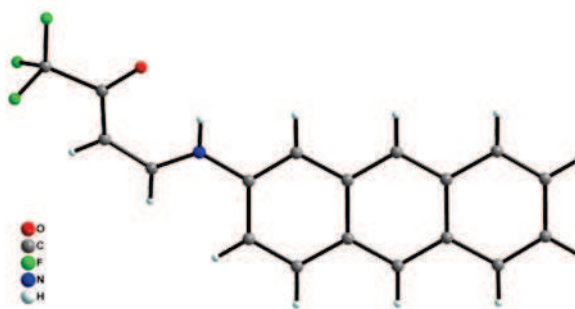


Figure II-2 : Structure cristalline du ligand bidenté L4H.

Le ligand **L4H** cristallise dans le système orthorhombique  $Pn2_1a$ . La structure nous permet de vérifier que le motif énamine est bien sous configuration *Z* à l'état solide. En effet une distance courte entre le proton porté par l'atome d'azote et l'oxygène du carbonyle voisin suggère bien la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. De plus l'empilement cristallin de ce composé révèle la présence d'interactions  $F \cdots H$  entre groupements  $CF_3$  et d'une part les protons aromatiques portés par le motif anthracène et d'autre part le proton vinylique en position 3 de l'unité énamine (Annexe A1).

## 2. Synthèse du ligand bidenté portant un motif TTF

### a. Protocole A

Dans le cas présent, et par analogie avec la méthode usuelle, une première approche consiste à synthétiser l'amine primaire dérivée du motif TTF (tétrathiafulvalène) grâce à un couplage de type Stille entre le dérivé stannylé du TTF et le 4-bromonitrobenzène pour obtenir dans un premier temps le composé nitré **4**.<sup>[77]</sup> L'intermédiaire stannylé est obtenu via la formation préalable du lithien correspondant à basse température par l'utilisation de *n*-BuLi à  $-78^\circ\text{C}$  puis l'ajout d'un équivalent de chlorotributylstannane conduit à la substitution électrophile de celui-ci pour former l'intermédiaire désiré (Schéma II-6).

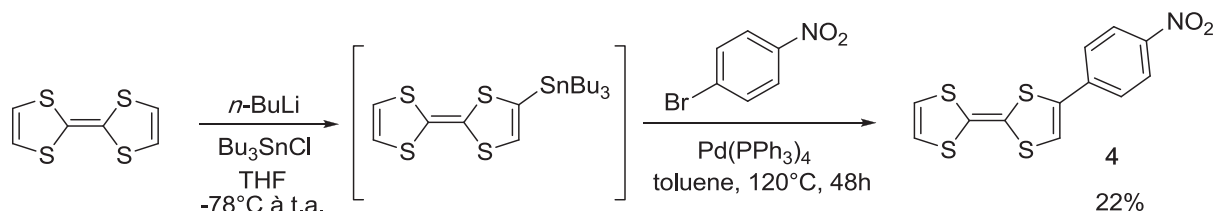


Schéma II-6 : Obtention du composé **4**.

Le groupement nitro est par la suite réduit par l'utilisation de poudre d'étain en milieu acide à 80°C dans l'éthanol, puis l'amine primaire obtenue<sup>[78]</sup> est ensuite ajoutée à l'énone trifluorométhylée **1** pour conduire au ligand bidenté **L5H** (Schéma II-7).

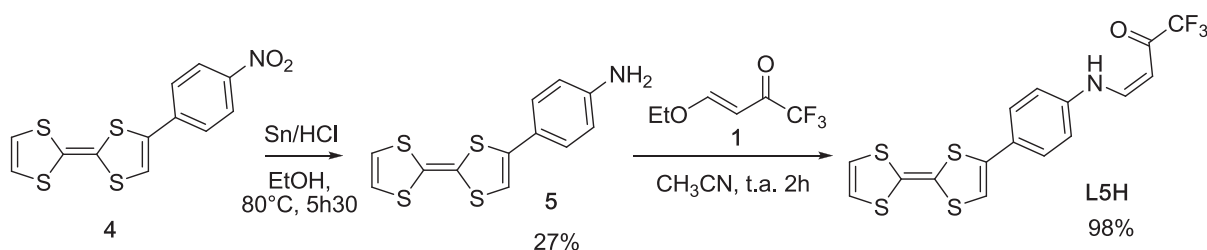


Schéma II-7 : Synthèse du ligand bidenté **L5H** via le protocole A.

Cependant, le faible rendement global de cette voie de synthèse (6%), ainsi que les purifications délicates associées à la solubilité partielle et problématique des dérivés de ce type de motif TTF dans de multiples solvants organiques nous conduisent à envisager une voie de synthèse alternative décrite dans le protocole B.

### b. Protocole B

Celle-ci consiste à introduire le motif TTF en fin de synthèse par réaction de couplage sur l'énaminone bidenté préalablement construite et dérivée de la 4-bromoaniline (Schéma II-8). Cette procédure constitue le premier exemple de couplage organométallique réalisé sur une énaminone trifluorométhylée.

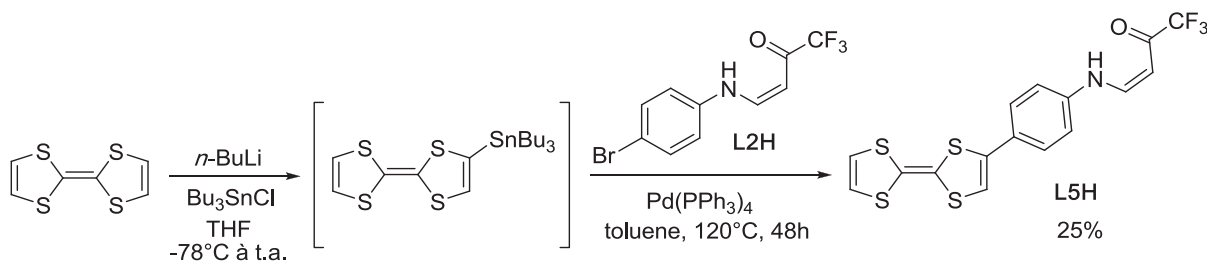


Schéma II-8 : Synthèse du ligand bidenté **L5H** via le protocole B.

En introduisant de cette façon le groupement TTF en fin de synthèse, on s'affranchit de certaines étapes de purification délicates augmentant ainsi le rendement global d'obtention du composé **L5H** (24%).

## 3. Synthèse des ligands bidentes portant un motif Bodipy ou Verdazyle

### a. Le motif Bodipy

Ici encore, la méthode utilisée consiste à accéder dans un premier temps à l'amine primaire dérivée du motif Bodipy. Tout d'abord, la condensation de deux équivalents de Kryptopyrrole (2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole) sur la fonction aldéhyde du 4-nitrobenzaldéhyde en milieu acide, suivi d'une oxydation au DDQ et d'un traitement au  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  en milieu

basique conduit au dérivé nitré **6** avec un rendement global de 45% (Schéma II-9).<sup>[79]</sup> Le Kryptopyrrole est utilisé comme réactif de départ en raison du fort rendement quantique de fluorescence du cœur Bodipy correspondant, pour des raisons de solubilité mais également pour éviter tout risque de polymérisation des noyaux pyrroles, ici triplement substitués.

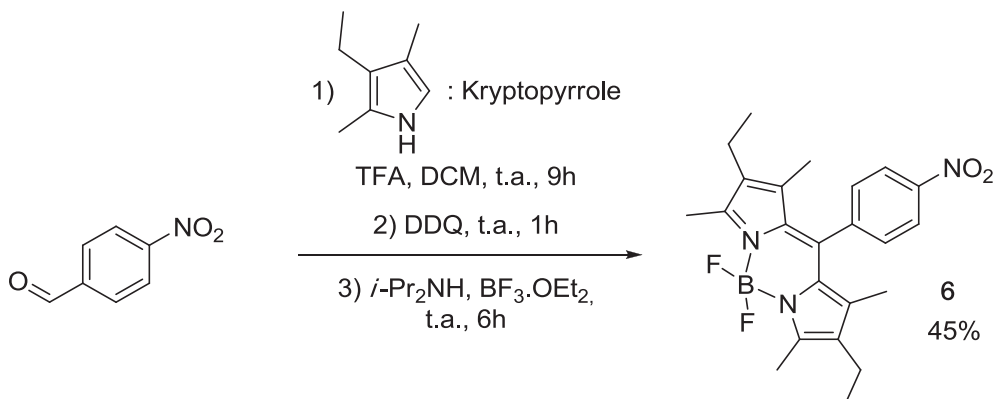


Schéma II-9 : Synthèse du dérivé nitré **6**.

Par la suite, le groupement nitro est réduit par hydrogénation catalysée au Pd/C qui représente une méthode plus douce que l'association Sn/HCl, et ainsi moins risquée en termes de réactivité vis-à-vis du cœur Bodipy.

L'amine primaire **7** ainsi formée<sup>[80]</sup> avec un rendement de 80% est condensée ensuite sur l'énone trifluorométhylée **1** pour donner le ligand bidenté **L6H** correspondant (Schéma II-10).

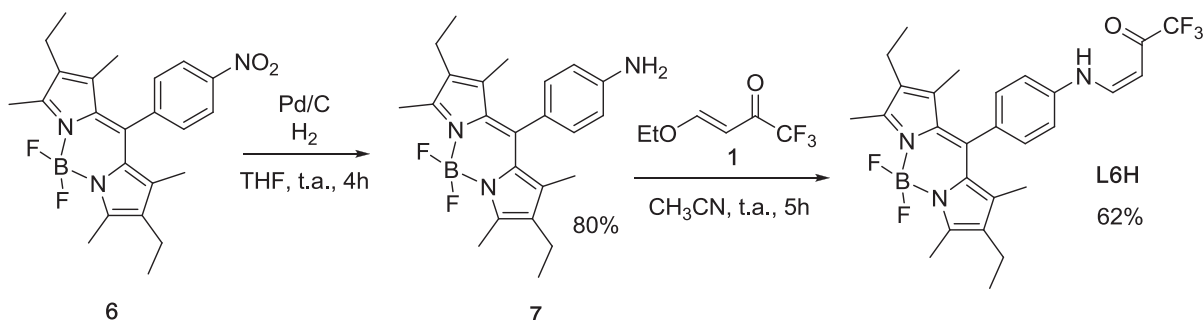


Schéma II-10 : Synthèse du ligand bidenté **L6H**.

Une évaporation lente des solvants (un mélange DCM/MeOH 1/1) d'une solution de ce ligand permet d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour résoudre puis affiner sa structure cristalline par diffraction des rayons X (Figure II-3). Celle-ci met en évidence une torsion de la pince énamine et de l'espaceur phényle par rapport au cœur Bodipy pour ainsi réduire les interactions stériques entre eux. Au sein de l'empilement cristallin, les différents composés sont liés entre eux par la présence d'interactions F...H entre le groupement BF<sub>2</sub> du motif Bodipy porté par un ligand et les protons du groupement méthyle porté par les noyaux pyrroles d'un second ligand (Annexe A1).

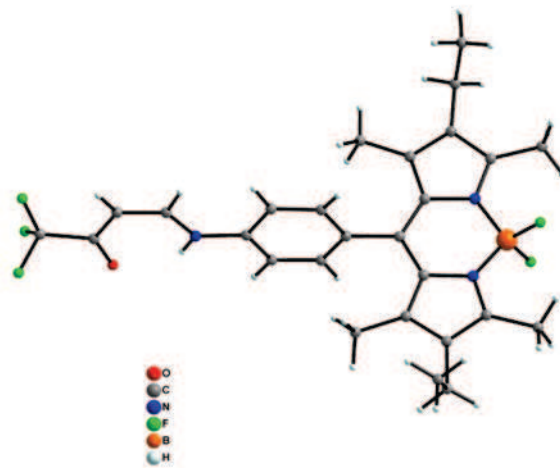


Figure II-3 : Structure cristalline du ligand L6H.

### b. Le motif Verdazyle

Tout comme dans le cas du dérivé Bodipy, le motif Verdazyle se construit par une condensation d'amine sur un groupement aldéhyde; le 4-nitrobenzaldéhyde, est choisi également comme réactif de départ. L'amine utilisée dans ce cas est la *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide,<sup>[81a]</sup> assez nucléophile pour être condensée sur celui-ci par simple chauffage dans le méthanol et sans catalyse acide (Schéma II-11).

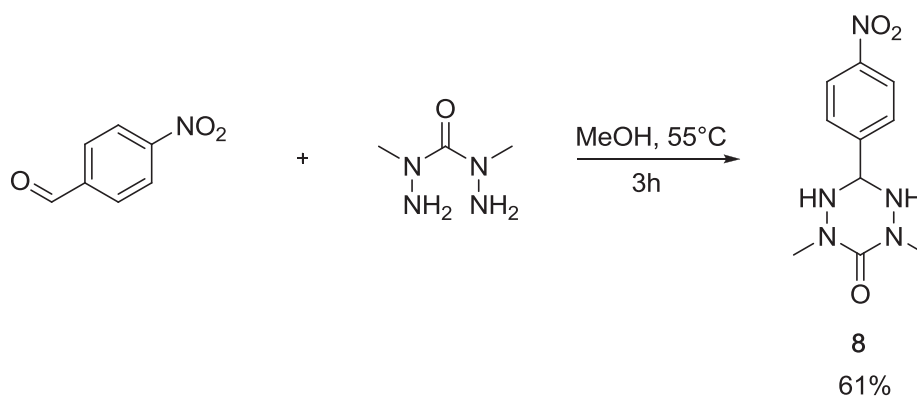


Schéma II-11 : Synthèse du composé **8**.<sup>[81b,81c]</sup>

L'hydrogénation catalysée au Pd/C représente la méthode de choix pour réduire le groupement nitro du composé **8** obtenu. Cependant, dans le cas présent, une attention particulière est portée sur le temps de réaction. En effet, une hydrogénation prolongée du composé **8** dans ces conditions conduit au détachement du cœur Verdazyle remplacé par un simple groupement méthyle caractérisé par l'obtention de *p*-toluidine **10** (Schéma II-12).<sup>[81d]</sup> Ainsi, la réaction est suivie par CCM pour pouvoir arrêter le processus après réduction du groupement nitro, conduisant à l'obtention de l'amine primaire **9**, et avant rupture du noyau Verdazyle.

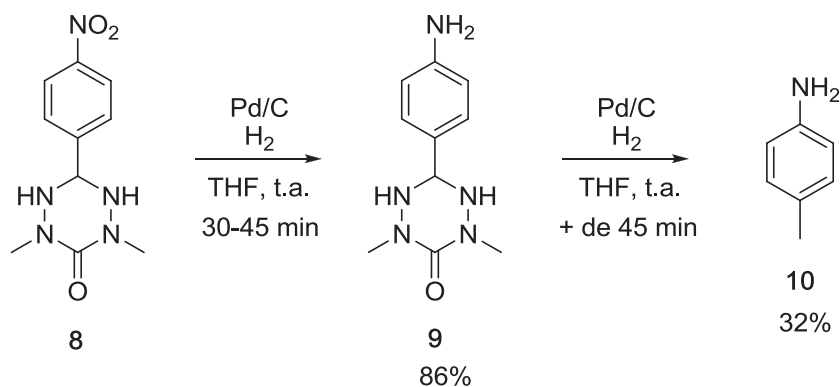


Schéma II-12 : Synthèse de l'amine primaire **9**<sup>[81b,81c]</sup> et conséquence d'une surhydrogénation.

Finalement, l'amine primaire obtenue **9** est condensée sur l'énone trifluorométhylée **1** pour donner le ligand bidenté **L7H** correspondant avec un rendement moyen de 52% lié au caractère fortement polaire du composé qui rend sa purification par colonne de chromatographie délicate (Schéma II-13).

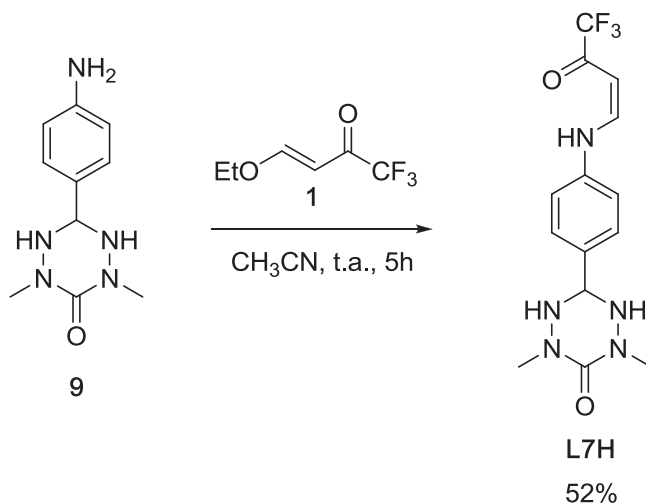


Schéma II-13 : Synthèse de l'énaminone bidenté **L7H**.

Par la suite, le ligand incolore **L7H**, agité vigoureusement pendant plusieurs heures dans une solution aqueuse de NaIO<sub>4</sub> produit progressivement un précipité orange vif, caractéristique de la formation du radical Verdazyle **L8H** (Schéma II-14). Néanmoins, il semblerait dans ce cas présent que le motif énamino bidenté relié au Verdazyle déstabilise le radical formé dont la couleur s'estompe rapidement et la faible durée de vie de celui-ci ne permet pas de le caractériser par mesure de voltammétrie cyclique.

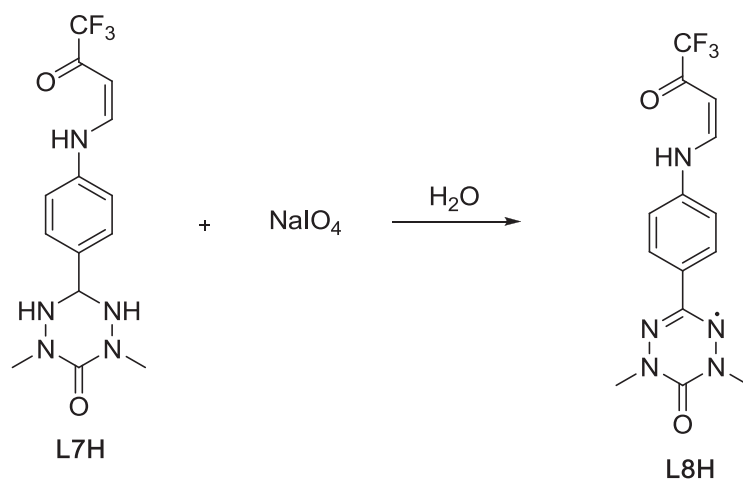


Schéma II-14 : Synthèse du radical L8H.

## B. Synthèse des ligands énaminones tridentes et tétradentes

### 1. Voie générale

La voie standard utilisée dans le cadre de cette étude pour obtenir des ligands tri- ou tétradentes repose sur l'addition d'une amine primaire sur une énone trifluorométhylée substituée en position 4 par la fonctionnalité  $R_2$  que l'on souhaite introduire sur les ligands. Cette énone trifluorométhylée est obtenue grâce à la trifluoroacétylation d'un diméthylacétal lui-même obtenu par réaction d'acétalisation du dérivé carbonyle issu du groupement  $R_2$ . L'amine primaire introduit en dernière étape est judicieusement choisie en fonction de la denticité du ligand que l'on souhaite obtenir. Une addition d'éthanolamine conduit à un ligand énaminone tridente tandis que l'addition de dérivé de l'éthylènediamine ou de l'orthophénylènediamine conduit à un ligand énaminone tétradente (Schéma II-15).

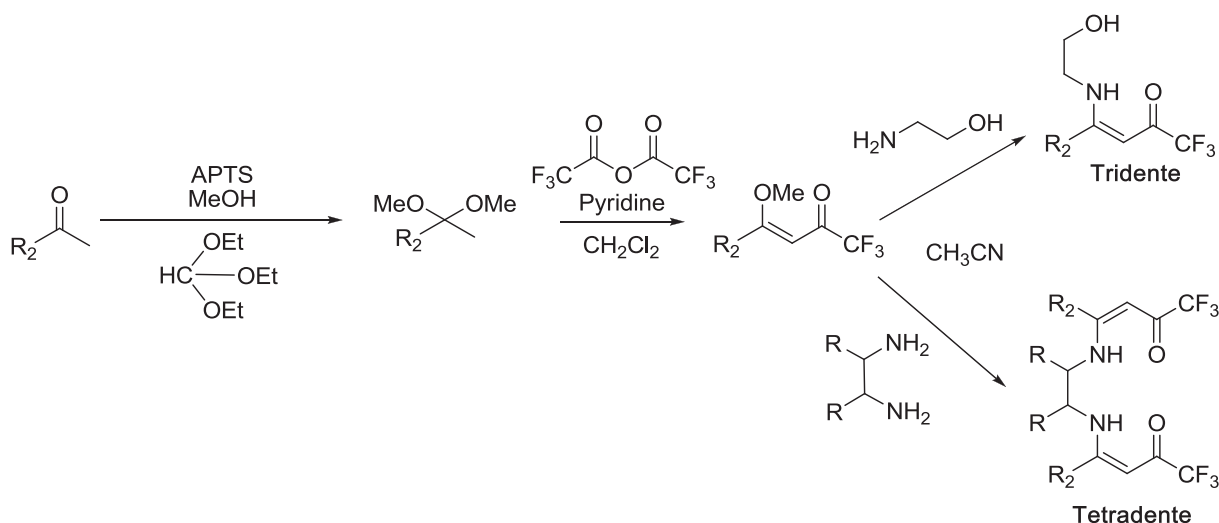


Schéma II-15 : Voies générales de synthèse des ligands énaminones tridentes et tétradentes.

Les conditions d'acétalisation utilisées dans cette étude, consistent en un mélange du dérivé carbonyle sous atmosphère inerte d'argon, solubilisé dans du méthanol anhydre avec de l'APTS en quantité catalytique et du triéthylorthoformate. Ce dernier joue un rôle de déshydratant en piégeant l'eau au fur et à mesure de sa formation lors de la réaction et ainsi déplace l'équilibre vers la formation de l'acétal. Cette procédure prévaut de l'utilisation d'un montage de type Dean-Stark.

La synthèse de l'énone trifluorométhylée correspondante requiert elle aussi des conditions inertes et anhydres. En effet, la présence d'eau peut ici convertir une partie de l'anhydride trifluoroacétique en acide trifluoroacétique susceptible d'hydrolyser l'acétal ou encore l'éther d'énol intermédiaire qui se forme au cours de la réaction. De mauvaises conditions opératoires se traduisent par une faible conversion du dérivé carbonyle de départ.

Ce schéma de synthèse met en évidence la nécessité d'avoir accès aux différents dérivés carbonylés possédant la fonctionnalité R<sub>2</sub> que l'on souhaite introduire. Comme dans le cas des amines primaires nécessaires à l'obtention des ligands bidentes, la plupart des dérivés carbonylés choisis sont disponibles commercialement.

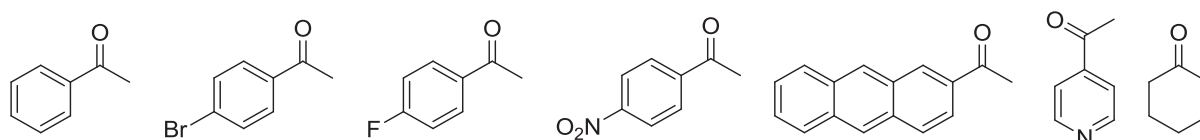


Figure II-4 : Dérivés carbonylés choisis commercialement disponibles.

C'est ainsi le cas pour de nombreux dérivés de noyaux benzéniques, également certains polycycles aromatiques comme l'anthracène, un dérivé du noyau pyridine ou encore dérivé de certains cycles aliphatiques comme le cyclohexane (Figure II-4).

#### a. Synthèse des énonnes trifluorométhylées<sup>[82]</sup>

Les différents dérivés carbonylés sont convertis dans un premier temps en leurs diméthylacétals correspondants puis transformés en énone trifluorométhylée (Schéma II-16) :

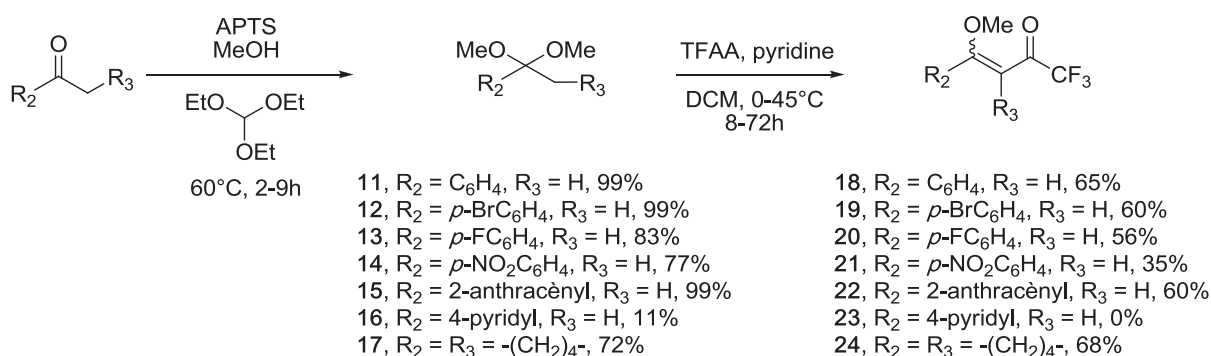


Schéma II-16 : Synthèse des énonnes trifluorométhylées.

Nous voyons ainsi au travers des rendements satisfaisants (hormis dans le cas de l'acétal **16**) que les conditions opératoires d'acétalisation utilisées ici sont performantes. Nous pouvons également remarquer que la présence de groupements électroattracteurs diminue le rendement de trifluoroacétylation des diméthylacétals comme pour les dérivés 4-fluoro et 4-nitrobenzène. Dans le cas de la pyridine, l'énone trifluorométhylée correspondante est obtenue à l'état de trace probablement due ici également au caractère électroattracteur du noyau pyridine. Pour ces différents composés, il est intéressant d'envisager une autre voie de synthèse, notamment l'obtention de l'énone trifluorométhylée à partir de l'éther d'énol correspondant lui-même obtenu à partir d'un couplage de type Stille entre le dérivé bromé ou chloré de ces composés



aromatiques avec le tributyl(1-éthoxyvinyl)étain (Schéma II-17). Ceci fera l'objet d'une étude postérieure.

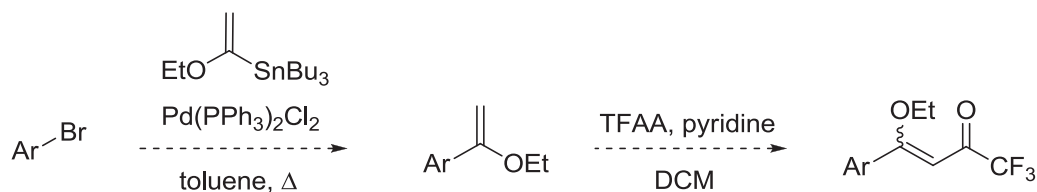


Schéma II-17 : Synthèse alternative des énonés trifluorométhylés.

Dans le cas de l'azobenzène, le dérivé carbonylé correspondant est obtenu via la condensation de la 4-aminoacétophénone et du nitrosobenzène en milieu acide à 90°C (Schéma II-18).

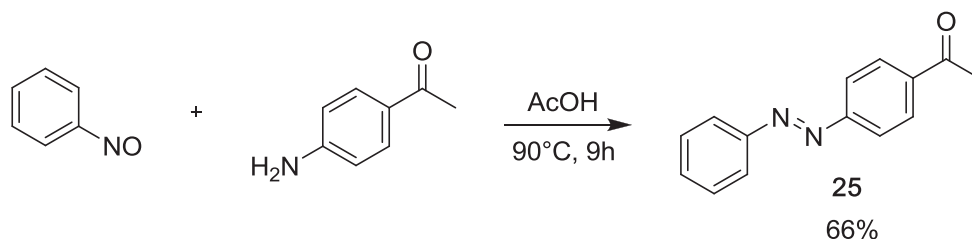


Schéma II-18 : Synthèse du dérivé carbonylé 25.<sup>[83]</sup>

Ainsi, de la même façon l'énone trifluorométhylée correspondante **27** est construite grâce à la trifluoroacétylation du diméthylacétal formé préalablement de façon quantitative (Schéma II-19). A noter que dans le cas présent, un effet électronique spécifique du motif azobenzène (électroaccepteur) entraîne un temps de réaction beaucoup plus long que pour les exemples précédents (72h).

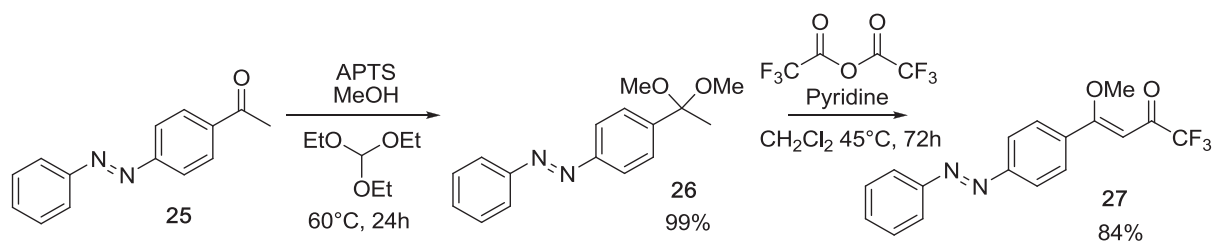


Schéma II-19 : Synthèse de l'énone trifluorométhylée 27.

### b. Synthèse des ligands tridentes

La synthèse des différents ligands énamines tridentes correspondants est par la suite réalisée par une simple réaction d'addition-élimination de l'éthanolamine sur les énonés trifluorométhylés préalablement formés (Schéma II-20).

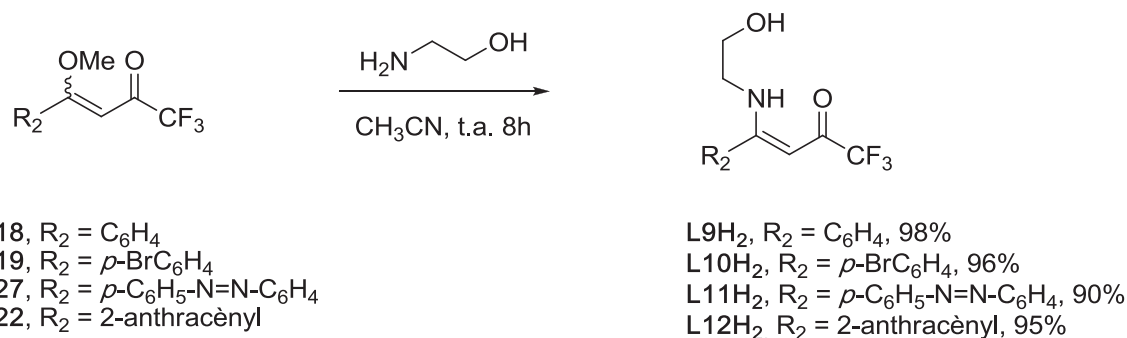


Schéma II-20 : Synthèse des ligands énamines tridentes.

Tout comme dans le cas des ligands bidentes, la présence d'un proton déblindé vers 11-12 ppm en RMN <sup>1</sup>H atteste de la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire et donc de la configuration *Z* des ligands. Cette constatation à l'état liquide est confirmée à l'état solide par l'obtention de monocristaux de ligands. Ces derniers permettent par diffraction des rayons X de résoudre puis d'affiner la structure de certains d'entre eux, par exemple **L11H<sub>2</sub>** (Figure II-5).

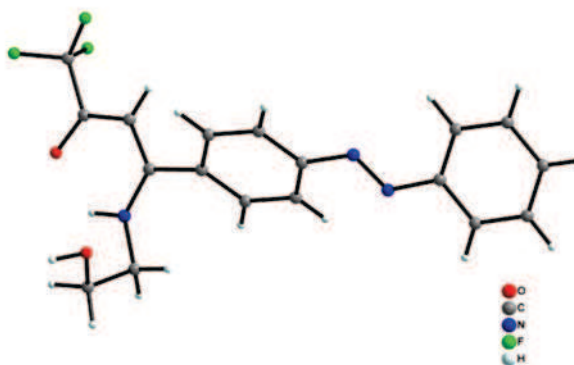


Figure II-5 : Structure du ligand tridente L11H<sub>2</sub>.

Il apparaît donc ainsi clairement qu'une configuration *Z* du motif énamine est également la configuration thermodynamiquement favorable pour les ligands tridentes. Le ligand **L11H<sub>2</sub>** cristallise dans le système monoclinique *P2<sub>1</sub>/c* et donne des monocristaux sous forme de fines aiguilles orange. On peut également vérifier ici qu'une configuration *E* de la fonction azo est bien la forme thermodynamiquement favorable au sein du ligand énamine correspondant. L'empilement cristallin du composé est constitué de colonnes formées par les différents complexes et par de multiples interactions O··H entre les motifs énamines (Annexe A1).

## 2. Synthèse du ligand tridente portant un motif TTF

La synthèse repose sur le couplage de type Stille entre l'intermédiaire stannylé issu du motif TTF et un dérivé du 4-bromobenzène, en l'occurrence ici sur l'énone trifluorométhylée correspondante **19** (Schéma II-21).

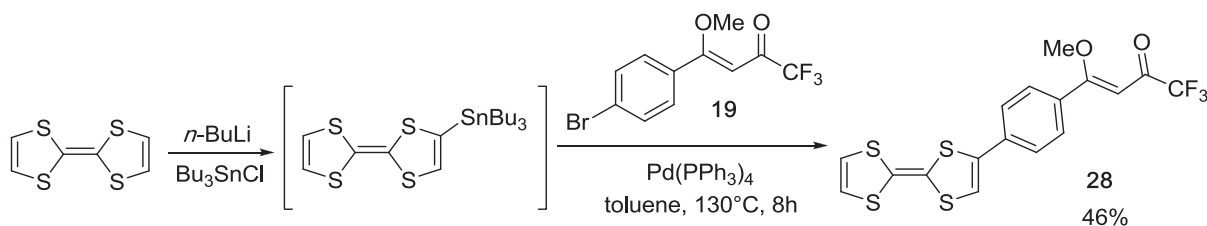


Schéma II-21 : Synthèse de l'énone trifluorométhylée **28**.

Par la suite, l'addition d'éthanolamine sur l'énone **28** permet de récupérer le ligand désiré **L13H<sub>2</sub>** avec un rendement quantitatif (Schéma II-22).

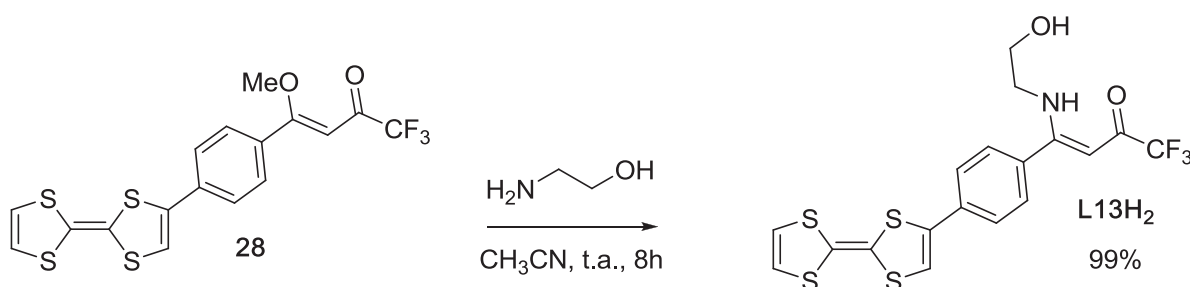


Schéma II-22 : Synthèse du ligand énamine tridenté **L13H<sub>2</sub>**.

### 3. Synthèse des ligands tridentés portant un motif Bodipy ou Verdazyle

#### a. Le motif Bodipy

La stratégie de synthèse employée consiste à construire le dérivé carbonylé **30** issu du motif Bodipy. Celui-ci est obtenu via des conditions standards de synthèse sur le 4-bromobenzaldéhyde conduisant au composé **29**,<sup>[84]</sup> suivi d'un couplage de Stille avec le tributyl(1-éthoxyvinyl)étain puis d'une hydrolyse acide pour donner le dérivé carbonylé **30** désiré (Schéma II-23).

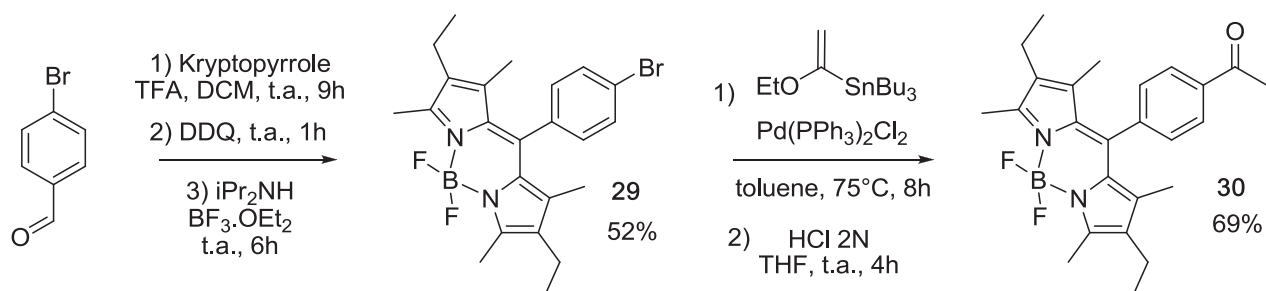


Schéma II-23 : Synthèse du dérivé carbonylé **30**.

L'énone trifluorométhylée **32** correspondante et enfin le ligand tridenté **L14H<sub>2</sub>** sont construits à partir de cet intermédiaire carbonylé grâce au schéma de synthèse utilisant le diméthylacétal comme intermédiaire (Schéma II-24 et II-25).

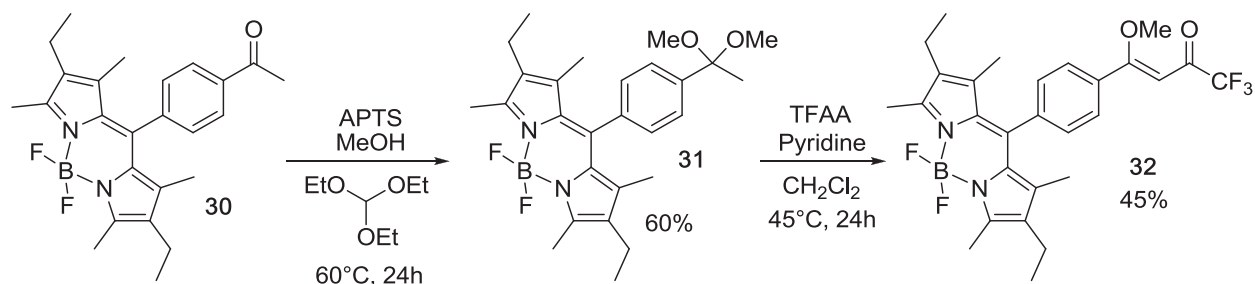


Schéma II-24 : Synthèse de l'énone trifluorométhylée 32.

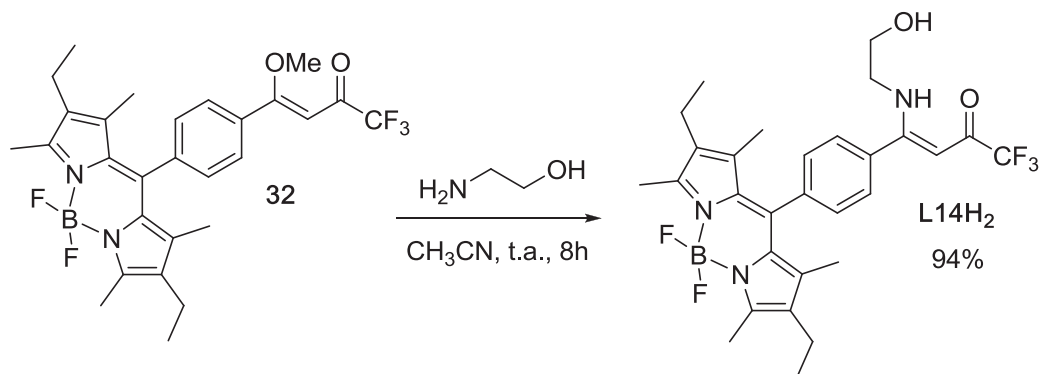


Schéma II-25 : Synthèse de l'énaminone tridente L14H<sub>2</sub>.

Cette approche, bien que validée, nous conduit tout de même à exploiter une voie de synthèse alternative. Dans ce cas présent, les rendements modérés issus de la réaction d'acétalisation et de trifluoroacétylation pourraient être dus à de potentielles incompatibilités du motif Bodipy avec ces conditions opératoires. En effet, une partie du noyau Bodipy est dégradé après chacune de ces étapes.

La première alternative envisagée consiste à construire le groupement aldéhyde, nécessaire à la construction du coeur Bodipy directement sur l'énone trifluorométhylée **19** dérivée du 4-bromobenzène. Pour ce faire, la réaction testée est celle de l'échange halogène-métal via utilisation de *n*-BuLi puis l'addition du dérivé lithié correspondant sur un équivalent de DMF (Schéma II-26). Malheureusement, cette stratégie s'est avérée inefficace, avec une absence de conversion de l'énone de départ **19**, lorsque la réaction est conduite entre  $-78^\circ\text{C}$  et  $-50^\circ\text{C}$ , et une dégradation de celle-ci lorsque la température varie de  $-78^\circ\text{C}$  à la température ambiante. Au sein des mélanges complexes récupérés on retrouve également des traces d'énone trifluorométhylée débromée **18**.

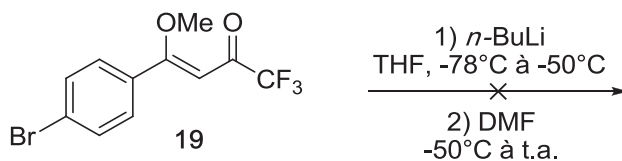


Schéma II-26 : Tentative de substitution du brome par le DMF.

Ainsi, une autre voie de synthèse est utilisée. L'accès à l'énone **32** implique dans ce cas l'insertion du motif fluorescent en fin de synthèse. L'énone de départ **36**, dérivée du benzaldéhyde (point d'ancrage du noyau Bodipy), est alors obtenu à partir du 4-bromobenzaldéhyde. Un couplage de Stille sur le tributyl(1-éthoxyvinyl)étain suivi d'une hydrolyse acide conduit au produit dicarboxylé **33**.<sup>[85]</sup> En effet, le couplage de Stille conduit ici à un mélange entre le composé **33** et l'éther d'énol correspondant, c'est pourquoi l'hydrolyse de ce dernier est réalisée pour obtenir une quantité maximale de produit dicarboxylé. Celui-ci est alors aisément converti en son bis-diméthylacétal correspondant **34** avec un rendement quantitatif.<sup>[86]</sup> La trifluoroacétylation conduit par la suite à l'énone trifluorométhylée **35** correspondante sans aucune hydrolyse du groupement diméthylacétal de l'aldéhyde. Ce dernier est donc par la suite déprotégé en milieu acide et la construction du noyau Bodipy sur celui-ci conduit au composé **32** avec un rendement satisfaisant (Schéma II-27). De la même façon, le ligand tridenté **L14H<sub>2</sub>** est obtenu par addition d'éthanolamine (Schéma II-25). Cette voie de synthèse, bien que plus longue demeure plus économique, plus propre et plus simple à mettre en œuvre. De plus, le composé **35** représente ici un intermédiaire clef pour insérer une amine primaire quelconque sur le squelette énone trifluorométhylée sans aucune réaction parasite d'addition sur le groupement aldéhyde qui est ici directement obtenu sous sa forme protégée.

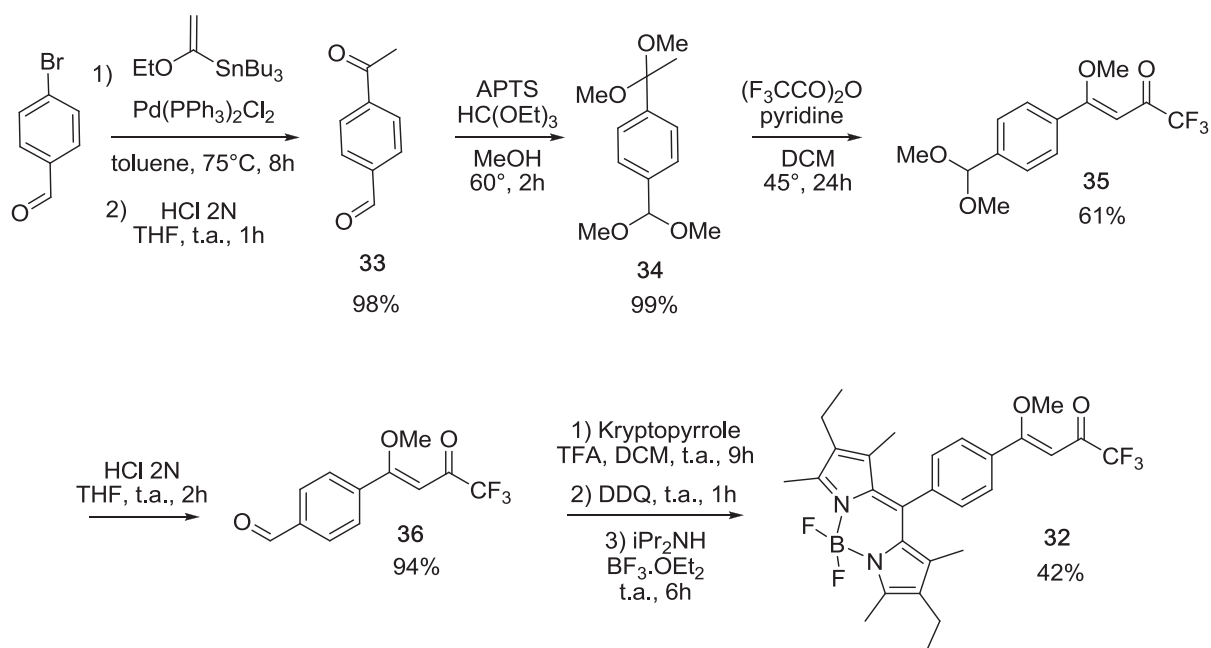


Schéma II-27 : Stratégie de synthèse conduisant à l'énone trifluorométhylée **32**.

La structure du ligand tridenté **L14H<sub>2</sub>** issu du cœur Bodipy est confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure II-6).

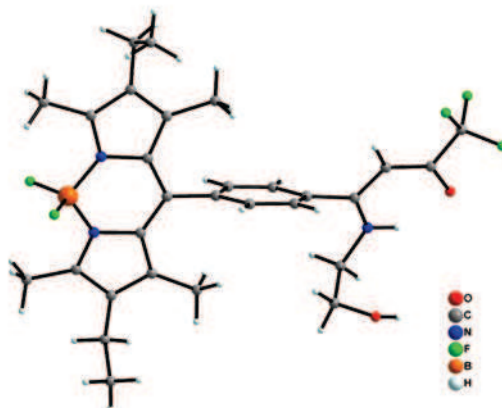


Figure II-6 : Structure du composé L14H<sub>2</sub>.

Le ligand cristallise dans le système triclinique P-1 et forme des monocristaux sous forme de fines aiguilles rouges. La structure révèle une orientation perpendiculaire du noyau phényle central par rapport au cœur Bodipy minimisant ainsi les interactions stériques tout comme dans le cas du ligand bidentate correspondant **L6H**. En plus de la liaison hydrogène intramoléculaire qui induit une configuration *Z* du motif énamine, les différents ligands **L14H<sub>2</sub>** sont reliés au sein de l'empilement cristallin par des liaisons hydrogènes intermoléculaires (entre groupement OH de l'unité éthanolamine et le carbonyle de la fonction énamine d'un ligand voisin) (Annexe A1).

### b. Le motif Verdazyle

Dans le but de pouvoir construire le motif énamine par réaction de couplage sur un dérivé halogéné issu de la fonction Verdazyle, le composé bromé **37** est synthétisé à partir du 4-bromobenzène avec un rendement satisfaisant de 73% et une purification aisée par simple recristallisation dans l'acétate d'éthyle (Schéma II-28).

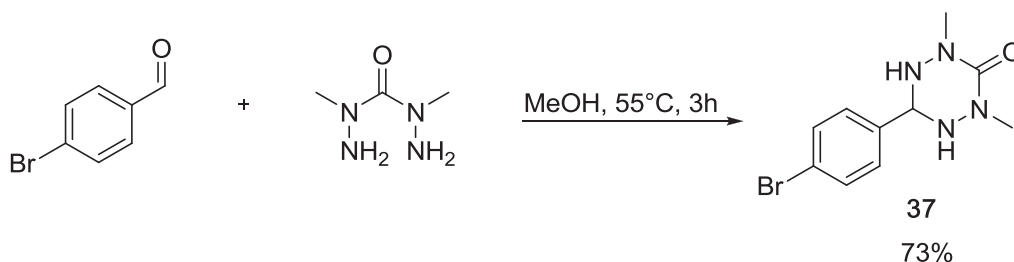


Schéma II-28 : Synthèse du composé **37**.

Malheureusement, une réaction de couplage de type Stille sur ce composé s'avère inefficace et la présence en RMN <sup>1</sup>H d'un signal caractéristique d'un proton de groupement aldéhyde suggère la potentielle hydrolyse du motif Verdazyle sous ces conditions (Schéma II-29).

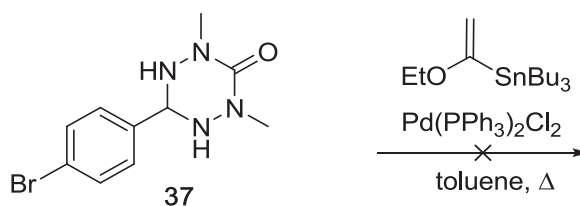


Schéma II-29 : Tentative de couplage de Stille sur le composé 37.

C'est pourquoi, la deuxième voie de synthèse utilisée pour accéder au ligand tridentate Bodipy est préférée. En effet, il demeure délicat d'envisager un protocole dans lequel le motif Verdazyle est construit en début de synthèse. Donc ici encore, l'énone trifluorométhylée dérivée du benzaldéhyde est construite, et pour éviter l'addition de la *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide sur le groupement méthoxy de l'énone, l'énaminone est construite préalablement à la construction du cœur Verdazyle. De plus, pour éviter toute addition d'éthanolamine sur le groupement aldéhyde, l'énaminone est construite sur l'intermédiaire protégé **35** (Schéma II-30).

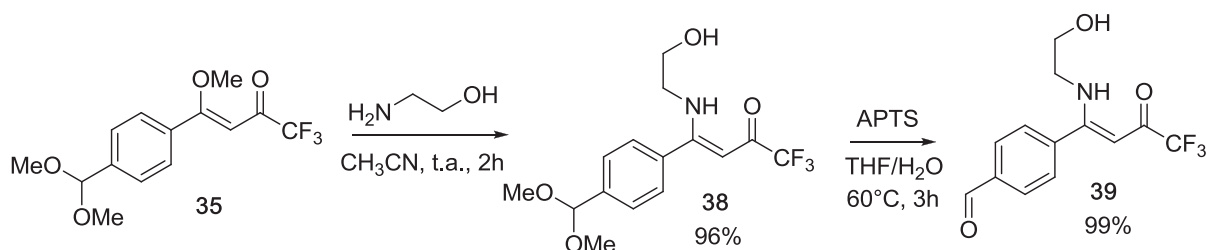


Schéma II-30 : Synthèse du composé 39.

La *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide est facilement condensée sur le groupement aldéhyde et permet d'obtenir le ligand tridentate Verdazyle **L15H<sub>2</sub>** correspondant avec un rendement de 88% (Schéma II-31).

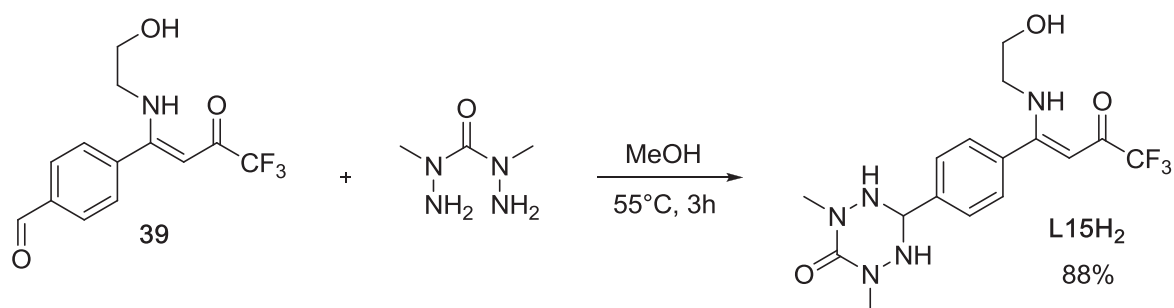


Schéma II-31 : Synthèse du ligand énaminone tridentate **L15H<sub>2</sub>**.

Comme dans le cas du ligand bidentate, la formation du radical stable correspondant se fait par une réaction d'oxydation en présence d'une solution aqueuse de périodate de sodium (Schéma II-32). Une coloration orange vif du ligand indiquerait la formation de celui-ci. Contrairement au ligand bidentate, dans le cas présent, l'oxydation est très rapide (quelques minutes seulement) et le radical formé demeure beaucoup plus stable (coloration orange persistante après plusieurs jours à l'air).

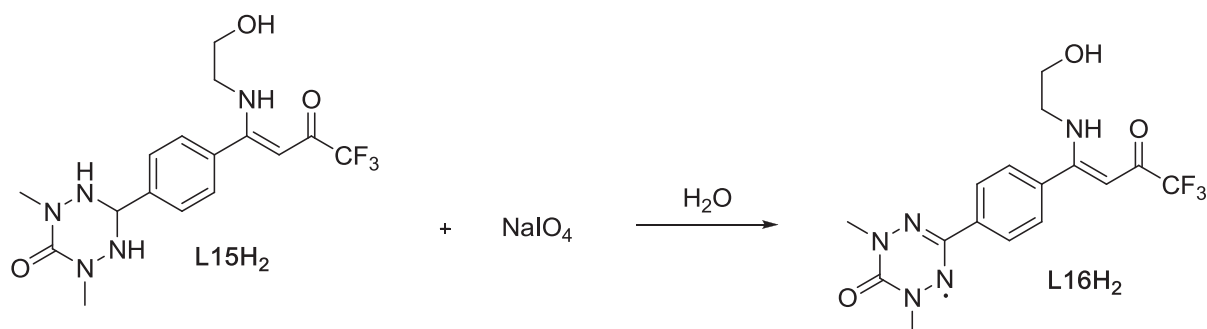


Schéma II-32 : Synthèse du radical stable L16H<sub>2</sub>.

La formation du radical peut être caractérisée par son profil de voltammétrie cyclique enregistré dans le DCM anhydre avec 0.1 M de *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> comme électrolyte, une électrode de travail en carbone vitreux et une référence Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 M (Figure II-7). Le profil met ainsi tout d'abord en évidence une vague de réduction réversible à  $E_{1/2} = -1.09$  V correspondant à la formation de l'anion Verdazyle issu du radical L16H<sub>2</sub>. Le radical est également mis en évidence via une vague d'oxydation réversible à  $E_{1/2} = +0.62$  V représentant ici la formation du cation Verdazyle correspondant. Le motif énaminone est quant à lui caractérisé par une vague de réduction supplémentaire située à -1.93 V (formation du radical anion associé).

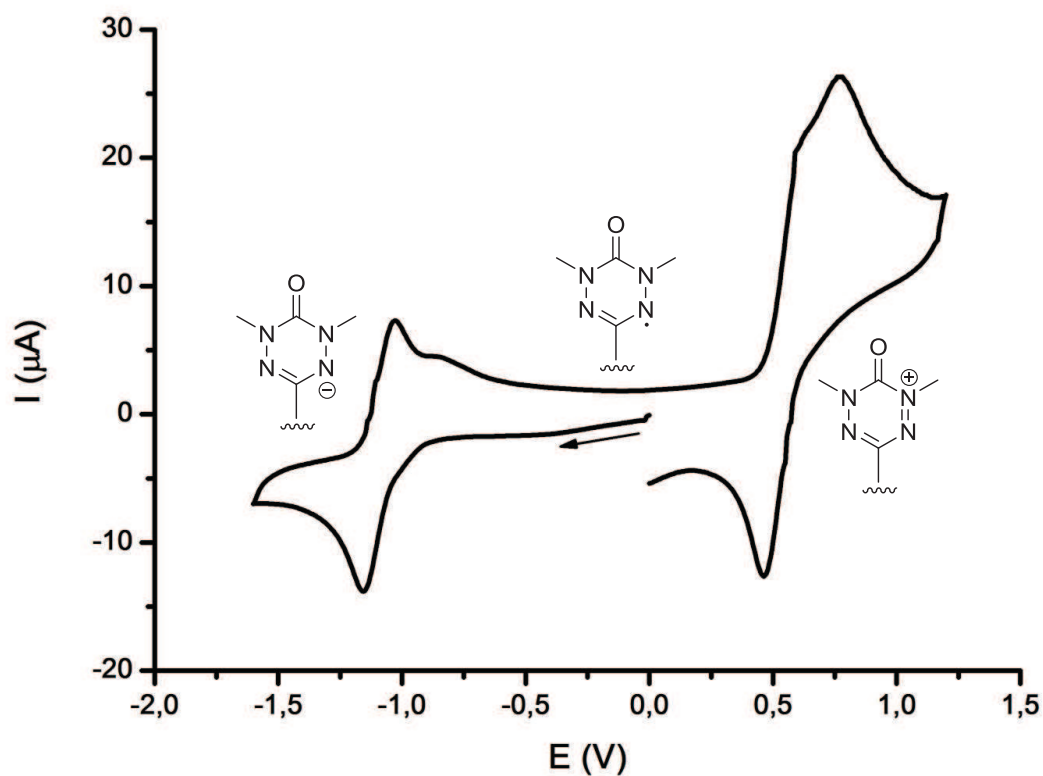


Figure II-7 : Profil électrochimique du ligand énamino-1,2,4-triazole tridenté L16H<sub>2</sub>. Balayage des potentiels de 0.0 V à -1.6 V, puis de -1.6 V à +1.3 V, puis de +1.3 V à 0.0 V.



En comparant ces différents potentiels avec ceux reportés pour un composé de ce type substitué par un simple noyau phényle à la place du motif phényle énamine (soit une réduction à -1.23 V et une oxydation à +0.32 V)<sup>[87]</sup> on peut voir que celle-ci a une influence sur les potentiels redox du radical en diminuant le potentiel de réduction d'environ 140 mV et le potentiel d'oxydation d'environ 300 mV (Figure II-8).

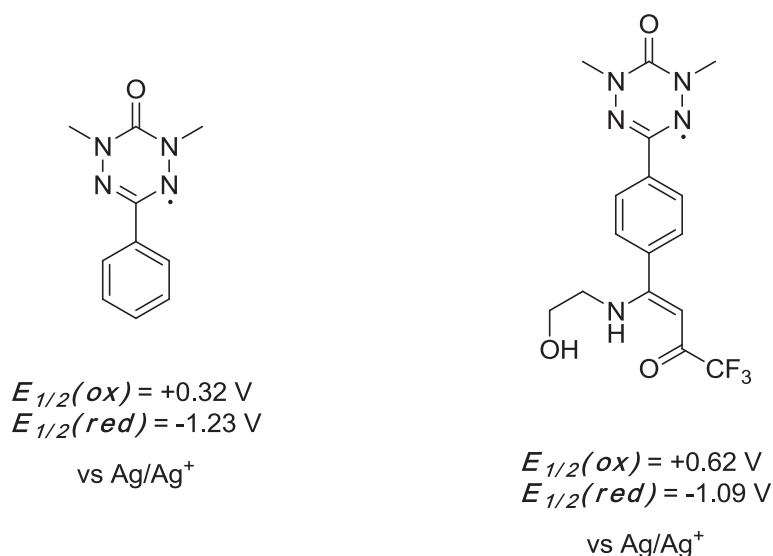


Figure II-8 : Influence du motif énamine sur les potentiels de réduction et d'oxydation du radical Verdazyle.

#### 4. Synthèse des ligands tétradentes

Durant cette étude, trois différentes familles de ligands tétradentes sont obtenues via l'addition de trois différentes diamines sur une énone trifluorométhylée comme précurseur. Dans un premier temps c'est la simple éthylènediamine qui est utilisée comme pont de jonction entre les deux motifs énamines, puis des jonctions aromatiques grâce à l'addition d'ortho-phénylènediamine et de la 3,4-diméthyl-ortho-phénylènediamine (Figure II-9). Ces deux dernières diamines aromatiques sont choisies pour apporter d'une part plus de rigidité moléculaire aux espèces formées et une meilleure délocalisation électronique au sein de leur structure.

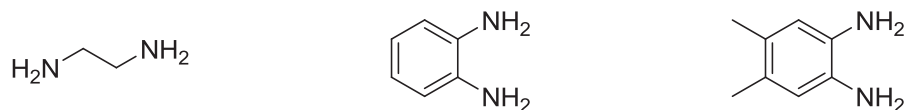


Figure II-9 : Diamines utilisées.

C'est tout d'abord le ligand tétradente connu **L17H<sub>2</sub>**,<sup>[88]</sup> dérivé d'un simple noyau phényle et l'éthylènediamine comme espaceur qui est synthétisé (Schéma II-33). Ceci est possible en passant par la condensation d'un équivalent d'éthylènediamine sur deux équivalents d'énone trifluorométhylée **18**.

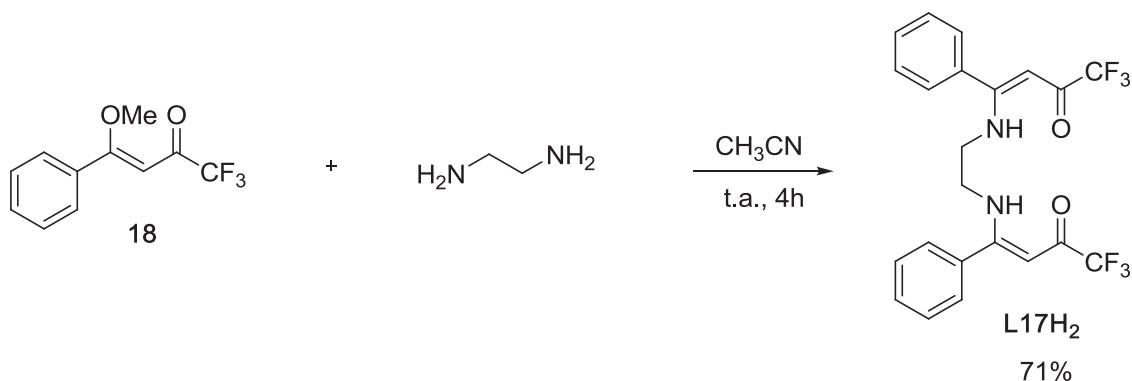


Schéma II-33 : Synthèse du ligand énamine tétradente L17H<sub>2</sub>.

Des monocristaux de qualité suffisante sont obtenus par cristallogénèse et permettent de résoudre puis d'affiner la structure cristalline du ligand L17H<sub>2</sub> (Figure II-10).

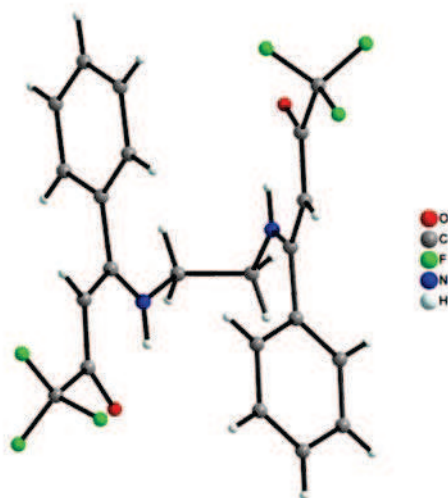


Figure II-10 : Structure du ligand L17H<sub>2</sub>.

Le ligand cristallise ici dans le système monoclinique P2<sub>1</sub>/c et forme des colonnes entre complexes reliées entre elles par des interactions F··H (entre le groupement CF<sub>3</sub> et les protons aromatiques portés par les noyaux phényles) (Annexe A1).

Par la suite et suivant le même protocole sont synthétisés les ligands tétradentes L18H<sub>2</sub>, L19H<sub>2</sub> et L20H<sub>2</sub> dérivés de la fonction azobenzène en utilisant respectivement l'éthylènediamine, l'ortho-phénylènediamine et la 3,4-diméthyl-ortho-phénylènediamine comme espaceur entre les deux squelettes énamines. Les trois ligands sont ici obtenus avec des rendements moyens compris entre 50% et 60% mais également ceux dérivés du motif anthracène, soit L21H<sub>2</sub>, L22H<sub>2</sub> et L23H<sub>2</sub> obtenus avec un rendement compris entre 42% et 63% (Schéma II-34).

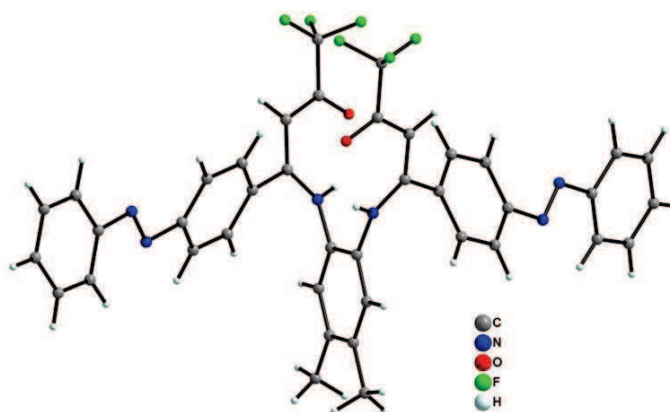
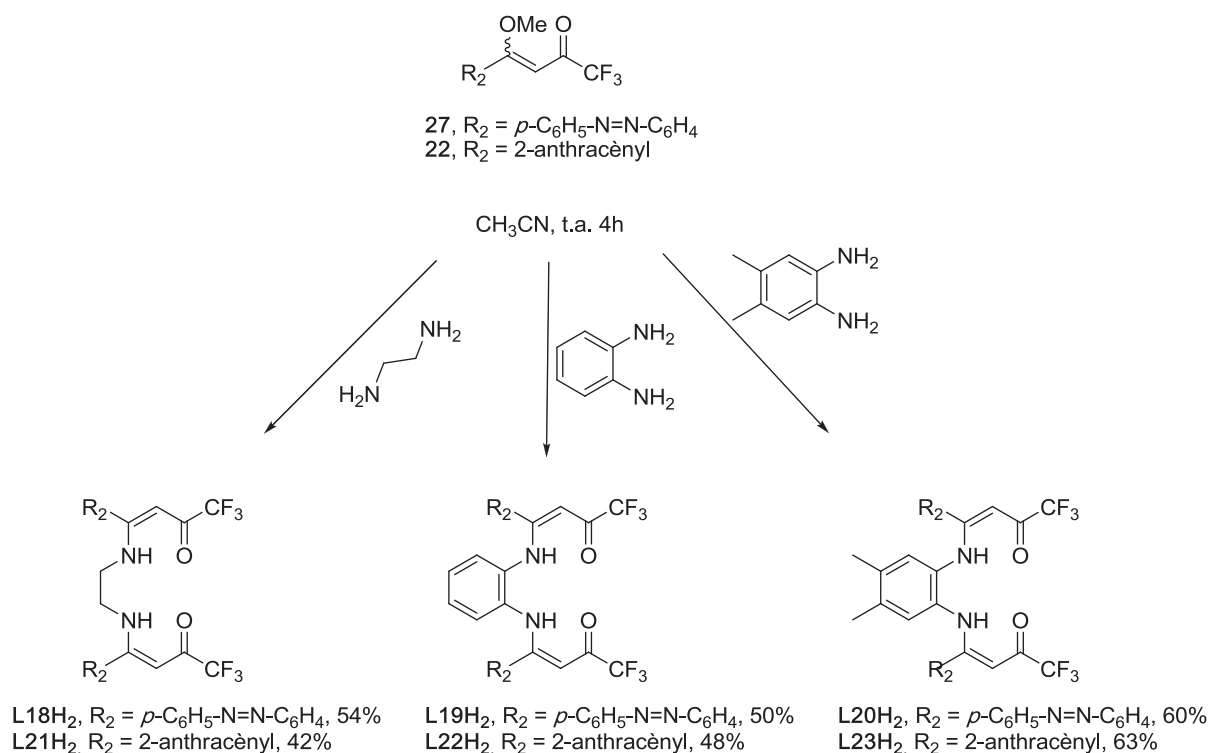


Figure II-11 : Structure du ligand énamine tétradente **L20H<sub>2</sub>**.

Le ligand tétradente cristallise dans le système monoclinique *C2/c* et dans le cas présent le noyau phényle central forme un angle de 75.9° avec le plan formé par les unités énamines

de part et d'autre du composé. La cohésion cristalline est assurée par des interactions O··H entre l'oxygène du carbonyle d'un ligand tétradente et le proton porté par l'azote d'un ligand voisin (Annexe A1).

Dans le souci d'obtenir les ligands tétradentes dérivés des noyaux Bodipy et Verdazyle, le même type de réaction est réalisé sur l'énone trifluorométhylée **35** dérivée du benzaldéhyde protégé par le groupement diméthylacétal. La réaction est conduite avec la simple éthylènediamine comme espaceur et la déprotection de l'acétal est réalisée par la suite en condition acide (Schéma II-35).

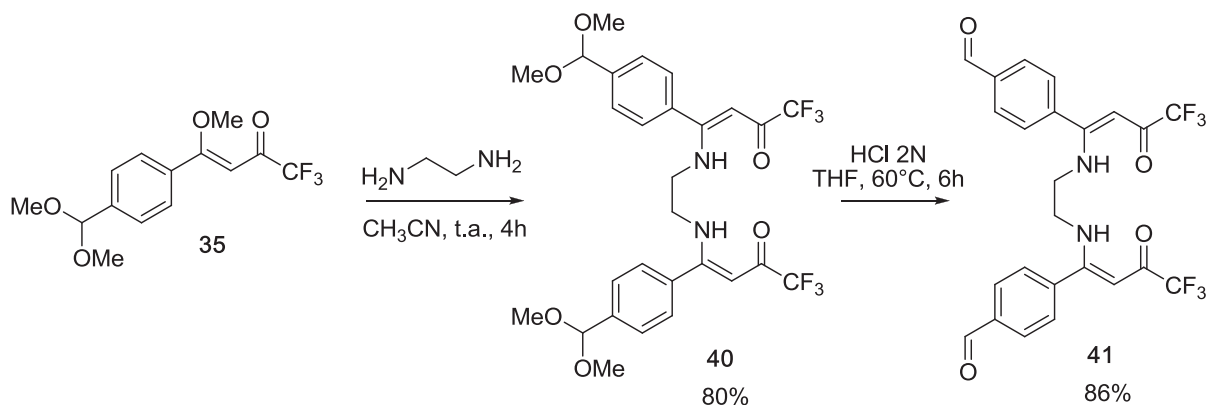


Schéma II-35 : Synthèse du composé 41.

Malheureusement, la construction du motif Bodipy et Verdazyle sur l'intermédiaire tétradente **41** obtenu s'avère problématique suite à un très faible rendement dans les deux cas et l'obtention de mélanges souvent complexes. Dès lors, il s'avère plus judicieux de construire ce type de composé par la construction préalable de l'énone trifluorométhylée porteuse du coeur Bodipy ou Verdazyle et ensuite de réaliser l'addition de la diamine. Cette synthèse fera l'objet d'une prochaine étude.

## C. Perspectives de synthèse et résultats préliminaires

### 1. Synthèse des ligands bidentes hybrides

C'est en s'inspirant à la fois de l'élaboration des ligands bidentes et tridentes qu'une voie de synthèse permettant d'obtenir des ligands bidentes hybrides est développée. Le but étant d'étendre la diversification du squelette énamine en insérant ici deux fonctionnalités différentes sur le même ligand organique. C'est en réalisant une réaction d'addition-élimination d'une amine primaire fonctionnalisée par l'unité R<sub>1</sub> sur une énone trifluorométhylée porteuse de la seconde fonctionnalité R<sub>2</sub> que ce type de ligand bidente est obtenu. Au cours de cette étude, les ligands hybrides de type anthracène-azobenzène ou encore anthracène-Bodipy sont synthétisés (Schéma II-36).

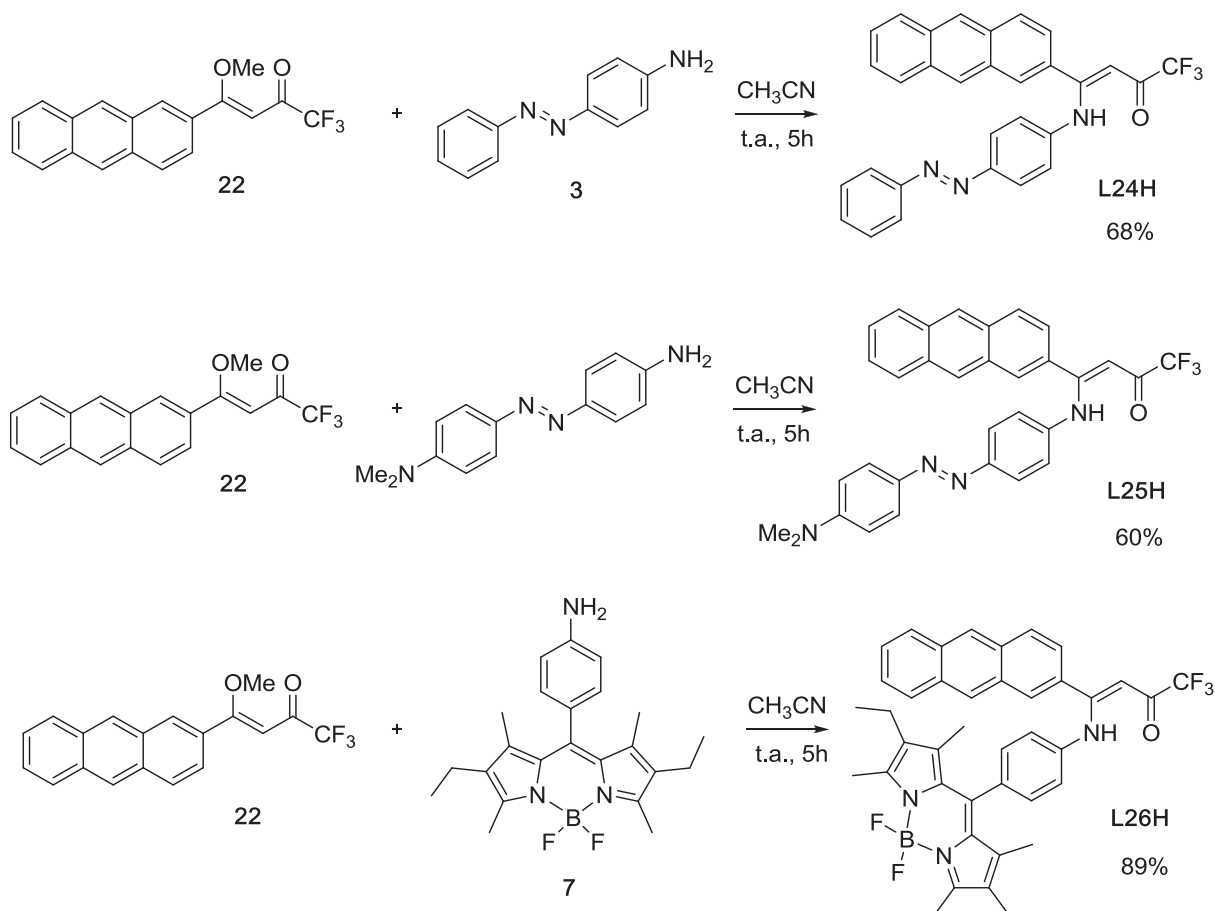


Schéma II-36 : Synthèses des ligands hybrides L24H, L25H et L26H.

La validité de cette voie de synthèse est ici démontrée avec l'énone trifluorométhylée **22** dérivée de l'unité anthracène comme réactif. Cependant nous pensons raisonnablement que cette stratégie pourrait être validée avec n'importe qu'elle autre énone de ce type montrant ainsi là encore l'efficacité du caractère modulable du motif énamine.

## 2. Synthèse d'un ligand bis-énamine

Durant ce projet de recherche, la synthèse de ligand porteur d'une fonctionnalité centrale et de deux motifs énamines de part et d'autre de celle-ci est également élaborée. Un exemple de synthèse de ce type de composé est réalisé en prenant l'azobenzène comme fonctionnalité rattachée à deux motifs énamines tridentes. La construction de ce ligand est élaborée dans l'optique d'obtenir des complexes métalliques correspondants de type chaîne au sein desquels les différents noyaux métalliques peuvent être reliés entre eux via la fonctionnalité centrale portée par les doubles ligands. Rappelons que l'unité énamine tridente est construite à partir d'un dérivé carbonylé. Ainsi, dans ce cas, il est nécessaire d'avoir accès au motif azobenzène porteur de deux groupements cétones situés de part et d'autre de son squelette. Ceci est possible via la réaction de la 4-aminoacétophénone en présence de permanganate de potassium supporté sur du sulfate de fer hydraté au reflux du dichlorométhane (Schéma II-37).<sup>[89]</sup>

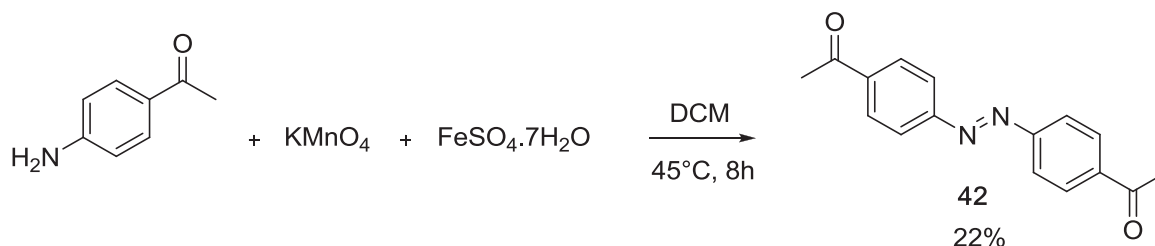


Schéma II-37 : Synthèse du dérivé dicarboxylé **42**.<sup>[90]</sup>

Par la suite, il est possible de former le bis-diméthylacétal **43** correspondant d'une part puis l'énone trifluorométhylée **44** d'autre part (Schéma II-38) en doublant les quantités de réactifs utilisées habituellement (soit en utilisant quatre équivalents d'anhydride trifluoroacétique et huit équivalents de pyridine).

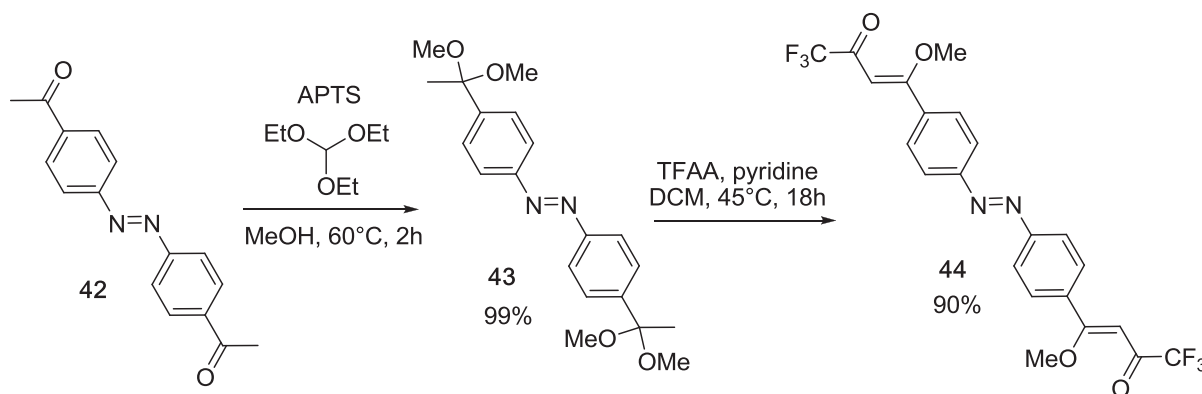


Schéma II-38 : Synthèse de la double énone trifluorométhylée **44**.

Enfin l'addition d'éthanolamine conduit à la formation du ligand bis-énaminone tridenté **L27H<sub>4</sub>** désiré avec un rendement satisfaisant de 70% (Schéma II-39).

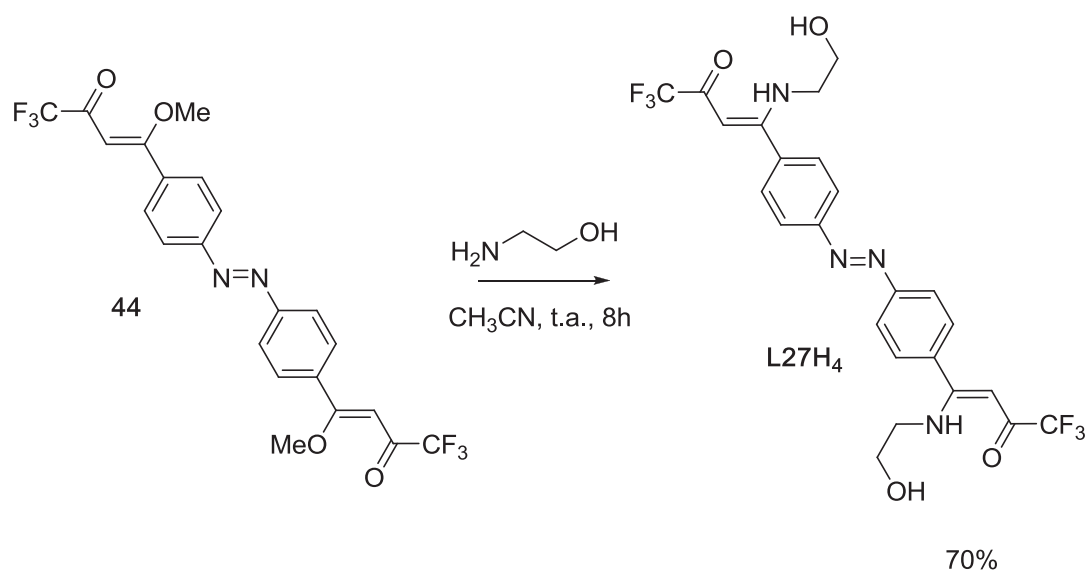


Schéma II-39 : Synthèse du ligand bis-énaminone tridenté **L27H<sub>4</sub>**.

### 3. Résultats préliminaires de substitution et application à la synthèse de complexes de bore

#### a. Exemple de couplage organométallique

Dans l'objectif d'obtenir une voie de synthèse performante permettant de diversifier à façon le motif énamine, il est intéressant d'étudier les potentielles réactions de couplage organométallique compatibles avec ce motif ou avec les potentiels précurseurs bromés conduisant à la formation d'énamines.

Premièrement, un test de couplage, de type Sonogashira sur l'énaminone bidente **L2H** dérivée du 4-bromobenzène est réalisé (Schéma II-40). Cependant, le couplage organométallique sur ce type de composé va entraîner la complexation *in situ* du palladium ou du cuivre et va désactiver leur pouvoir catalytique engendrant une récupération du ligand **L2H**.

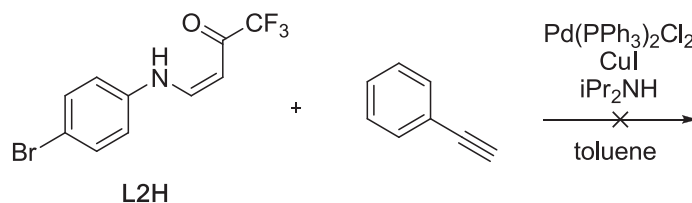


Schéma II-40 : Tentative de couplage de Sonogashira sur le ligand énamine bidente **L2H**.

La substitution du groupement  $R_2$  reste cependant envisageable via des réactions de couplage sur l'énone trifluorométhylée **19** dérivée du 4-bromobenzène.

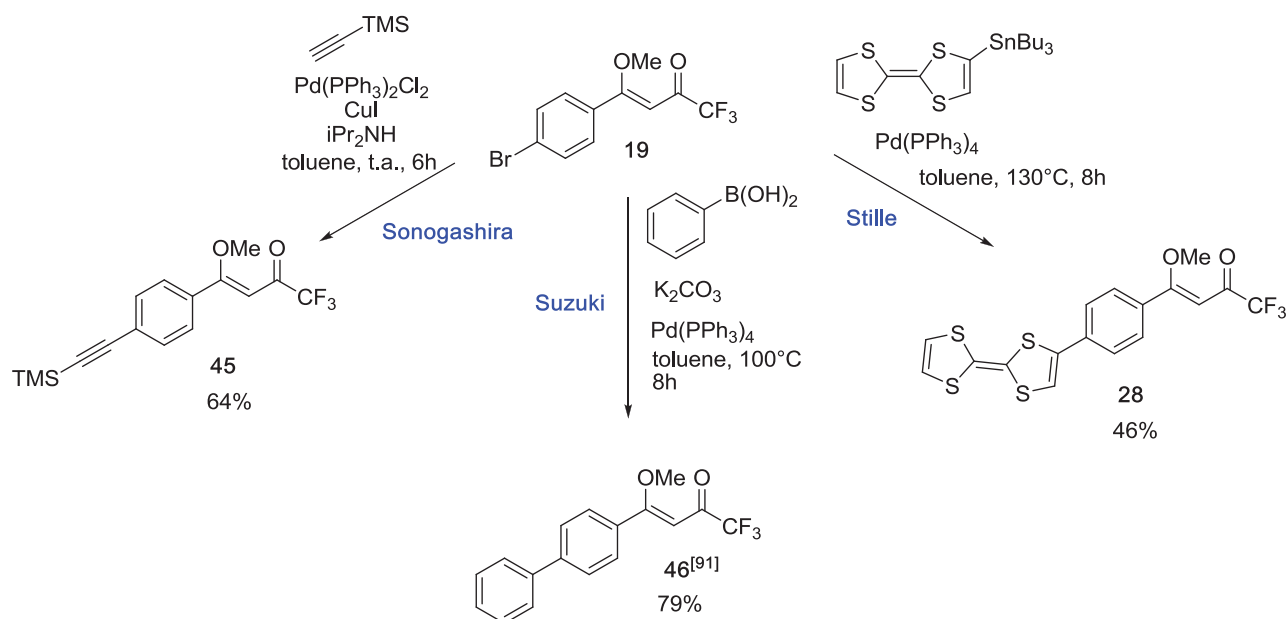


Schéma II-41 : Couplages réalisés sur l'énone trifluorométhylée **19**.

Les couplages de type Stille, Suzuki ainsi que Sonogashira sont ainsi validés sur cet intermédiaire, tous trois conduisant aux composés couplés avec des rendements satisfaisants (Schéma II-41).

L'introduction d'un noyau aromatique supplémentaire est facilement réalisable via l'utilisation d'alcynes aromatiques telle que la phénylacétylène (Schéma II-42).

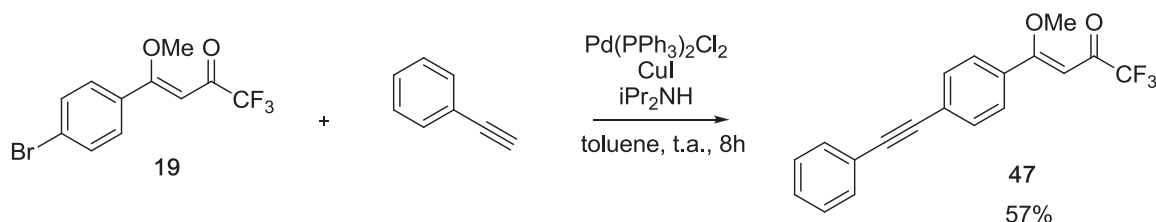


Schéma II-42 : Synthèse de l'énone trifluorométhylée **47**.

Cependant, un couplage de type Heck entre l' $\alpha$ -méthylstyrène et l'énone **19** s'avère inefficace, ne conduisant de manière surprenante qu'à l'obtention de l'énaminone **48** sur laquelle le groupement  $\text{NEt}_2$  remplace le groupement méthoxy de l'énone de départ. Celle-ci est obtenue avec un rendement de 71% (Schéma II-43).



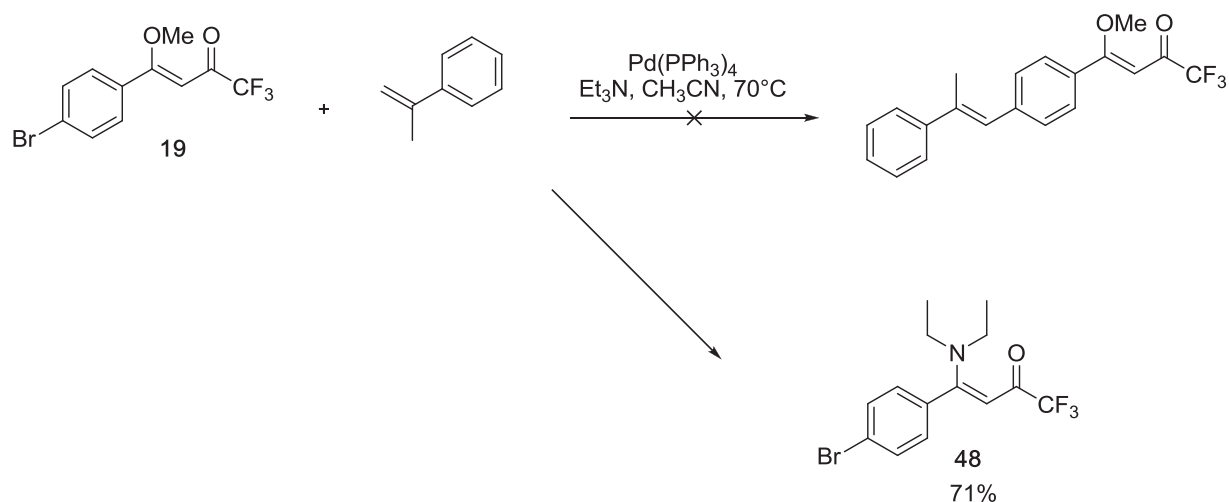


Schéma II-43 : Tentative de couplage de Heck sur l'énone trifluorométhylée 19.

Les différentes énonnes trifluorométhylées couplées obtenues sont mises en présence d'une amine primaire (ici dérivée de l'aniline) pour ainsi conduire à la formation des énamines correspondantes. Dans chacun des cas, l'amine primaire substitue le groupement méthoxy porté par l'énone trifluorométhylée de départ sans aucune addition sur la triple liaison présente au sein de ces composés (Schéma II-44).

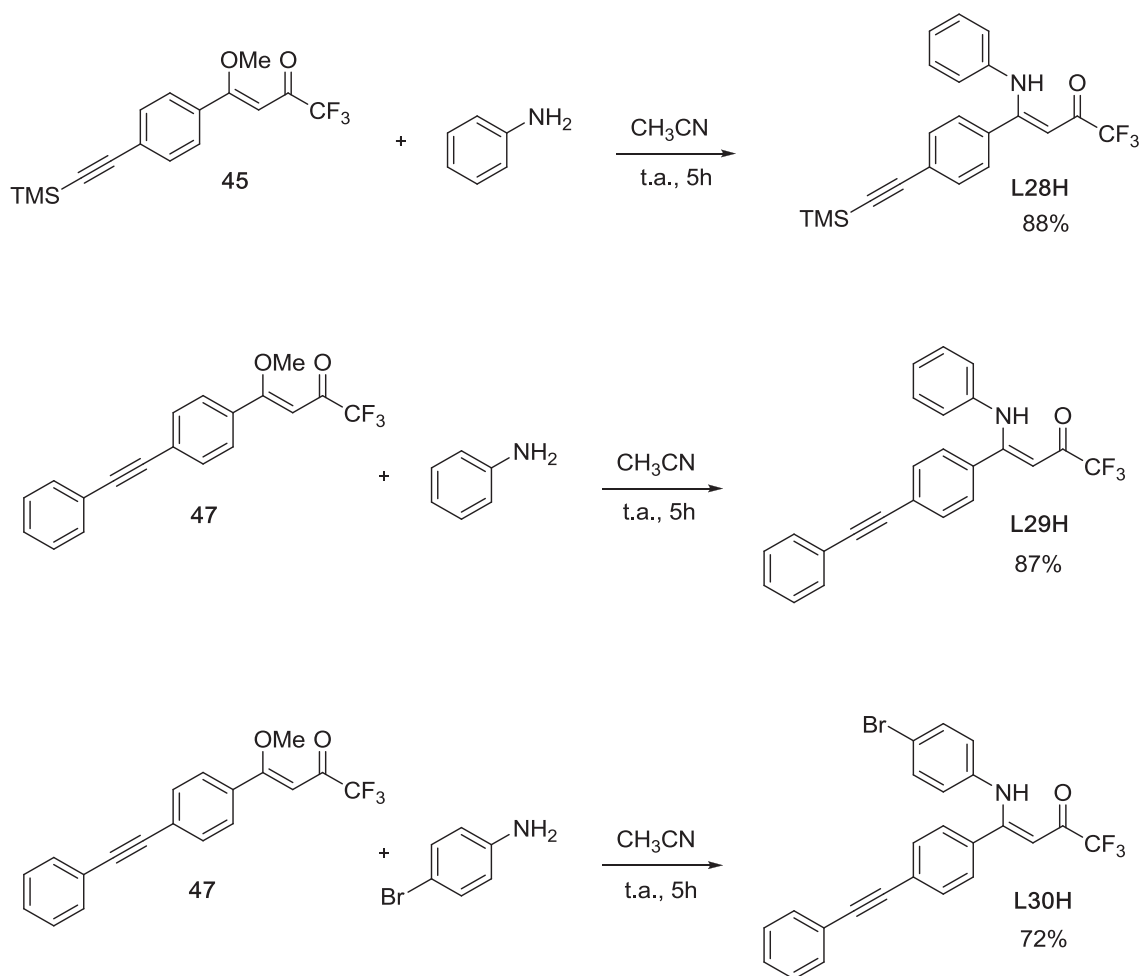


Schéma II-44 : Synthèse des ligands énamines bidentes L28H, L29H et L30H.

Il est également intéressant d'envisager de potentielles substitutions en position 3 du motif énamine. Pour ce faire, une bromation de cette position est réalisée à partir de l'énone trifluorométhylée **18** dérivée du simple noyau phényle avec du dibrome en présence de pyridine (Schéma II-45).

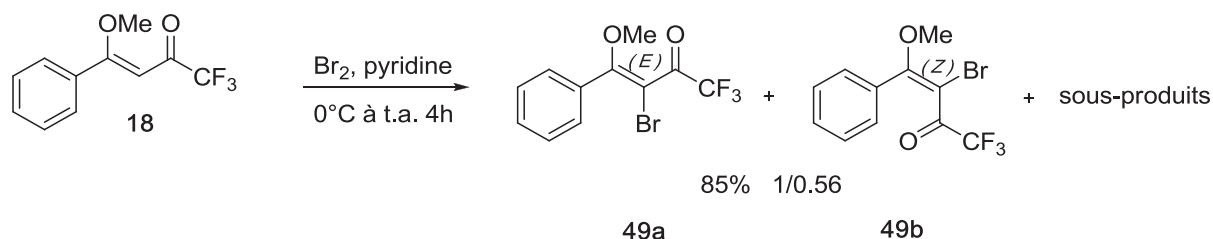


Schéma II-45 : Première voie de bromation de l'énone trifluorométhylée **18**.

Cependant dans ces conditions, la bromation semble être beaucoup trop réactive et induit l'apparition de multiples sous-produits ce qui rend les dérivés bromés désirés (en mélange stéréoisomères *E/Z* 1/0.56) difficilement purifiables.

Une méthode plus douce est alors mise en œuvre avec l'utilisation de NBS comme agent bromant (Schéma II-46).

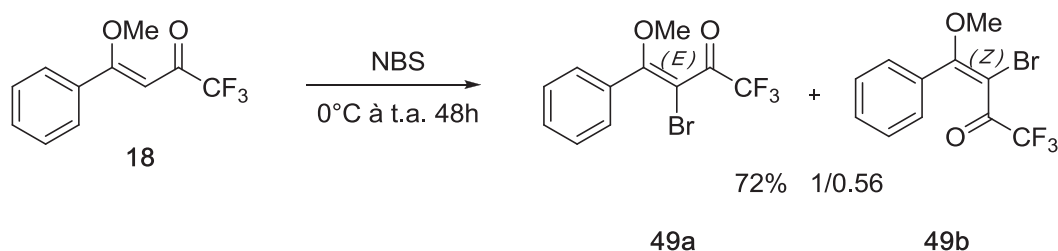


Schéma II-46 : Deuxième voie de bromation de l'énone trifluorométhylée **18**.

Dans ces conditions, la réaction bien que plus longue fournit un résultat beaucoup plus propre malgré le même mélange de produit isomère.

Le même type de réaction est réalisé sur la simple énone trifluorométhylée **1**. Dans le cas présent, la bromation ne forme qu'un seul isomère (isomère *Z*) **50**<sup>[92]</sup> avec un rendement très satisfaisant de 83% (Schéma II-47).



Schéma II-47 : Bromation de l'énone trifluorométhylée **1**.

Cet intermédiaire bromé est ensuite mis en condition de couplage. Un exemple est réalisé avec un couplage de type Suzuki entre celui-ci et l'acide phénylboronique conduisant au composé **51**<sup>[93]</sup> (Schéma II-48).

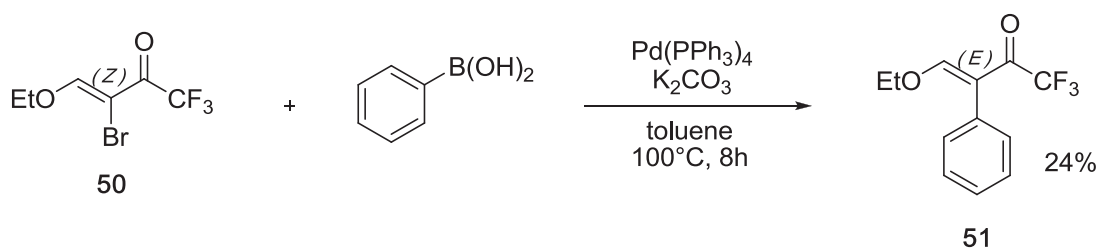


Schéma II-48 : Couplage de Suzuki sur l'énone trifluorométhylée **50**.

Une énamine correspondante est obtenue via l'addition d'aniline (Schéma II-49).

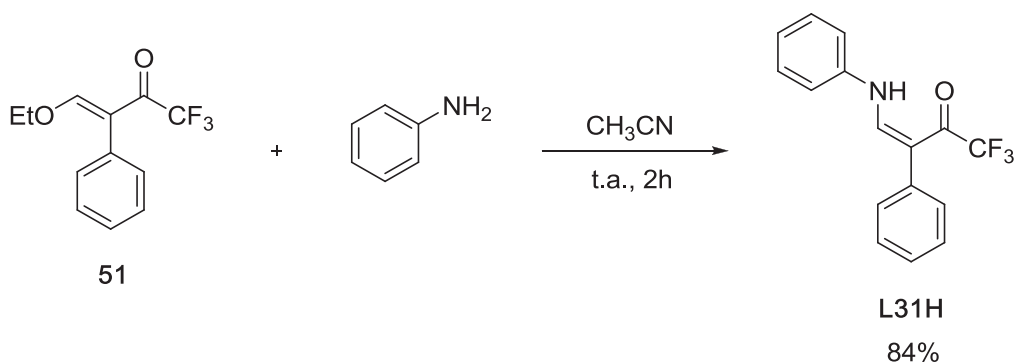


Schéma II-49 : Synthèse de l'énaminone **L31H**.

A noter qu'un couplage de type Sonogashira a été testé sur l'intermédiaire **50** avec plusieurs alcynes différents (phénylacétylène, triméthylsilylacétylène). Cette réaction s'est malheureusement révélée inefficace dans chacun des cas probablement due à la plus faible réactivité de l'halogénure **50** par rapport à un halogène aromatique.

### b. Formation des complexes de BF<sub>2</sub>

En s'inspirant de plusieurs études portant sur la synthèse de complexes de bore sur un motif énamine<sup>[94]</sup> et leurs éventuelles propriétés de fluorescence, il est intéressant d'étudier la possibilité d'accéder à de nouveaux complexes de BF<sub>2</sub> à partir de certaines énamines obtenues ici (Figure II-12).

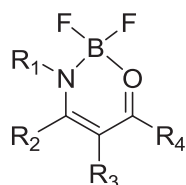


Figure II-12 : Structure générale d'énaminone borilée.

La littérature montre que ce genre de motif révèle des propriétés de fluorescence liées à la nature des groupements R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>. Il est démontré que la présence de motifs donneurs entraîne un comportement « push-pull » du composé et va ainsi accroître grandement ses propriétés de luminescence. De plus, l'accumulation de groupements aromatiques diminue la

différence énergétique HOMO-LUMO et a donc un effet bathochrome sur l'absorption du composé (absorption vers les longueurs d'ondes plus grandes).

La synthèse de ce type de complexe est tout d'abord initiée sur une énaminone simple dérivée du 4-bromobenzène (**L2H**). Le composé **52** est purifié par simple recristallisation dans l'éther de pétrole et est obtenu avec un rendement de 39% (Schéma II-50).

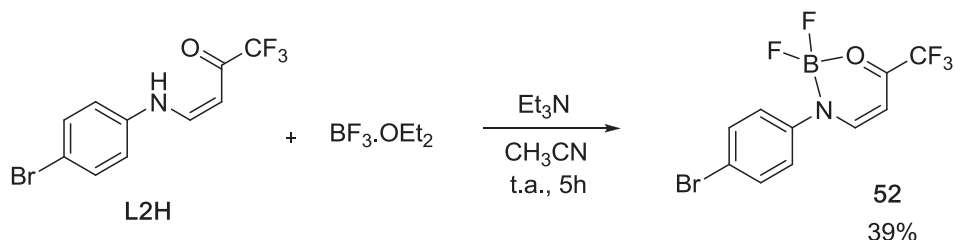


Schéma II-50 : Borilation de l'énaminone **L2H**.

Ici la présence du brome va permettre d'envisager la substitution du motif notamment par des réactions de couplage en vue d'obtenir des molécules « push-pull ».

Un test est réalisé avec des conditions standards de couplage de type Sonogashira. Malheureusement, celui-ci s'avère inefficace et engendre la récupération du composé déborylé **L2H** (Schéma II-51).

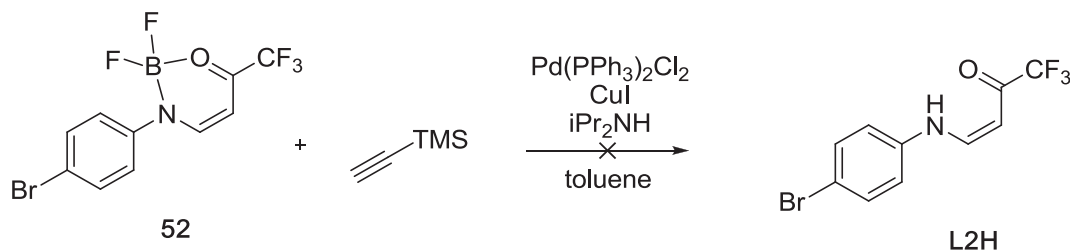


Schéma II-51 : Tentative de couplage de Sonogashira sur le composé **52**.

La réaction de borylation est donc par la suite réalisée sur un dérivé préalablement couplé (ici **L28H**) et conduit au produit désiré avec déprotection du groupement TMS (Schéma II-52).

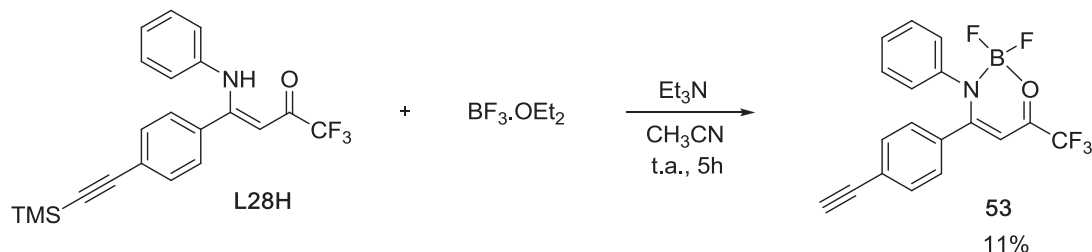


Schéma II-52 : Tentative de borilation de l'énaminone **L28H**.

En l'absence du groupement TMS, nous obtenons via cette technique les produits borylés désirés avec de bons rendements égaux ou supérieurs à 70%. C'est le cas des composés **54** et **55** obtenus à partir des ligands énaminones bidentes **L29H** et **L30H** respectivement (Schéma II-53).

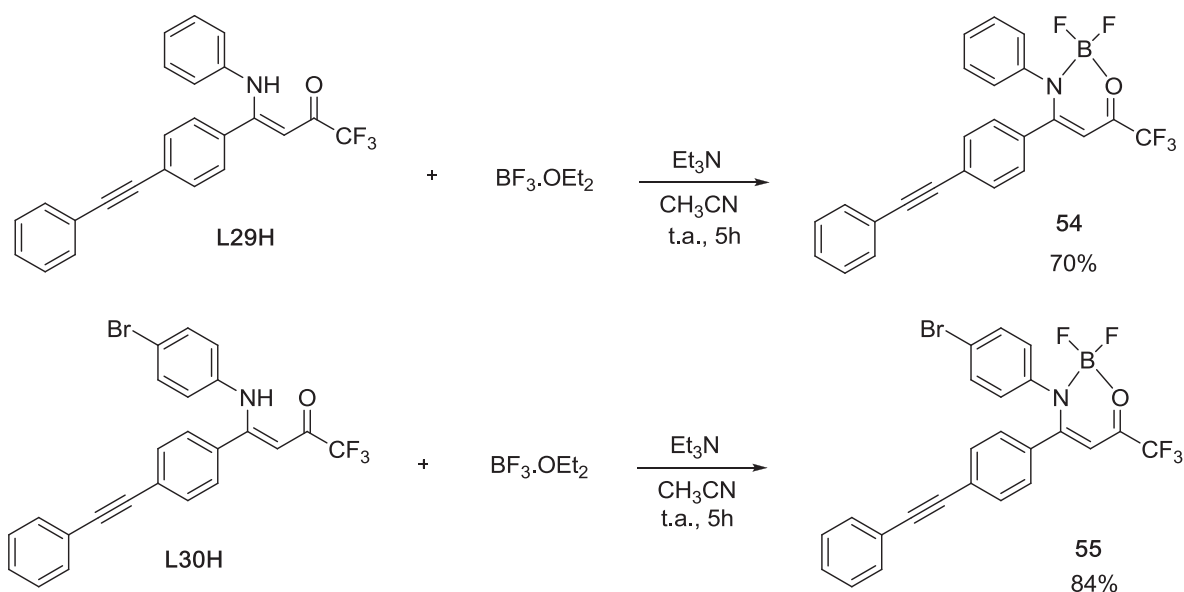


Schéma II-53 : Borilation des énamines L29H et L30H.

De façon très préliminaire, il apparaît que ces composés soient peu fluorescents en solution. Celle-ci semblerait être accentuée à l'état solide (phénomène préalablement observé dans la littérature sur ce type de composés).<sup>[94]</sup> Ces différents exemples montrent cependant la capacité du motif énamine trifluorométhylée à être utilisé en tant que ligand pour la complexation de bore notamment en vue d'obtenir une propriété supplémentaire de photoluminescence.

Les propriétés d'absorption de ce type de composé sont représentées au travers des exemples L2H et 52 ainsi que L29H et 54 (Figure II-13 et Tableau II-1).

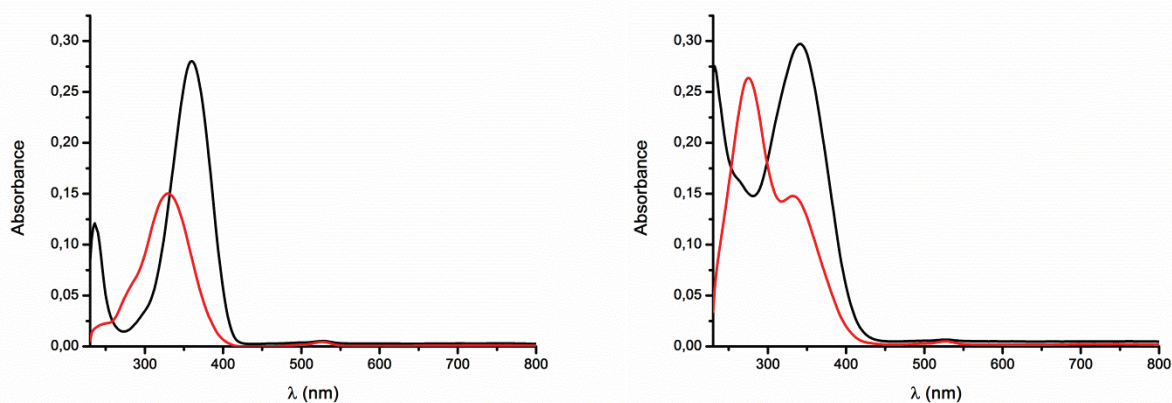


Figure II-13 : Profil d'absorption UV-Visible des énamines bidentes L2H (courbe noire à gauche) et L29H (courbe noire à droite) et des composés borilés correspondants 52 (courbe rouge à gauche) et 54 (courbe rouge à droite), enregistrée sur une solution à  $10^{-5}$  M dans le DCM ( $0.5 \cdot 10^{-5}$  M pour 54).

Tableau II-1 : Données spectroscopiques des composés **L2H**, **52**, **L29H** et **54**.

Composés	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
<b>L2H</b>	360 ( $\lambda_{max}$ ) 236	27 000
<b>52</b>	330 ( $\lambda_{max}$ ) ~278 ~240	13 000
<b>L29H</b>	342 ( $\lambda_{max}$ )	32 000
<b>54</b>	332 276 ( $\lambda_{max}$ )	55 000

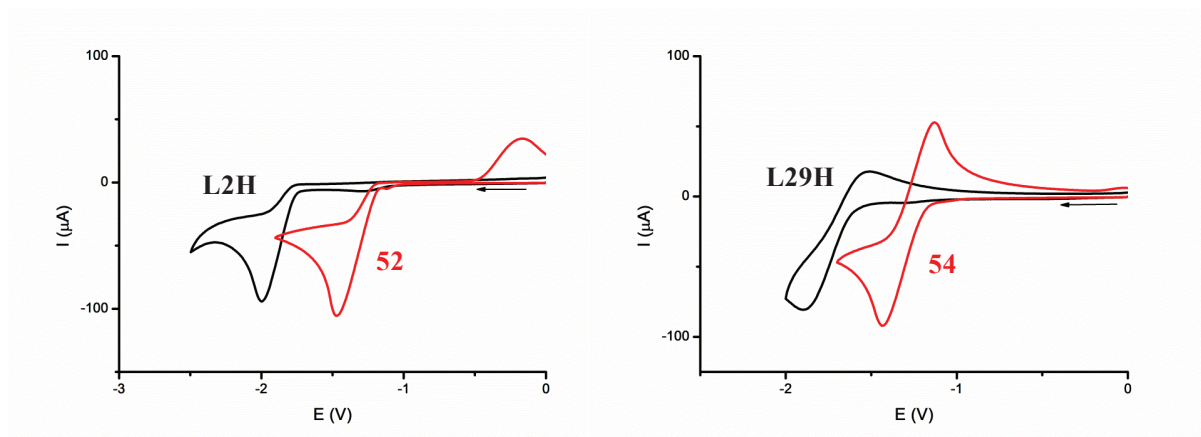
<sup>a</sup> Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  est calculé pour la valeur  $\lambda_{max}$  uniquement.

L'enregistrement du spectre d'absorption UV-Vis pour ces quatre composés permet de révéler dans un premier temps un léger déplacement hypsochromique de la longueur d'onde d'absorption maximale en passant d'une énaminone libre à son complexe borilé correspondant (360 nm pour **L2H** vs 330 nm pour **52**; et 342 nm pour **L29H** vs 276 nm pour **54**). Une augmentation des propriétés d'absorption entre **52** et **54** ( $\epsilon = 13\ 000$  vs  $55\ 000$ ) est également mise en évidence, due à l'augmentation du nombre de motif aromatique dans le second cas. Finalement, une diminution des propriétés d'absorption dans le cas de **52** est observée, probablement due à un phénomène d'agrégation.<sup>[94b]</sup>

Tout comme pour les propriétés d'absorption, le profil électrochimique de ce type de composé est représenté au travers des exemples **L2H**, **52**, **L29H** et **54** pour lesquels le voltammogramme est enregistré (Figure II-14).

Les deux ligands **L2H** et **L29H** révèlent tout deux une vague de réduction située respectivement à -2.00 V et -1.85 V. Cette étape caractérise la formation du radical anion du motif énaminone qui est plus facilement accessible dans le cas de **L29H**. Dans chacun des deux cas, cette réduction est irréversible et démontre l'instabilité du radical anion formé.

En ce qui concerne les complexes de bore associés, l'étape de réduction se produit à des potentiels plus positifs (-1.45 V pour **52** et -1.44 V pour **54**). Il apparaît donc que la complexation des énaminones avec BF<sub>2</sub> diminue bien l'énergie de la LUMO du composé dans chacun des cas. Cette réduction est irréversible dans le cas de **52** et est au contraire totalement réversible dans le cas de **54**. Ceci démontre clairement que la substitution du composé en position 4 stabilise le radical anion issu du composé **54** contrairement au composé **52** possédant un hydrogène sur cette position.



**Figure II-14 : Profil de réduction des composés L2H (courbe noire à gauche), 52 (courbe rouge à gauche), L29H (courbe noire à droite) et 54 (courbe rouge à droite). Enregistrement dans le DMF anhydre avec  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  comme électrolyte, une électrode de travail en carbone vitreux,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 M pris comme référence et une vitesse de balayage de  $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

Les complexes de bore issus de ligand énamine présentent donc des propriétés électrochimiques intéressantes en plus des propriétés d'absorption intrinsèque en raison de la complexation avec le groupement  $\text{BF}_2$ . Cependant, des propriétés de luminescence plus importantes (fluorescence en solution, absorption vers des longueurs d'onde plus grandes) nécessitent la substitution du motif par des groupements plus électrodonneurs et l'approfondissement de ce sujet fera l'objet d'études postérieures.



## D. Propriétés redox générales des ligands

Dans le cadre de cette étude, le comportement électrochimique de plusieurs ligands énamines fonctionnalisés synthétisés est mis en évidence via l'enregistrement de leurs profils de voltammétrie cyclique respectifs. Celui-ci est réalisé dans le DMF anhydre (choisi pour des raisons de solubilité), avec  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  comme électrolyte, une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail et enfin le couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 M pris comme référence.

Dans un premier temps, le profil issu du cœur énamine est présenté au travers des simples ligands **L1H** et **L9H<sub>2</sub>** pris comme exemples puis dans un second temps le comportement associés à la fonctionnalité supplémentaire insérée (azobenzène, anthracène, TTF, Bodipy...). Finalement, un support théorique est obtenu via des calculs DFT réalisés sur les ligands **L9H<sub>2</sub>**, **L11H<sub>2</sub>**, **L12H<sub>2</sub>** et le dérivé **LH<sub>2</sub>** issu d'un simple groupement méthyle en position 4 considéré ici à titre d'exemple.

### 1. Profil électrochimique du motif énamine

Les différents ligands énamines bidentes synthétisés présentent une vague d'oxydation irréversible aux alentours de +1.10 V qui correspondrait à la formation du radical cation instable issu du motif énamine. Ce processus est bien mis en évidence sur des ligands simples tels que **L1H** (vague d'oxydation irréversible à +1.24 V, Figure II-5). De façon intéressante, les ligands tridentes et tétradentes ne présentent pas cette vague d'oxydation et implique donc que la substitution du motif en position 4 rende le motif énamine plus difficilement oxydable.

En réduction, l'ensemble des ligands obtenus (bidentes, tridentes et tétradentes) présentent une première vague généralement irréversible située à des potentiels variant de -1.40 V à -2.00 V due à la formation du radical anion instable du motif énamine. Dans la plupart des cas, la nature irréversible de ce processus implique qu'une réaction chimique fait suite au transfert électronique initial et ne permet donc pas de mettre en évidence la formation du dianion correspondant lors d'un deuxième transfert électronique. L'existence d'un processus de dimérisation entre radical anion (préalablement observé par le groupe sur un composé de type **L1H** N-méthylé) peut expliquer ce phénomène. Dans certains cas cependant (ligand **L9H<sub>2</sub>**), la substitution en position 4 par un simple noyau phényle en tant que groupement  $\text{R}_2$  va engendrer une stabilisation du radical anion formé et ainsi révéler une réversibilité du processus (située à  $E_{1/2} = -1.86$  V pour le ligand **L9H<sub>2</sub>**). Il est intéressant de noter que cette réduction est irréversible dans le cas de **LH<sub>2</sub>** substitué par un simple groupement Me. Une



vague de réduction large et irréversible supplémentaire à un potentiel plus négatif (vers -2.50 V) est également observée pour **L9H<sub>2</sub>** et est probablement issue de la sur-réduction du radical anion de l'énaminone en dianion et la protonation de celui-ci (espèce très basique). A l'inverse, cette deuxième vague de réduction est réversible dans le cas du ligand bidenté **L1H** et traduit la stabilité du radical anion de l'espèce formée suite au premier transfert électronique. La différence de réactivité électrochimique pour le premier transfert électronique est mis en évidence sur le profil de voltammétrie cyclique du ligand bidenté **L1H** d'une part et du ligand tridenté **L9H<sub>2</sub>** d'autre part (Figure II-15). Il est également possible d'observer dans cet exemple un léger décalage de potentiel d'environ 70 mV entre la réduction du ligand bidenté **L1H** et celle du ligand tridenté **L9H<sub>2</sub>** traduisant donc un accès facilité au radical anion correspondant dans le cas du ligand énamine tridenté.

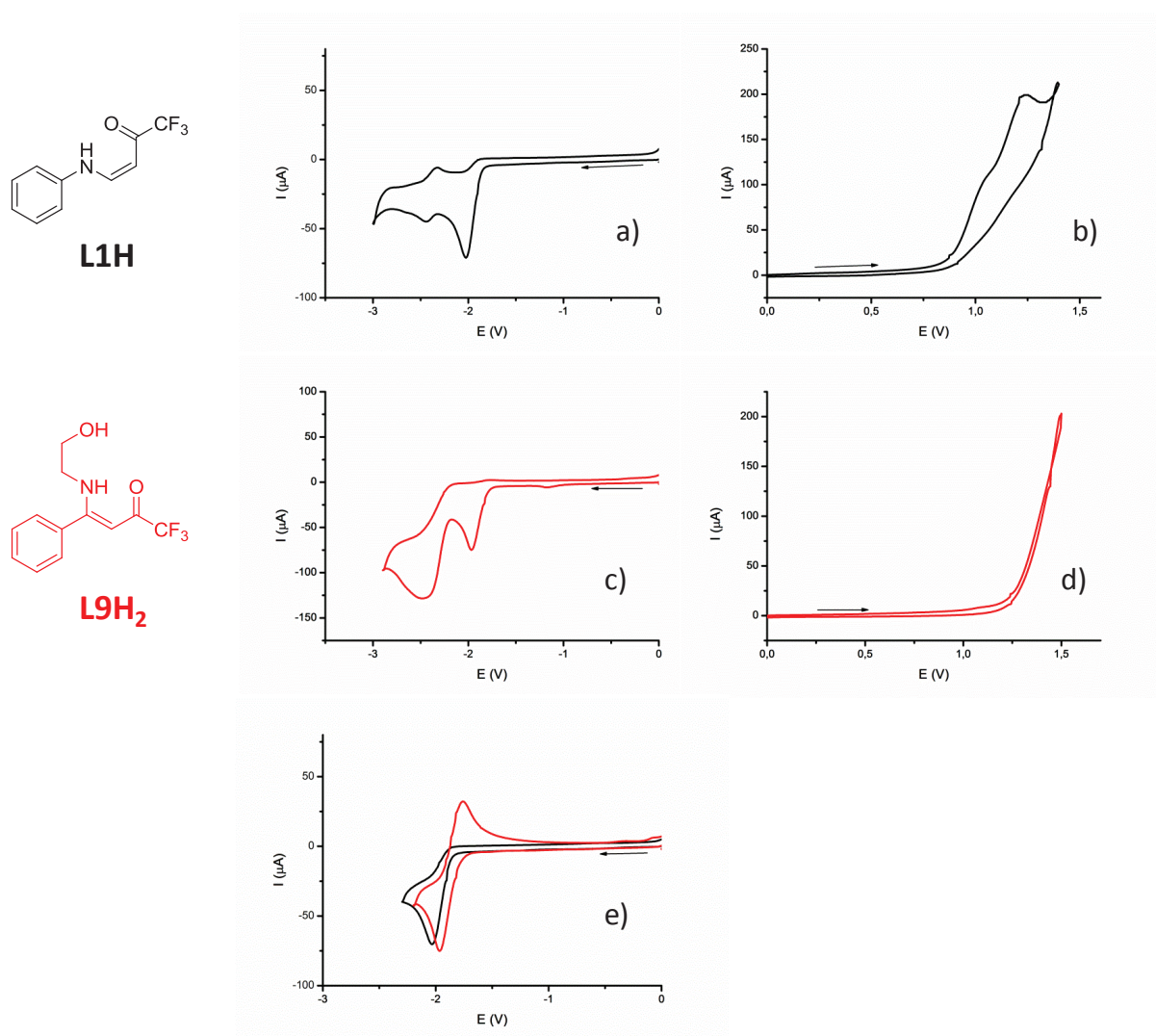


Figure II-15 : Profil électrochimique du ligand **L1H** (courbe noire) et **L9H<sub>2</sub>** (courbe rouge). a)c) en réduction, avec un balayage des potentiels de 0.0 V à -3.0 V puis de -3.0 V à 0.0 V. b)d) en oxydation, avec un balayage des potentiels de 0.0 V à +1.4 V. e) en réduction avec un balayage des potentiels de 0.0 V à -2.2 V.

## 2. Profil électrochimique des fonctionnalités insérées

Concernant les fonctionnalités insérées en position R<sub>1</sub> et/ou R<sub>2</sub> sur le motif énamine, nous avons pu mettre en évidence le comportement redox de la fonction azobenzène, anthracène, TTF ainsi que la fonction Bodipy. La réponse électrochimique du motif Verdazyle est présentée précédemment dans le Chapitre II.

Les différents ligands énamines synthétisés porteurs d'un motif azobenzène (**L3H**, **L11H<sub>2</sub>**, **L18H<sub>2</sub>**, **L19H<sub>2</sub>** et **L20H<sub>2</sub>**), présentent tous une vague de réduction irréversible à des potentiels proche de -1.50 V (que l'on attribue par hypothèse à la formation du radical anion du motif énamine). L'irréversibilité de ce processus implique donc une instabilité du radical anion (bien que celui-ci soit issu d'une énamine substituée en position 4 pour **L11H<sub>2</sub>**, **L18H<sub>2</sub>**, **L19H<sub>2</sub>** et **L20H<sub>2</sub>**) induit par la présence du motif azobenzène. Les ligands présentent également un profil spécifique de l'unité azobenzène avec une vague quasi réversible vers -1.90 V caractéristique de la formation du radical anion du synthon azobenzène correspondant. On peut également observer à un potentiel plus négatif (vers -2.45 V) la formation du radical dianion de l'unité azo (Figure II-16 et II-17).<sup>[95]</sup> Il est reconnu que ce dernier se réarrange en dianion correspondant (espèce connue pour son fort pouvoir basique). Ce type de profil est observé pour les cinq différents ligands synthétisés sans différence de potentiels significatives entre eux.

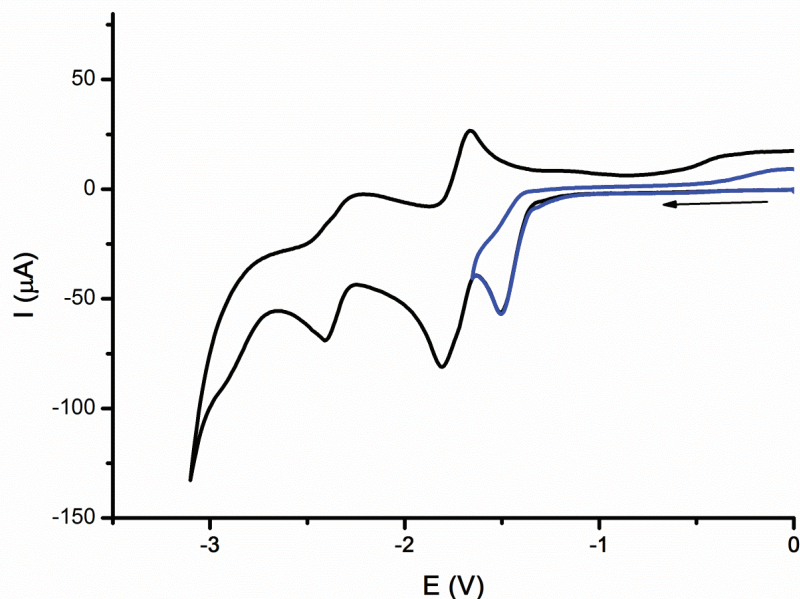


Figure II-16 : Profil de réduction du ligand tridenté L11H<sub>2</sub>. Balayage des potentiels de 0.0 V à -3.2 V puis de -3.2 V à 0.0 V (courbe noire). Balayage de 0.0 V à -1.7 V puis de -1.7 V à 0.0 V (courbe bleue).

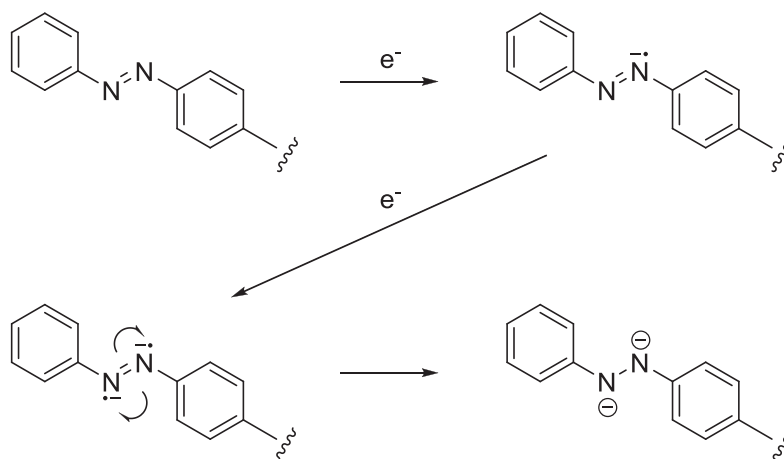


Figure II-17 : Voies de réduction du motif azobenzène.

Le motif anthracène, quant à lui, est mis en évidence au sein des ligands **L4H**, **L12H<sub>2</sub>**, **L21H<sub>2</sub>**, **L22H<sub>2</sub>** et **L23H<sub>2</sub>** principalement par la présence d'une vague d'oxydation vers +1.00 V correspondant à la formation du radical cation (irréversible pour les ligands obtenus) issu du polycycle aromatique (Figure II-18). D'une façon générale, en présence d'oxygène cette oxydation est susceptible de conduire à la formation de l'antraquinone correspondante.<sup>[96]</sup> L'anthracène est également caractérisé par sa réduction irréversible (radical anion instable) vers -2.50 V. Dans le cas présent, la vague de première réduction située vers -2.00 V est légèrement réversible à la vitesse de balayage utilisée (0.2 V.s<sup>-1</sup>). Ceci traduit donc la plus grande stabilité du radical anion issu du motif énamine au sein de ce composé par rapport au ligand **L11H<sub>2</sub>**. Là encore le profil et les potentiels restent similaires entre les différents ligands porteurs de la fonction anthracène obtenus.

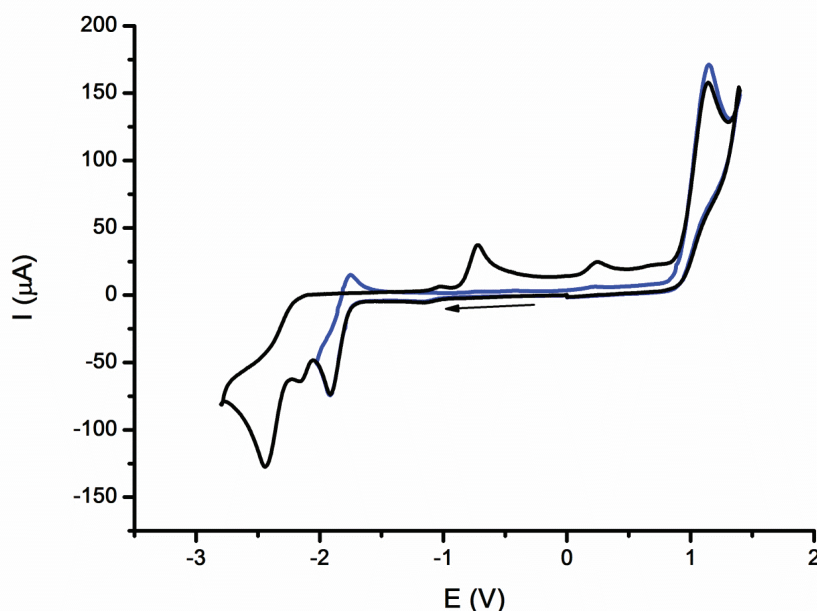
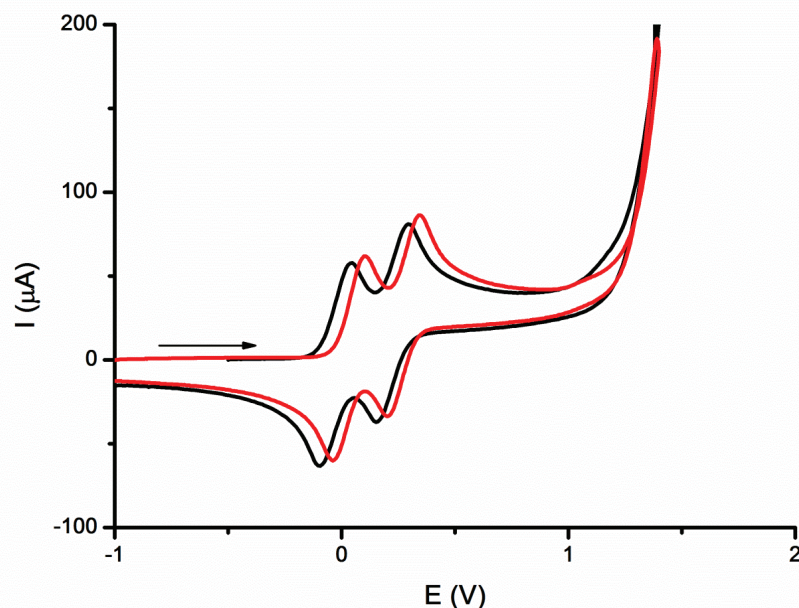


Figure II-18 : Profil de voltammétrie cyclique du ligand **L12H<sub>2</sub>**. Balayage des potentiels de 0.0 V à -2.9 V puis de -2.9 V à +1.5 V, puis de +1.5 V à 0.0 V (courbe noire). Balayage de 0.0 V à -2.0 V puis de -2.0 V à +1.5 V, puis de +1.5 V à 0.0 V (courbe bleue).

Dans le cas du TTF comme fonctionnalité supplémentaire, le profil de voltammétrie cyclique des ligands bidentes et tridentes associés met en évidence deux vagues d'oxydation parfaitement réversibles (Figure II-19). Elles caractérisent l'oxydation du TTF en radical cation d'une part et en radical dication correspondant d'autre part.<sup>[97]</sup> Ces étapes d'oxydation se situent à  $E_{1/2} = -0.02$  V et  $E_{1/2} = +0.22$  V pour le ligand bidente **L5H** tandis qu'elles se situent à  $E_{1/2} = +0.03$  V et  $E_{1/2} = +0.27$  V pour le ligand tridente **L13H<sub>2</sub>**.

L'oxydation est donc légèrement facilitée dans le cas du ligand bidente **L5H** avec environ 50 mV d'écart avec le ligand tridente **L13H<sub>2</sub>**.



**Figure II-19 : Profil d'oxydation du ligand L5H (courbe noire) et du ligand L13H<sub>2</sub> (courbe rouge).  
Balayage du potentiel de -1.0 V à +1.4 V puis de +1.4 V à -1.0 V.**

En ce qui concerne les ligands **L6H** et **L14H<sub>2</sub>**, un comportement redox caractéristique du synthon Bodipy peut être observé (Figure II-20).<sup>[98]</sup> En effet, le cœur Bodipy présente une étape de réduction réversible ( $E_{1/2} = -1.57$  V et  $-1.55$  V pour **L6H** et **L14H<sub>2</sub>** respectivement). Ce processus est due à la formation du radical anion Bodipy<sup>•-</sup>. De plus, les composés sont irréversiblement oxydés (vers  $+0.80$  V). D'une façon intéressante, la nature irréversible de cette vague est surprenante vis-à-vis de ce qui est généralement observé dans la littérature pour les motifs Bodipy substitués.<sup>[98b]</sup> En effet, les substitutions par des groupements alkyles des noyaux pyrroles empêchent la formations de sous-produits comme des polypyrroles issus du couplage entre radical cation Bodipy<sup>•+</sup>. Ceci devrait donc impliquer une réversibilité de l'oxydation du motif Bodipy. C'est pourquoi, les mesures de voltammétrie cyclique sont effectuées dans un autre solvant comme le DCM, et celles-ci révèlent la réversibilité de ce processus. Celui-ci apparaît respectivement à  $E_{1/2} = +0.73$  V pour **L6H** et  $+0.80$  V pour **L14H<sub>2</sub>**. Il apparaît donc que le DMF dans cette étude déstabilise le radical cation formé (tout comme dans le cas du radical Verdazyle). Le reste du profil redox reste inchangé en fonction du solvant.



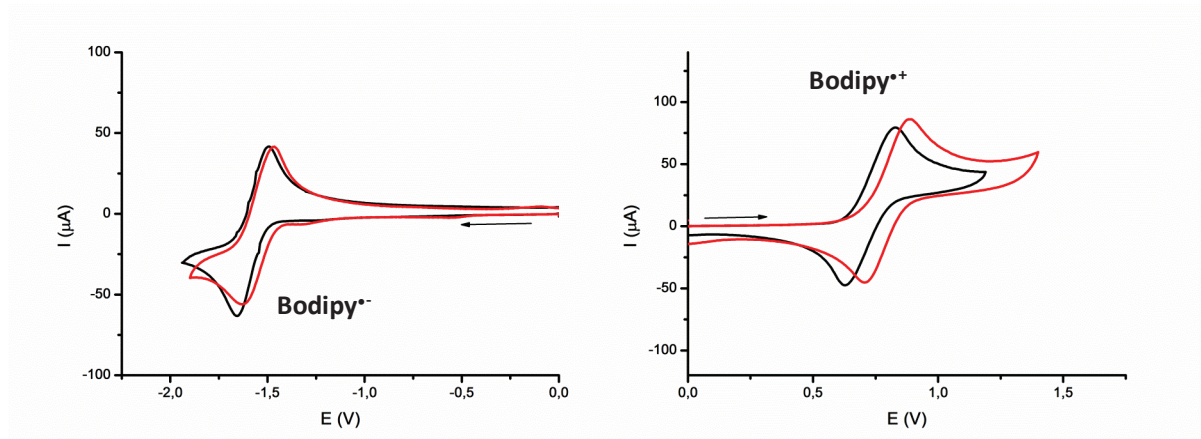
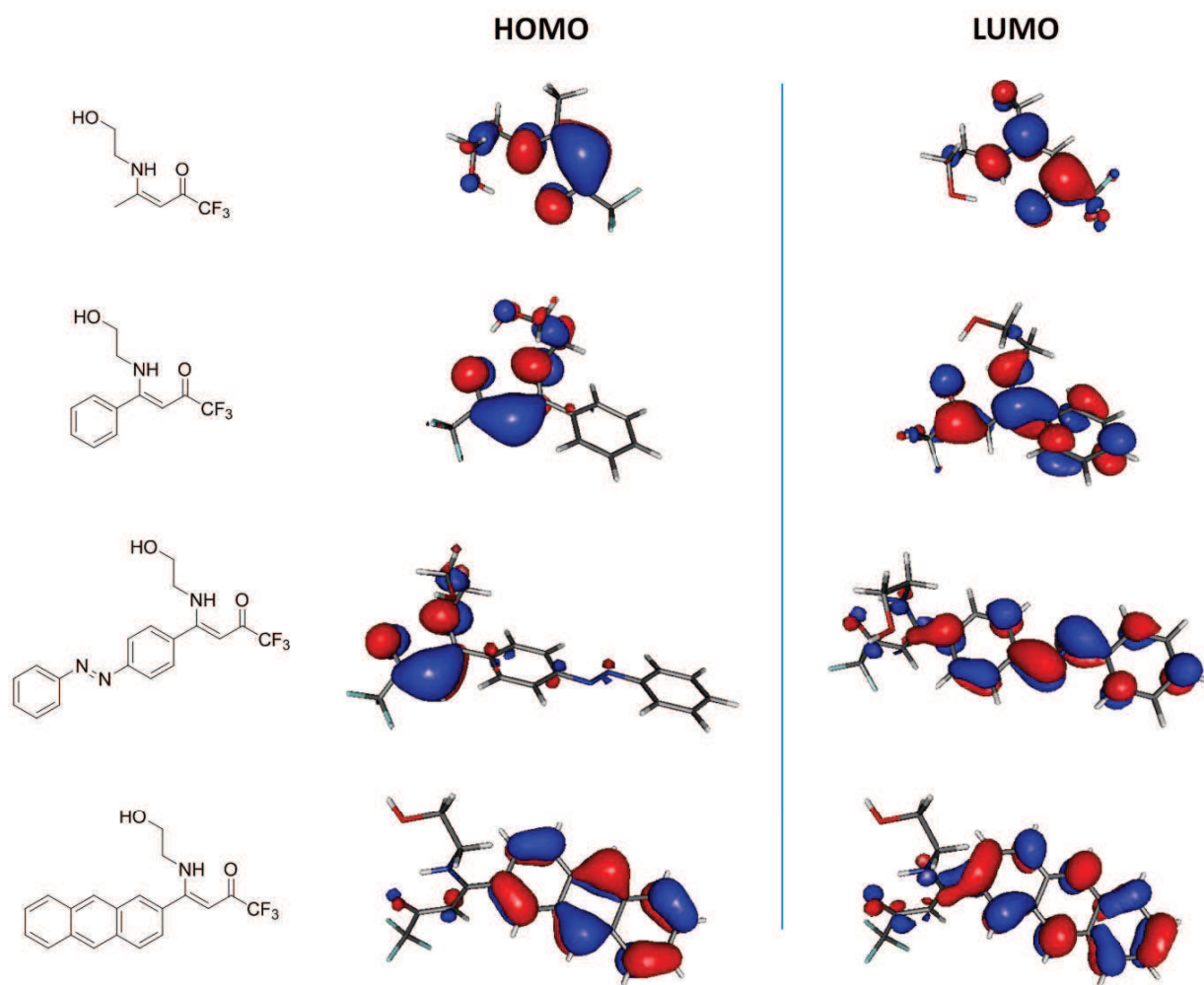


Figure II-20 : Profil électrochimique des ligands L6H (courbe noire) et L14H<sub>2</sub> (courbe rouge). A gauche : enregistré dans le DMF anhydre avec un balayage des potentiels de 0.0 V à -2.0 V puis -2.0 V à 0.0 V. A droite : enregistré dans le DCM anhydre avec un balayage des potentiels de 0.0 V à +1.3 V (pour L6H), à +1.5 V (pour L14H<sub>2</sub>) puis retour à 0.0 V.

### 3. Calculs théoriques

Afin de pouvoir mieux cerner les propriétés électrochimiques des ligands énaminones substitués présentés ici, des calculs DFT sont réalisés sous la forme neutre et réduite des ligands tridentes L9H<sub>2</sub>, L11H<sub>2</sub>, L12H<sub>2</sub> et l'analogue porteur d'un simple méthyle LH<sub>2</sub>. Ceux-ci sont pris ici comme exemples car ils sont de structure intermédiaire entre les simples bidentes et les plus complexes tétradentes.

La représentation des HOMOs des différents ligands met en évidence une localisation de celles-ci sur le motif énaminone dans chacun des cas hormis pour le ligand L12H<sub>2</sub> pour lequel elle se situe sur la fonction anthracène. Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui ne révèle aucune oxydation des ligands L9H<sub>2</sub>, L11H<sub>2</sub> et LH<sub>2</sub> contrairement au ligand L12H<sub>2</sub>. En ce qui concerne la LUMO, celle-ci est beaucoup plus délocalisée sur l'ensemble de la structure dans chacun des cas et traduit bien la réduction du motif énaminone et de la fonctionnalité insérée (Figure II-21).



**Figure II-21 : HOMOs et LUMOs des formes neutres des ligands L9H<sub>2</sub>, L11H<sub>2</sub>, L12H<sub>2</sub> ainsi que l'analogue méthylé LH<sub>2</sub>, obtenus par calcul DFT via le programme Gaussian 09 avec le niveau de théorie PBE0/6-311G(2,d,p).**

D'une façon qualitative, la représentation des SOMOs des formes réduites montre que celles-ci sont principalement localisées sur le motif énamine dans le cas du ligand LH<sub>2</sub> et L9H<sub>2</sub> et sont plutôt délocalisées sur le motif aromatique inséré dans le cas de L11H<sub>2</sub> et L12H<sub>2</sub>. Ceci est également confirmé par la représentation des densités de spin des formes réduites des différents ligands (Figure II-22).

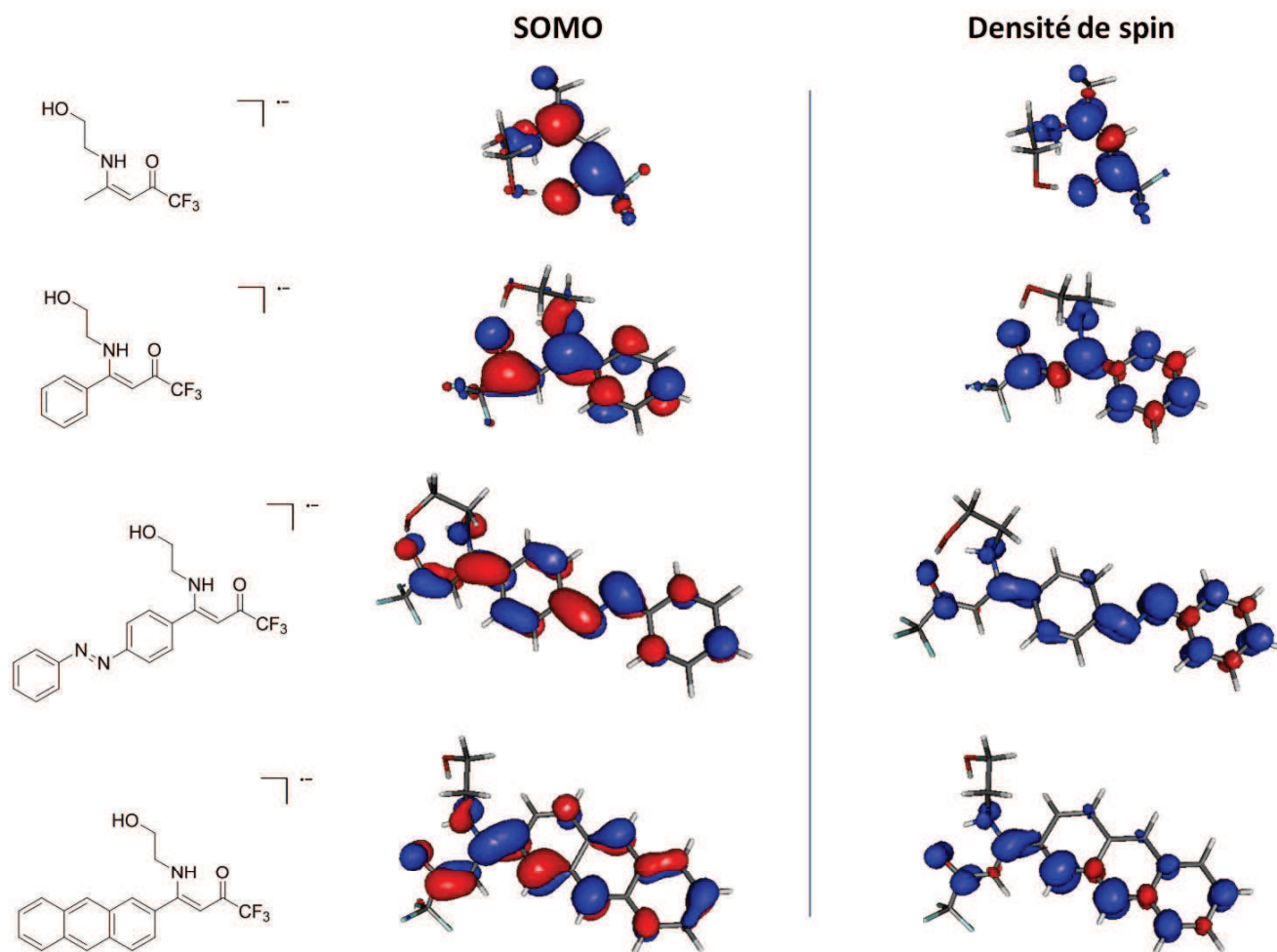


Figure II-22 : SOMOs et densité de spin des formes réduites des ligands **L9H<sub>2</sub>**, **L11H<sub>2</sub>**, **L12H<sub>2</sub>** ainsi que l'analogue méthylé **LH<sub>2</sub>**, obtenues par calcul DFT via le programme Gaussian 09 avec le niveau de théorie PBE0/6-311G(2,d,p). Les couleurs bleue et rouge représentent respectivement les densités de spin positives et négatives.

De façon plus quantitative, le calcul des densités de spin atomique Mulliken des formes réduites (Figure II-23) montre clairement que pour les ligands **L11H<sub>2</sub>** et **L12H<sub>2</sub>** la densité de spin est fortement délocalisée sur la fonction aromatique insérée tandis qu'elle est plus localisée sur la position C-4 pour **L9H<sub>2</sub>** et l'analogue méthylé **LH<sub>2</sub>**. Ces observations sont également confirmées par le calcul de densité de spin en position C-2 qui est plus importante là encore dans le cas de ces derniers. On peut donc ainsi en conclure que l'introduction d'une fonction aromatique telle que l'azobenzène ou anthracène sur les ligands énamines génère une meilleure délocalisation de spin au sein des composés. Ceci se caractérise par une plus grande facilité à réduire les ligands porteurs d'un synthon anthracène et d'autant plus ceux portant une unité azobenzène (phénomène en accord avec les profils expérimentaux et observable pour l'ensemble des ligands obtenus). Par ailleurs, il est également intéressant de constater que plus la densité de spin est localisée sur le motif aromatique inséré et moins importante est la stabilité du radical anion correspondant. En effet, les profils expérimentaux révèlent une parfaite réversibilité du processus de première réduction pour **L9H<sub>2</sub>**, une faible réversibilité dans le cas de **L12H<sub>2</sub>** et une totale irréversibilité pour **L11H<sub>2</sub>**. Ceci est en accord avec le calcul de densité de spin sur le motif aromatique qui est égale à 0.250 pour **L9H<sub>2</sub>**,

0.632 pour **L12H<sub>2</sub>** et 0.745 pour **L11H<sub>2</sub>**. Dans le cas de **LH<sub>2</sub>** c'est probablement la présence de protons potentiellement labiles (portés par le groupement Me) qui engendre l'irréversibilité du processus.

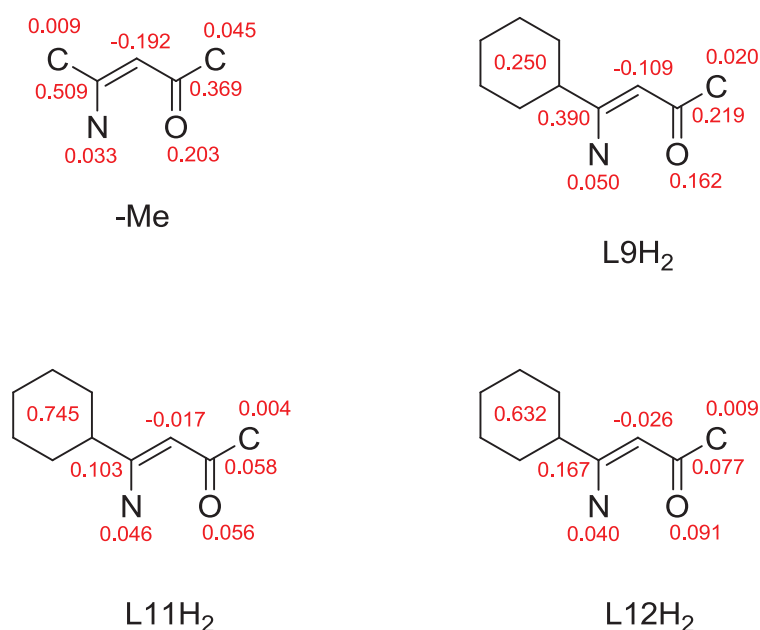


Figure II-23 : Représentation schématique du calcul Mulliken des densités de spin atomique des formes réduites des ligands **L9H<sub>2</sub>**, **L11H<sub>2</sub>**, **L12H<sub>2</sub>** ainsi que l'analogue méthylé **LH<sub>2</sub>** à partir de calcul DFT. Le motif azobenzène et anthracène des ligands **L11H<sub>2</sub>** et **L12H<sub>2</sub>** est représenté par un cycle à 6 chaînons. H et F sont omis pour plus de clarté.

Finalement, l'affinité électronique calculée est plus importante pour les ligands **L11H<sub>2</sub>** et **L12H<sub>2</sub>** ce qui est en corrélation avec le potentiel de première réduction obtenu expérimentalement (Tableau II-2).

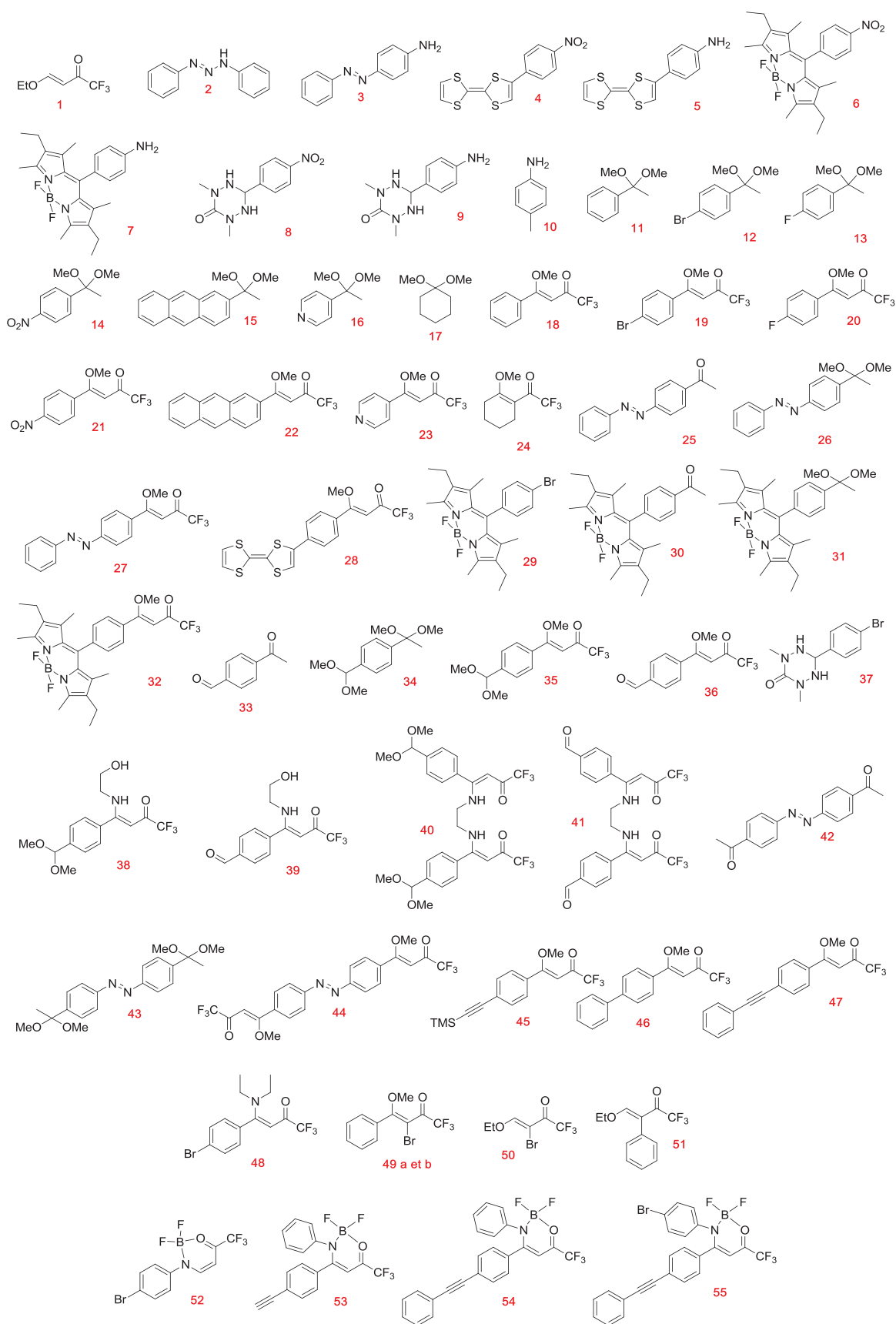
Tableau II-2 : Affinité électronique calculée (*AE* en eV) et le potentiel de première réduction obtenu expérimentalement (*E<sub>exp</sub>* en V).

Ligand	<i>AE</i>	<i>E<sub>exp</sub></i>
<b>LH<sub>2</sub></b>	0.61	-2.45
<b>L9H<sub>2</sub></b>	1.21	-1.96
<b>L11H<sub>2</sub></b>	2.02	-1.51
<b>L12H<sub>2</sub></b>	1.42	-1.92

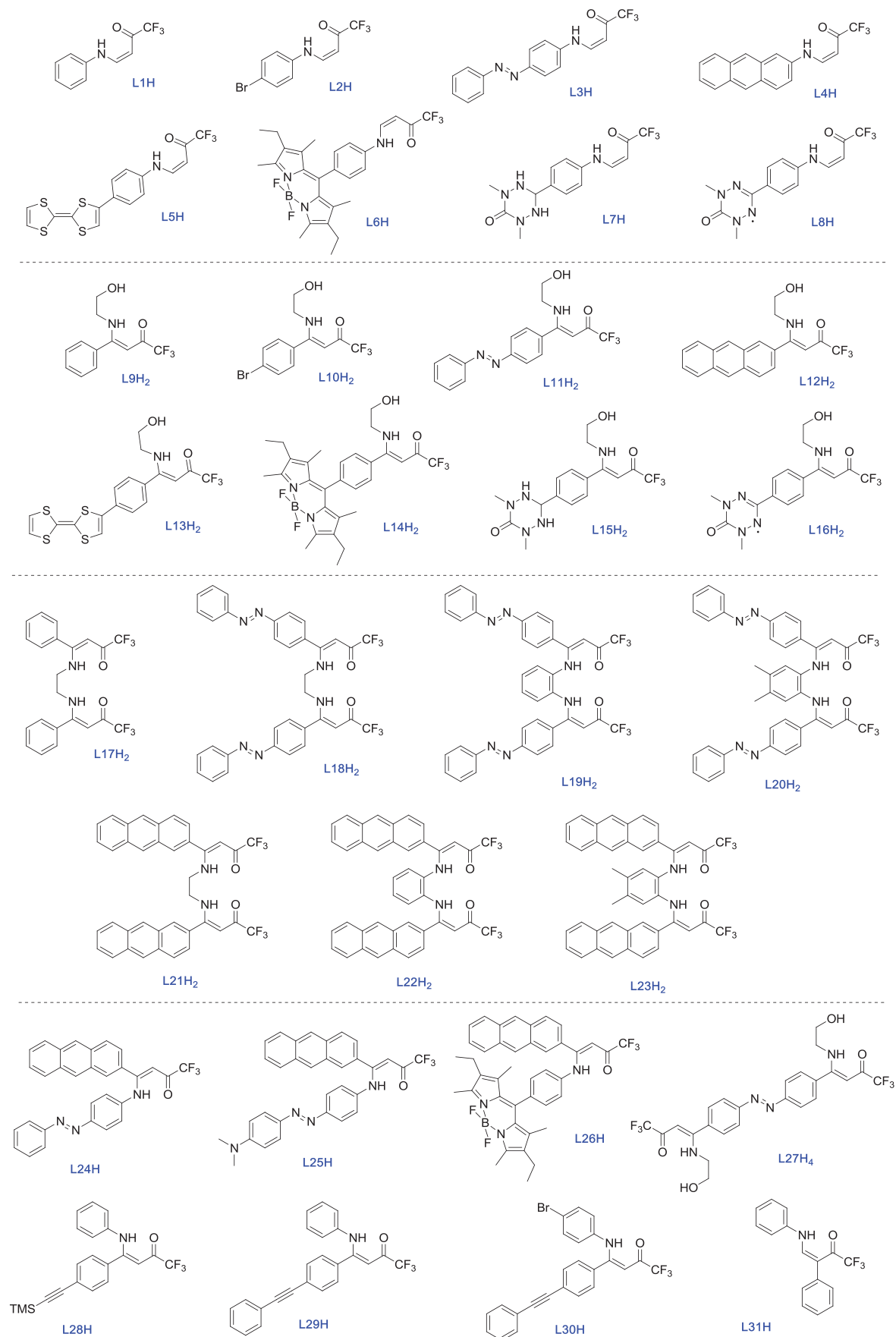
La fonction azobenzène, outre ses propriétés de photosensibilité, va donc induire une réduction facilitée du ligand associé.



**Liste des intermédiaires et composés apparentés**



**Liste des ligands synthétisés**



## **Chapitre III**

---

# **Synthèse des complexes associés**

---

Les trois différentes familles de ligands énamines fonctionnalisés, classés en fonction de leur denticité respective, bidente, tridente et tétradente (Figure III-1), sont alors utilisées dans le but d'obtenir différentes catégories de complexes métalliques associés présentant des propriétés spécifiques à leur nucléarité. Ainsi, c'est tout d'abord l'obtention de complexes mononucléaires qui est considérée, à partir des ligands bidentes et tétradentes notamment. En effet, ce type de complexe est susceptible de présenter une activité redox intrinsèque au noyau métallique révélant alors leur potentiel intérêt dans le domaine de la catalyse. Par ailleurs, les ligands tridentes obtenus sont élaborés dans l'objectif d'aboutir à des architectures métalliques polynucléaires pour lesquels c'est une propriété magnétique qui est recherchée. Cette approche permet ainsi de construire des objets moléculaires au sein desquels la propriété portée par le ligand structurant cohabite avec la propriété du centre métallique.

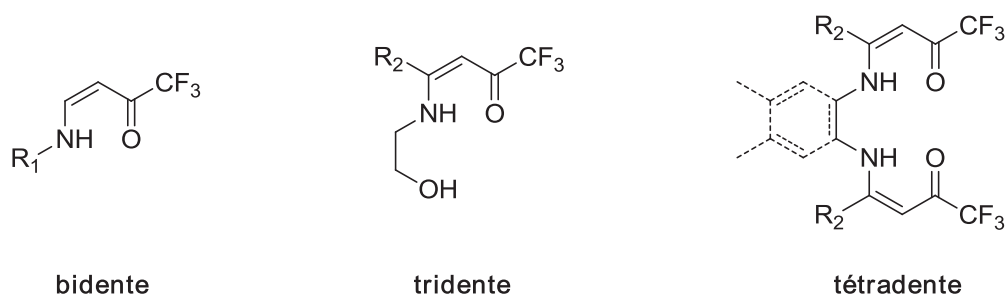


Figure III-1 : Les trois familles de ligands énamines obtenus.

## A. Complexes mononucléaires de Cu<sup>II</sup>

Les propriétés complexantes des différents ligands énamines fonctionnalisés obtenus sont exemplifiées au travers de la synthèse des différents complexes de cuivre correspondants et nous nous intéressons dans un premier temps à la synthèse de complexes mononucléaires pouvant être obtenus à partir des différents ligands énamines bidentes et tétradentes. Ceux-ci sont préalablement déprotonés par une base comme la triéthylamine dans un mélange DCM/MeOH 1/1 pendant plusieurs minutes, puis l'ajout d'une solution méthanolique d'un sel de cuivre comme le chlorure de cuivre CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O induit un changement de couleur significatif caractérisant la coordination du cuivre par les ligands énamines présents en solution. L'obtention de monocristaux nécessaires à l'enregistrement des données de diffraction des rayons X des composés se fait en général, par une évaporation lente de solvant. Ceci permet ainsi d'étudier les différentes structures cristallines des complexes obtenus en fonction du ligand énamine utilisé. Tous les détails des conditions d'enregistrement des données de diffraction et des résultats de l'affinement structural sont rassemblés en Annexe.

### 1. A partir des ligands bidentes fonctionnalisés

Un modèle de complexe mononucléaire est tout d'abord obtenu à partir du ligand **L1H** fonctionnalisé par un simple noyau phényle (Figure III-2).

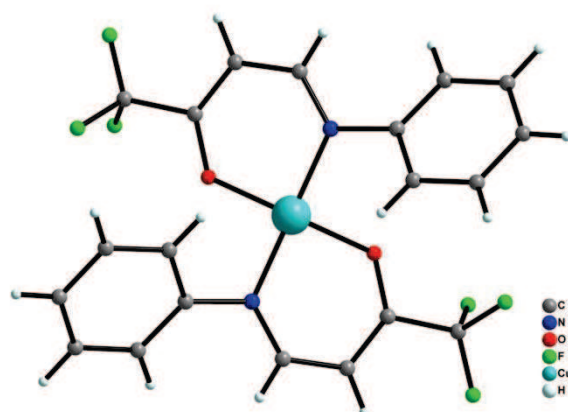


Figure III-2 : Structure du complexe [Cu(L1)<sub>2</sub>] issu du ligand bidente L1H.

Cette structure met ainsi en évidence le mode de coordination d'un simple ligand énamine bidente qui conduit à un complexe mononucléaire formé par deux ligands énamines

déprotonés  $L1^-$  se coordinant à un seul atome de cuivre central. Le complexe obtenu, de formule  $[Cu(L1)_2]$ , cristallise ici dans le système monoclinique et la structure est résolue dans le groupe d'espace  $C2/c$ . L'atome de cuivre est localisé dans un environnement plan carré  $[N_2O_2]$  distordu et les liaisons métal-ligand sont similaires à celles retrouvées en général dans la littérature<sup>[4d,4e]</sup> avec ici une distance Cu-O de 1.910(3) Å et une distance Cu-N de 1.941(3) Å.

Un plan carré idéal est défini par une valeur angulaire théorique de  $90^\circ$  pour l'angle N-Cu-O et  $180^\circ$  pour l'angle entre les deux plans moléculaires N,O-Cu-N,O. Ici la distorsion du plan carré est donc caractérisée par un éloignement de ces valeurs avec un angle N-Cu-O compris entre  $94.6(1)^\circ$  et  $95.4(1)^\circ$  et un angle N,O-Cu-N,O variant de  $140.2(2)^\circ$  à  $150.1(2)^\circ$ .

La cohésion structurale de l'empilement de ces complexes est assurée entre autres par des interactions F $\cdots$ H entre le groupement CF<sub>3</sub> et un proton aromatique d'un complexe voisin (Annexe A4).

En utilisant un protocole similaire à celui utilisé dans le cas du ligand **L1H**, les complexes de cuivre associés aux deux ligands **L3H** et **L4H** sont obtenus (Figure III-3).

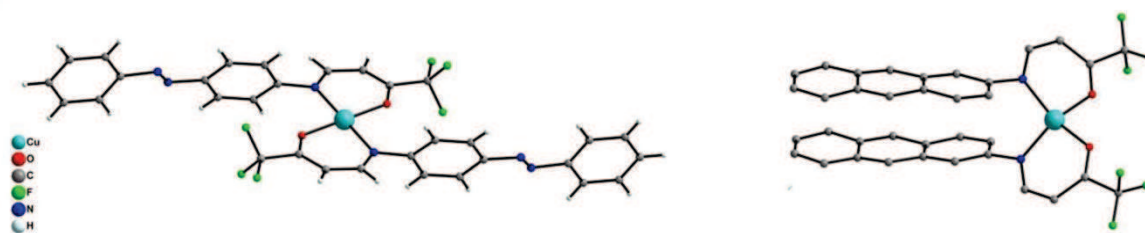


Figure III-3 : Structure des complexes  $[Cu(L3)_2]$  (à gauche) et  $[Cu(L4)_2]$  (à droite) issus respectivement des ligands bidentes **L3H** et **L4H**.

Le fait de faire varier la fonctionnalité  $R_2$  sur les ligands énamines (en passant d'un noyau phényle pour **L1H** à des motifs azobenzène ou anthracène comme pour **L3H** et **L4H** respectivement) conduit toujours à la formation de complexes mononucléaires de  $Cu^{II}$  de formule associée  $[Cu(L3)_2]$  et  $[Cu(L4)_2]$ . En effet, pour le premier des deux complexes, l'atome de cuivre central est également coordonné par deux ligands énamines bidentes déprotonés  $L3^-$ . Ce composé cristallise dans le système triclinique et sa structure est résolue dans le groupe d'espace  $P-1$  (centre d'inversion localisé sur l'atome métallique). La géométrie de l'environnement autour de l'atome de cuivre est ici très proche du plan carré idéal avec un angle N-Cu-O compris entre  $88.6(1)^\circ$  et  $91.4(1)^\circ$  et un angle N,O-Cu-N,O égal à  $180^\circ$ . L'empilement cristallin de ce composé met en évidence la présence d'atomes d'hydrogène, situés sur les unités azobenzène, pointant au-dessus et en-dessous de l'atome de  $Cu^{II}$  en position *cis* et *trans* du plan carré. On mesure dans ce cas là une distance Cu $\cdots$ H d'environ 2.85 Å. En ce qui concerne le ligand **L4H**, il conduit à la formation d'un complexe bleu-vert dont les cristaux se révèlent malheureusement d'une stabilité trop faible pour un affinement complet de la structure. Cependant, l'enregistrement rapide de celle-ci permet d'obtenir un modèle (affinement des atomes avec un modèle isotrope) qui met en évidence, également ici, la nature mononucléaire du complexe formé. Notons aussi l'orientation différente des deux

ligands constituant le plan carré dans l'un et l'autre de ces complexes ( $[\text{Cu}(\text{L3})_2]$  et  $[\text{Cu}(\text{L4})_2]$ ). Dans le premier cas des interactions intra et intermoléculaires (entre les atomes de fluor du groupement  $\text{CF}_3$  présents sur le motif énamine et les protons aromatiques présents sur le motif azobenzène) engendrent un positionnement des deux ligands à l'opposé l'un de l'autre au sein du complexe de part et d'autre de l'atome métallique central. A l'inverse, pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{L4})_2]$ , des interactions  $\pi$ - $\pi$  intramoléculaires entre les polycycles aromatiques du motif anthracène induisent l'orientation parallèle des deux ligands entre eux au sein du composé. Pour celui-ci, une distance d'environ 3,35 Å entre les deux plans formés par les unités anthracène (une distance d'environ 4,16 Å entre les centroïdes de ces deux mêmes plans) est observée. Des interactions  $\text{F}\cdots\text{F}$  de l'ordre de 2.8 Å relie ici les complexes pour former un empilement cristallin dense.

## 2. A partir des ligands tétradentes fonctionnalisés

En suivant un protocole similaire à la synthèse des complexes mononucléaires issus des ligands bidentes, il est possible d'obtenir les analogues des ligands tétradentes. En effet, une solution de ceux-ci dans un mélange DCM/MeOH (1/1) en présence de triéthylamine change brusquement de couleur après l'ajout d'une solution méthanolique de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ceci atteste donc bien de la formation des complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  associés dont la structure cristalline est obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal. Pour chacun d'entre eux, des complexes mononucléaires sont obtenus mais pour lesquels un seul ligand doublement déprotoné  $\text{L}^{2-}$  est nécessaire à la coordination de l'atome métallique central.

L'exemple le plus simple est tout d'abord conduit avec le ligand  $\text{L17H}_2$ , ligand énamine tétradente fonctionnalisé par un simple noyau phényle et l'éthylènediamine comme espaceur entre les deux squelettes énamines. Celui-ci forme le complexe mononucléaire neutre de formule affinée  $[\text{Cu}(\text{L17})]$  (Figure III-4).

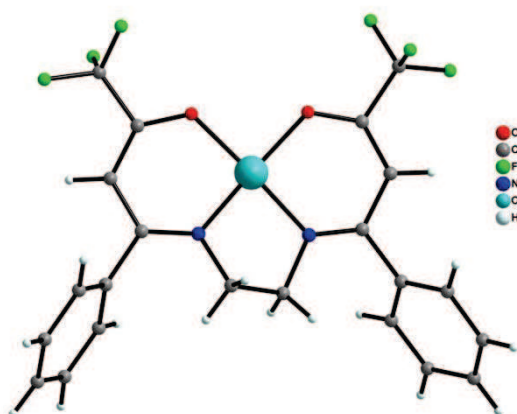


Figure III-4 : Structure du complexe  $[\text{Cu}(\text{L17})]$  issu du ligand tétradente  $\text{L17H}_2$ .

La structure de ce composé est résolue puis affinée dans le système triclinique et le groupe d'espace P-1. Là encore, les distances  $\text{Cu-N,O}(\text{ligand})$  sont en accord avec les valeurs standards répertoriées dans la littérature<sup>[4d,4e]</sup> et sont comprises entre 1.911(3) Å et 1.923(3) Å

pour les distances Cu-O et entre 1.927(4) Å et 1.957(4) Å pour les distances Cu-N. En ce qui concerne les angles entre l'atome métallique central et la pince énamine tétradente, leurs valeurs sont comprises entre 93.1(2)° et 93.5(2)° pour l'angle N-Cu-O et entre 170.3(1)° et 174.4(1)° pour l'angle N<sub>2</sub>O-Cu-N<sub>2</sub>O. Ces données caractérisent, tout comme pour les complexes mononucléaires présentés précédemment, la distorsion de l'environnement plan carré du cuivre dans ce type de composé.

C'est également le cas pour le complexe [Cu(L18)] issu du ligand tétradente L18H<sub>2</sub>, fonctionnalisé par un motif azobenzène et toujours l'éthylènediamine comme espaceur (Figure III-5). En effet, la résolution et l'affinement de la structure correspondante, dans le système monoclinique et le groupe d'espace C2/c, révèle un complexe mononucléaire dans lequel l'atome de cuivre se retrouve dans un environnement plan carré distordu. Cependant, dans ce cas, contrairement au complexe [Cu(L17)], des distances Cu-ligand et des angles identiques relatifs aux deux pinces énaminones situées de part et d'autre du noyau Cu<sup>II</sup> sont observés. Ces valeurs sont de l'ordre de 1.911(2) Å et 1.942(2) Å pour les distances Cu-O et Cu-N respectivement. En ce qui concerne les angles autour de l'atome métallique des valeurs de 94.31(9)° pour l'angle N-Cu-O, et 171.1(1)° pour l'angle N<sub>2</sub>O-Cu-N<sub>2</sub>O sont mesurées.

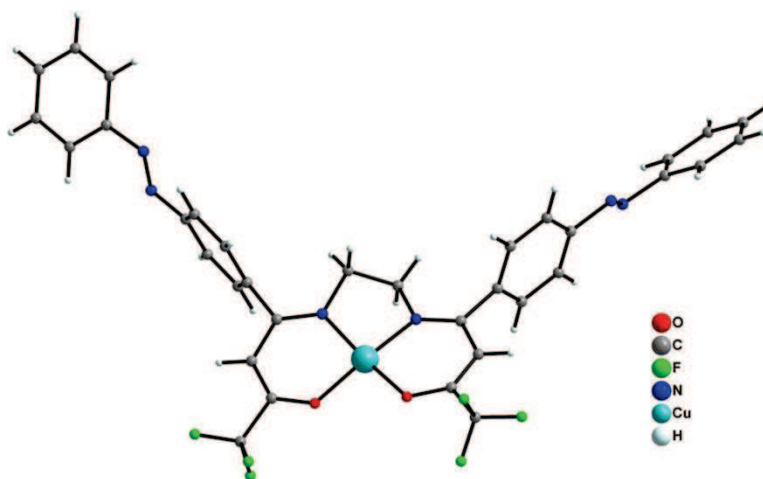


Figure III-5 : Structure du complexe [Cu(L18)] issu du ligand tétradente L18H<sub>2</sub>.

L'utilisation d'un ligand tétradente pour lequel le pont entre les deux motifs énaminones est assuré par un noyau aromatique comme L22H<sub>2</sub>, conduit également au même type de complexe métallique (Figure III-6). Comme pour les exemples précédents, l'atome de cuivre se retrouve ici dans un environnement plan carré distordu avec des angles N-Cu-O de 83.5(1)° à 95.1(1)° et un angle N<sub>2</sub>O-Cu-N<sub>2</sub>O de 175.4° à 177.9°. Les longueurs de liaisons Cu-N<sub>2</sub>O(ligand) restent en accord avec les valeurs standards<sup>[4d,4e]</sup> (Cu-O : 1.897(6) Å et Cu-N : 1.958(6) Å) et la structure est résolue puis affinée dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique P2<sub>1</sub>/c. Un angle d'environ 26,5° entre le plan formé par l'espaceur phényle et le plan défini par le motif énamine de part et d'autre du composé est mesuré. Cette valeur traduit ainsi la non planéarité du complexe. Deux molécules de solvant (méthanol et acétate d'éthyle utilisés lors de la cristallogénèse) co-cristallisent avec un taux d'occupation de 50% pour chacune d'entre elles (rapporté à une molécule de complexe). La cohésion structurale est assurée par des interactions F··F et F··H et des interactions π-π entre les motifs anthracènes



de deux complexes voisins ce qui induit la formation de pseudo-chaînes au sein de la structure (Annexe A6). Finalement, on mesure une distance d'environ 7 Å minimum entre atome de cuivre voisin.

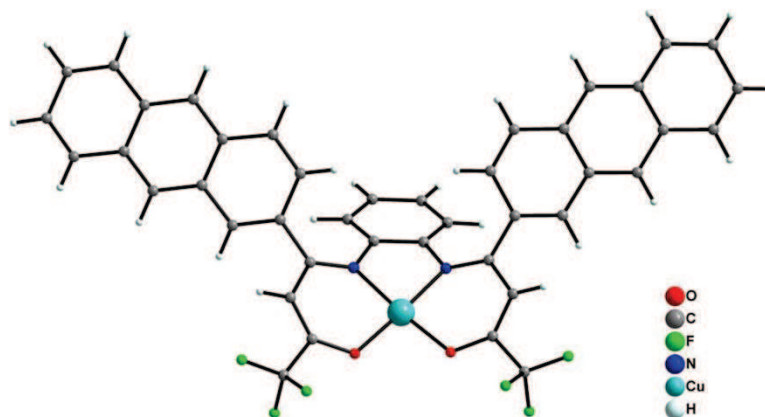


Figure III-6 : Structure du complexe [Cu(L22)] issu du ligand tétradente L22H<sub>2</sub>.

### 3. A partir des ligands bidentes hybrides fonctionnalisés

Les ligands énaminones bidentes hybrides, porteurs de deux différentes fonctionnalités (en R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>) révèlent également un caractère complexant performant. Ainsi est pris en exemple le ligand L24H qui donne le complexe mononucléaire [Cu(L24)<sub>2</sub>] (Figure III-7).

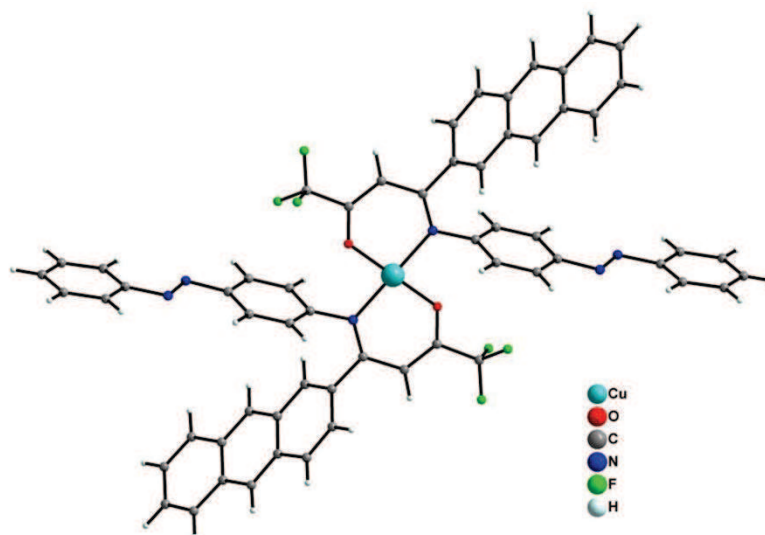


Figure III-7 : Structure du complexe [Cu(L24)<sub>2</sub>] issu du ligand bidente hybride L24H.

Cette structure est résolue puis affinée dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique *C2/c*. Le composé est un monomère de cuivre au degré d'oxydation +II, localisé sur un centre d'inversion, complexant deux ligands hybrides énaminones déprotonés L24<sup>-</sup>. Aucun contre-ion ou molécule de solvant ne co-cristallise.

Au sein de cette structure, des distances Cu-N,O(ligand) standards de l'ordre de 1.897(4) Å pour la distance Cu-O et 2.018(4) Å pour la distance Cu-N, sont mesurées. Ce type de ligand engendre un complexe où l'atome de Cu<sup>II</sup> est localisé dans un environnement plan carré presque parfait. En effet les angles mesurés varient entre 88.9(2)° et 91.1(2)° pour l'angle N-Cu-O et adopte une valeur de 180° pour l'angle entre les deux plans moléculaires.

L'empilement cristallin des complexes révèle la présence des pseudo-colonnes de monomères selon l'axe *b* de la maille (Figure III-8). Au sein de ces colonnes, la cohésion structurale est assurée par des interactions de type F··F et F··H des groupements trifluorométhylés portés par les ligands. La cohésion entre ces pseudo-colonnes est quant à elle assurée par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (T-shape : angle d'environ 90° entre les motifs aromatiques) laissant entrevoir de possibles interactions magnétiques entre les centres métalliques des complexes voisins. Néanmoins, aucune mesure de ces propriétés n'est réalisée durant cette étude.

En ce qui concerne les distances entre les centres métalliques, la plus courte distance Cu··Cu au sein d'une colonne est de 6.0 Å, alors que pour deux colonnes voisines, elle est de l'ordre de 15 Å.

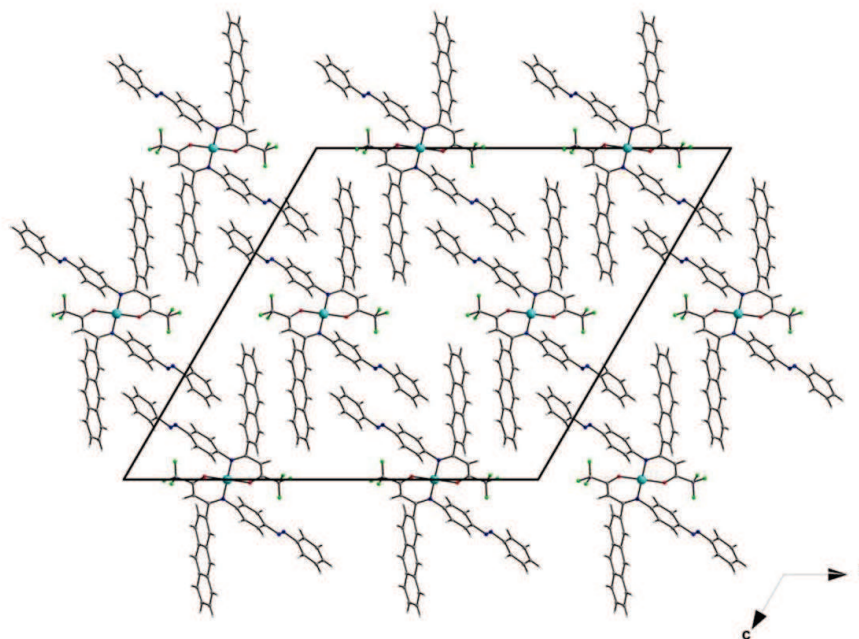


Figure III-8 : Représentation de l'empilement cristallin du complexe [Cu(L24)<sub>2</sub>].

#### 4. Profil d'absorption UV-Visible

C'est dans le but de pouvoir démontrer la conservation des propriétés d'absorption des différents ligands (notamment ceux porteurs d'un motif photosensible) lors de la complexation que le profil d'absorption UV-Visible des composés est enregistré. Ceci est tout d'abord entrepris avec les ligands énaminones bidentes **L1H**, **L3H** et **L4H** ainsi que les complexes de cuivre associés [Cu(**L1**)<sub>2</sub>], [Cu(**L3**)<sub>2</sub>] et enfin [Cu(**L4**)<sub>2</sub>] en solution à 10<sup>-5</sup> M dans le dichlorométhane (Figure III-9).

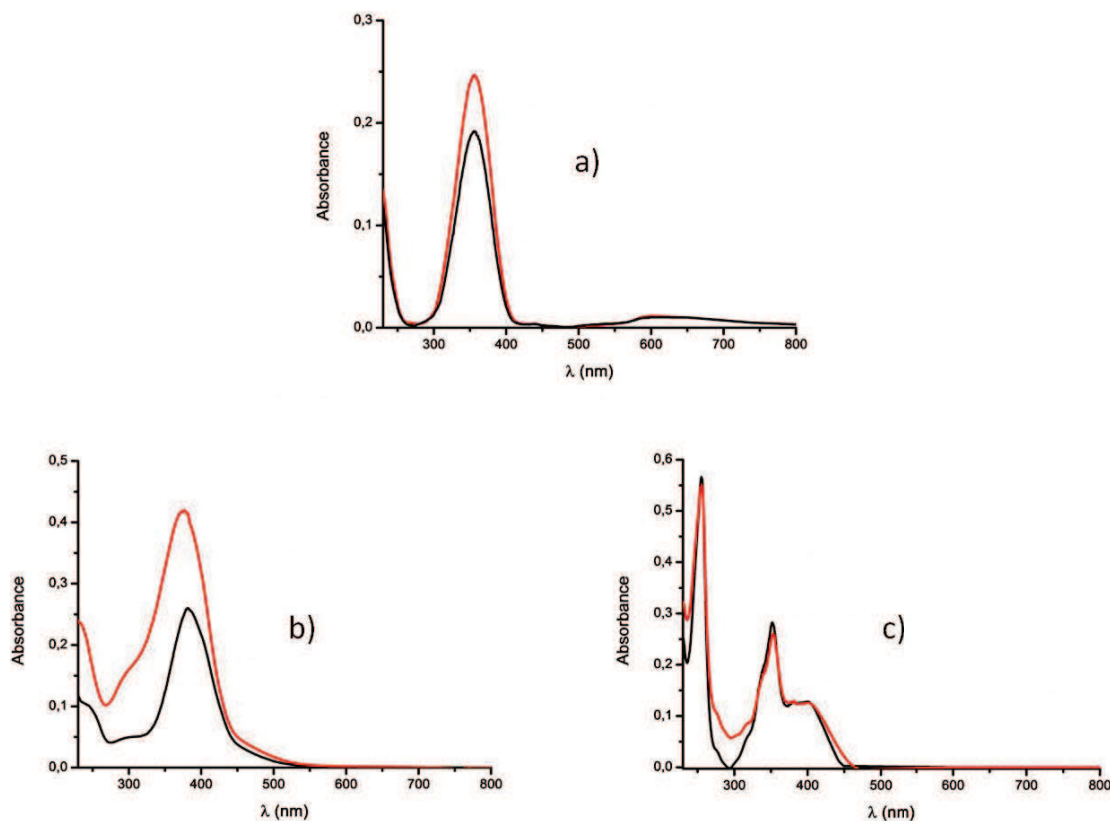


Figure III-9 : Spectre d'absorption UV-Visible en solution dans le DCM. a) ligand L1H (courbe noire), complexe  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$  (courbe rouge). b) ligand L3H (courbe noire), complexe  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]$  (courbe rouge). c) ligand L4H (courbe noire), complexe  $[\text{Cu}(\text{L4})_2]$  (courbe rouge).

Les mesures permettent de constater qu'il y a bien une conservation du profil d'absorption des différents ligands au sein des complexes correspondants. En effet, une intense bande d'absorption est observée à 355 nm pour le ligand **L1H** et à 356 nm pour le complexe associé  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ . Cette bande est caractéristique d'une transition  $\pi\text{-}\pi^*$  du noyau phényle et/ou du motif énamine. Le ligand **L3H** et son complexe correspondant  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]$  présentent une absorption maximale à 381 nm et 376 nm respectivement. Cette bande représente dans chacun des cas la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  du motif azobenzène. C'est cette transition qui est en générale à l'origine d'une isomérisation du motif. A noter que nous obtenons ici une valeur similaire aux valeurs recensées dans la littérature pour l'absorption de l'isomère *trans* de ce type de motif azobenzène.<sup>[99]</sup> Dans le cas de **L4H** et de son complexe associé  $[\text{Cu}(\text{L4})_2]$  une structure fine d'absorption est retrouvée avec les différentes transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  du polycycle aromatique.<sup>[100]</sup> Dans ce cas, il est intéressant de voir, bien que deux ligands portant une unité anthracène structurent le complexe, un coefficient d'absorption pour celui-ci du même ordre que le ligand libre à concentration égale. Ce phénomène est probablement issu de l'interaction entre les deux motifs anthracènes au sein d'un même complexe ce qui est susceptible de diminuer les propriétés d'absorption de celui-ci.

Concernant les complexes issus de ligands tétradentes et des ligands énamines bidentes hybrides, le même profil d'absorption entre ligand et complexe correspondant est également observé. Ceci est vérifié via l'enregistrement du spectre d'absorption des ligands **L17H<sub>2</sub>**,

**L18H<sub>2</sub>**, **L22H<sub>2</sub>** et **L24H** ainsi que les complexes correspondants **[Cu(L17)]**, **[Cu(L18)]**, **[Cu(L22)]** et enfin **[Cu(L24)<sub>2</sub>]** là encore à partir d'une solution de concentration en complexe ou ligand à 10<sup>-5</sup> M dans le dichlorométhane (Figure III-10).

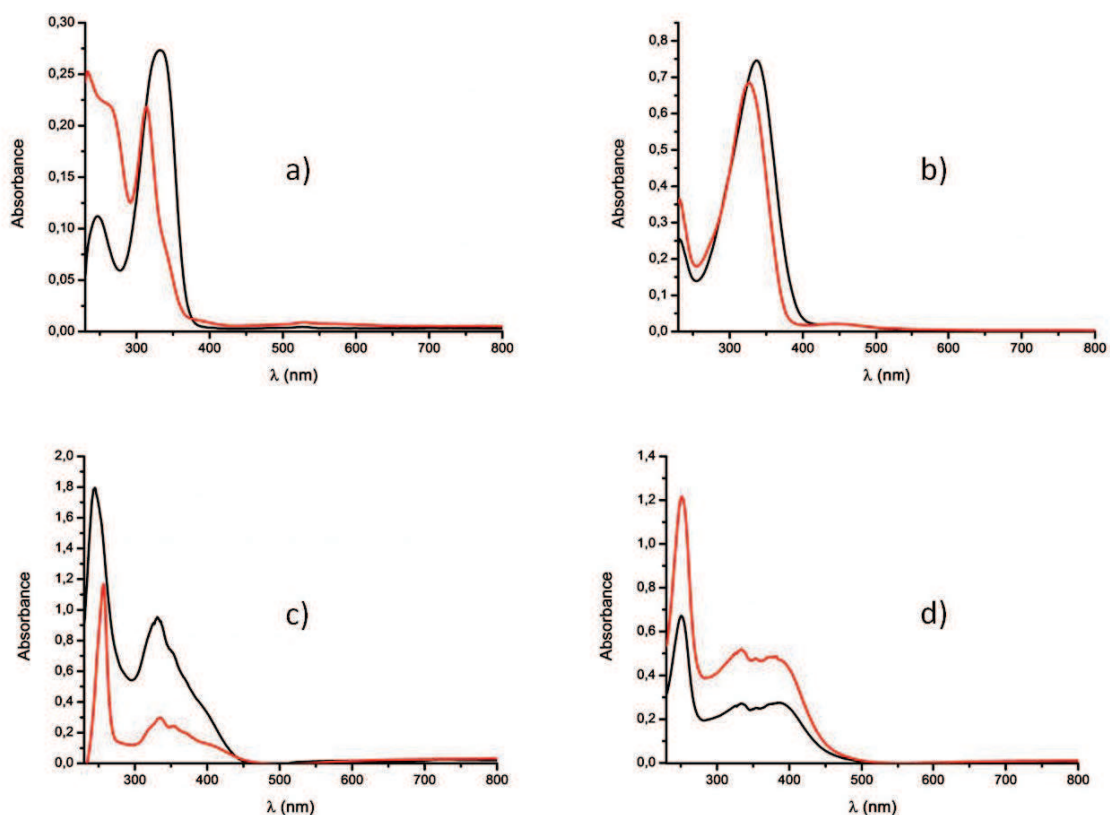


Figure III-10 : Spectre d'absorption UV-Visible en solution dans le DCM. a) ligand **L17H<sub>2</sub>** (courbe noire), complexe **[Cu(L17)]** (courbe rouge). b) ligand **L18H<sub>2</sub>** (courbe noire), complexe **[Cu(L18)]** (courbe rouge). c) ligand **L22H<sub>2</sub>** (courbe noire), complexe **[Cu(L22)]** (courbe rouge). d) ligand **L24H** (courbe noire), complexe **[Cu(L24)<sub>2</sub>]** (courbe rouge).

Une comparaison du profil des composés issus de ligands bidentes, et de leurs analogues tétradentes permet d'observer un déplacement hypsochromique de la longueur d'onde maximale d'absorption pour ces derniers (355 nm pour **L1H** vs 332 nm pour **L17H<sub>2</sub>**; 381 nm pour **L3H** vs 336 nm pour **L18H<sub>2</sub>**; 255 nm pour **L4H** vs 245 nm pour **L22H<sub>2</sub>**). Ce phénomène s'explique par la différence d'attache du groupement R (R = phényle, azobenzène et anthracène respectivement), au motif énaminone dans chacun des cas. En effet, cette fonctionnalité est directement liée à l'énaminone via l'atome d'azote dans le cas des ligands bidentes d'où un effet potentiellement plus électrodonneur de celui-ci par rapport aux composés tétradentes pour lesquels la fonction est reliée par le carbone C-4 du squelette énaminone. Le complexe **[Cu(L18)]**, tout comme son ligand libre constitutif **L18H<sub>2</sub>** présente une transition  $\pi$ - $\pi^*$  de la fonction azobenzène à 326 nm et 336 nm respectivement. Dans le cas du complexe **[Cu(L22)]** et du ligand **L22H<sub>2</sub>**, le profil caractéristique d'une structure fine d'absorption de l'unité anthracène peut être retrouvé avec un maximum à 257 nm pour le complexe et à 245 nm pour le ligand correspondant. Un coefficient d'absorption plus faible pour le complexe que pour le ligand correspondant est mesuré, ceci étant

probablement dû à une différence de géométrie entre le ligand libre et le complexe de cuivre associé pour lequel la délocalisation électronique peut s'en retrouver modifiée. Le complexe **[Cu(L24)<sub>2</sub>]** révèle un profil semblable au ligand constitutif avec une superposition du profil d'absorption du motif anthracène (absorption maximale à 251 nm) avec celui de l'unité azobenzène et sa transition  $\pi$ - $\pi^*$  associée (épaulement vers 380 nm). Finalement, il est important de noter que les différentes mesures d'absorption des ligands réalisées en présence de triéthylamine sont similaires à celles obtenus dans le DCM uniquement.

**Tableau III-1 : Données spectroscopiques d'absorption pour les ligands bidentes, tétradentes et hybrides et leurs complexes de cuivre correspondants.**

Composés	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
<b>L1H</b>	355 ( $\lambda_{max}$ )	19200
<b>[Cu(L1)<sub>2</sub>]</b>	356 ( $\lambda_{max}$ )	24700
<b>L3H</b>	381 ( $\lambda_{max}$ ) ~ 300 ~ 245	26000
<b>[Cu(L3)<sub>2</sub>]</b>	376 ( $\lambda_{max}$ ) ~ 296	42000
<b>L4H</b>	~ 393 352 ~ 336 255 ( $\lambda_{max}$ )	59600
<b>[Cu(L4)<sub>2</sub>]</b>	~ 393 353 ~ 336 255 ( $\lambda_{max}$ )	63500
<b>L17H<sub>2</sub></b>	332 ( $\lambda_{max}$ ) 248	25500
<b>[Cu(L17)]</b>	314 ( $\lambda_{max}$ ) ~266	22200
<b>L18H<sub>2</sub></b>	336 ( $\lambda_{max}$ )	77700
<b>[Cu(L18)]</b>	326 ( $\lambda_{max}$ )	73000
<b>L22H<sub>2</sub></b>	~ 353 331 245 ( $\lambda_{max}$ )	179000
<b>[Cu(L22)]</b>	~ 353 336 257 ( $\lambda_{max}$ )	117000
<b>L24H</b>	386 354 334 251 ( $\lambda_{max}$ )	67000
<b>[Cu(L24)<sub>2</sub>]</b>	382 354 334 251 ( $\lambda_{max}$ )	122000

<sup>a</sup> Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  est calculé pour  $\lambda_{max}$  uniquement.

## 5. Profil électrochimique

Le comportement électrochimique du centre métallique au sein de ces différents complexes mononucléaires de cuivre est mis en évidence par des mesures de voltammétrie cyclique. Celles-ci sont réalisées sur ces différents composés, dans le DMF anhydre avec  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  comme électrolyte support, une électrode de travail en carbone vitreux, le couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 M pris comme référence et une vitesse de balayage de  $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces mesures permettent de révéler une stabilité électrochimique du couple redox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ . En effet, pour chacun d'entre eux, en plus du profil électrochimique caractéristique du ligand énamine utilisé, une vague de réduction partiellement réversible peut être mise en évidence avec un potentiel de réduction  $E_{red}$  égal à  $-0.85 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ ,  $-0.64 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]$ ,  $-0.87 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L4})_2]$ , et  $-0.96 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L24})_2]$ . Dans chacun de ces cas, la faible réversibilité du processus (Figure III-11) s'explique par le degré de liberté des ligands dans chacun de ces complexes dont l'orientation est susceptible d'être facilement modifiée après la réduction du cuivre.

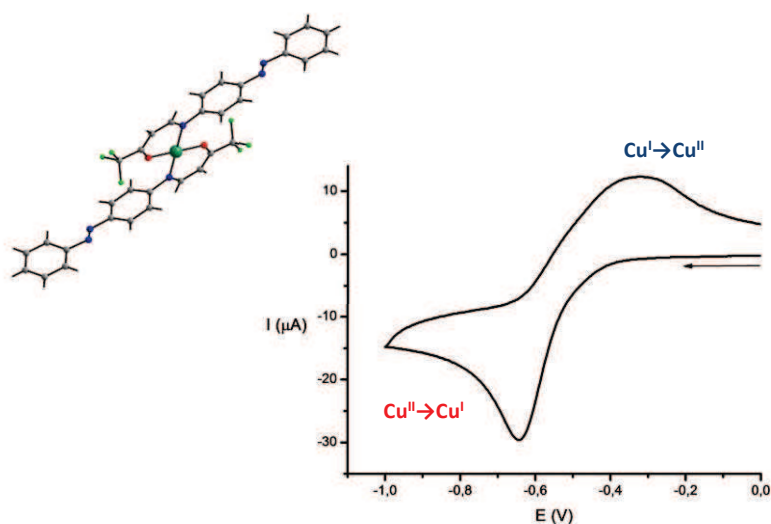


Figure III-11 : Représentation de la vague pseudo-réversible  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$  issu du complexe  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]$ .

Contrairement aux composés précédents, dans le cas des complexes issus de ligands tétradentes, la réduction du centre métallique se produit à un potentiel beaucoup plus négatif. En ce qui concerne les complexes issus d'un ligand énamine tétradente avec l'éthylènediamine comme espaceur, ils révèlent une réduction du cuivre vers  $-1.60 \text{ V}$  et cette dernière se retrouve donc la plupart du temps associée à la réduction du ligand lui-même ce qui ne permet pas d'observer clairement le profil de réduction du cuivre et sa potentielle stabilité. En revanche les composés portant un noyau aromatique comme espaceur (comme  $[\text{Cu}(\text{L22})]$ ) présentent une réduction du cuivre au sein du composé à  $E_{red} = -1.14 \text{ V}$  avec une réversibilité  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$  parfaite avec  $E_{1/2} = -1.08 \text{ V}$  (Figure III-12). Ceci s'explique par la meilleure délocalisation électronique et la structure beaucoup plus figée de ces espèces par rapport aux précédents complexes.



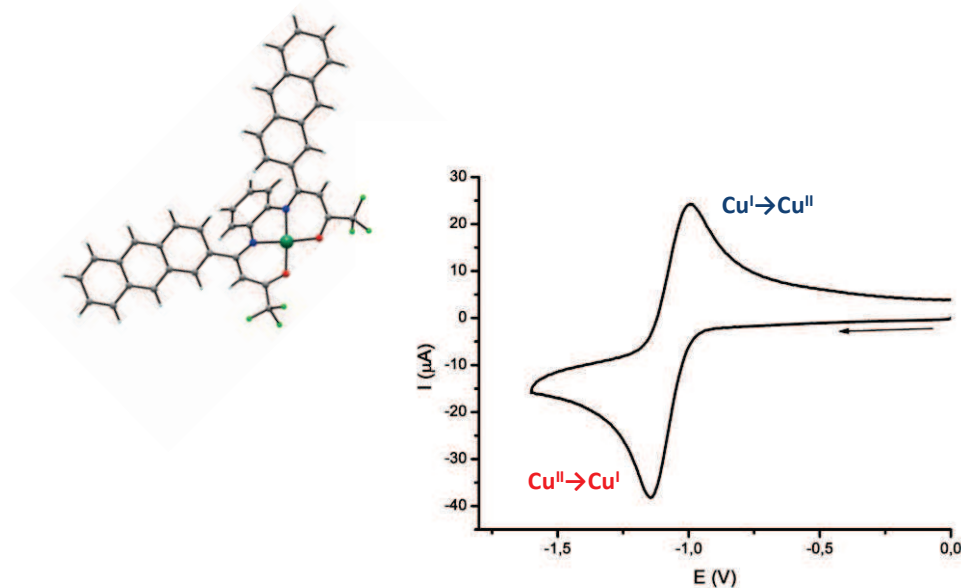


Figure III-12 : Représentation de la vague de réduction réversible  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{I}}$  issue du complexe  $[\text{Cu}(\text{L22})]$ .

Il est intéressant de pouvoir réaliser une étude sur la corrélation des différents potentiels de réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  au sein de ces complexes mononucléaires avec la géométrie du cœur métallique dans chacun des cas. Le degré de distorsion du plan carré peut être comparé pour ces composés grâce à différents paramètres.<sup>[101]</sup> Tout d'abord  $\beta$  qui est défini comme la moitié de la valeur de l'angle principal ligand-métal-ligand soit  $90^\circ$  pour un plan carré parfait ( $D_{4h}$ ) et  $54.7^\circ$  pour un tétraèdre ( $T_d$ ). Le paramètre  $\omega$  (Figure III-13) va caractériser quant à lui l'angle entre les deux plans définis par les motifs énaminone incluant l'atome métallique central. Finalement la somme de ces deux paramètres avec les angles les plus larges dans les espèces tétra-coordinées, soustrait à  $360^\circ$  et divisé par  $141^\circ$  va définir le paramètre  $\tau_4$ .<sup>[102]</sup> Celui-ci prend une valeur de 0.00 pour un plan carré parfait et 1.00 pour un tétraèdre.

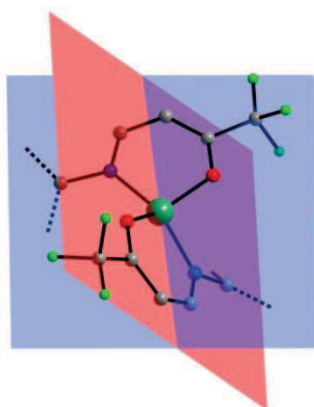


Figure III-13 : Représentation des plans entre lesquels la déviation d'un plan carré idéal peut être évaluée (paramètre  $\omega$ ).

Table III-2 : Corrélation entre le potentiel de réduction du Cu<sup>II</sup> ( $E_{red}$ ) de chaque complexe avec les paramètres décrivant la déviation d'un plan carré idéal.

Complexes	Denticité	$E_{red}$ [V]	$\beta$ (°)	$\omega$ (°)	$\tau_4$
[Cu(L1) <sub>2</sub> ]	bidente	-0.85	72.6	47.9	0.49
[Cu(L3) <sub>2</sub> ]	bidente	-0.64	90	6.7	0.0
[Cu(L4) <sub>2</sub> ]	bidente	-0.87	73.3	47.7	0.47
[Cu(L24) <sub>2</sub> ]	bidente	-0.96	90	0.0	0.0
[Cu(L17)]	tétradente	~ -1.60	87.2	11.1	0.11
[Cu(L18)]	tétradente	~ -1.60	85.6	12.4	0.12
[Cu(L22)]	tétradente	-1.14	88.3	14.5	0.05

De façon très préliminaire il semble, que plus l'environnement est proche d'un tétraèdre (environnement préférentiel pour une espèce Cu<sup>I</sup>) comme pour le complexe [Cu(L1)<sub>2</sub>] ( $\tau_4 = 0.49$ ) et plus le métal sera facilement réduit avec  $E_{red} = -0.85$  V. En effet, lorsque l'environnement autour du centre métallique s'éloigne légèrement du tétraèdre, comme pour le complexe [Cu(L4)<sub>2</sub>] ( $\tau_4 = 0.47$ ), ceci se traduit par un potentiel de réduction du cuivre plus négatif avec  $E_{red} = -0.87$  V. En suivant ce raisonnement, lorsque l'ion Cu<sup>II</sup> est localisé dans un environnement plan carré parfait (exemple du complexe [Cu(L24)<sub>2</sub>] avec  $\tau_4 = 0.0$ ), ceci induit un potentiel de réduction du cuivre plus difficile à atteindre ( $E_{red} = -0.96$  V). Néanmoins, notons aux travers de l'exemple [Cu(L3)<sub>2</sub>], que d'autres paramètres entrent ici en jeu sur le potentiel de réduction du métal comme les propriétés électroniques spécifiques du ligand (azobenzène induit une meilleure délocalisation de la LUMO, cf Chapitre II).

En ce qui concerne les complexes issus de ligand tétradente, aucune corrélation entre le potentiel de réduction du cuivre et le degré de distorsion de l'environnement plan carré de celui-ci ne peut être dégagée. Ainsi, pour cette catégorie de composé c'est uniquement la rigidité moléculaire ainsi que la délocalisation électronique qui va engendrer des différences de potentiels. Enfin il est probable que la nature du solvant joue également un rôle (dans notre cas le DMF qui est potentiellement coordinant).

En conclusion, l'association de deux fonctionnalités au sein des mêmes complexes formés est bien réalisée au cours de cette étude : une photosensibilité issue du ligand énaminone et une activité redox issue du cœur métallique impliquant leur potentielle utilisation en catalyse.

## 6. Autres résultats obtenus à partir de ligands énaminones bidentes fonctionnalisés

Des essais de complexation du ligand bidente **L5H** (avec R<sub>1</sub> = -Ph-TTF) sont réalisés en suivant le protocole présenté précédemment. Cependant, dans le cas présent, aucun monocristal nécessaire à la résolution et l'affinement de la structure n'est obtenu.

Ainsi, en collaboration avec le Dr. F. Pointillard de l'Université de Rennes 1, des essais d'électrocristallisation sont menés avec le ligand bidente **L5H** en présence de Cu<sup>II</sup>. En



utilisant cette procédure, des monocristaux sont obtenus et permettent alors après enregistrement des données de diffraction de résoudre et d'affiner la structure cristalline du composé correspondant. Celui-ci ne révèle aucune complexation du ligand par le cuivre mais la cristallisation du ligand de départ partiellement oxydé de formule affinée :  $[(L5H)(L5H^+)](PF_6^-)$  (Figure III-14).

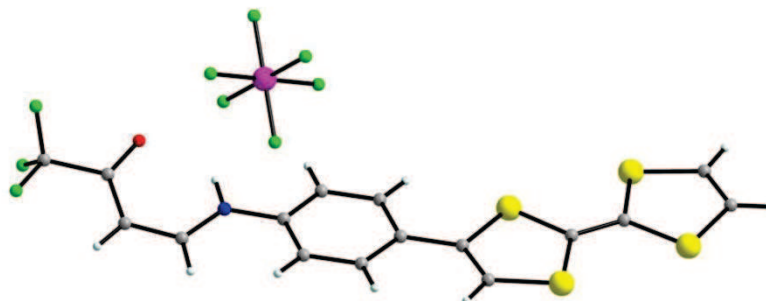


Figure III-14 : Structure du ligand L5H obtenu par électrocristallisation.

Les ligands s'organisent en colonne selon la direction  $[011]$ , la cohésion de ces colonnes étant assurée par des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les groupements TTF. La cohésion entre les colonnes est quant à elle réalisée par des liaisons hydrogène entre les atomes de fluor des groupements  $CF_3$  portés par un ligand et les atomes d'hydrogène éthyléniques de la fonction énamine portée par un ligand voisin (Figure III-15).

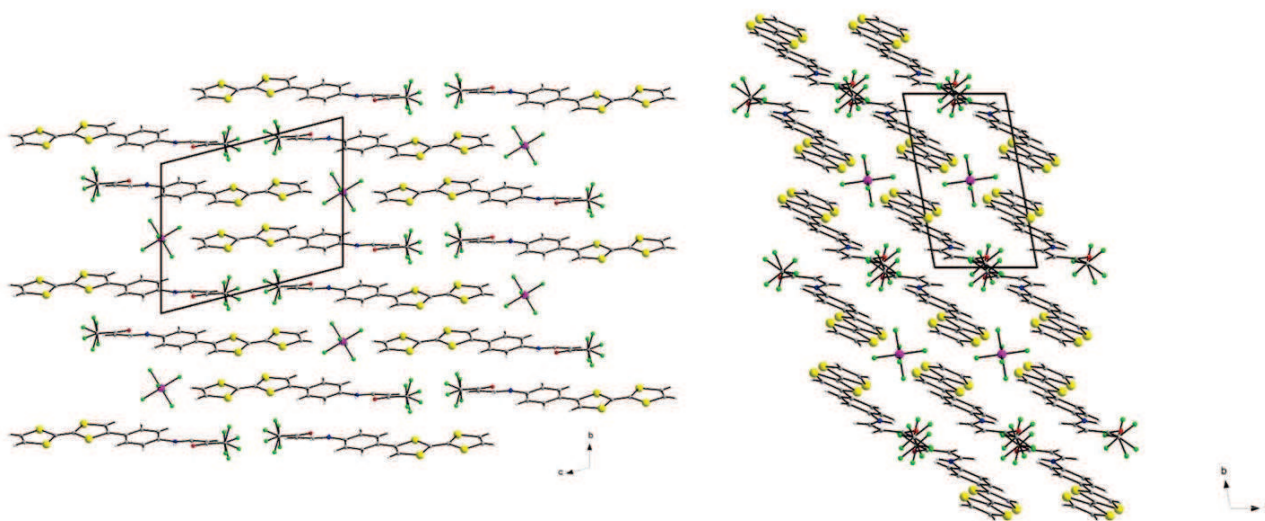


Figure III-15 : Empilement cristallin du ligand L5H obtenu par électrocristallisation.

Cet arrangement cristallin, associé au fait qu'un ligand sur deux soit sous forme de radical cation, induit pour ce composé un comportement de semi-conducteur (Figure III-16). En effet, à plus de 210 K celui-ci présente une résistance quasi nulle tandis que celle-ci augmente rapidement en diminuant la température.

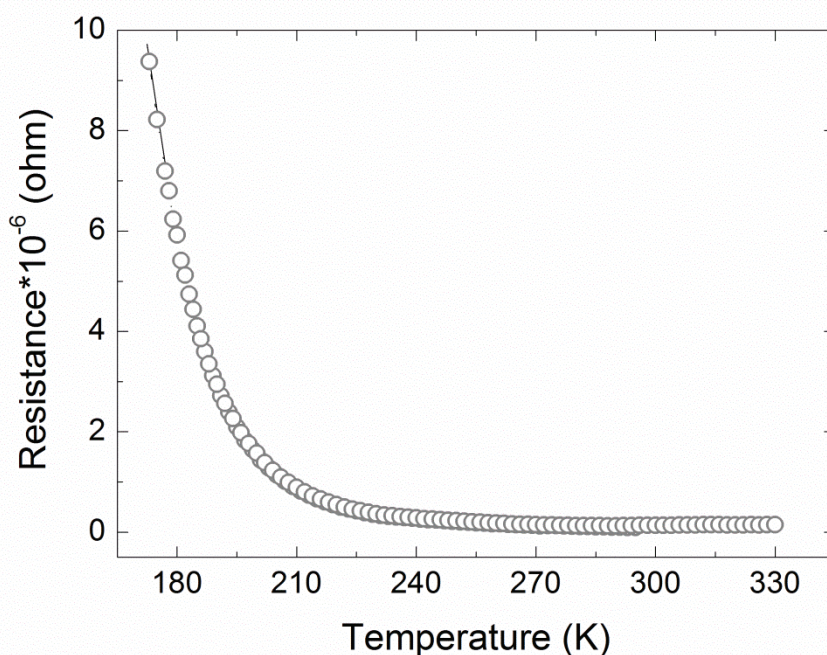


Figure III-16 : Profil de conductivité en fonction de la température du composé [(L5H)(L5H<sup>+</sup>)](PF6).

En ce qui concerne les ligands énamine bidentes porteur d'un motif verdazyle, oxydé sous forme de radical ou non, soient **L8H** et **L7H** respectivement, ils sont également mis en présence de Cu<sup>II</sup> dans le but d'en obtenir les complexes correspondants. Malheureusement, aucun monocristal de qualité suffisante pour réaliser l'enregistrement des données de diffraction permettant d'accéder à leur structure cristalline n'est obtenu. Pour ces composés, ce sont probablement des interactions radicalaires intermoléculaires fortes qui conduisent à la formation d'un précipité coloré insoluble dans la plupart des solvants utilisés (DCM, AcOEt, MeOH, CH<sub>3</sub>CN, DMF, DMSO, H<sub>2</sub>O...) mais en aucun cas cristallin malgré les multiples essais effectués. Néanmoins, l'obtention de ce solide coloré permet d'émettre l'hypothèse qu'une réaction de complexation se produit. Des caractérisations (IR, magnétiques...) sont actuellement en cours.

## B. Complexes tétranucléaires : cubanes de $\text{Cu}^{\text{II}}$

Les différents ligands énaminones tridentes fonctionnalisés en  $\text{R}_2$  sont, au cours de cette étude, élaborés avec l'éthanolamine en tant que groupement  $\text{R}_1$ . En effet, ce type de squelette est reconnu pour conduire à des complexes tétranucléaires de type cubane présentant des propriétés ferromagnétiques. De plus, il est prouvé que les composés présentant ce type d'architecture puissent servir de précurseurs à l'obtention de molécules-aimants.<sup>[46,50]</sup> L'objectif est donc d'obtenir dans un premier temps des composés de type cubane et ensuite des molécules-aimants polyfonctionnelles grâce aux ligands énaminones tridentes présentés au cours du chapitre II.

### 1. Structure

Les différents ligands énaminones tridentes synthétisés sont mis en présence d'un sel de cuivre  $(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})^\dagger$  en présence de triéthylamine pour accéder aux différents complexes de cuivre tétranucléaires correspondants de type « cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ». Le cœur métallique de ces composés est structuré selon un cube pour lequel quatre sommets sont occupés par un ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et les quatre autres par un hétéroatome issu du ligand, en l'occurrence ici un atome d'oxygène de la fonction éthanolamine. Ces complexes sont obtenus via le protocole de complexation présenté précédemment dans le cas des ligands bidentes et tétradentes. Cependant, la polarité particulière de ce type de complexe nous permet ici de les purifier par filtration sur colonne de chromatographie sans aucune dégradation de ceux-ci.

Ainsi sont obtenus les complexes associés aux ligands énaminone tridentes **L9H<sub>2</sub>**, **L11H<sub>2</sub>** et **L12H<sub>2</sub>**, porteurs d'un simple noyau phényle, d'une fonction azobenzène et d'un motif anthracène respectivement (Figure III-17).

<sup>†</sup> Les perchlorates sont des réactifs potentiellement explosifs et doivent donc être manipulés avec précaution.

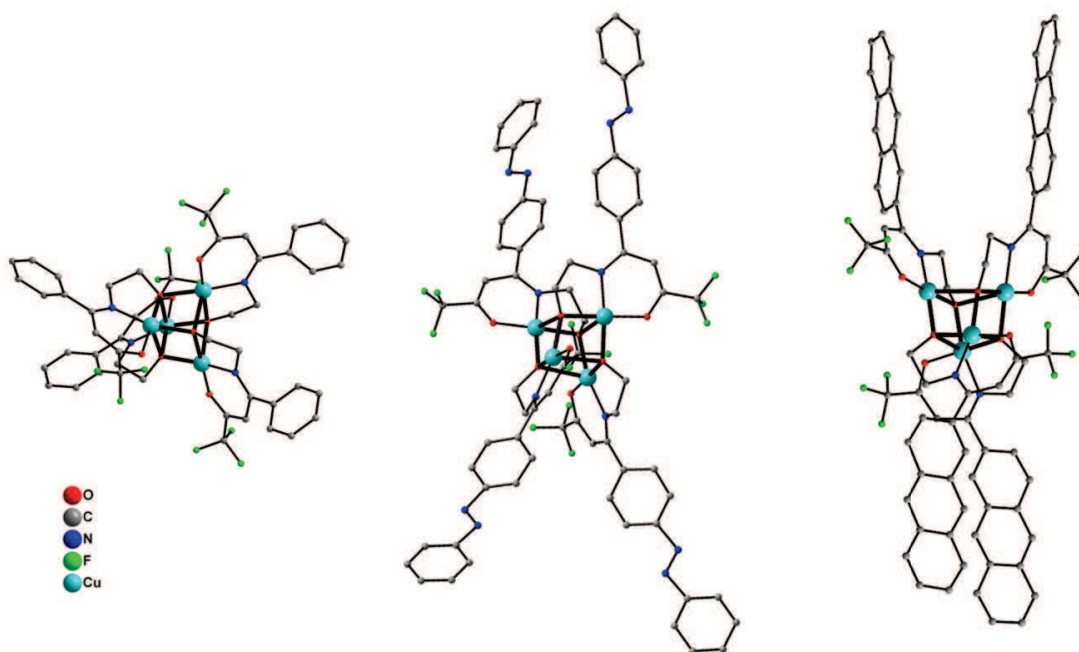


Figure III-17 : Structure des trois complexes de type cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  obtenus soit  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  (à gauche),  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  (au centre) et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  (à droite).

Les trois complexes tétranucléaires obtenus, de formules affinées associées  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4] \cdot 2.4$  (acétone),  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4] \cdot 6(\text{tol})$  (avec acétone =  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  et tol =  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ ) sont neutres et formés par les quatre ligands énaminoone doublement déprotonés  $\text{L9}^{2-}$ ,  $\text{L11}^{2-}$  et  $\text{L12}^{2-}$  respectivement. Dans le premier cas, 2.4 équivalents d'acétone (rapportés à un équivalent de cubane) co-cristallisent avec le complexe et dans le troisième cas ce sont 6 équivalents de toluène utilisés lors de la cristallogénèse qui se retrouvent au sein de la structure. Dans le cas de  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$ , aucune molécule de solvant ne co-cristallise. Dans la suite de l'étude les trois complexes sont nommés de façon plus succincte  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  respectivement. Chaque atome de cuivre est pentacoordiné et se retrouve dans une géométrie pyramide à base carrée dont la base est formée par un atome d'azote, deux atomes d'oxygène issu d'un ligand, un troisième atome d'oxygène issu d'un deuxième ligand et finalement un atome d'oxygène d'un troisième ligand qui occupe la position apicale (Figure III-18).

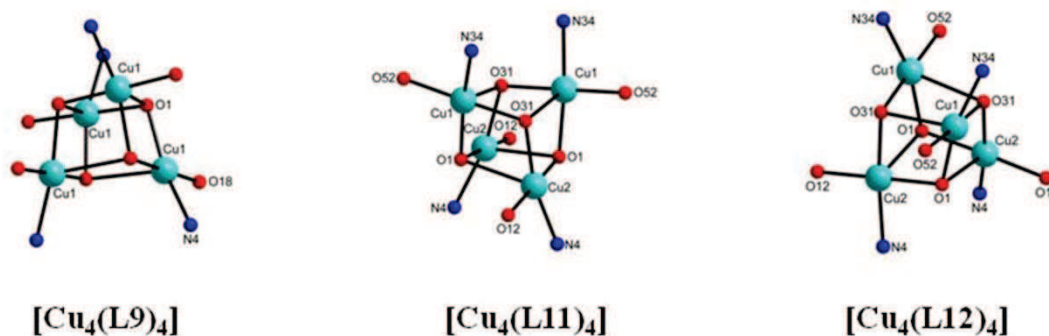


Figure III-18 : Représentation schématique du cœur cubique des cubanes obtenus.



Selon la classification proposée par Ruiz *et al.*<sup>[49]</sup> ces architectures cubanes peuvent être classées en tant que cubane [4+2]. En effet, ils présentent tous les trois deux distances longues ainsi que quatre distances courtes entre les centres métalliques. Une distance longue de 3.31 Å et 3.35 Å ainsi qu'une distance courte de 3.09 Å et 3.15 Å sont mesurées pour  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  respectivement. A noter que dans le cas du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ , la différence entre distances courtes et distances longues est moins marquée avec 3.15 Å et 3.22 Å. Ainsi celui-ci va se classer à la frontière entre cubane [4+2] et cubane [6+0].

Des longueurs de liaison Cu-O et Cu-N moyennes dans le plan  $\text{N}_3\text{O}_1$  équivalentes pour les trois complexes aux environs de 1.95 Å sont observées. L'atome d'oxygène en position apicale va quant à lui donner lieu à une liaison Cu-O plus longue avec 2.36 Å, 2.40 Å et 2.42 Å au sein des complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  respectivement. Pour chacun d'entre eux, le long des distances courtes entre atomes métalliques, deux types d'angles Cu-O-Cu différents coexistent. Un angle petit entre 90.1° et 92.5° (soit 91.3° en moyenne) et un angle plus grand entre 104.0° et 108.0° (soit 106.5° en moyenne). Le long des distances longues Cu·Cu un seul type d'angle Cu-O-Cu est relevé et est compris entre 94.2° et 100.3° (soit 97.5° en moyenne).

Au sein des trois empilements cristallins correspondants, chaque "cubane" est bien isolé de son voisin avec une distance entre centre géométrique de chaque cube égale à 11.6 Å, 10.7 Å et 12.8 Å pour  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  respectivement. La cohésion structurale est alors assurée par des interactions faibles F··H entre les complexes (entre le groupement  $\text{CF}_3$  du motif énamine issu d'un complexe et les protons aromatiques portés par la fonctionnalité insérée sur les ligands d'un complexe voisin). Dans le cas du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ , l'empilement chiral (paramètre de Flack = 0) constitue également des colonnes le long de l'axe *c* de la maille. Les ligands forment des cavités rectangulaires à partir de deux motifs anthracène issus d'un complexe et deux autres issus du complexe voisin placé perpendiculairement. La cohésion de l'ensemble est assurée par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type T (Figure III-19).

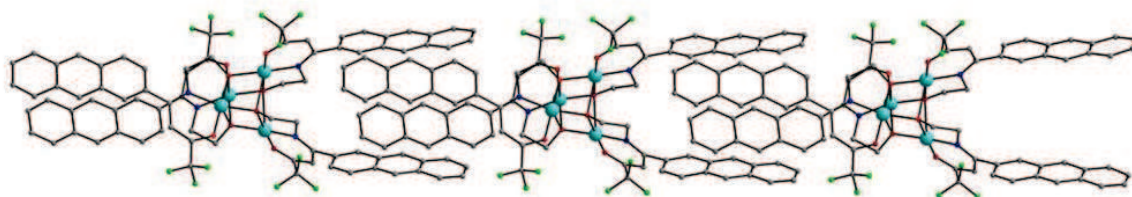


Figure III-19 : Représentation de l'empilement cristallin du cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ .

Une caractérisation plus avancée de ces trois complexes est réalisée au travers de l'étude de leurs propriétés d'absorption UV-Visible, de leurs propriétés électrochimiques et enfin de leurs propriétés magnétiques respectives. Pour supporter cette analyse, ces caractérisations sont également réalisées sur le cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$  obtenu précédemment à partir du ligand énamine tridentate  $\text{LH}_2$  dérivé d'un simple méthyle qui est ajouté ici à titre de comparaison (Figure III-20).<sup>[46b]</sup>

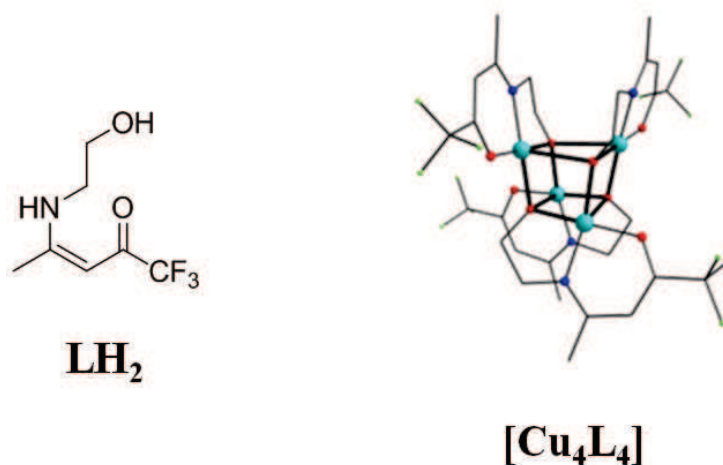


Figure III-20 : Structure du ligand LH<sub>2</sub> et du cubane de Cu<sup>II</sup> associé [Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>].

## 2. Propriétés d'absorption UV-Visible

Dans chacun des cas et pour donner plus de clarté à l'analyse, les propriétés d'absorption des différents ligands sont prédites par calculs TD-DFT (transitions spécifiques et orbitales impliquées en Annexe A16).

En ce qui concerne le simple ligand méthylé **LH<sub>2</sub>** une bande d'absorption unique à 319 nm est observée et correspond donc à la simple transition  $\pi$ - $\pi^*$  du motif énamine. Le cubane de Cu<sup>II</sup> correspondant **[Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>]** révèle quant à lui la signature spectrale de deux différentes formes tautomères du motif énamine (forme énamine et forme imine) induit par la délocalisation électronique au sein du motif (caractérisée par deux bandes différentes à 313 nm et 267 nm). Une bande d'absorption centrée à 333 nm est présente pour le ligand **L9H<sub>2</sub>** et deux bandes d'absorption sont obtenues pour le complexe **[Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>]** respectivement à 323 nm et 264 nm. En accord avec les différentes prédictions théoriques ce sont les différentes transitions  $\pi$ - $\pi^*$  du noyau phényle et du motif énamine qui sont observées. Il semblerait qu'au sein du complexe **[Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>]** nous distinguons le même profil que pour le complexe **[Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>]** issu du ligand tridentate méthylé **LH<sub>2</sub>** avec la signature de deux formes énamines tautomères différentes (il est également probable que les bandes d'absorption à 313 nm et 323 nm pour **[Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>]** et **[Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>]** respectivement correspondent à une transition de type LMCT). Pour le ligand **L11H<sub>2</sub>** et le complexe correspondant **[Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>]**, une bande intense à 339 nm et 385 nm respectivement est observée. Celle-ci est caractéristique de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  du motif azobenzène.<sup>[99]</sup> Dans ce cas-là un faible déplacement bathochromique de la longueur d'onde maximale d'absorption est révélé entre le ligand et son complexe correspondant. Finalement, en ce qui concerne les composés **L12H<sub>2</sub>** et **[Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>]** le spectre montre dans chacun des cas la structure fine d'absorption du motif polycyclique avec un maximum d'absorption à 257 nm pour le ligand et 258 nm pour le cubane.<sup>[100]</sup>

Pour chacun des complexes, la transition interdite  $d$ - $d$  est de trop faible intensité vis-à-vis de l'absorption des ligands pour pouvoir être clairement observable à cette concentration ( $10^{-5}$

M). Dans le cas des complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  les coefficients d'absorption molaire sont proportionnels au nombre de ligands constitutifs avec un facteur multiplicatif d'environ quatre entre ligand et cubane correspondant. Dans le cas du ligand  $\text{LH}_2$  et de son complexe tétranucléaire associé, ce coefficient reste inchangé pour une concentration égale de part et d'autre, ce qui traduit probablement la présence d'interactions spécifiques au sein du complexe ou une différence structurale du motif énaminone au sein du ligand libre et du complexe correspondant. Notons finalement que pour chacun des ligands, les prédictions théoriques d'absorption sont en parfait accord avec les différentes transitions obtenues expérimentalement (Annexe A16).

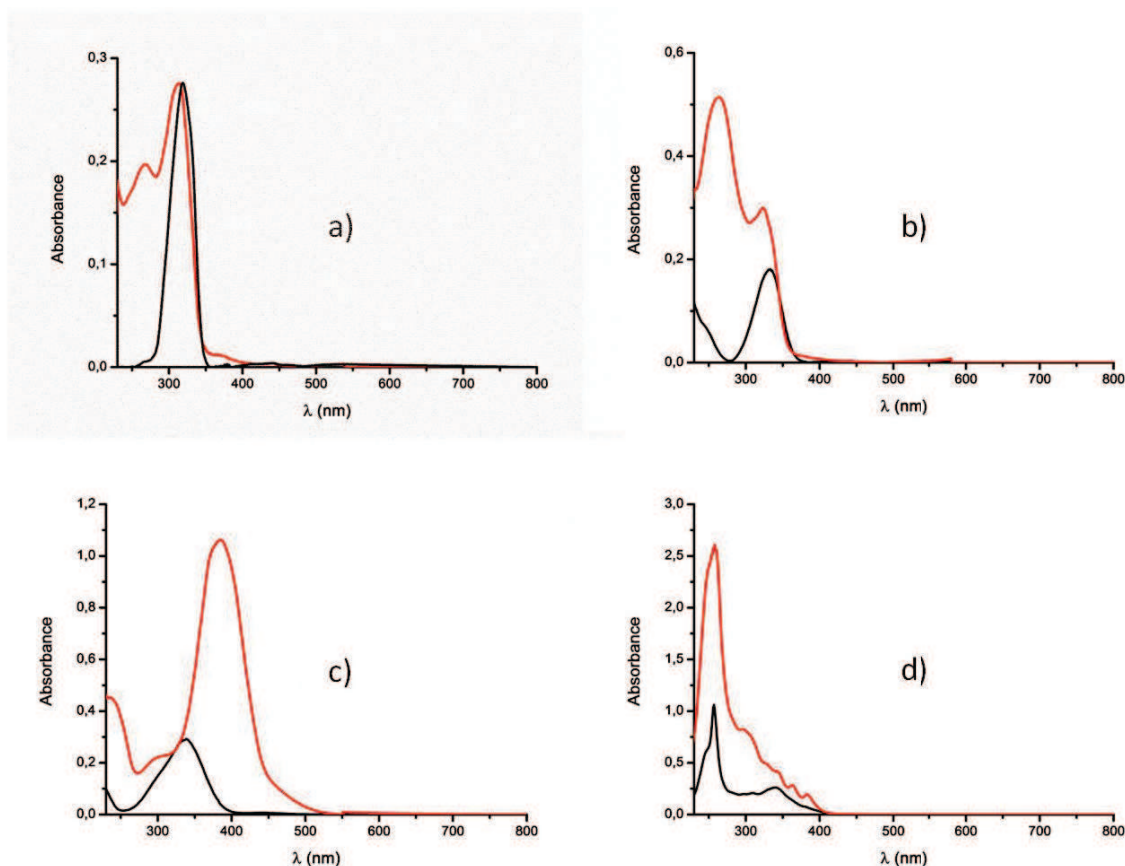


Figure III-21 : Profil d'absorption UV-Visible en solution dans le DCM des différents ligands tridentes et des cubanes correspondants. a) ligand  $\text{LH}_2$  (courbe noire) et cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$  (courbe rouge). b) ligand  $\text{L9H}_2$  (courbe noire) et cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  (courbe rouge). c) ligand  $\text{L11H}_2$  (courbe noire) et cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  (courbe rouge). d) ligand  $\text{L12H}_2$  (courbe noire) et cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  (courbe rouge).

Tableau III-3 : Données spectroscopiques des ligands LH<sub>2</sub>, L9H<sub>2</sub>, L11H<sub>2</sub> et L12H<sub>2</sub> et des cubanes correspondants [Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>], [Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>], [Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>] et [Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>].

Composés	$\lambda_{exp}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\lambda_{theo}$ (nm) <sup>b</sup>
LH <sub>2</sub>	319 ( $\lambda_{max}$ )	28 000	280
[Cu <sub>4</sub> (L) <sub>4</sub> ]	313 ( $\lambda_{max}$ ) 267	28 000	-
L9H <sub>2</sub>	333 ( $\lambda_{max}$ )	18 000	316 296
[Cu <sub>4</sub> (L9) <sub>4</sub> ]	323 264 ( $\lambda_{max}$ )	58 000	-
L11H <sub>2</sub>	~ 450 339 ( $\lambda_{max}$ )	29 000	371 346 283
[Cu <sub>4</sub> (L11) <sub>4</sub> ]	385 ( $\lambda_{max}$ ) 298	106 000	-
L12H <sub>2</sub>	339 309 298 257 ( $\lambda_{max}$ ) 247	109 000	399 341 331 309 283 261 245
[Cu <sub>4</sub> (L12) <sub>4</sub> ]	383 363 344 329 302 258 ( $\lambda_{max}$ )	413 000	-

a. Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  est calculé pour  $\lambda_{max}$  uniquement. b. Obtenu par calculs TD-DFT.

### 3. Propriétés électrochimiques

Les profils de voltammétrie cyclique sont enregistrés pour les différents complexes présentés ici. L'analyse est réalisée dans le DMF anhydre contenant *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> comme électrolyte support, une électrode de travail en carbone vitreux, le couple Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 M pris comme référence et une vitesse de balayage de 0.2 V.s<sup>-1</sup>. Il est intéressant de noter que cette étude électrochimique se révèle rare dans la littérature due à la présence d'un, deux ou quatre atomes de cuivre indépendants au sein de ces structures cubiques.<sup>[103]</sup>

Dans chacun des cas, en plus de la signature spectrale caractéristique du ligand correspondant, une vague d'oxydation irréversible du complexe apparaît à un potentiel supérieur à +1.0 V. Cette étape correspond probablement à l'oxydation du Cu<sup>II</sup> en Cu<sup>III</sup>. Cependant ce processus d'oxydation s'accompagne d'une déstructuration du cubane caractérisée par la présence en retour d'une première vague de réduction vers -0.5 V conduisant à l'obtention d'une nouvelle espèce Cu<sup>II</sup> puis sa réduction en Cu<sup>0</sup> à -0.8 V. Ceci est démontré par la présence d'un pic de redissolution de Cu<sup>0</sup> vers -0.3 V (Figure III-22).



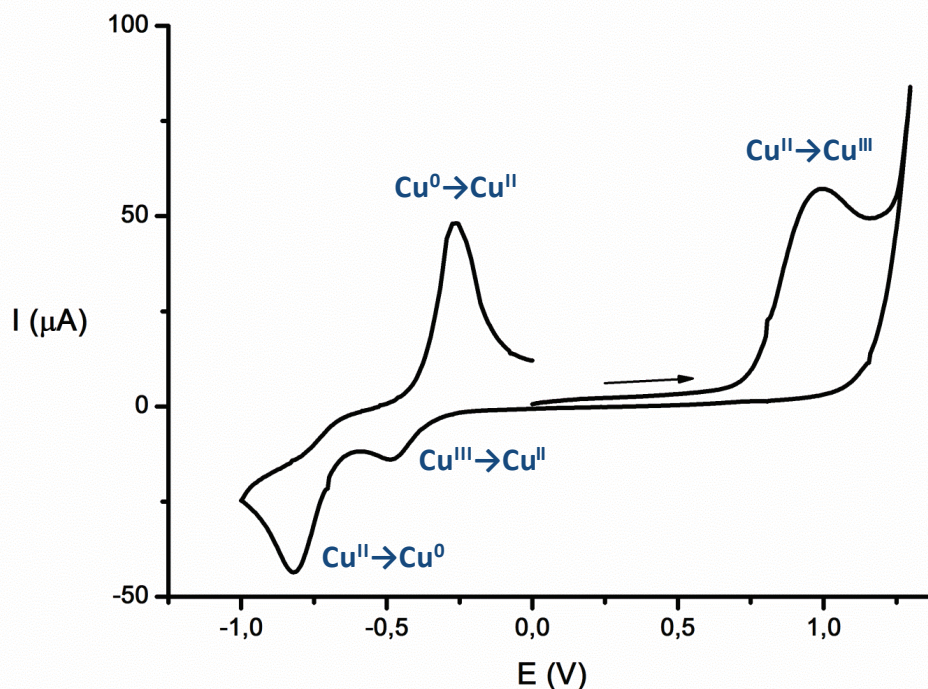


Figure III-22 : Profil de voltammétrie cyclique du cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  dans le DMF anhydre +0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ , sur carbone vitreux,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 M comme référence, une vitesse de balayage de  $0.2 \text{ V s}^{-1}$  et  $T = 293\text{K}$ . Balayage des potentiels de 0.0 V à +1.2 V, puis de +1.2 V à -1.0 V, puis de -1.0 V à 0.0 V.

De par leur structure, la réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en  $\text{Cu}^{\text{I}}$  va se produire à un potentiel plus négatif pour les complexes de type cubane que pour les simples complexes mononucléaires présentés précédemment. Celle-ci est donc difficile à distinguer et coïncide, pour les quatre cubanes étudiés ici, avec une vague de réduction issue du ligand.

#### 4. Propriétés magnétiques

Le profil magnétique *dc* des différents cubanes synthétisés est enregistré sur des échantillons polycristallins dans le but d'obtenir la dépendance en température de leur susceptibilité magnétique respective ainsi que le profil d'aimantation isothermale de ces composés.

La figure III-23 représente le comportement magnétique enregistré jusqu'à 2 K des quatre complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ .

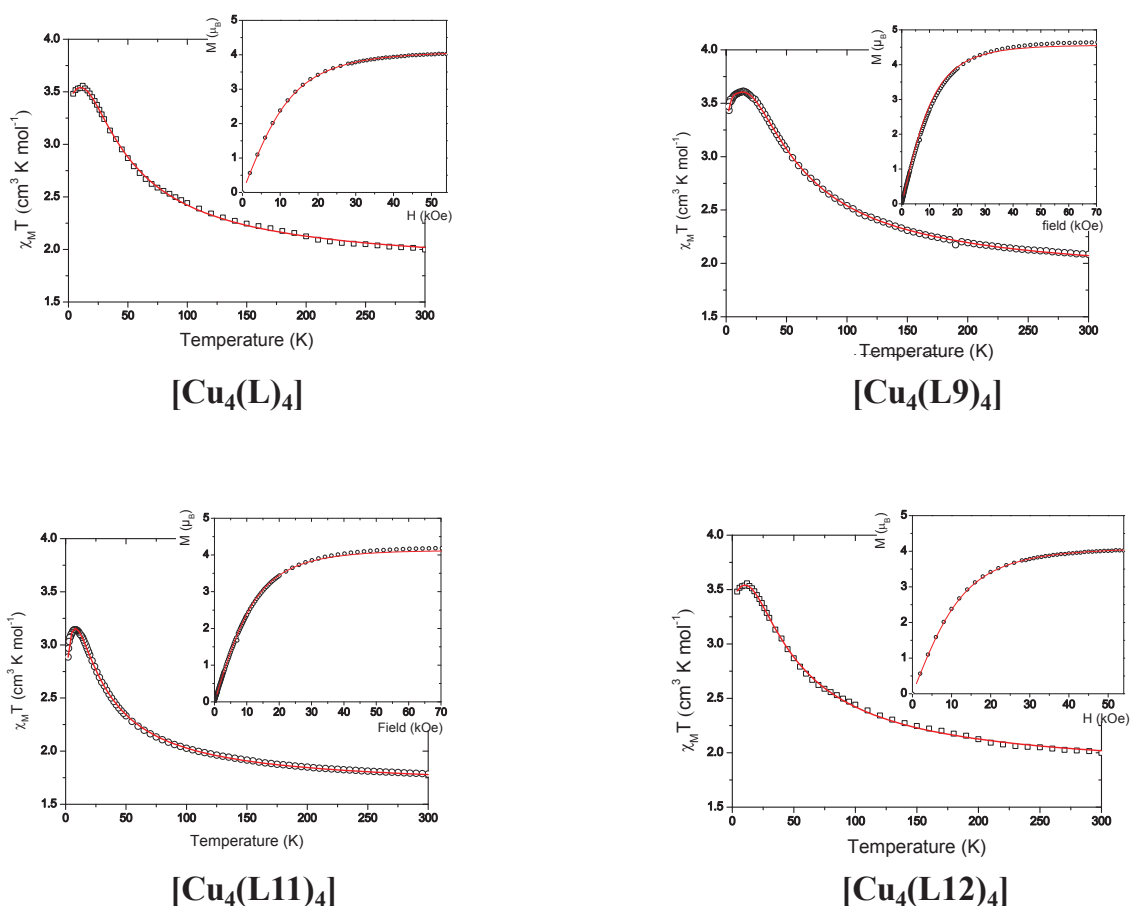
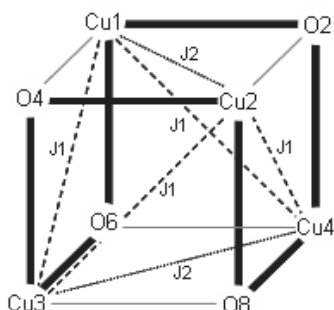


Figure III-23 : Dépendance thermique de  $\chi_{MT}$  des différents cubanes. (En insert le profil d'aimantation enregistré à 2K). La ligne continue rouge représente le "fit" du profil expérimental.

Les différents profils expérimentaux mettent en évidence un comportement semblable des quatre composés. A température ambiante le produit  $\chi_{MT}$  atteint une valeur de 2.08, 1.83 et 1.79  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  respectivement. Dans chacun des cas, cette valeur est plus grande que la valeur attendue pour quatre ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  non corrélés avec une valeur de  $g$  égale à 2 (soit 1.5  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ ). Ceci indique donc une légère anisotropie de  $g$  au sein de ces composés. En diminuant la température, le produit  $\chi_{MT}$  augmente progressivement et atteint un maximum de 3.62, 3.06 et 3.15  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  respectivement à 10 K. Ces valeurs sont proches de celles attendues pour un état de spin  $S = 2$ . Ce profil est caractéristique de la présence d'interactions ferromagnétiques au sein de ce type de complexe. En dessous d'une température de 10 K, le produit  $\chi_{MT}$  diminue progressivement et ceci résulte de la présence d'interactions antiferromagnétiques intermoléculaires. La courbe d'aimantation enregistrée à 2 K montre une augmentation continue jusqu'à saturation de celle-ci en fonction du champ appliqué. A saturation l'aimantation atteint 4.62, 4.03 et 4.18  $\mu_B$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  respectivement ce qui est en accord avec un état fondamental de spin égal à 2 (représenté par la courbe de Brillouin calculée avec  $S = 2$ ).

En accord avec les données structurales des différents cubanes obtenus (cubane [4+2])<sup>[49]</sup>, le profil magnétique de ces composés est analysé via deux différentes constantes d'interaction  $J_1$  et  $J_2$  avec  $J_1$  la constante d'interaction d'échange au travers des distances Cu·Cu courtes et  $J_2$  au travers des distances longues (Figure III-24). Ces différents échanges sont modélisés via l'Hamiltonien suivant :



$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Cu4} + \hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Cu3} + \hat{S}_{Cu2}\hat{S}_{Cu4} + \hat{S}_{Cu2}\hat{S}_{Cu3}) - 2J_2(\hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Cu2} + \hat{S}_{Cu3}\hat{S}_{Cu4})$$

Figure III-24 : Représentation schématique du cœur [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] avec les différentes interactions d'échange (trait plein : au travers des distances Cu·Cu longues; trait pointillé : au travers des distances Cu·Cu courtes).

Ainsi les différentes valeurs de couplage peuvent être calculées à travers un développement de l'équation de Van Vleck sous la forme suivante et un "fit" entre les valeurs théoriques obtenus et le profil expérimental.

$$\chi^T = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B} \frac{2 \exp A + \exp C + 5 \exp D}{1 + 6 \exp A + \exp B + 3 \exp C + 5 \exp D}$$

avec :

$$A = 2J_2/k_B T$$

$$B = (4J_2 - 4J_1)/k_B T$$

$$C = (4J_2 - 2J_1)/k_B T$$

$$D = (4J_2 + 2J_1)/k_B T$$

Par ailleurs, un terme  $zJ$  est également inséré dans la procédure de "fit". Celui-ci représente une approximation de la contribution des interactions intermoléculaires.

Tout d'abord, les mesures montrent que le terme  $zJ$  est bien négatif donc représente bien une contribution antiferromagnétique dans chacun des cas et prend une valeur relativement faible inférieure à  $-0.05 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur de  $g$  est de 2.19, 2.20, 2.06 et 2.09 pour [Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>], [Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>], [Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>] et [Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>] respectivement. Selon les paramètres d'échange,  $J_1$  est ferromagnétique pour les quatre composés avec  $21.4 \text{ cm}^{-1}$  pour [Cu<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>],  $21.1 \text{ cm}^{-1}$  pour

$[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $22.5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et enfin  $14.5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ . Au contraire  $J_2$  varie d'une valeur faiblement ferromagnétique avec  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$  et  $4.9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  à une valeur faiblement antiferromagnétique de  $-0.96 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  et  $-3.4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$ .

Dans le but de rationaliser les différentes propriétés magnétiques observées, des calculs d'interactions de configuration multi-référence (MRCI) sont réalisés. Bien que le formalisme DFT soit capable de modéliser les différentes interactions au sein du cœur cubane pris dans sa totalité, comme exemplifié dans de récents articles,<sup>[104]</sup> la taille de ces complexes demeure trop importante pour une description complète via une approche *ab initio* MRCI. Cependant, il a été montré récemment, au travers de modélisation des propriétés magnétiques d'un complexe polynucléaire  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ , que l'utilisation d'une telle approche sur les dimères correspondant pouvait être aussi conduite et représentait une méthodologie performante.<sup>[46b]</sup>

Ainsi, des calculs CAS(2,2)SCF et DDCI sont réalisés sur les unités binucléaires correspondant aux cubanes synthétisés ici. Pour chacun des complexes, le nombre de modèle dimérique associé est gouverné par la nature des interactions Cu·Cu intramoléculaires. En effet, pour le complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ , deux unités dimériques sont étudiées avec une distance Cu·Cu de  $3.31 \text{ \AA}$  et  $3.09 \text{ \AA}$ . Dans le cas du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$ , c'est quatre différentes unités dimériques qui sont modélisées ( $d = 3.12 \text{ \AA}$ ,  $3.15 \text{ \AA}$ ,  $3.31 \text{ \AA}$  et  $3.38 \text{ \AA}$ ). C'est également le cas pour le complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  ( $d = 3.14 \text{ \AA}$ ,  $3.16 \text{ \AA}$ ,  $3.19 \text{ \AA}$  et  $3.24 \text{ \AA}$ ). Finalement dans le cas du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$  pris comme exemple c'est six unités qui sont pris en compte ( $d = 3.11 \text{ \AA}$ ,  $3.12 \text{ \AA}$ ,  $3.13 \text{ \AA}$ ,  $3.14 \text{ \AA}$ ,  $3.30 \text{ \AA}$  et  $3.31 \text{ \AA}$ ).

En utilisant cette approche, il est nécessaire de prendre en compte la potentielle influence des deux autres ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par rapport à l'unité dimérique considérée et ceci est réalisé en incluant des points de charge purement électrostatique ou en utilisant des pseudopotentiels. Ce type de modélisation est tout d'abord mis en œuvre sur une unité dimérique du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ . Dans le cas présent, une évolution d'au moins 20% sur la valeur de  $J$  calculée par DDCI-3 est obtenue si des pseudopotentiels sont inclus pour représenter les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  manquants. Ceci traduit donc l'influence non négligeable des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  voisins. Ainsi, pour représenter au mieux les interactions magnétiques au sein des différents cubanes obtenus, c'est cette stratégie qui est utilisée dans la suite de l'étude.

Tableau III-4 : Constantes de couplage magnétique expérimentales ( $J_{exp}$ ,  $zJ'_{exp}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) et calculées ( $J_{theo}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) et résumé des paramètres structuraux susceptibles d'influer sur les propriétés magnétiques des complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ .

Composé	$\tau$	$d_{\text{Cu-base}}$ (Å)	Cu-O-Cu (deg.)	Cu $\cdots$ Cu (Å)	$J_{theo}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$J_{exp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$zJ'_{exp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
[Cu <sub>4</sub> (L9) <sub>4</sub> ]	0.25	0.13	90.7 (×4)	3.09	+32.7	+21.1 ( $J_1$ )	-0.02
			104.0 (×4)	(×4)			
			99.6 (×4)	3.31 (×2)	+3.4	+4.9 ( $J_2$ )	
[Cu <sub>4</sub> (L11) <sub>4</sub> ]	0.11	0.09	90.1 (×2)	3.12	+30.5	+22.6 ( $J_1$ )	-0.03
			105.1 (×2)	(×2)			
	0.17	0.06	91.3 (×2)	3.15	+18.9		
			107.6 (×2)	(×2)			
			97.6 (×2)	3.31	+2.9	-3.6 ( $J_2$ )	
			100.3 (×2)	3.38	+3.3		
[Cu <sub>4</sub> (L12) <sub>4</sub> ]	0.20	0.05	92.1 (×2)	3.14	+23.3	+14.5 ( $J_1$ )	-0.05
			107.8 (×2)	(×2)			
	0.21	0.06	92.5 (×2)	3.16	+24.7		
			108.0 (×2)	(×2)			
			94.2 (×2)	3.19	+1.8	-0.9	
			95.9 (×2)	3.24	+2.1	( $J_2$ )	
[Cu <sub>4</sub> (L) <sub>4</sub> ]	0.02	0.12	90.3	3.11	+30.8	+21.4 ( $J_1$ )	-0.02
			105.3				
			91.0	3.12			
			106.5				
	0.04	0.09	89.5	3.13	+20.9		
			106.9				
	0.06	0.17	91.7	3.14	+24.2		
			106.6				
			97.5	3.30	+1.5	+0.2 ( $J_2$ )	
			97.6				
			96.6	3.31	+1.5		
			98.2				

Il est intéressant d'analyser par ailleurs l'impact du groupement  $\text{CF}_3$  et de la fonctionnalité  $\text{R}_2$  des ligands sur la valeur de  $J$ . En considérant le complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ , avec une distance  $d = 3.09 \text{ \AA}$ , une valeur de  $J(\text{DDCI-3})$  pour la simple unité dimérique dépourvue des ligands égale à  $+39.2 \text{ cm}^{-1}$  est calculée. Par ailleurs,  $J(\text{DDCI-3}) = +38.2 \text{ cm}^{-1}$  en incluant le squelette énamine des ligands et le groupement  $\text{CF}_3$  et finalement  $J(\text{DDCI-3}) = +43.2 \text{ cm}^{-1}$  en incluant le groupement  $\text{R}_2$  ( $\text{R}_2 = \text{phényle}$ ). Ainsi, c'est une très légère variation de la valeur de  $J$  qui est obtenue en incluant ou non la présence du ligand et des groupements associés dans les calculs (variation beaucoup plus faible que celle engendrée par la représentation des deux autres ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par pseudopotentiel). Ainsi il est décidé dans la suite de l'étude de ne considérer que la simple distorsion du cube dans chacun des cas considérant l'effet électronique des ligands négligeable. Notons cependant, que la distorsion du cube est directement liée à la nature des ligands constitutifs.

Les valeurs calculées de  $J$  pour les différents complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$  obtenues au meilleur niveau théorique (CAS(2,2)+DDCI-3) sont données dans le tableau III-4.

Une représentation des orbitales magnétiques montre que celles-ci sont issues d'une combinaison d'orbitales  $d$  ainsi qu'une délocalisation sur l'atome coordonné de l'environnement pyramide à base carrée (Figure III-25).

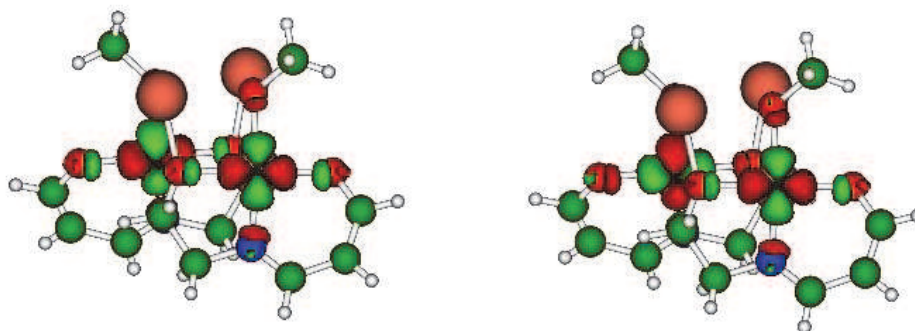


Figure III-25 : Orbitales magnétiques pour un modèle binucléaire dérivé du cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  avec  $d = 3.31 \text{ \AA}$ . Les larges boules rouges correspondent aux deux autres atomes de cuivre représentés par des pseudopotentiels.

D'une façon générale, une faible déviation ferromagnétique entre les valeurs de  $J$  obtenues théoriquement et les valeurs expérimentales est constatée. Ceci est probablement dû aux approximations faites sur le modèle considéré dans les calculs.

Dans le cas des cubanes  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L12})_4]$ , deux ensembles de constantes d'interactions  $J$  (une au travers des distances courtes  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  et une au travers des longues) sont calculées ce qui est en accord avec la description magnéto-structural expérimentale des composés. Cependant, dans le cas des complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$  un résultat plus complexe est observé. En effet, pour le composé  $[\text{Cu}_4(\text{L11})_4]$ , trois ensembles de constantes d'interactions  $J$  sont obtenus. Pour la distance longue  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  avec  $d = 3.31 \text{ \AA}$  et  $3.38 \text{ \AA}$ , un  $J_{\text{theo}}$  aux alentours de  $+3 \text{ cm}^{-1}$  est obtenu, ce qui est en accord (excepté la faible déviation ferromagnétique présentée précédemment) avec  $J_{\text{exp}}$  de  $-3.6 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les distances  $d = 3.12$



Å et 3.15 Å,  $J_{theo}$  est égale à +30.5 cm<sup>-1</sup> et +18.9 cm<sup>-1</sup> respectivement. Cette diminution inattendue de la valeur de  $J$  entre ces deux valeurs peut être attribuée à l'élongation de la distance Cu··Cu combinée à un rétrécissement des angles Cu-O-Cu. Un profil similaire est observé pour le complexe  $[Cu_4(L)_4]$  pour lequel trois ensembles de  $J_{theo}$  sont calculés. Là encore, les valeurs obtenues au travers des distances longues ( $d = 3.30$  Å et 3.31 Å) sont en accord avec les valeurs expérimentales. Dans le cas des valeurs calculées au travers des distances courtes, une différence d'environ 10 cm<sup>-1</sup> est obtenue entre celles issues des distances  $d = 3.11$  Å et 3.12 Å et celles issues des distances  $d = 3.13$  Å et 3.14 Å. Dans ce cas, la faible élongation des distances Cu··Cu associée à une faible augmentation de l'angle Cu-O-Cu semble grandement influencer la valeur des interactions magnétiques entre ions métalliques. Ainsi, à partir des différents calculs effectués, il apparaît que dans le cas des cubanes  $[Cu_4(L)_4]$  et  $[Cu_4(L11)_4]$ , un ensemble de trois constantes d'interactions  $J$  semble être mieux approprié que les deux différentes valeurs utilisées d'une façon générale dans le cas des cubanes [4+2].

Par ailleurs, des corrélations magnéto-structurales pour les complexes Cu<sup>II</sup> hydroxo- et alkoxo- pontés sont proposées par Hartfield *et al.*<sup>[105]</sup> Selon ces auteurs le paramètre le plus important à prendre en compte est l'angle Cu-O-Cu. En effet, dans le cas des complexes Cu<sup>II</sup> hydroxo-pontés, un angle de 98.5° marque la frontière entre une interaction ferro- et antiferromagnétique. Un ferromagnétisme est observé dans le cas des complexes présentant un angle plus faible et antiferromagnétique dans le cas contraire. D'autres paramètres vont influencer sur les interactions présentes comme le taux de déplacement hors du plan de l'atome coordonné et le paramètre d'Addison  $\tau$  qui va mesurer le taux de trigonalité des atomes métalliques.<sup>[106]</sup> Tous ces différents paramètres sont reportés dans le tableau III-4. Malheureusement, une étude détaillée de l'influence de ces paramètres sur l'intensité des échanges magnétiques ne permet pas de révéler de véritable tendance pour les quatre cubanes étudiés et démontre ainsi leur relative complexité.

## 5. Un exemple de cubane de Ni<sup>II</sup>

Finalement, le motif énamine trifluorométhylée présenté dans cette étude est utilisé dans le cadre de la synthèse de complexe tétranucléaire autre que de Cu<sup>II</sup>. Ceci a été démontré via l'utilisation du simple ligand tridentate **L9H<sub>2</sub>** en présence d'un sel de Ni tel que NiCl<sub>2</sub>. Cependant, à la différence de la synthèse des cubanes de Cu<sup>II</sup> (obtenus à température ambiante en présence de triéthylamine), la complexation avec le Ni requiert des conditions plus dures telle qu'une base forte comme le DBU et un chauffage du mélange. Ceci démontre la réactivité moindre et l'effet chélate moins prononcé de la pince énamine trifluorométhylée tridentate vis-à-vis des noyaux Ni. Comme dans le cas de l'utilisation de CuCl<sub>2</sub>, on obtient ici également un complexe tétranucléaire de type cubane de Ni<sup>II</sup> (Figure III-26).

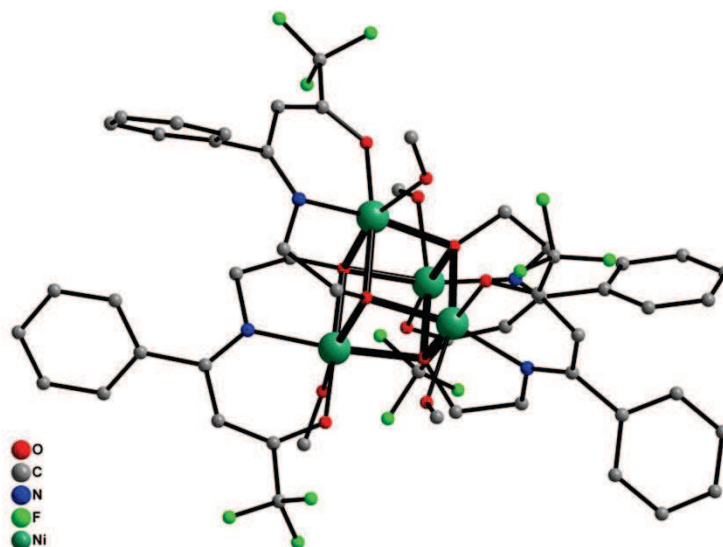


Figure III-26 : Structure du cubane de Ni<sup>II</sup> [Ni<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>].

Le complexe cristallise dans le système triclinique P-1 et donne des monocristaux sous forme de fines plaquettes vertes. Comme dans le cas des cubanes de Cu<sup>II</sup>, des distances Ni-N,O(ligand) standards sont mesurées avec une distance Ni-O entre 1.977(5) Å et 2.175(4) Å (avec toujours une distance plus longue entre le métal et l'atome d'oxygène en position apicale) ainsi qu'une distance Ni-N comprise entre 1.985(5) Å et 2.001(5) Å. Le cœur cubique du composé est également structuré par quatre distances courtes Ni··Ni entre 3.03(1) Å et 3.06(1) Å ainsi que deux distances longues entre 3.16(1) Å et 3.17(1) Å. Celles-ci classent ce complexe dans la catégorie des cubanes [4+2]. Les mesures des propriétés magnétiques de ce cluster seront prochainement réalisées.



## C. Synthèse d'une molécule-aimant

### 1. Structure

Dans le but d'obtenir des clusters métalliques plus élaborés que les complexes de type cubanes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à partir des ligands énamines tridentes, notre groupe s'est inspiré des résultats obtenus précédemment sur la synthèse du cluster  $[\text{Cu}_6\text{Dy}_3]$ .<sup>[46]</sup> Rappelons ici que ce composé est formé à partir du simple ligand énamine tridente  $\text{LH}_2$  porteur d'un méthyle en position 4 de l'unité énamine. Celui-ci est alors mis en présence dans un premier temps d'un sel de lanthanide  $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  puis après plusieurs minutes d'agitation d'un sel de cuivre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et enfin d'une base (triéthylamine) pour former le cluster  $[\text{Cu}_6\text{Dy}_3\text{L}_6]$  désiré (*cf* Chapitre I).

Dans notre cas, l'adaptation de ce protocole avec les différents ligands énamines tridentes porteurs d'un groupement fonctionnel en position 4 ( $\text{L11H}_2$ ,  $\text{L12H}_2$ , ...), n'a malheureusement pas engendré la formation d'un tel cluster, et la synthèse aboutie dans tous les cas à l'obtention du simple cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sans aucune introduction de noyau lanthanide. Il semble donc que la substitution en position 4 des différents ligands obtenus rende ceux-ci beaucoup moins réactifs au processus de complexation avec les noyaux lanthanides, c'est pourquoi des conditions plus drastiques sont utilisées.

Ainsi, une modification du protocole de synthèse liée à la complexation des ligands énamines tridentes et notamment  $\text{L9H}_2$ , nous permet d'obtenir un autre type de complexe polynucléaire. Pour ce faire, le ligand  $\text{L9H}_2$  est tout d'abord déprotoné à l'aide d'une base forte comme le DBU puis mis en présence d'une solution méthanolique de  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . L'ensemble est agité à  $120^\circ\text{C}$  pendant 1 heure puis une solution méthanolique de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est ajoutée et l'agitation est alors poursuivie à  $120^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Un changement de couleur (de incolore à bleu intense) atteste alors de la formation d'un complexe dont des monocristaux de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X sont obtenus après l'évaporation lente du solvant (mélange DCM/MeOH 1/1).

Le complexe cristallise dans le système cubique et le groupe d'espace  $I-43d$ . L'enregistrement de la structure révèle la formation d'un complexe polynucléaire formé par six ligands énamines tridentes coordonnés à six atomes de cuivre et trois ions de dysprosium (Figure III-27). Le complexe nonanucléaire peut être alors considéré comme la condensation de trois cubanes  $[\text{Cu}_2\text{Dy}_2\text{L}_9]_2$  mettant en commun leurs deux sommets  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . Plus exactement, le centre métallique du cluster est structuré par un arrangement triangulaire de trois ions  $\text{Dy}^{\text{III}}$  portant une unité dimérique  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{L}_9^{2-}]_2$  à chaque sommet du triangle. Six atomes d'oxygène portés par six ligands déprotonés (fonction éthanamine) et six groupements  $\text{OH}^-$  assurent la cohésion entre les noyaux Cu et Dy via un mode de coordination  $\mu_3$ . En effet, ces derniers

relient les ions Dy<sup>III</sup> entre eux au sein du réseau triangulaire bien connue dans la littérature<sup>[45]</sup> [Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>] et assurent le lien avec les ions Cu<sup>II</sup> de l'unité dimérique [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>L9<sup>2-</sup>]<sub>2</sub> adjacente. Finalement, la neutralité du complexe est assurée par une coordination supplémentaire de chaque noyau dysprosium par une molécule d'eau et un groupement OH<sup>-</sup>. Ainsi, la formule affinée du composé est [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O, notée de façon plus succincte dans la suite de l'étude [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>].

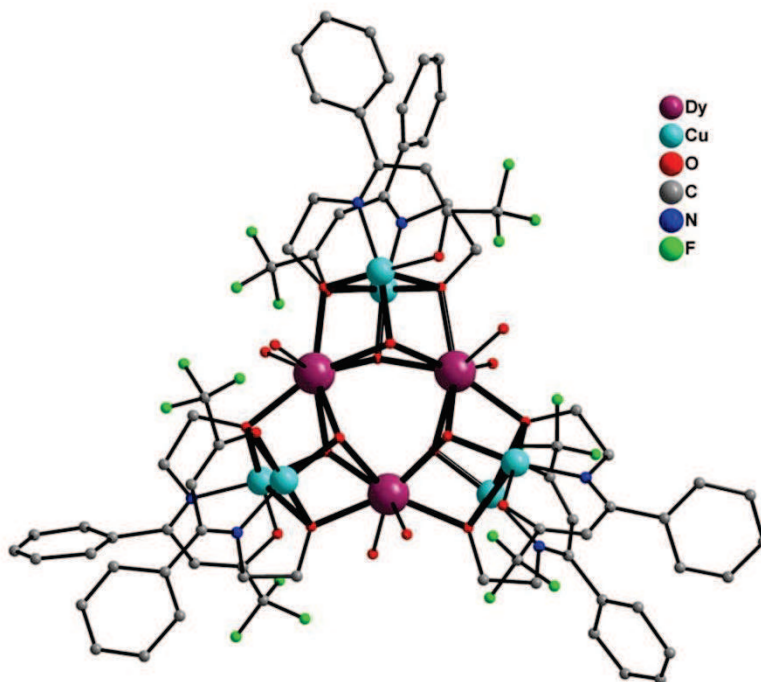


Figure III-27 : Structure du complexe [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O obtenu.

Au sein du complexe, les distances Cu-O varient entre 1.91(1) Å et 2.55(1) Å et une distance de 1.94(1) Å est mesurée pour la liaison Cu-N, révélant ainsi une distance standard de coordination de l'énaminone avec les atomes de cuivre. Les distances Dy-O varient de 2.32(1) Å à 2.41(1) Å révélant là encore une distance standard entre Dy et hétéroatome. Les angles Dy-O-Cu prennent une valeur comprise entre 96.2(4)° et 113.4(5)°. Par ailleurs, des angles Dy-O-Dy de 105.0(4)° en moyenne et Cu-O-Cu de 87.9(4)° sont mesurés. Les distances entre les noyaux de dysprosium sont de l'ordre de 3.82(1) Å, 3.14(1) Å entre les atomes de cuivre et finalement une distance Cu-Dy entre 3.37(1) Å et 3.64(1) Å est observée.

Tout comme son analogue dérivé du ligand énamino-tridenté substitué par un simple méthyle LH<sub>2</sub>, ce complexe révèle des propriétés magnétiques intéressantes.

## 2. Propriétés magnétiques

Tout d'abord, l'enregistrement du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température (Figure III-28) met en évidence un profil d'interactions antiferromagnétiques prédominantes. Par analogie avec le cluster [Cu<sub>6</sub>Dy<sub>3</sub>L<sub>6</sub>] préalablement étudié par le groupe de D.Luneau,<sup>[46]</sup> il est

raisonnable d'attribuer ce profil aux interactions antiferromagnétiques Cu<sup>II</sup>·Cu associées à la faible contribution ferromagnétique Cu<sup>II</sup>·Dy et Dy<sup>III</sup>·Dy et à l'effet du champ cristallin qui est important pour l'ion Dy<sup>III</sup>. A l'heure actuelle il n'est pas possible de quantifier ces différentes interactions. Celles-ci, ne peuvent être obtenues qu'à partir de mesures magnétiques réalisées sur un complexe analogue de type [Cu<sub>6</sub>Y<sub>3</sub>(L9)<sub>6</sub>] pour obtenir la valeur d'interaction Cu<sup>II</sup>·Cu (l'ion Y<sup>III</sup> étant diamagnétique) et l'analogue [Cu<sub>6</sub>Gd<sub>3</sub>(L9)<sub>6</sub>] pour obtenir la contribution de l'interaction Cu<sup>II</sup>·Ln (le Gd<sup>III</sup> ne présentant pas d'anisotropie qui complique fortement l'extraction des différentes valeurs de couplage magnétique).  $\chi_M T$  enregistré à 0.1T diminue de 42.66 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> à température ambiante vers une valeur de 19.32 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> à 2.0 K. La valeur expérimentale obtenue à température ambiante est très proche de la valeur théorique de 44.76 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> calculée pour trois ions Dy<sup>III</sup> (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, L = 5, g = 4/3) et six ions Cu<sup>II</sup> (S = 1/2, g = 2.00).

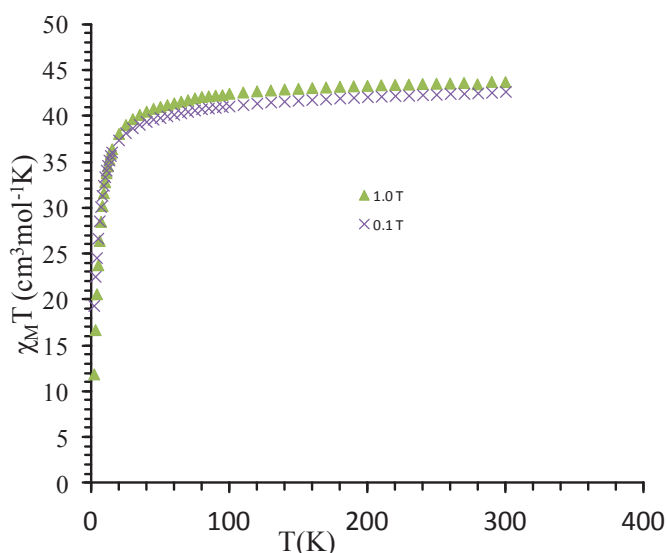


Figure III-28 : Profil de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$  du composé [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O enregistré à 1.0T et 0.1T.

Une mesure de l'aimantation du composé enregistrée à 2.0, 3.0, 4.0 et 5.0 K en fonction du champ appliqué va également pouvoir révéler une faible saturation de celle-ci pour des valeurs de champ importante (Figure III-29). Ceci va être caractéristique de la présence d'anisotropie moléculaire au sein de ce composé et il est très probable que celle-ci provienne de l'interaction d'échange entre Dy<sup>III</sup> et Cu<sup>II</sup>.

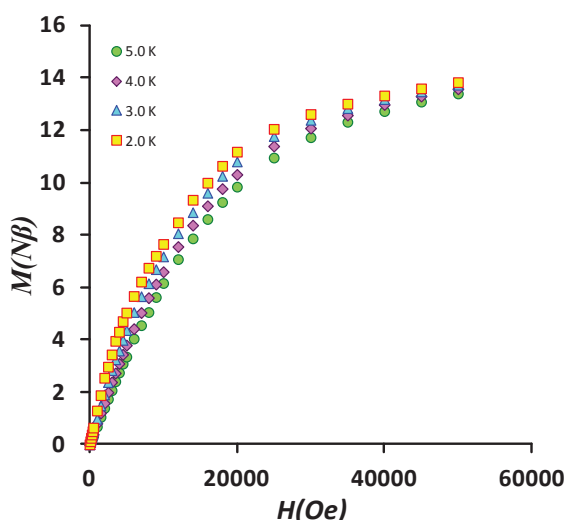


Figure III-29 : Profil d'aimantation en fonction du champ appliqué à 2.0, 3.0, 4.0 et 5.0 K du composé  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_6(\text{L9})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Finalement, la mesure de susceptibilité magnétique alternative (*ac*) est enregistrée sur une gamme de température allant de 2 K à 12 K avec un champ oscillant à 2.7 G *ac* et une fréquence allant de 10 à 1400 Hz (Figure III-30). Le profil montre clairement une dépendance en fréquence de la susceptibilité *ac* enregistrée en fonction de la température. Cependant aucun maximum ne peut être observé sur ce profil ce qui est caractéristique d'une faible barrière énergétique de relaxation magnétique ou de la présence d'effets tunnels. Néanmoins, l'application d'un faible champ *dc* dans le domaine 0.01-0.1 T ne perturbe pas le profil du signal *ac* ce qui suggère que la relaxation magnétique lente (à 2 K) n'est pas accompagnée d'effet tunnel. La présence d'une relaxation magnétique lente au sein de ce cluster caractérise pour celui-ci un comportement de molécule-aimant.

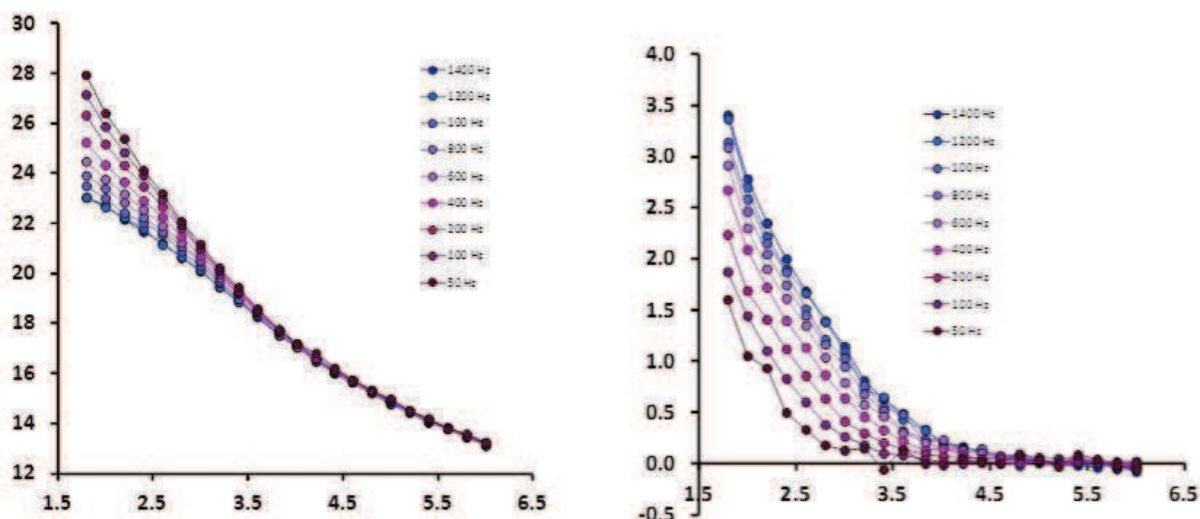


Figure III-30 : Mesure de la susceptibilité alternative *ac* ( $\text{emu mol}^{-1}$ ) en fonction de la température (K) à différentes fréquences (partie réelle : in-phase, à gauche; partie imaginaire : out-of-phase, à droite) enregistrée avec un champ *dc* nul et une oscillation de 2.7 Oe.

Dans le cas présent, la faible valeur de barrière énergétique ne nous permet pas d'enregistrer une hystérésis traduisant l'effet mémoire du composé et nécessite pour cela l'utilisation de  $\mu$ -SQUID. Cependant, cet exemple caractérise ici une véritable porte ouverte dans le cadre de la synthèse de molécules-aimants polyfonctionnelles. En effet, si ce protocole parvient à être adapté pour les différents ligands énamines tridentes porteurs de fonctionnalités plus élaborées, il sera alors obtenu de véritables SMMs polyfonctionnelles. Cependant, nos premiers tests réalisés avec les ligands **L11H<sub>2</sub>**, **L12H<sub>2</sub>** semblent indiquer que même sous ces conditions de synthèse, le cluster [Cu<sub>6</sub>Dy<sub>3</sub>] ne peut pas être obtenu et que d'autres conditions opératoires doivent être envisagées. Ceci montre ainsi clairement que l'obtention de ce type de complexe dépend grandement du facteur stérique du groupement porté par le ligand énamine en position 4.

## D. Complexes dérivés du motif Bodipy

Les ligands énaminones obtenus porteurs du motif Bodipy présentent un intérêt certain dans le cadre de l'élaboration de complexes à architecture contrôlée associant la propriété du cœur métallique d'une part et la photoluminescence du ligand d'autre part.

### 1. Structure

Les deux ligands dérivés du motif Bodipy (bidente et tridente) obtenus dans cette étude, soient **L6H** et **L14H<sub>2</sub>**, sont mis en présence de sels de Cu<sup>II</sup> pour élaborer les complexes correspondants. Comme attendu, et comme observé d'une façon générale, le ligand bidente **L6H** engendre la formation d'un complexe mononucléaire et le ligand tridente **L14H<sub>2</sub>** le complexe tétranucléaire avec une architecture de type cubane de Cu<sup>II</sup> (Figure III-31).

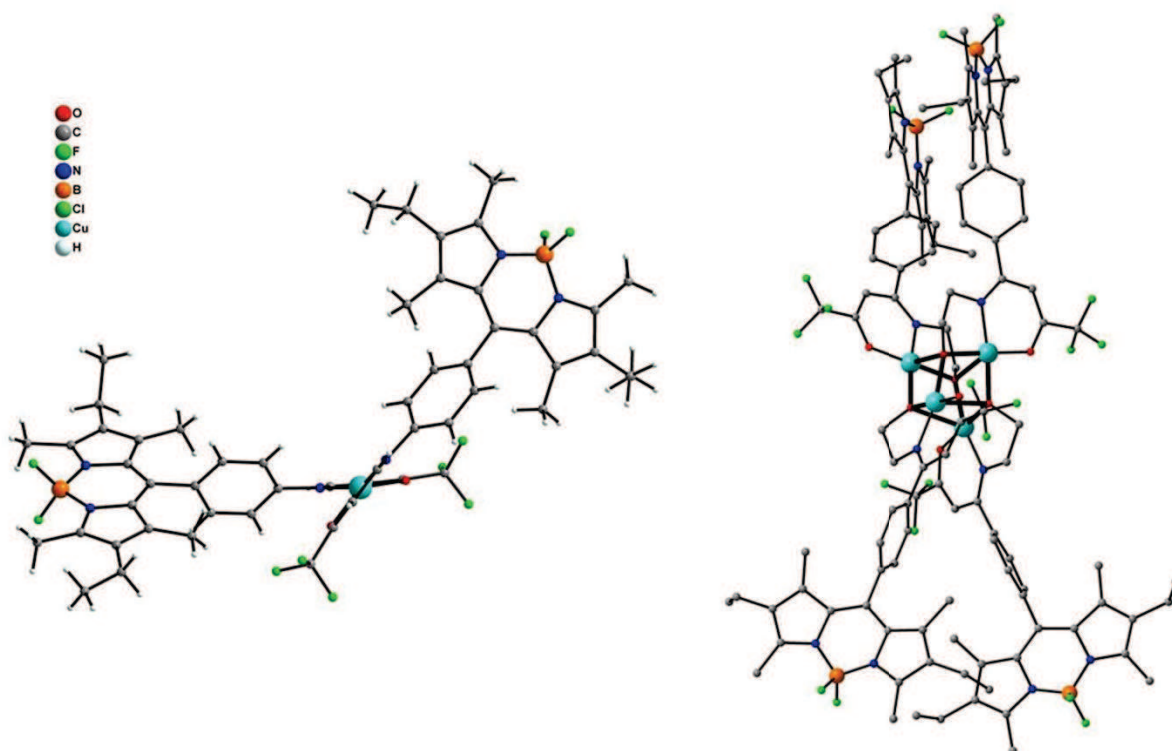


Figure III-31 : Structure des complexes [Cu(L6)<sub>2</sub>] (à gauche) et [Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>] (à droite) obtenus à partir du ligand bidente L6H et du ligand tridente L14H<sub>2</sub> respectivement.

Les deux complexes obtenus sont neutres. En effet, ils sont tous deux formés de ligands énaminones déprotonés **L6<sup>-</sup>** et **L14<sup>2-</sup>** pour le complexe mononucléaire et le cubane

respectivement. La structure du complexe  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  est résolue puis affinée dans le système tétragonale et le groupe d'espace  $I4_1/a$  tandis que celle du cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$  est résolue et affinée dans le système monoclinique et le groupe d'espace  $P2_1/n$ .

Le noyau métallique au sein du complexe mononucléaire se situe dans un environnement plan carré distordu  $[\text{N}_2\text{O}_2]$ . Les distances Cu-N,O(ligand) sont similaires avec des valeurs de 1.910(5) Å pour la distance Cu-O et 1.965(5) Å pour la distance Cu-N. Ici encore la distorsion de l'environnement plan carré autour du cuivre est traduite par les différents paramètres évoqués précédemment : les angles moyens entre le cuivre et la pince énamine, égaux ici à 146.8° et 94.7°, sont éloignés des valeurs de 180° et 90° pour un plan carré parfait. De même, le paramètre  $\omega$  (angle entre les plans formés par le squelette énamine en incluant l'atome métallique central) est égal à 47.3° pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$ . Enfin le paramètre  $\beta$  (moitié de la valeur de l'angle principal ligand-métal-ligand) adopte la valeur de 73.4°. Les valeurs de ces différents paramètres sont toutes ici éloignées de celles attendues pour un plan carré ou un environnement tétraédrique parfait. Deux équivalents de dichlorométhane co-cristallisent avec le composé dont la formule affinée devient  $[\text{Cu}(\text{L6})_2] \cdot 2\text{DCM}$ . L'empilement cristallin de celui-ci suggère la présence d'interactions F··H entre groupement  $\text{BF}_2$  et un proton aromatique porté par un complexe adjacent (Annexe A12).

Le complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$  révèle comme dans le cas des précédents complexes obtenus à partir de ligands énamines tridentes, une architecture cubique avec un enchaînement entre atomes de cuivre et atomes d'oxygène à chaque sommet du cube. Là encore, les atomes de cuivre sont penta-coordinés et se retrouvent dans un environnement pyramide à base carrée  $[\text{NO}_4]$ . En effet, le groupe alkoxo du ligand est impliqué dans un mode de coordination  $\mu_3$  et va ainsi engendrer un cœur cubique plus ou moins distordu. Les quatre distances Cu-O,N au sein du plan carré  $\text{N}_1\text{O}_3$  prennent des valeurs entre 1.881(7) Å et 1.952(7) Å. L'atome d'oxygène en position apicale va se situer à une distance de 2.395(7) Å de l'atome de cuivre auquel il est rattaché. Là encore toutes ces distances sont en accord avec celles retrouvées en général dans la littérature pour ce type de composé.<sup>[46b]</sup> Contrairement aux autres complexes de type cubane répertoriés dans cette étude, celui-ci se classe parmi les cubanes [2+4] avec deux distances courtes entre les atomes de cuivre (3.11(1) Å) et quatre distances longues (3.17(1) Å). L'empilement cristallin révèle ici un bon isolement entre chaque complexe avec une distance entre centre moléculaire voisin de 12.9 Å.

## **2. Propriétés magnétiques du cubane de Cu<sup>II</sup>**

Tout comme pour les cubanes de Cu<sup>II</sup> préalablement présentés dans cette étude, les propriétés magnétiques du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$  sont étudiées (Figure III-32). A température ambiante ce composé présente un produit  $\chi_M T$  de 1.76 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> ce qui est en accord avec la valeur attendue pour quatre ions isolés Cu<sup>II</sup> ( $S = 1/2$ ,  $C = 0.41$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>) avec une valeur de  $g$  de 2.2. En diminuant la température et en gardant une valeur de champ constante de 0.1 T, le produit  $\chi_M T$  croît progressivement et atteint un maximum de 2.32 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> aux alentours de 7 K. Comme précédemment ce profil est caractéristique de la présence



d'interactions ferromagnétiques prédominantes au sein de ce composé. A une température inférieure à 7 K, le produit  $\chi_M T$  diminue jusqu'à  $1.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  pour une température de 2 K. Ceci est dû aux interactions antiferromagnétiques intermoléculaires entre les complexes. La valeur maximale du produit  $\chi_M T$  à 7 K indique bien un spin total à l'état fondamental de 2 issu de quatre ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de spin  $1/2$  couplés entre eux de façon ferromagnétique. De plus, les données expérimentales de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour ce composé, à 2 K, sont en accord avec les valeurs d'une fonction de Brillouin  $S = 2$  en considérant une valeur de  $g$  égale à 2.07. Les interactions magnétiques entre les atomes de cuivre au sein de ce composé, en accord avec le modèle de Ruiz des cubanes [2+4], sont décrites comme précédemment avec deux valeurs d'interactions différentes :  $J_1$  au travers des distances longues et  $J_2$  au travers des distances courtes. L'Hamiltonien correspondant est le suivant :

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_{\text{Cu}1}\hat{S}_{\text{Cu}4} + \hat{S}_{\text{Cu}1}\hat{S}_{\text{Cu}3} + \hat{S}_{\text{Cu}2}\hat{S}_{\text{Cu}4} + \hat{S}_{\text{Cu}2}\hat{S}_{\text{Cu}3}) - 2J_2(\hat{S}_{\text{Cu}1}\hat{S}_{\text{Cu}2} + \hat{S}_{\text{Cu}3}\hat{S}_{\text{Cu}4})$$

La résolution de l'équation de Van Vleck permet d'obtenir une concordance avec la courbe expérimentale via les valeurs suivantes :  $J_1 = +0.93 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_2 = +16.89 \text{ cm}^{-1}$ , une constante d'interactions magnétiques intermoléculaires de  $zJ = -0.225 \text{ cm}^{-1}$  et une valeur de  $g$  égale à 2.09. On retrouve ainsi des valeurs d'interactions du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les cas précédents pour  $[\text{Cu}_4(\text{L}9)_4]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{L}11)_4]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L}12)_4]$  et en accord avec le profil théorique pour un cubane [2+4]. En effet, une interaction ferromagnétique de faible intensité est retrouvée au travers des quatre distances longues et une interaction ferromagnétique plus importante au travers des distances courtes. Les interactions intermoléculaires sont ici encore très faibles.

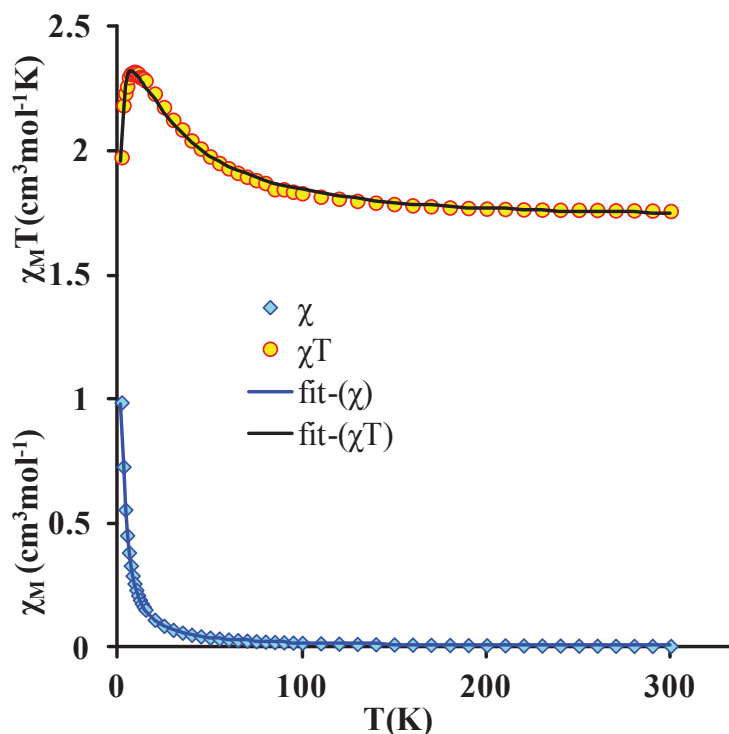


Figure III-32 : Profil de  $\chi_M$  et  $\chi_M T$  en fonction de  $T$  pour le composé  $[\text{Cu}_4(\text{L}14)_4]$ .



### 3. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption UV-Visible de chacun des composés révèle un profil caractéristique du motif Bodipy (Figure III-33). En effet, des bandes intenses à 528 nm pour **L6H** et **L14H<sub>2</sub>** ; 527 nm pour **[Cu(L6)<sub>2</sub>]** et 526 nm pour **[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]** indiquent une importante transition  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi-\pi^*$ ).<sup>[107]</sup> Des transitions plus hautes en énergie sont également visibles. Dans le cas de **L6H** et **[Cu(L6)<sub>2</sub>]**, un pic large centré à 370 nm est observé. Celui-ci caractérise la transition  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi-\pi^*$ ) de l'unité Bodipy (généralement situé sous 400 nm)<sup>[107]</sup> mais également les différentes transitions  $\pi-\pi^*$  du noyau phényle et du motif énamine. Dans le cas de **L14H<sub>2</sub>** et **[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]**, une meilleure résolution de ces transitions est obtenue avec une transition  $S_0 \rightarrow S_2$  à 389 nm. Par ailleurs, il est intéressant de constater que le coefficient d'absorption du complexe **[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]** n'est pas quatre fois supérieur à celui du ligand correspondant libre. En effet  $\epsilon = 63000$  pour **L14H<sub>2</sub>** et  $\epsilon = 165000$  pour **[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]**. Ainsi, il est probable que des interactions entre motifs Bodipy au sein du cubane soient responsables de ce phénomène. Ceci n'est pas observé dans le cas du complexe mononucléaire qui adopte une valeur de  $\epsilon$  bien deux fois supérieure à celle de son ligand libre associé ( $\epsilon = 63000$  vs 116000 respectivement). Une excitation à 510 nm des deux ligands révèle une émission de ceux-ci centrée respectivement à 542 nm pour **L6H** et 543 nm pour **L14H<sub>2</sub>**. Ainsi, le maximum d'absorption et d'émission n'est pas affecté par la différence de denticité entre le ligand **L6H** (bidente) et le ligand **L14H<sub>2</sub>** (tridente). De plus, dans chacun des deux cas, le spectre d'émission obtenu est la parfaite image miroir du profil d'absorption avec un faible déplacement de Stokes (15 nm). Un enregistrement du diagramme de Stern-Volmer de ces composés (en considérant la rhodamine B comme référence) obtenu par les mesures d'émission à diverses concentrations, nous permet d'obtenir leur rendement quantique de fluorescence respectif. Ainsi un rendement quantique de 93% est obtenu pour le ligand bidente **L6H** et de 97% pour le ligand tridente **L14H<sub>2</sub>**.

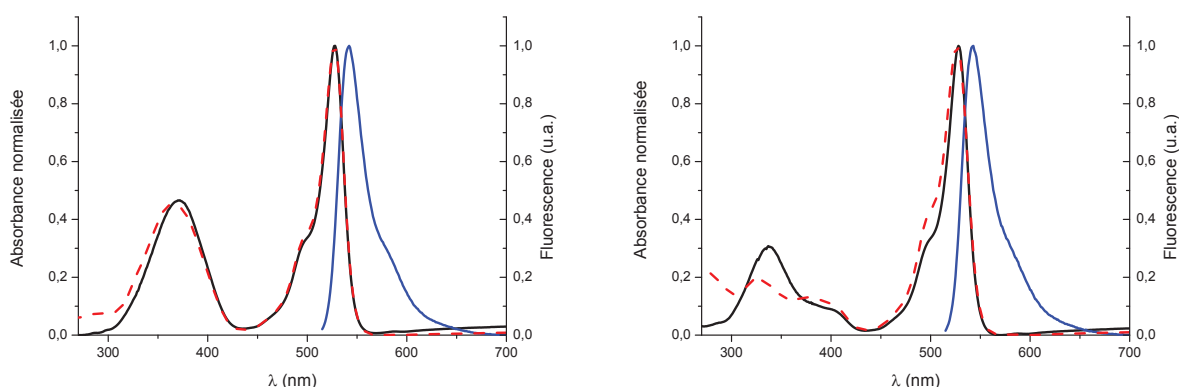
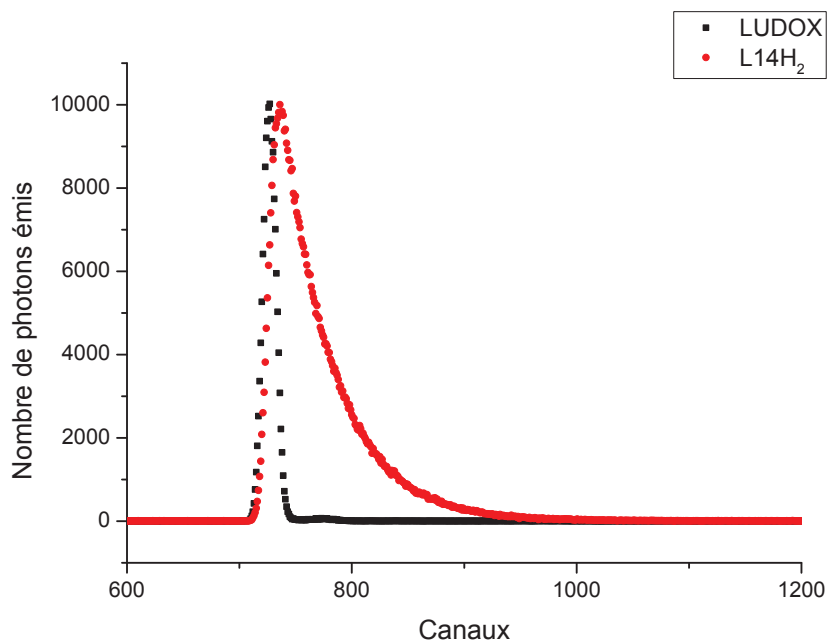


Figure III-33 : Spectre d'absorption UV-Visible du ligand (courbe en trait plein noir) et son complexe associé (courbe en trait pointillé rouge) et spectre d'émission du ligand (courbe en trait plein bleu). Ligand **L6H** et complexe **[Cu(L6)<sub>2</sub>]** (à gauche). Ligand **L14H<sub>2</sub>** et complexe **[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]** (à droite).

Finalement, le temps de vie de fluorescence  $\tau_F$  est déterminé expérimentalement pour les deux ligands par le principe de comptage de photon unique corrélé en temps (Time-Correlated Single Photon Counting : TC-SPC). Cette technique repose sur une distribution temporelle des

photons émis par l'échantillon après de brèves excitations laser. Ils sont ainsi repartis en canaux en fonction de leur  $\Delta t = t_1 - t_0$  (avec  $t_0$  le moment de l'impulsion laser et  $t_1$  le moment où le photon émis est détecté par l'appareil). Le signal obtenu est deconvolué après enregistrement de la réponse de l'appareil avec une solution LUDOX et celui-ci adopte un profil monoexponentiel ( $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ ) pour chacun des deux ligands. Le temps de vie de fluorescence est de l'ordre de 4.52 ns pour **L6H** et 4.91 ns pour **L14H<sub>2</sub>**. Ces valeurs sont en accord avec la formation d'un état singulet excité.<sup>[108]</sup> Un exemple du profil obtenu est représenté pour le ligand **L14H<sub>2</sub>** sur la Figure III-34.



**Figure III-34 : Mesure de TC-SPC pour le ligand tridenté L14H<sub>2</sub> (chaque canal représente ici un domaine temporel de largeur finie).**

Par ailleurs une mesure de TC-SPC effectuée sur les deux complexes en solution ne révèle, dans chacun des cas, que la durée de vie du ligand associé ce qui laisse raisonnablement penser à un processus de dissociation des complexes aux concentrations utilisées ( $\sim 10^{-6}$  M).

En effet, pour ceux-ci, l'enregistrement du diagramme de Stern-Volmer suggère une dépendance du rendement quantique de fluorescence global observé en fonction de la densité optique de la solution analysée (Figure III-35). Dans les deux cas, le rendement quantique de fluorescence diminue avec l'augmentation de la densité optique soit avec l'augmentation de la concentration en composé considérée (Figure III-36). Ceci démontre bien l'influence d'un équilibre de dissociation des complexes en solution

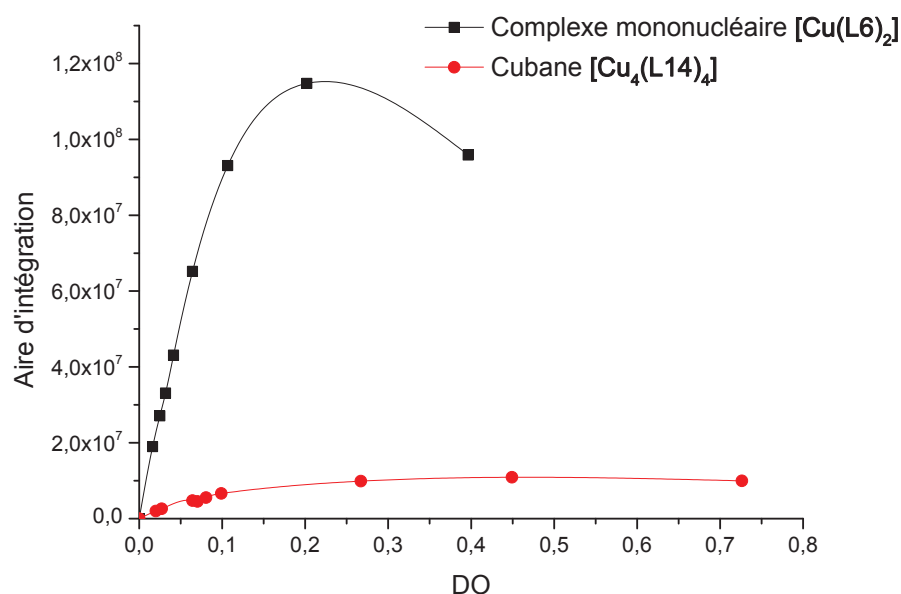


Figure III-35 : Diagramme de Stern-Volmer des deux complexes [Cu(L6)<sub>2</sub>] et [Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>].

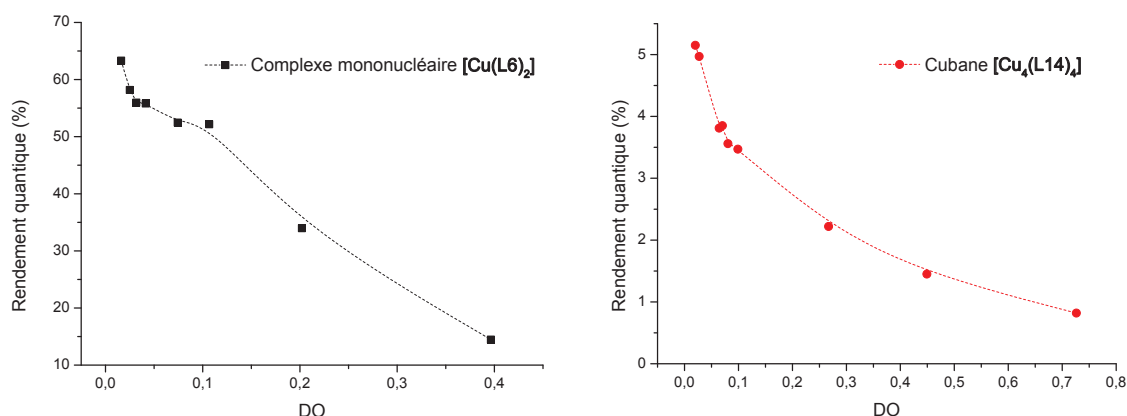


Figure III-36 : Evolution du rendement quantique de fluorescence en fonction de la densité optique de la solution.

En effet, en considérant une fluorescence quasi-nulle des complexes sous leur forme « coordinés » ([Cu(L6)<sub>2</sub>] et [Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]) et un rendement de fluorescence supérieur à 90% pour les ligands libres correspondants (L6H et L14H<sub>2</sub>), le rendement quantique obtenu peut être relié à la proportion approximative de ligand libre en solution. A forte concentration, la présence prédominante de complexes sous forme « coordinés » induit un rendement quantique très faible, tandis qu'en augmentant la dilution, le phénomène de dissociation va concentrer les solutions utilisées en ligand libre et va donc révéler un rendement quantique beaucoup plus important.

En ce qui concerne le complexe mononucléaire [Cu(L6)<sub>2</sub>], la représentation du rendement quantique en fonction de la densité optique révèle un palier aux alentours de  $\phi = 50\%$  caractérisant un équilibre très déplacé dans le sens [Cu(L6)<sub>2</sub>] → [Cu(L6)]<sup>+</sup> + L6<sup>-</sup> à cette

concentration. A une concentration inférieure à ce palier le rendement quantique continu d'augmenter caractérisant alors la deuxième dissociation  $[\text{Cu}(\text{L6})]^+ + \text{L6}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{L6}^-$ .

Dans le cas du cubane, là encore c'est la dissociation  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4] \rightarrow [\text{Cu}_4(\text{L14})_3]^{2+} + \text{L14}^{2-}$  qui est caractérisée par une augmentation de  $\phi$  à faible concentration. Cependant, dans ce cas, le rendement varie faiblement d'environ 0.5% à 5% sur la gamme de concentration étudiée ce qui montre que la dissociation est beaucoup moins favorable pour le cubane que pour le complexe mononucléaire.

Ainsi, outre ce phénomène de dissociation, le rendement quantique de fluorescence extrêmement faible des complexes montre que la présence du cuivre au sein de ces composés inhibe les propriétés de fluorescence des ligands.

Tableau III-5 : Tableau récapitulatif des données spectroscopiques des ligands L6H et L14H<sub>2</sub> et des complexes  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$ .

Paramètres	L6H	$[\text{Cu}(\text{L6})_2]$	L14H <sub>2</sub>	$[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$
$\lambda_{abs}$ [nm]	528	527	528	526
$\lambda_{em}$ [nm]	542	-	543	-
$\varepsilon$ [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	63 000	116 000	63 000	165 000
$\Phi$ <sup>b</sup>	0.93	-	0.97	-
$\tau_F$ [ns]	4.52	-	4.91	-

<sup>a</sup> Le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  n'est calculé que pour  $\lambda_{max}$ . <sup>b</sup> Le rendement quantique  $\Phi$  est obtenu en utilisant la rhodamine B comme référence ( $\Phi = 66\%$  dans MeOH).

#### 4. Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des deux complexes obtenus ( $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  et  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$ ) est examiné dans le DMF anhydre avec  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  comme électrolyte support, une électrode de travail en carbone vitreux, le couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 M pris comme référence avec une vitesse de balayage de  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ . Pour les deux complexes, le profil met en évidence la réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (Figure III-37). Dans le cas du complexe mononucléaire  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  cette réduction est quasi réversible et a lieu à  $E_{red} = -0.91 \text{ V}$  alors que pour le cubane  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$  cette réduction est irréversible et se présente à  $-1.47 \text{ V}$ . Dans chacun des deux cas, en plus du profil lié à la réduction du cuivre, la signature caractéristique du motif Bodipy porté par les ligands structurants est observée.<sup>[98]</sup> En effet, tout comme pour les ligands libres, le profil révèle une vague de réduction réversible située respectivement à  $E_{1/2} = -1.63 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  et  $-1.58 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$  caractéristique de la formation du radical anion Bodipy<sup>-•</sup>. Là encore, c'est en enregistrant le profil électrochimique des deux complexes dans le DCM que l'on peut révéler la réversibilité de la vague d'oxydation des composés caractéristique de la formation du radical cation Bodipy<sup>+•</sup>. Celle-ci se situe à  $E_{1/2} = +0.77 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  et  $+0.82 \text{ V}$  pour  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$ .

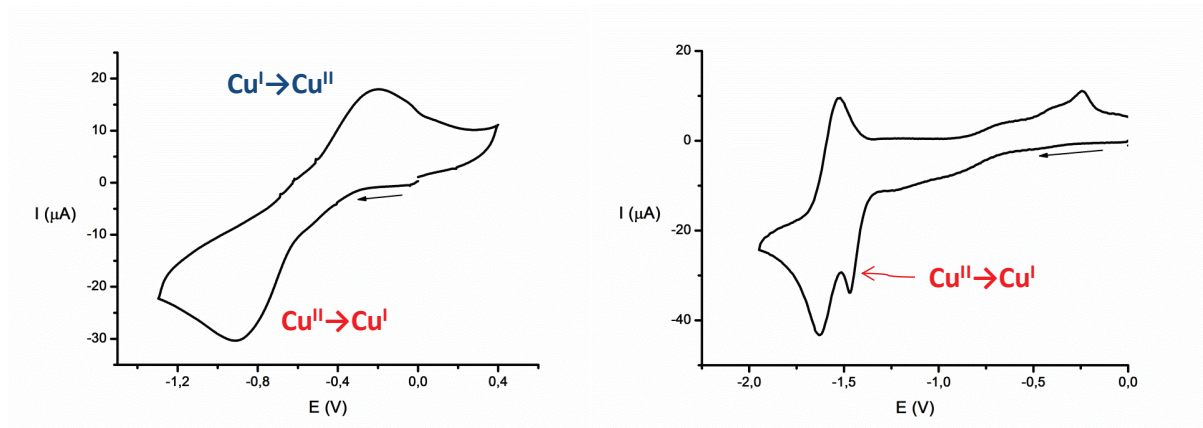


Figure III-37 : Signature électrochimique du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  au sein des complexes  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  (à gauche) et  $[\text{Cu}_4(\text{L14})_4]$  (à droite).

## 5. Hypothèses liées à l'extinction de la fluorescence

Dans le but de pouvoir rationaliser le phénomène d'extinction de la fluorescence observé dans le cas des deux complexes de cuivre synthétisés ici, nous émettons plusieurs hypothèses de processus physiques associés à ce phénomène.

Au sein de notre système, c'est le centre Bodipy qui va être excité et se comporter en tant que donneur alors que le cuivre constituant le centre métallique des complexes, se comporte comme accepteur.

Dans un premier temps, nous pouvons penser qu'il serait possible que ce phénomène soit lié à un transfert électronique photo-induit (PET) du motif Bodipy excité (donneur D) vers le centre métallique (accepteur A). Les réactions de transfert électronique photo-induites sont décrites à l'aide de la théorie de Marcus et du modèle de Rehm Weller.<sup>[109a,109b]</sup> Ainsi, il est possible de calculer la faisabilité d'un tel phénomène via le calcul de l'énergie libre associée à celui-ci et donnée par l'équation de Rehm-Weller suivante :

$$\Delta G_{et} = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E^* - C_{coul}$$

avec  $E_{ox}(D)$  le potentiel d'oxydation du donneur,  $E_{red}(A)$  le potentiel de réduction de l'accepteur,  $E^*$  l'énergie de l'état excité et enfin  $C_{coul}$  le terme coulombique (interaction électrostatique) que l'on considère négligeable dans cette étude.

Ainsi, une valeur de  $\Delta G_{et}$  peut être obtenue telle que :  $\Delta G_{et} \approx -20$  kcal/mol pour le complexe mononucléaire et  $\Delta G_{et}$  très proche de 0 pour le cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Au travers de ces valeurs, le modèle de Rehm Weller prédit donc un transfert électronique photoinduit favorable dans le cas du complexe mononucléaire. Celui-ci le serait moins dans le cas du cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Cela nous amène donc à considérer d'autres hypothèses comme l'extinction de fluorescence par transfert énergétique (Figure III-38). Cependant, ce type de transfert (type Förster ou Dexter) nécessite une certaine proximité du donneur et de l'accepteur ainsi qu'un pont flexible pour faciliter un potentiel contact Van der Waals entre les deux sous-unités.<sup>[109]</sup>

A l'heure actuelle il est difficile de conclure sur le mécanisme d'extinction entrant ici en jeu, c'est pourquoi différents calculs DFT seront effectués dans le but de pouvoir dans un premier temps représenter les différents niveaux énergétiques des composés et obtenir plus de clarté sur la potentielle faisabilité des processus. De plus, le transfert électronique photo-induit est un mécanisme qui suggère une séparation de charges au sein du complexe ce qui a pour conséquence un réarrangement drastique de la sphère de solvation de celui-ci. Ainsi, des mesures de fluorescence à très basse température pourraient valider ce type de processus si la fluorescence s'en retrouve exacerbée.

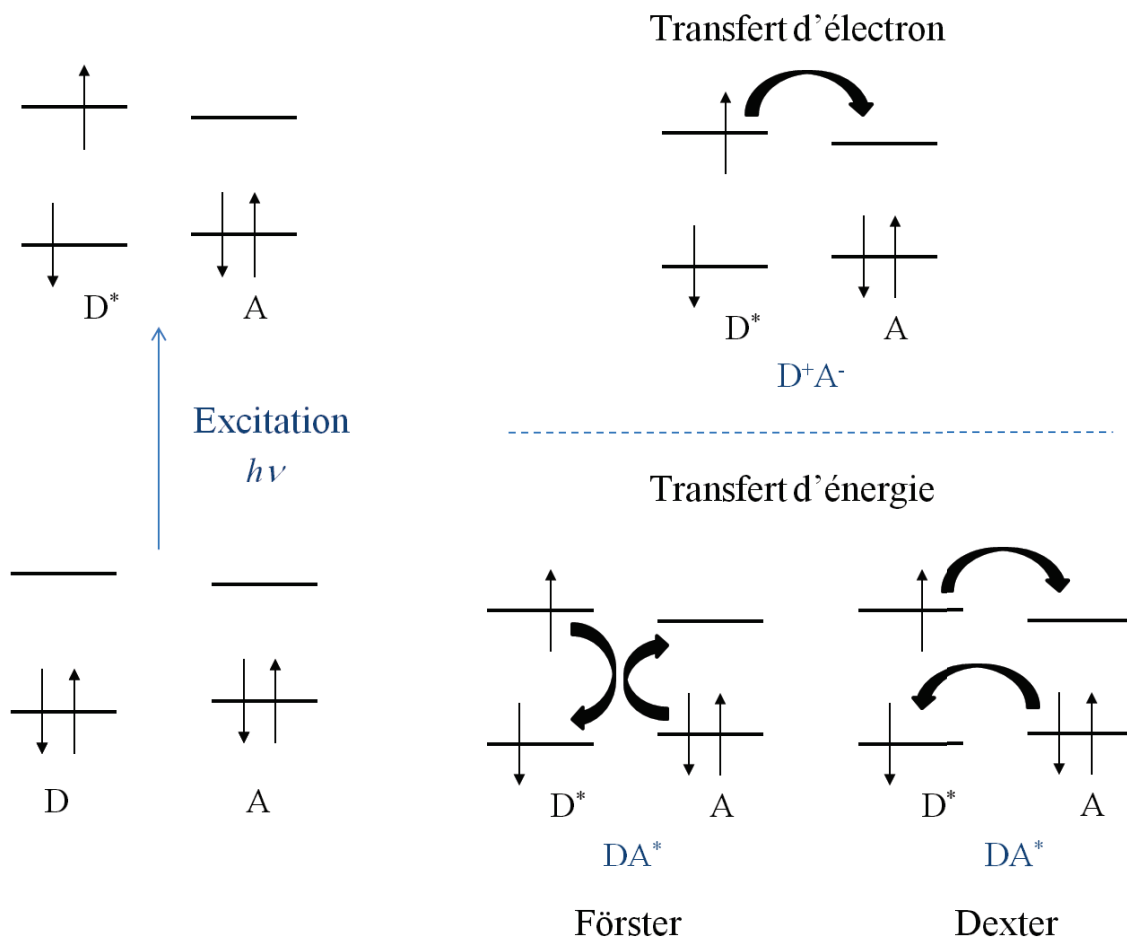


Figure III-38 : Représentation schématique générale des potentiels processus liés au phénomène d'extinction de la fluorescence.

## **Chapitre IV**

---

# **Projet Clickenam, synthèse de ligands hybrides 1,2,3-triazole-énaminone et complexes associés**

---

## A. Inspiration

C'est notre maîtrise dans la substitution à façon du motif énamine qui nous a amené à développer un programme de recherche parallèle dédié à la synthèse de ligands et de complexes associés présentant des propriétés biologiques. Ce projet repose d'une part sur les potentielles activités thérapeutiques de certains complexes métalliques et d'autre part sur l'occurrence du motif 1,2,3-triazole dans le domaine de la chimie médicinale.

### 1. La bioactivité des complexes métalliques

Un des exemples les plus connus de complexes métalliques révélant des activités thérapeutiques est le *cis*-platine (Figure IV-1).<sup>[110]</sup> Sa capacité à se fixer sélectivement sur certaines bases puriques de l'ADN (guanine principalement) lui confère des propriétés anticancéreuses.

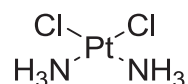


Figure IV-1 : Structure du *cis*-platine.

Depuis de nombreuses études ont permis de mettre en évidence le caractère bioactif d'autres types de complexes métalliques (Figure IV-2). Citons par exemple l'Auranofin<sup>[111]</sup> qui est un complexe d'or utilisé dans le traitement des rhumatismes (activité liée à la fixation sur la cystéine et ses dérivés) ou encore le nitroprusside de sodium utilisé comme vasodilatateur (activité liée à la libération de NO).<sup>[112]</sup> Certains complexes de ruthénium comme le NAMI<sup>[113]</sup> sont également recensés et utilisés comme anticancéreux et la Ferroquine, qui combine un squelette 4-aminoquinoléine et une unité ferrocène présente des propriétés antiparasitaires (paludisme).<sup>[114]</sup>



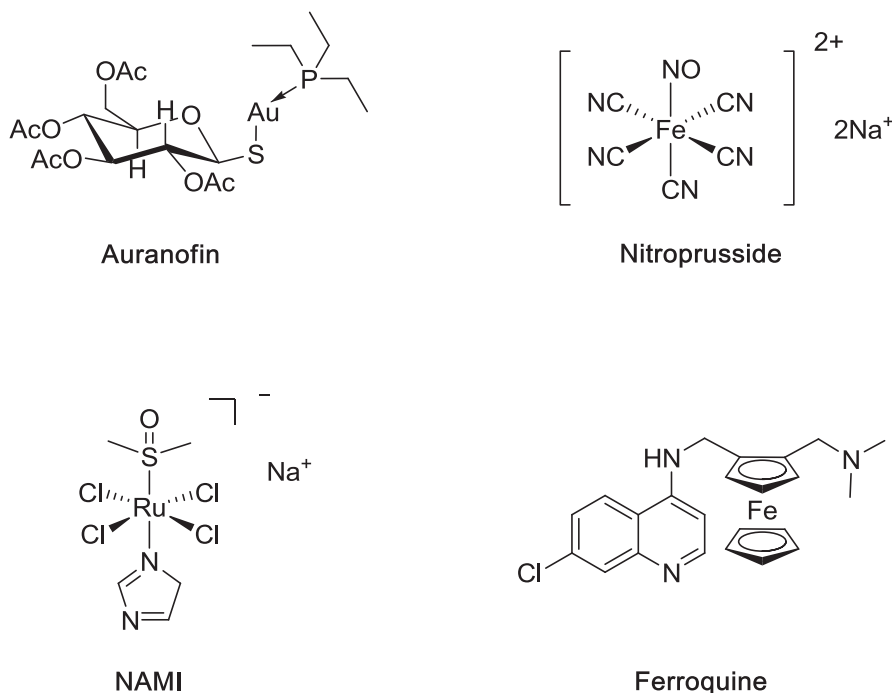


Figure IV-2 : Exemples de complexes métalliques aux propriétés thérapeutiques.

D'autres complexes métalliques, comme des complexes de cuivre, fer ou manganèse vont présenter d'intéressantes applications en chimie bio-inorganique. En effet certains vont révéler une activité biologique liée à leur activité redox leur permettant, entre autres, de catalyser la dismutation d'anion superoxyde et ainsi agir comme des mimes de SOD (superoxyde dismutase). D'autres en revanche se révèlent cytotoxique en catalysant au contraire la formation de radicaux oxygénés. Ainsi, de nombreuses équipes travaillent sur la synthèse de complexes, de cuivre notamment, présentant une activité en tant que catalyseur de la formation d'espèces oxygénées réactives (ROS pour Reactive Oxygen Species). Ce processus, plus connu sous le nom de stress oxydatif, trouve des applications thérapeutiques multiples comme l'activité anticancéreuse de certains complexes de Cu<sup>II</sup> (exemple du Cu-FTSC; FTSC pour 2-formylpyridine thiosemicarbazone) (Figure IV-3).<sup>[115]</sup>

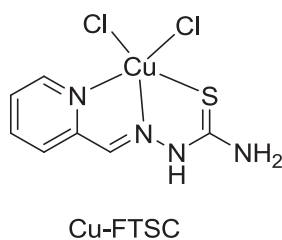


Figure IV-3 : Structure du Cu-FTSC.

## 2. L'intérêt du motif 1,2,3-triazole

D'autre part, c'est le caractère bioactif du motif 1,2,3-triazole qui est étudié ici.

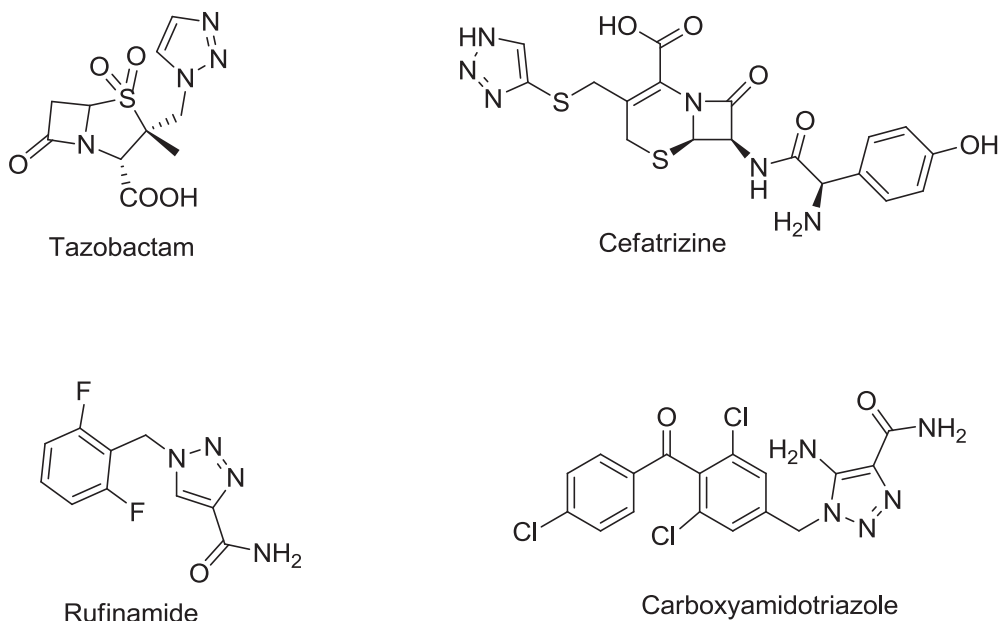


Figure IV-4 : Composés thérapeutiques comportant un motif 1,2,3-triazole.

En effet, certains composés de ce type présentent une potentielle bio-activité (Figure IV-4). C'est notamment le cas du Tazobactam qui est un inhibiteur de  $\beta$ -lactamase,<sup>[116]</sup> ou encore la Cefatrizine, analogue de céphalosporine, qui présente des activités antibiotiques.<sup>[117]</sup> Le Rufinamide qui est un anticonvulsant<sup>[118]</sup> et le Carboxyamidotriazole<sup>[119]</sup> qui est un inhibiteur de l'angiogenèse sont également des exemples de ce type de composés.

Il apparaît ainsi intéressant d'envisager l'association du motif 1,2,3-triazole avec une unité complexante. Peu de ligands hybrides de ce type sont reportés dans la littérature, hormis un exemple de complexe de Pt formé par un ligand 1,2,3-triazole présentant des activités anticancéreuses notamment contre le cancer du sein (Figure IV-5).<sup>[120]</sup>

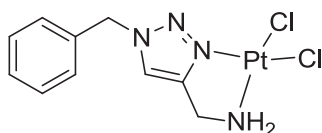


Figure IV-5 : Complexe de Pt issu d'un ligand 1,2,3-triazole et présentant une activité anticancéreuse.

### 3. Les ligands énamines en tant qu'agents antipaludiques

Par ailleurs, le squelette énamine est retrouvé dans certains composés bioactifs (cf. Chapitre I). Ainsi, certains ligands présentés au cours de cette étude sont analysés en tant qu'agents antipaludiques potentiels. Les premiers tests sont réalisés sur quelques composés porteurs de l'unité azobenzène tels que les ligands bidentes **L3H** et **L24H** ainsi que les ligands tétradentes **L18H<sub>2</sub>**, **L19H<sub>2</sub>** et **L20H<sub>2</sub>** en présence de souches *P.falciparum* 3D7 et W2 (souches sensibles et résistantes respectivement). Les résultats obtenus (Tableau IV-1) montrent ainsi une totale absence d'activité pour les ligands **L3H**, **L18H<sub>2</sub>** et **L20H<sub>2</sub>**.

Cependant, le ligand tétradente **L19H<sub>2</sub>** et le ligand bidente hybride **L24H** révèlent tout deux une activité moyenne avec un  $CI_{50}$  égal à 24.1  $\mu$ M et 11.5  $\mu$ M respectivement. Notons cependant que ces valeurs sont sous-estimées du à la grande lipophilicité des ligands analysés et de leur faible solubilité lors des tests biologiques. Ceci permet de prouver une potentielle bioactivité des ligands énaminones obtenus.

**Tableau IV-1 : Valeurs d'activité antiparasitaires *in vitro* de quelques ligands énaminones obtenus sur des souches *P. falciparum* 3D7 et W2.**

<b>Composés</b>	<b>3D7 (<math>CI_{50}</math>, <math>\mu</math>M)</b>	<b>W2 (<math>CI_{50}</math>, <math>\mu</math>M)</b>
<b>L3H</b>	> 100	> 100
<b>L18H<sub>2</sub></b>	> 100	> 100
<b>L19H<sub>2</sub></b>	24.1	29.7
<b>L20H<sub>2</sub></b>	> 100	> 100
<b>L24H</b>	11.5	8.1
Chloroquine	0.033	0.88

## B. Le projet Clickenam

Le projet Clickenam qui est présenté ici repose sur l'association du motif 1,2,3-triazole et de la pince complexante énamine pour ainsi former les différents ligands (Figure IV-6) et les complexes de cuivre associés dans le but d'observer d'éventuelles activités (antiparasitaires et antifongiques).

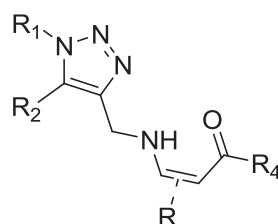


Figure IV-6 : Structure générale des ligands hybrides 1,2,3-triazole-énamine.

### 1. Synthèse des ligands hybrides 1,2,3-triazole-énamine

Les différents ligands hybrides 1,2,3-triazole-énamine sont obtenus grâce à l'addition de l'amine dérivée du synthon 1,2,3-triazole (sous forme de sel de trifluoroacétate) sur l'énone trifluorométhylée précurseur à la formation de l'unité énamine (Schéma IV-1).

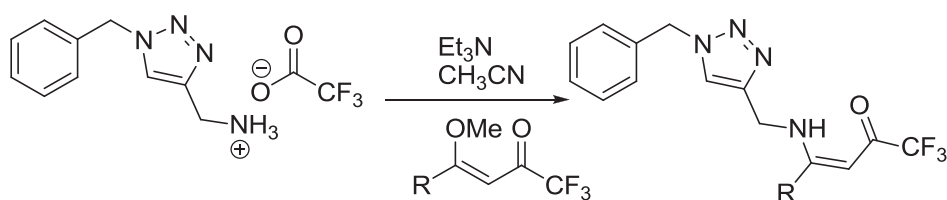


Schéma IV-1 : Dernière étape du schéma synthétique d'obtention des ligands hybrides 1,2,3-triazole-énamine.

Cette voie de synthèse convergente, nécessite d'une part l'obtention de l'énone trifluorométhylée choisie et d'autre part le triazole désiré. La synthèse des différentes énonnes étant déjà présentée préalablement dans cette étude, nous allons détailler ici la formation de l'amine dérivée de l'unité triazole.

La synthèse de ce type d'hétérocycle azoté est depuis longtemps connue et se réalise au travers d'une cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire thermiquement activée (Schéma IV-2) entre un dipôle (un azoture) et un dipolarophile (un alcène).<sup>[121]</sup>

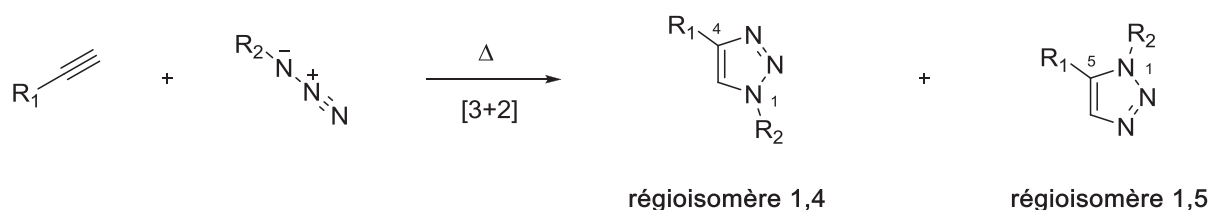


Schéma IV-2 : Cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire.

Cependant, cette voie d'accès conduit généralement à l'obtention des deux régioisomères 1,4 et 1,5. De plus, les conditions opératoires utilisées ici sont susceptibles d'engendrer de potentielles décompositions des réactifs et produits labiles. Ainsi, dans ce contexte, Sharpless et Meldal<sup>[122]</sup> ont développé une approche alternative utilisant une catalyse au Cu<sup>I</sup> permettant une cycloaddition régiosélective conduisant au régioisomère 1,4 uniquement. Cette procédure, baptisée "Click-Chemistry", est celle utilisée ici entre un alcyne et un azoture.

L'azoture choisi ici est le benzylazide obtenu par substitution nucléophile du brome issu du bromure benzylique par l'anion N<sub>3</sub><sup>-</sup> (Schéma IV-3).<sup>[123]</sup>

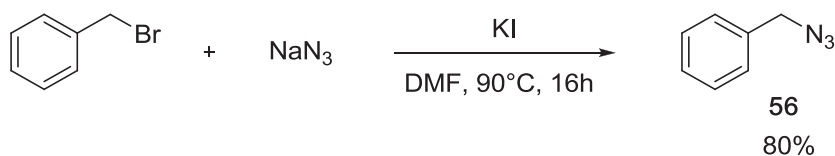


Schéma IV-3 : Synthèse de l'azoture **56**.

D'autre part, l'alcyne utilisé est le *tert*-butylprop-2-ynylcarbamate obtenu par protection de l'amine propargylique par un groupement de type Boc (Schéma IV-4).<sup>[124]</sup>

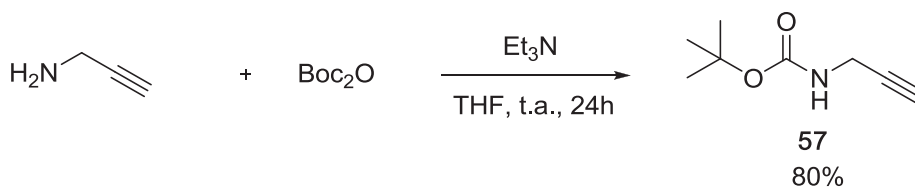


Schéma IV-4 : Etape de protection de la propargylamine.

Le couplage entre le dipôle **56** et le dipolarophile **57** s'effectue ensuite dans des conditions standards de réaction, soit dans un mélange *t*-BuOH/H<sub>2</sub>O en présence de sulfate de cuivre et d'un réducteur comme l'ascorbate de sodium. Ainsi le composé désiré **58** est obtenu de façon régiosélective sans aucune contamination par le 1,5-regioisomère (Schéma IV-5).<sup>[125]</sup>

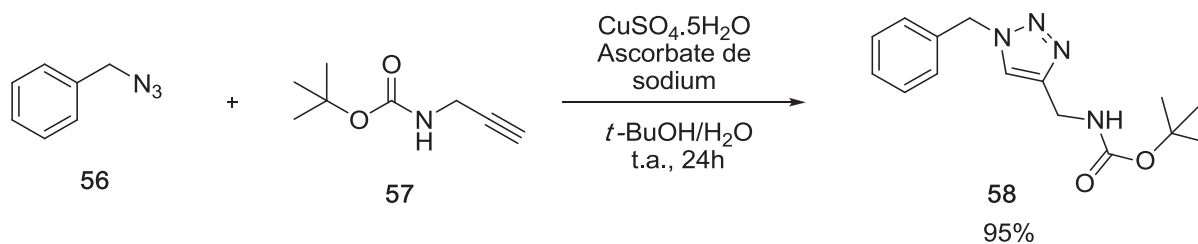


Schéma IV-5 : Etape de "Click" conduisant au composé **58**.

Cette configuration est mise en évidence par une expérience de type NOE (Figure IV-7).

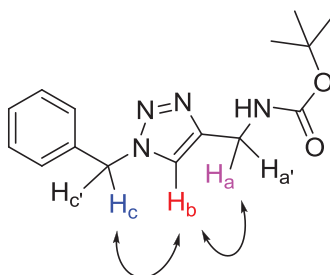


Figure IV-7 : Expérience NOE sur le composé **58**.

En effet, l'irradiation du proton  $H_b$  a pour conséquence une forte résonance des protons  $H_a$  et  $H_c$ . De plus, selon l'étude de Dondoni *et al.* un déplacement aux alentours de 21.5 ppm et 22.4 ppm en  $^{13}C$  pour le carbone du triazole porteur de  $H_b$  est une caractéristique spécifique du regioisomère 1,4.<sup>[126]</sup> Le composé **58** est par la suite facilement déprotégé en milieu acide pour donner le sel **59** avec un rendement de 93% (Schéma IV-6). Ce sel peut être stocké pendant plusieurs mois à température ambiante sans aucun signe de décomposition.

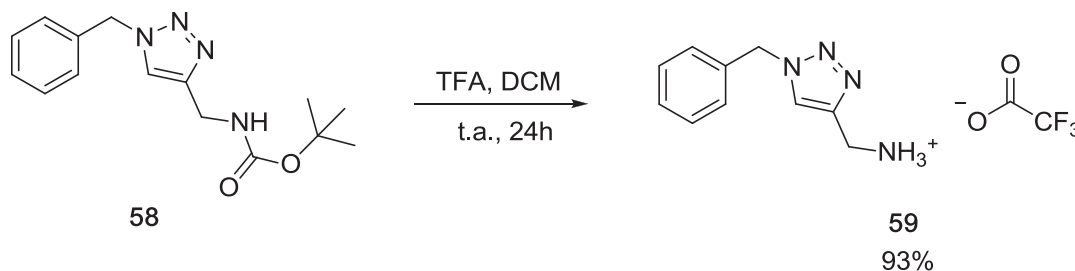


Schéma IV-6 : Déprotection du composé **58**.

Finalement, les différentes énones trifluorométhylées sont mises en présence du sel de trifluoroacétate **59**, préalablement converti en amine primaire libre par réaction avec la triéthylamine pour donner les ligands hybrides 1,2,3-triazole-énaminones désirés avec des rendements modérés et purifiés par colonne de chromatographie sur gel de silice (Schéma IV-7). Là encore, une configuration *Z* de tous les ligands est obtenue et est une directe conséquence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupements C=O et NH du motif énamine.

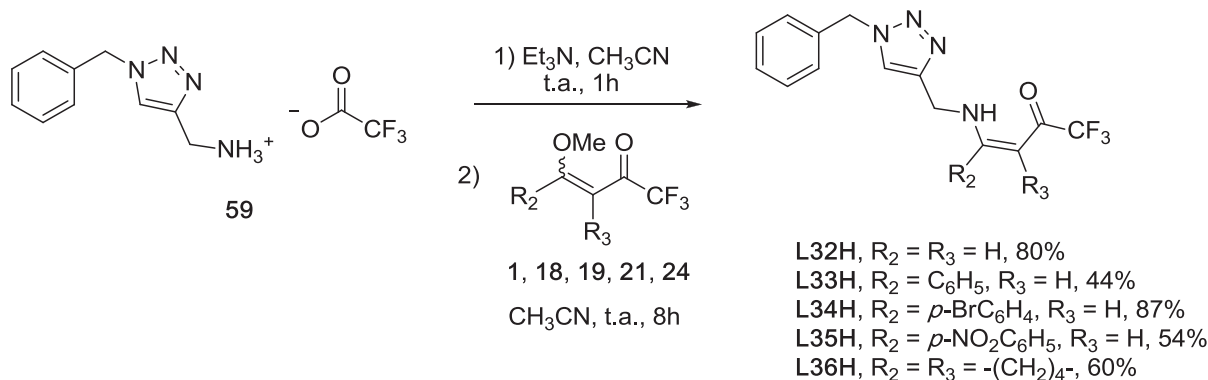


Schéma IV-7 : Ligands hybrides 1,2,3-triazole-énaminone obtenus.

## 2. Synthèse des complexes de cuivre associés

Dans le but de mettre en évidence les propriétés de coordination de ce type de ligand, deux d'entre eux sont choisis pour être mis en condition de complexation avec le cuivre. C'est le cas des ligands tridentes **L32H** et **L34H** qui sont mis en présence d'un demi-équivalent de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pendant 2 heures pour ainsi donner les complexes de cuivre correspondants (Figure IV-8).

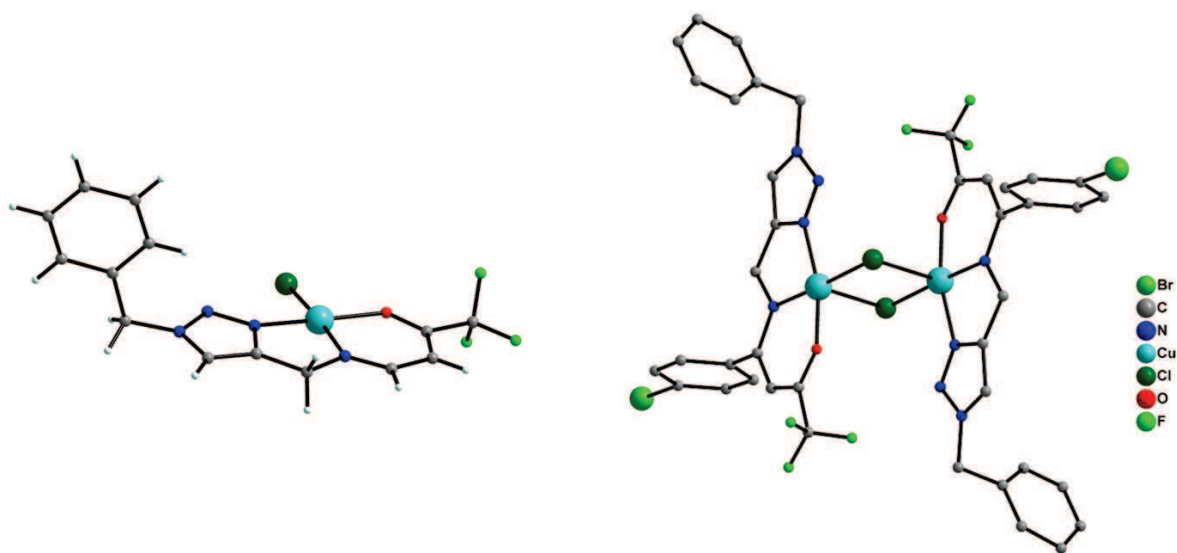


Figure IV-8 : Complexes  $[\text{Cu}(\text{L32})\text{Cl}]$  (à gauche) et  $[\text{Cu}_2(\text{L34})_2\text{Cl}_2]$  (à droite).

Ceux-ci, caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, mettent en évidence deux différents types d'arrangement en fonction du ligand choisi. Dans le premier cas, un complexe mononucléaire est obtenu, dans lequel un ligand **L32H** coordine un atome de cuivre dans un environnement  $\text{N}_2\text{O}_1\text{Cl}_1$  plan carré. L'atome de chlore, provenant du sel métallique utilisé va ainsi compléter la sphère de coordination du noyau métallique central. Les différentes longueurs de liaison métal-ligand sont en accord avec la tendance générale répertoriée dans la littérature avec une liaison Cu-N d'environ 1.966 Å, une liaison Cu-O de 1.907 Å et enfin une liaison Cu-Cl de 2.223 Å.

Dans le second cas, le ligand tridenté **L34H** donne un complexe dinucléaire pour lequel deux ligands **L34** coordinent deux atomes de cuivre, eux-mêmes reliés entre eux par un double pont chloré. L'atome de cuivre est ici localisé dans un environnement  $\text{N}_2\text{O}_1\text{Cl}_2$  pyramide à base carrée. Ce complexe peut également être considéré comme deux complexes mononucléaires du même type que  $[\text{Cu}(\text{L32})\text{Cl}]$  mais avec un pont chloré dissymétrique. Le sommet de l'environnement pyramidal de l'atome de cuivre est occupé par un atome de chlore (distance longue Cu-Cl) lui-même appartenant à la base carrée du second ion métallique (distance courte Cu-Cl).

Dans chacun des deux cas, la cohésion cristalline est assurée par des interactions  $\text{F} \cdots \text{F}$  et  $\text{F} \cdots \text{H}$  mais également des interactions  $\text{Br} \cdots \text{H}$  pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L34})_2\text{Cl}_2]$  (Annexe A14).

### 3. Evaluation biologique

Certains ligands synthétisés (**L32H**, **L33H** et **L34H**) ainsi que les deux complexes de cuivre obtenus ( $[\text{Cu}(\text{L32})\text{Cl}]$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L34})_2\text{Cl}_2]$ ) sont testés en tant qu'agents antifongiques et antiparasitaires. Ils sont donc mis en présence respective de souches de types *C.albicans* et *P.falciparum* 3D7 et W2. Malheureusement, dans chacun des cas, une activité modérée est mise en évidence avec une CMI supérieure à 64  $\mu\text{g}/\text{mL}$  dans le cas de l'activité antifongique (comparé au témoin Fluconazole à 0.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

En ce qui concerne l'activité antiparasitaire (Tableau IV-2), ces différentes valeurs montrent que la présence d'un groupement aromatique en position 4 de l'unité énamine, accentue l'activité des composés correspondants ( $\text{IC}_{50} > 100 \mu\text{M}$  pour **L32H**, 30.8  $\mu\text{M}$  pour **L33H** et 43.6  $\mu\text{M}$  pour **L35H** sur la souche sensible 3D7). Notons par ailleurs, que la présence du groupement nitro sur le ligand **L35H** induit une activité quasi nulle sur la souche résistante W2. De plus, les complexes de cuivre révèlent une activité environ trois fois supérieure à celle des ligands correspondants ( $\text{IC}_{50} = 30.8 \mu\text{M}$  pour **L32H** et 12.0  $\mu\text{M}$  pour  $[\text{Cu}(\text{L32})\text{Cl}]$ ). Finalement, il est intéressant de constater que la plupart des composés obtenus présentent ici un indice de résistance excellent comparé à celui de la Chloroquine.

Tableau IV-2 : Valeurs d'activité antiparasitaires *in vitro* de quelques ligands hybrides triazole-énamine et certains complexes de cuivre associés, sur des souches *P. falciparum* 3D7 et W2.

Composés	3D7 ( $\text{CI}_{50}$ , $\mu\text{M}$ )	W2 ( $\text{CI}_{50}$ , $\mu\text{M}$ )
<b>L32H</b>	> 100	> 100
<b>L33H</b>	30.8	26.2
<b>L34H</b>	36.3	26.4
<b>L35H</b>	43.6	> 100
$[\text{Cu}(\text{L32})\text{Cl}]$	12.0	8.6
$[\text{Cu}_2(\text{L34})_2\text{Cl}_2]$	6.3	4.5
Chloroquine	0.033	0.872

### 4. Propriétés électrochimiques

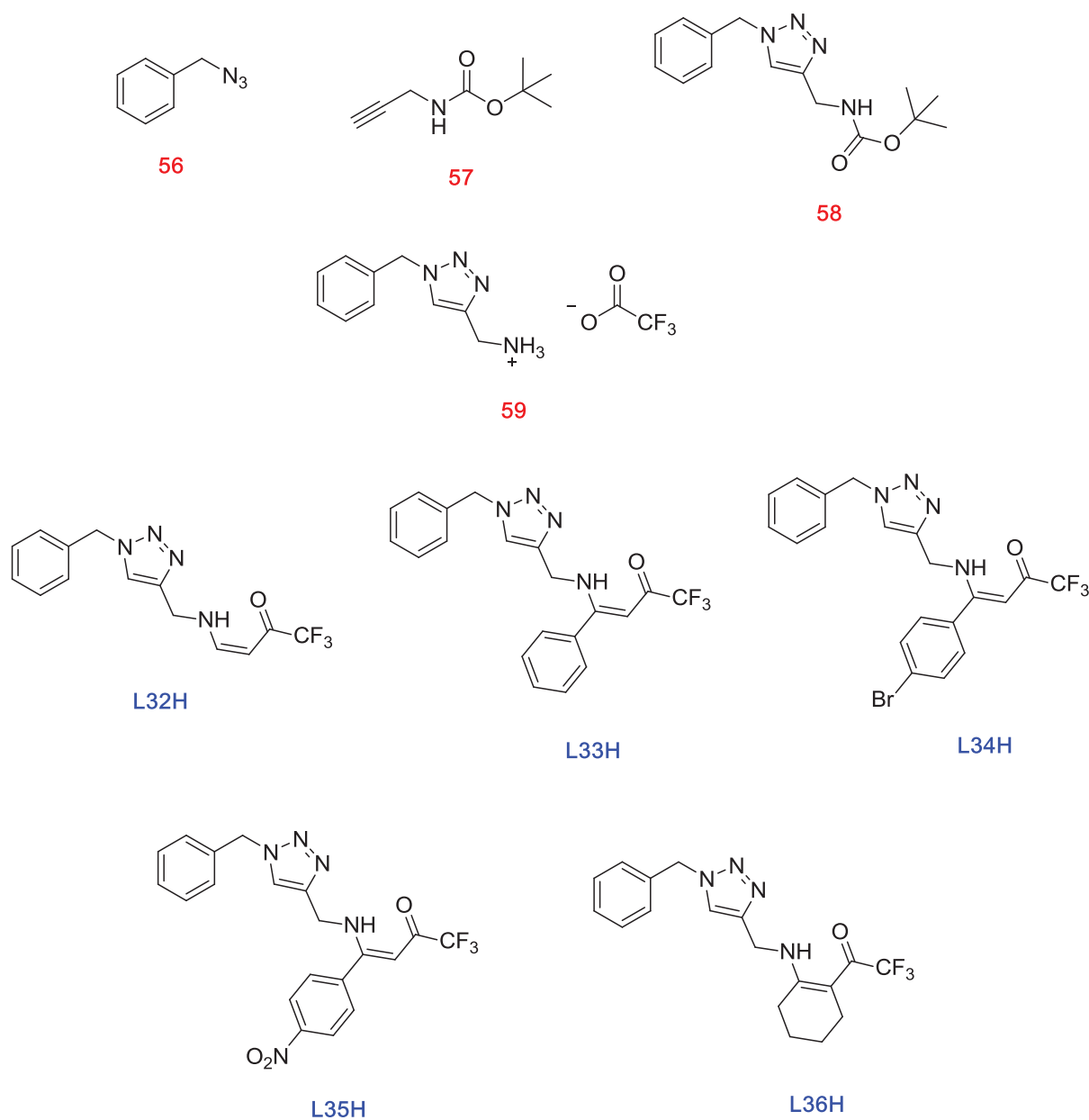
Une étude électrochimique des composés de ce type est réalisée en enregistrant le profil de voltammétrie cyclique du ligand **L32H** pris comme exemple et son complexe associé  $[\text{Cu}(\text{L32})\text{Cl}]$ .

Aucune oxydation du ligand n'est observé ici, en revanche le profil révèle une large vague de réduction centrée à -2.31 V correspondant d'une part à la formation du radical anion issu du motif énamine et d'autre part à la réduction de l'unité 1,2,3-triazole. Cette étape de réduction irréversible entraîne la formation d'un sous-produit qui se réoxyde à +0.18 V. En ce qui concerne le profil électrochimique du complexe correspondant, en plus de cette vague de réduction issue du ligand correspondant, une vague de réduction vers -0.44 V caractérisant la formation de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  peut être observée. Une réversibilité très mal définie de cette réduction est également présente vers +0.26 V et cette allure du signal implique certainement un réarrangement moléculaire après l'étape de réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Néanmoins, la réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en  $\text{Cu}^{\text{I}}$  au sein de ces composés est possible et à des potentiels assez faibles. C'est



notamment sur ce constat que s'établit une potentielle explication de la meilleure activité biologique de ces complexes par rapport aux ligands correspondants. En effet, de nombreux exemples de complexes de cuivre bioactifs pour lesquels l'activité thérapeutique est liée à un processus de catalyse redox entre le complexe et l'oxygène moléculaire sont recensés dans la littérature. Ce phénomène est très connu et entre dans le cadre de l'étude d'activité liée à un phénomène de stress oxydant.<sup>[115]</sup>

**Liste des composés organiques présentés dans le chapitre IV**



---

## **Conclusion et Perspectives**

---

Au terme de ces trois années de thèse représentant les premières études du projet "Enambrimole", de nombreux résultats ont été obtenus. En effet, c'est tout d'abord la synthèse d'une multitude de ligands énaminones originaux qui a été réalisée. L'insertion de diverses fonctionnalités sur ces synthons organiques a été possible et a permis de révéler pour ceux-ci des propriétés variées telle qu'une activité redox, une photosensibilité ou encore une bioactivité. Par ailleurs, en modifiant à façon la denticité de ces différents ligands, ce sont des complexes métalliques mononucléaires d'une part et polynucléaires d'autre part qui ont été obtenus de façon ciblée. Ces différences de nucléarité ont ainsi engendré la présence d'une activité redox ou bien encore magnétique, issue du centre métallique de ces composés. La cohabitation de la propriété portée par le ligand structurant et de celle intrinsèque au cœur métallique, induit une véritable polyfonctionnalité des objets moléculaires obtenus.

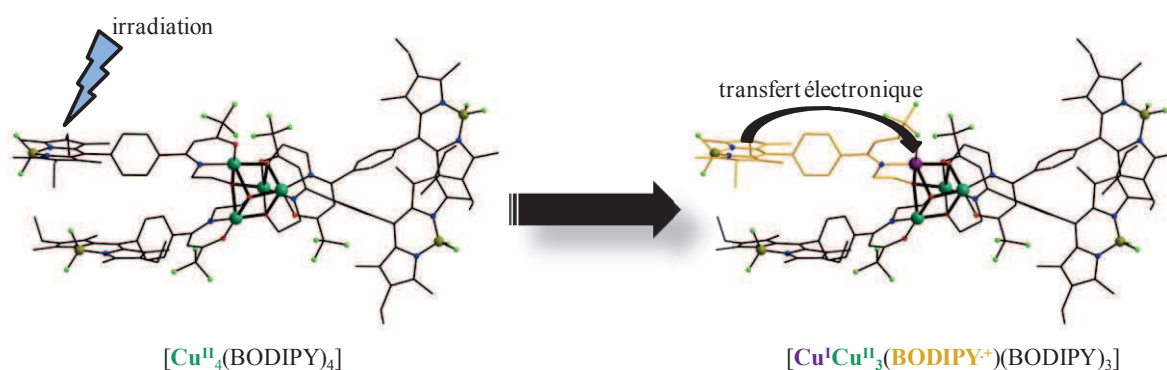
Les différentes voies d'accès aux ligands énaminones bidentes, tridentes et tétradentes élaborées au cours de cette étude, permettent à présent d'envisager l'insertion de nombreuses autres fonctionnalités sur ces composés au regard des propriétés recherchées. De plus, l'insertion d'autres motifs coordinants est également intéressante, ceci afin d'obtenir des espèces de plus haute denticité et accéder à des clusters polyfonctionnels toujours plus élaborés.

Les différents complexes mononucléaires obtenus, pour lesquels une réversibilité redox du centre métallique est mise en évidence, présentent un potentiel intérêt dans le domaine de la catalyse. Par ailleurs, la présence d'unités fonctionnelles supplémentaires sur les ligands structurants démontrerait l'originalité des catalyseurs formés et dans certains cas pourrait influencer sur l'activité catalytique des ces composés.

En ce qui concerne les complexes polynucléaires obtenus, les interactions entre les ions métalliques ont pu révéler dans chacun des cas un comportement magnétique intéressant. Les différents complexes à architecture de type cubane, obtenus à partir des ligands énaminones tridentes, présentent tous des propriétés ferromagnétiques avec un spin à l'état fondamental égal à 2. Là encore, la présence de fonctionnalités supplémentaires sur les différents ligands constitutifs apporte une grande originalité aux clusters obtenus. Ceux-ci peuvent être à présent considérés comme précurseurs à l'élaboration de molécules-aimants via l'introduction d'ions lanthanide notamment. En effet, l'utilisation du ligand énaminone tridente **L9H<sub>2</sub>** a bien conduit à l'obtention d'un complexe nonanucléaire de cuivre et dysprosium présentant une relaxation magnétique lente à basse température. L'obtention du complexe nonanucléaire Cu-Dy à partir du ligand énaminone tridente **L9H<sub>2</sub>**, représente ici une véritable porte ouverte à l'élaboration de molécules-aimants polyfonctionnelles si la stratégie adaptée est validée sur les différents autres ligands tridentes synthétisés au cours de cette étude.

A l'heure actuelle, aucune étude de synergie entre les propriétés portées par le ligand organique énaminone et celles du centre métallique du complexe considéré n'a été réalisée. Néanmoins, des mesures de magnétisme réalisées sous éclairage pourraient permettre d'observer une modification du comportement magnétique du complexe analysé. Ainsi, c'est véritablement une multifonctionnalité des espèces formées qui sera obtenue. En effet, le photochromisme des motifs azobenzène ou anthracène est susceptible d'influer sur la

distorsion de l'architecture adoptée par les centres métalliques des cœurs cubanes et donc de modifier les interactions ferromagnétiques de ces composés. Ce type d'influence pourra également être observé au sein des complexes formés à partir de ligands porteurs de la sonde fluorescente Bodipy. En effet, dans le cas d'une extinction de fluorescence par transfert électronique photo-induit au sein du cubane de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  correspondant, un ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  du cœur tétranucléaire sera réduit et induira un changement conséquent du comportement magnétique du cluster.



Bien que les complexes correspondant aux ligands énaminones porteurs de l'unité TTF ou encore du radical Verdazyle n'aient pas pu être obtenus, d'autres protocoles de synthèse méritent d'être envisagés pour obtenir ces composés. En effet, ceux-ci relèveront un intérêt particulier vis-à-vis de leur propriété redox ou encore de la présence d'électrons célibataires, au sein de leur structure, induisant des modifications du comportement magnétique global du composé.

Au cours de ces travaux ce sont principalement des complexes à base de cuivre qui ont été construits, il apparaît donc intéressant à présent d'étendre cette stratégie à la conception de complexes de métaux divers tels que des ions bistables (Fe, Co, ...) afin de générer des systèmes à transition de spin ou encore des ions fortement anisotropes ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ln}^{\text{III}}$ ...) pour l'obtention d'autres molécules-aimants.

Par ailleurs, les potentielles propriétés biologiques des ligands énaminones et notamment ceux porteurs d'un motif 1,2,3-triazole ont pu être démontrées. Là encore la synthèse des complexes de cuivre correspondant présente un intérêt particulier puisque l'activité redox du cuivre semble exacerber cette activité au sein du milieu biologique. En augmentant la taille de cette librairie moléculaire, de véritables relations structure-activité pourront être établies et permettront d'atteindre de meilleurs résultats pour le développement de nouveaux agents antiparasitaires. De plus, il a été démontré que des nouveaux complexes de bore issus des ligands énaminones étaient accessibles. Via des substitutions adéquates, leurs potentielles propriétés de luminescence, pourraient faire de la synthèse de ces composés, une voie d'accès privilégiée à des sondes fluorescentes bioactives.

---

# **Partie Expérimentale**

---

## Généralités

Les différents solvants anhydres utilisés (DCM, DMF, MeOH, THF, toluène) ainsi que les réactifs nécessaires aux synthèses sont obtenus commercialement et sont utilisés sans purification supplémentaire.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  sont enregistrés à température ambiante sur un appareil "Bruker Avance spectrometer" à une fréquence respective de 300 MHz, 75 MHz et 282 MHz. Les analyses sont réalisées dans un solvant deutéré (chloroforme, méthanol, eau, acétone ou DMSO). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport aux pics résiduels de solvants ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm et  $\delta_{\text{C}} = 77.0$  ppm pour  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta_{\text{H}} = 3.31$  et  $4.84$  ppm et  $\delta_{\text{C}} = 49.0$  ppm pour  $\text{CD}_3\text{OD}$ ;  $\delta_{\text{H}} = 2.05$  ppm et  $\delta_{\text{C}} = 30.8$  ppm pour acetone- $\text{d}_6$ ;  $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm et  $\delta_{\text{C}} = 39.4$  ppm pour  $\text{DMSO-}d_6$ ) et  $\text{CFCl}_3$  utilisé comme référence interne pour la RMN  $^{19}\text{F}$ . Les constantes de couplage  $J$  sont exprimées en Hertz et la multiplicité des signaux est notée ainsi : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), br (indication d'un signal large). Pour des raisons de faible solubilité, les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  de certains composés ne sont pas répertoriées ou présentent des signaux manquants.

Les chromatographies sur couche mince sont réalisées sur silice supportée sur plaque d'aluminium (type "Merck silica gel 60 F254") et la révélation est faite sous lumière UV ou en utilisant un révélateur à l'acide phosphomolybdique ou encore au permanganate de potassium. Les purifications par chromatographie utilisent un gel de silice de type "Macherey-Nagel silica gel 60 M (0.04-0.063 mm)". Dans le cas des acétals, ils sont purifiés sur colonne de chromatographie avec une silice "Fluka silica gel 60 (0.04-0.063 mm) avec 0.1% Ca". Les différents solvants utilisés pour les recristallisations, les extractions liquide-liquide ou encore en tant qu'éluant pour chromatographie sont : l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane, le cyclohexane, l'éther de pétrole et le méthanol.

Les analyses par spectrométrie de masse sont obtenues sur un appareil "Finigan Mat 95" avec une ionisation électronique (EI positive ou négative) et un appareil "MicroTOF-Q II" pour une ionisation electrospray (ESI) en basse et haute résolution. A cause de leur faible stabilité lors de l'ionisation, les masses exactes des différents diméthylacétals ne sont pas enregistrées. Les points de fusion (non corrigés) sont déterminés à l'aide de tube capillaire et d'un appareil de type "Büchi".

Les mesures de voltammétrie cyclique sont réalisées avec un appareil "EG & G –Princeton Applied Research 263 A all-in-one potentiostat", avec un système standard de trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 M et une électrode auxiliaire en platine. Les échantillons analysés sont mis en solution dans le DMF ou le DCM anhydre contenant 0.1 M de  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  comme électrolyte et la vitesse de balayage

utilisée est de  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ . Le couple ferrocène/ferricinium est utilisé en tant que référence interne.

Tous les enregistrements de diffraction des rayons X sur monocristal sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Oxford Gemini (4 cercles) équipé d'un détecteur CCD et d'un cryosystème par flux d'azote (100K-300K). Le traitement des données de diffraction est effectué grâce aux programmes relatifs à l'équipement (Oxford System).<sup>[127]</sup> Pour toutes les données de tous les enregistrements, une correction d'absorption est appliquée en fonction de leur pertinence soit sur la base du faciès du cristal et du contenu de la maille (*analytical*) soit de manière semi-empirique (*multi-scan*).<sup>[128]</sup> Toutes les structures sont résolues dans un premier temps par les méthodes directes à l'aide des programmes *SIR97* ou *Superflip*<sup>[129]</sup> puis par des cartes de Fourier Difference. Enfin, les structures sont affinées à l'aide du programme *CRYSTALS*<sup>[130]</sup> en utilisant les F ou les F<sup>2</sup> (F = facteurs de structure, cette information étant précisée en annexe pour chacune des structures cristallines) et en ne conservant que les réflexions dont l'intensité était correctement mesurée ( $I > a \sigma(I)$ ,  $a$  étant spécifié dans chaque cas dans les annexes). Tous les paramètres de déplacements atomiques des atomes sont affinés selon un modèle anisotrope sauf dans le cas des atomes d'hydrogène. Ces derniers sont placés soit de façon théorique en tenant compte de l'hybridation de l'atome porteur soit à l'aide de carte de Fourier Différence et en tenant compte des éventuelles liaisons hydrogène présentes à l'état solide. Ces atomes d'hydrogène sont ensuite affinés en conservant certaines contraintes (*riding mode*) vis-à-vis de l'atome les portant (longueur de liaison, angle, occupation statistique, mode isotrope). Enfin, les figures représentant les structures cristallines du manuscrit sont réalisées à l'aide du programme *DIAMOND*.<sup>[131]</sup>

Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées sur un "MPMS5 SQUID magnetometer (Quantum Device)" sous un champ magnétique de 2000 Oe. Les échantillons sont pesés précisément et une correction prenant en compte la contribution diamagnétique de l'échantillon et du porte échantillon est appliquée.

Les calculs DFT et TD-DFT sont réalisés en utilisant le programme "Gaussian 09" au niveau de théorie PBE0/6-311G(2d,p).<sup>[132]</sup> Les calculs CASSCF, incluant deux électrons dans deux orbitales moléculaires sont effectués avec la suite logiciel MOLCAS 7.2 pour générer un espace de référence [CAS(2,2)].<sup>[133]</sup> Tous les atomes sont représentés via l'ensemble de données ANO-RCC. Les atomes de cuivre sont décrit avec une contraction (21s15p10d6f4g2h)/[5s4p2d1f].<sup>[134]</sup> Les atomes d'oxygène et d'azote avec une contraction (14s9p4d3f2g)/[3s2p1d] et les atomes de carbone avec une contraction (14s9p4d3f2g)/[3s2p].<sup>[135]</sup> Finalement les atomes d'hydrogène avec une contraction (8s4p3d1f)/[2s].<sup>[136]</sup> Par ailleurs, pour mimer l'influence des deux autres ions Cu<sup>II</sup> au sein des complexes de type cubane, ceux-ci sont représentés par des points de charges purement électrostatique ou bien au travers d'un pseudopotentiel Zn<sup>II</sup>.<sup>[137]</sup>

Les différents spectres d'absorption UV-Visible sont obtenus sur un spectrophotomètre "Lambda 35" en utilisant des solutions diluée à  $10^{-5} \text{ M}$  dans des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur. Les mesures de fluorescence sont réalisées sur un spectrofluorimètre "HORIBA

Jobin-Yvon Fluorolog-3" et les différentes données de fluorescence sont corrigées. Les rendements quantiques de fluorescence sont donnés par l'équation suivante :

$$\Phi_{exp} = \Phi_{ref} \times \frac{F \{1 - \exp(-A_{ref} \ln 10)\} n^2}{F_{ref} \{1 - \exp(-A \ln 10)\} n_{ref}^2}$$

avec  $\Phi$  le rendement quantique,  $F$  est la valeur d'intégration de l'émission corrigée et  $A$  correspond à la densité optique. L'indice *ref* symbolise le fluorophore de référence (rhodamine B dans le méthanol,  $\Phi = 66\%$ ). Les mesures de temps de vie sont effectuées par comptage de photons uniques corrélés en temps (TCSPC : Time Correlated Single Photon Counting) sur un système "TemPro Horiba Scientific" avec des pulses laser par NanoLED de 495 nm. L'acquisition des données est faite sur le programme Data Station et la déconvolution du signal sur le programme DAS6 avec l'utilisation d'une solution "LUDOX" pour l'enregistrement de la réponse de l'appareil.

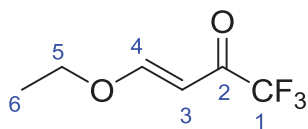
## Modes opératoires et analyses

### (E)-4-Ethoxy-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (1)<sup>[73]</sup>

A une solution d'éthyl vinyl éther (1.33 mL, 14 mmol), et de pyridine (1.13 mL, 14 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (15 mL), sous atmosphère inerte d'argon et à 0°C est ajouté goutte à goutte de l'anhydride trifluoroacétique (1.94 mL, 14 mmol) sur une période de 15 minutes. La solution est lentement laissée revenir à température ambiante et l'agitation est maintenue à cette température pendant 18 heures. Une solution aqueuse d'HCl 1N est ajoutée au mélange (15 mL), et la phase organique est extraite au dichlorométhane (2 x 20 mL), lavée à l'eau (2 x 20 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et filtrée. L'évaporation du solvant donne le produit désiré.

**Rdt** : 84%.

**Aspect** : huile jaunâtre.



**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm)** : 7.90 (1H, d,  $J = 12.3$ , H-4), 5.84 (1H, d,  $J = 12.3$ , H-3), 4.10 (2H, q,  $J = 7.0$ , H-5), 1.36 (3H, t,  $J = 7.0$ , H-6).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm)** : 180.6 (q,  $J = 35.1$ , C-2), 168.9 (C-4), 116.5 (q,  $J = 288.0$ , C-1), 97.9 (C-3), 69.4 (C-5), 14.0 (C-6).

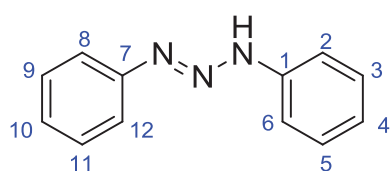
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm)** : -78.8 (s, CF<sub>3</sub>).

### (E)-1,3-Diphényltriaz-1-ène (2)<sup>[74]</sup>

Dans un erlenmeyer sont mis en présence, l'aniline (5.47 mL, 60 mmol), une solution d'HCl 32% (25.6 mL, 260 mmol) et 30 mL d'eau. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à formation d'une solution homogène. Il est alors rajouté au mélange 25 g de



glace pilée et goutte à goutte une solution d'acétate de sodium (8.4 g, 100 mmol) dans 16 mL d'eau. Une agitation vigoureuse à température ambiante est maintenue pendant 1 heure. Progressivement un précipité jaunâtre se forme. Celui-ci est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau. Le solide est solubilisé dans du dichlorométhane et co-éaporé avec de l'éthanol absolu (3 x 10 mL) pour obtenir le produit désiré.



**Rdt** : 75%.

**Aspect** : solide marron jaune.

**Pf** : 97°C.

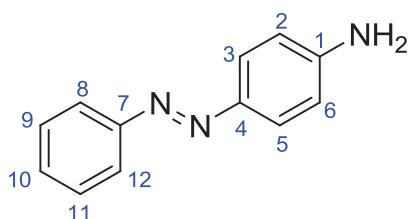
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 10.39 (1H, s, NH), 7.45-7.36 (8H, m, H-2, H-3, H-5, H-6, H-8, H-9, H-11, H-

12), 7.16 (2H, t, *J* = 6.9, H-4, H-10).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 145.0 (C-1, C-7), 129.3 (C-3, C-5, C-9, C-11), 125.2 (C-4, C-10), 117.9 (C-2, C-6, C-8, C-12).

### (E)-4-(Phényldiazenyl)aniline (3)<sup>[74]</sup>

Dans un erlenmeyer sont mis en présence, le triazène **2** (3 g, 15 mmol) et l'aniline (8.8 mL, 96 mmol). Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Il est alors rajouté le chlorhydrate d'aniline (1.5 g, 12 mmol) et le mélange réactionnel est agité à 45°C pendant 1 heure. Une solution d'acide acétique (9 mL, 160 mmol) dans 9 mL d'eau est ajouté au mélange et celui-ci est agité à 45°C pendant 30 minutes. De l'eau est alors ajoutée goutte à goutte (10 mL) jusqu'à formation d'un précipité jaune orange. Celui-ci est filtré et recristallisé dans CCl<sub>4</sub> pour obtenir des cristaux orange du produit désiré.



**Rdt** : 43%.

**Aspect** : solide orange.

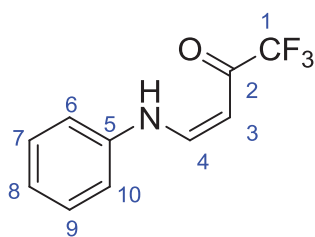
**Pf** : 125°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.85 (4H, m, H-3, H-5, H-8, H-12), 7.49 (2H, t, *J* = 6.9, H-9, H-11), 7.41 (1H, t, *J* = 6.9, H-10), 6.74 (2H, d, *J* = 8.7, H-2, H-6), 4.03 (1H, br s, NH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 152.9 (C-7), 149.5 (C-1), 145.5 (C-4), 129.8 (C-10), 128.9 (C-9, C-11), 125.1 (C-3, C-5), 122.3 (C-8, C-12), 114.6 (C-2, C-6).

### Procédure générale de formation des ligands bidentes

Une solution d'amine primaire (8.92 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile est ajoutée goutte à goutte à une solution de **1** (1.5 g, 8.92 mmol) dans 20 mL d'acétonitrile. Le mélange est agité à température ambiante pendant 5 heures. Le précipité formé est filtré, lavé à l'acétonitrile froid et le filtrat est évaporé et purifié sur colonne de chromatographie pour conduire à la totalité du produit désiré.

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-(phénylamino)but-3-èn-2-one (L1H)**<sup>[75]</sup>

**Eluant :** EP/AcOEt (4/1).

**Rdt:** 95%.

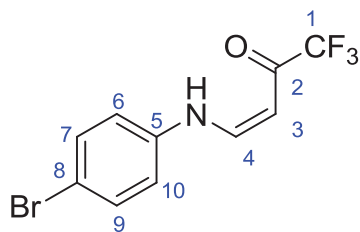
**Aspect:** solide blanc.

**Pf :** 94°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.83 (1H, br s, NH), 7.66 (1H, dd, *J* = 13.2, 7.5, H-4), 7.38 (2H, m, *J* = 7.5, H-6, H-10), 7.19 (1H, t, *J* = 7.2, H-8), 7.17-7.10 (2H, m, H-7, H-9), 5.65 (1H, d, *J* = 7.5, H-3).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 179.2 (q, *J* = 33.8, C-2), 149.7 (C-4), 138.6 (C-5), 129.9 (C-7, C-9), 125.6 (C-8), 117.2 (C-6, C-10), 116.9 (q, *J* = 286.6, C-1), 89.8 (C-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.5 (s, CF<sub>3</sub>).

**(Z)-4-(4-Bromophénylamino)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (L2H)**<sup>[76]</sup>

**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 85%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

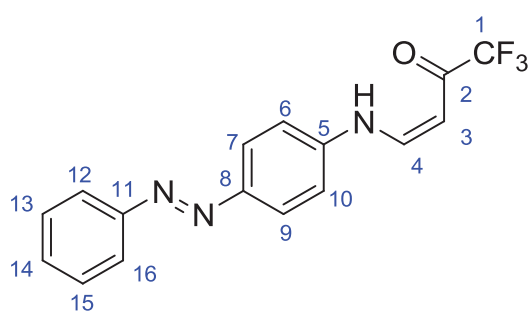
**Pf :** 135°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.72 (1H, br d, *J* = 12.9, NH), 7.59 (1H, dd, *J* = 12.9, 7.5, H-4), 7.46 (2H, d, *J* = 8.7, H-7, H-9), 6.98 (2H, d, *J* = 8.7, H-6, H-10), 5.66 (1H, d, *J* = 7.5, H-3).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 180.0 (q, *J* = 34.0, C-2), 149.7 (C-4), 138.3 (C-5), 133.4 (C-7, C-9), 119.2 (C-6, C-10), 118.9 (C-8), 117.2 (q, *J* = 286.9, C-1), 90.8 (C-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.6 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (CI) :** *m/z* calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrF<sub>3</sub>NO [M+H]<sup>+</sup> 293.9741 ; trouvée 293.9741.

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-(4-((E)-phényldiazényl)phénylamino)but-3-èn-2-one (L3H)**

**Eluant :** EP/AcOEt (4/1).

**Rdt :** 94%.

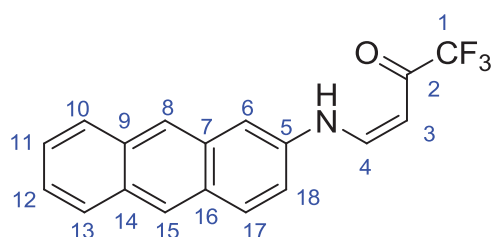
**Aspect :** Solide jaune.

**Pf :** 187°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.86 (1H, br d, *J* = 12.9, NH), 7.99 (2H, d, *J* = 8.7, H-7, H-9), 7.91 (2H, dd, *J* = 8.4, 1.8, H-12, H-16), 7.71 (1H, dd, *J* = 12.9, 7.5, H-4), 7.51 (3H, m, H-13, H-14, H-15), 7.26 (2H, d, *J* = 8.7, H-6, H-10), 5.73 (1H, d, *J* = 7.5, H-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.6 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O [M - H]<sup>-</sup> 318.0854; trouvée 318.0860.

**(Z)-4-(Anthracèn-2-ylamino)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (L4H)**

Eluant : DCM.

Rdt : 72%.

Aspect : Solide vert-jaune.

Pf : &gt;220°C.

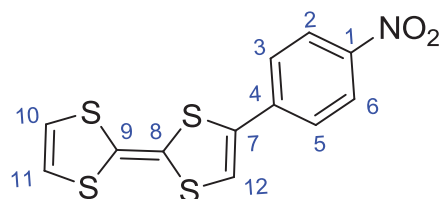
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 12.06 (1H, br d, *J* = 12.3, NH), 8.41-8.36 (2H, m, H-8, H-15), 8.11-7.99 (3H, m, H-4, H-13, H-17), 7.90-7.84 (2H, m, H-10, H-11), 7.68 (1H, s, H-6), 7.50-7.48 (2H, m, H-12, H-18), 5.74 (1H, d, *J* = 7.2, H-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.5 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>NO [M + H]<sup>+</sup> 316.0949; trouvée 316.0941.

**4-[2-(1,3-Dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl]-nitrobenzène (4)<sup>[77]</sup>**

Sous atmosphère inerte d'argon, le tétrathiafulvalène (1.20 g, 5.87 mmol) est solubilisé dans du THF anhydre (45 mL), et est refroidie à -78°C. Le *n*-BuLi (1.6M dans l'hexane, 3.67 mL, 5.87 mmol) est alors ajouté goutte à goutte sur une période de 20 min et la solution est agitée à -78°C pendant 30 min. Le Bu<sub>3</sub>SnCl (1.60 mL, 5.87 mmol) est ajouté goutte à goutte et le mélange est lentement laissé revenir à température ambiante. Il est ensuite agité à cette température pendant 1 heure. Le mélange est versé sur une solution tampon phosphate pH 7 (21 mL), puis la phase organique est extraite par AcOEt (2 x 30 mL) et lavée avec une solution aqueuse saturée de NaCl (2 x 30 mL). La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et le solvant évaporé sous pression réduite. L'huile marron obtenue est placée sous atmosphère inerte d'argon en présence de 4-bromonitrobenzène (1.19 g, 5.90 mmol), de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (335 mg, 0.29 mmol) et l'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (24 mL). Le mélange est chauffé à 130°C pendant 48 heures. Le toluène est évaporé sous pression réduite et le brut est filtré et lavé plusieurs fois à l'acétonitrile froid pour éliminer les sous-produits laissant le produit désiré pur.



Rdt : 22%.

Aspect : solide mauve.

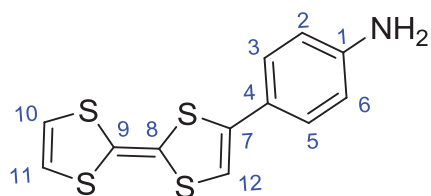
Pf : ~160°C (décomp.).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 8.21 (2H, d, *J* = 7.0, H-2, H-6), 7.51 (2H, d, *J* = 7.0, H-3, H-5), 6.78 (1H, s, H-12), 6.36 (2H, s, H-10, H-11).

**4-[2-(1,3-Dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl]-aniline (5)<sup>[78]</sup>**

Le composé nitré 4 (1.41 g, 4.34 mmol) est mis en présence de poudre d'étain (1.03 g, 8.68 mmol) et l'ensemble est mis en suspension dans de l'éthanol absolu (80 mL). Une solution aqueuse d'HCl 32% (2.13 mL, 21.7 mmol) est lentement ajoutée et le mélange est agité à 80°C pendant 5 heures et demie. L'éthanol est évaporé en partie sous pression réduite et le mélange brut est versé dans une solution NaOH 0.1M (400 mL). La phase organique est

extraite à l'AcOEt (3 x 50 mL), lavée à l'eau (3 x 50 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée à sec. Le brut est chromatographié sur colonne de silice (éluant : DCM) pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 27%.

**Aspect** : solide rouge-orange.

**Pf** : ~160°C (décomp.).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.20 (2H, d, *J* = 8.4, H-3, H-5), 6.62 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 6.32 (2H, s, H-10, H-11), 6.26 (1H, s, H-12), 3.79 (2H, br s, NH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 147.5 (C-1), 137.1 (C-7), 128.3 (C-3, C-5), 123.8 (C-4), 119.8 (C-10, C-11), 115.7 (C-2, C-6), 111.5 (C-9), 110.6 (C-8), 110.5 (C-12).

**HRMS (EI)**: *m/z* calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 294.9618; trouvée 294.9618.

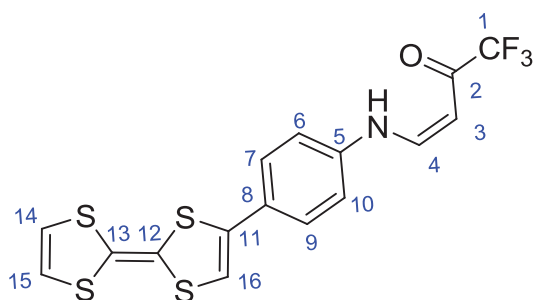
**(3Z)-4-((4-((2-(1,3-Dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl)phényl)amino)-1,1,1-trifluoro but-3-èn-2-one) (L5H)**

Protocole A :

A une suspension de **5** (300 mg, 1.02 mmol) dans l'acétonitrile (20 mL) est ajoutée une solution de l'énone **1** (240 mg, 1.43 mmol) dans l'acétonitrile (10 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 5 heures. Le précipité formé est filtré, lavé plusieurs fois à l'acétonitrile froid et rapidement au dichlorométhane froid. Le produit désiré est ainsi obtenu sous forme de solide rouge.

Protocole B :

Sous atmosphère inerte d'argon, le tétrathiafulvalène (500 mg, 2.45 mmol) est solubilisé dans du THF anhydre (20 mL), et est placé à -78°C. Du *n*-BuLi (1.6M dans l'hexane, 1.53 mL, 2.45 mmol) est ajouté goutte à goutte sur une période de 20 minutes. La solution est agitée à -78°C pendant 30 minutes. Du Bu<sub>3</sub>SnCl (0.66 mL, 2.45 mmol) est ajouté goutte à goutte et on laisse lentement le mélange revenir à température ambiante. Il est ensuite agité à cette température pendant 1 heure. Le mélange est versé sur une solution tampon phosphate pH 7 (9 mL), puis la phase organique est extraite par AcOEt (2 x 10 mL) et lavée avec une solution aqueuse saturée de NaCl (2 x 10 mL). La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et le solvant évaporé sous pression réduite. L'huile marron obtenue est placée sous atmosphère inerte d'argon en présence de **L2H** (720 mg, 2.45 mmol), de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (139 mg, 0.12 mmol) et l'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (10 mL). Le mélange est chauffé à 130°C pendant 48 heures. Le toluène est évaporé sous pression réduite et le brut est filtré puis lavé plusieurs fois à l'acétonitrile froid et enfin rapidement au dichlorométhane froid pour donner le produit désiré sous forme de solide rouge.



**Rdt** : 25%.

**Aspect** : solide rouge.

**Pf** : 195-200°C (décomp.).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 11.81 (1H, br d, *J* = 14.4, NH), 7.68-7.61 (1H, m, H-4), 7.43 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.12 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 6.50 (1H, s, H-16), 6.34 (2H, s,

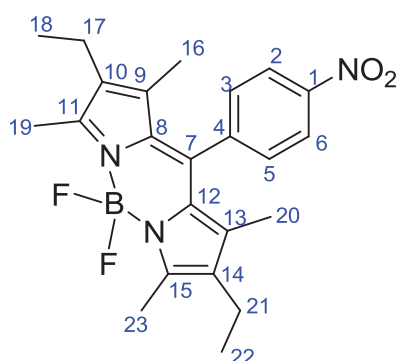
H-14, H-15), 5.69 (1H, d, *J* = 7.2, H-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: -77.5 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)**: *m/z* calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>NOS<sub>4</sub> [M - H]<sup>-</sup> 415.9519; trouvée 415.9508.

#### 4-(Nitro)phényl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (6)<sup>[79]</sup>

De l'acide trifluoroacétique (2 gouttes) est ajouté sous atmosphère inerte d'argon à une solution de kryptopyrrole (0.41 mL, 30.6 mmol), et de 4-nitrobenzaldéhyde (231 mg, 1.53 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (48 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 9 heures. Du DDQ (374 mg, 1.65 mmol) est ajouté en une seule fraction au mélange et celui-ci est agité à température ambiante pendant 1 heure. Goutte à goutte est ensuite additionnée de la *N,N*-diisopropylamine (3.06 mL, 17.5 mmol) puis du BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (3.06 mL, 24.5 mmol) et la solution est agitée 6 heures supplémentaires. Le mélange est lavé à l'eau (3 x 30 mL), puis avec une solution aqueuse saturée de NaCl (2 x 30 mL). Les phases organiques sont extraites au dichlorométhane (3 x 40 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et évaporées sous pression réduite. Le brut est alors purifié sur colonne de chromatographie (éluant : 1/1 EP/DCM puis DCM) pour donner le produit désiré sous forme de solide rouge.



**Rdt** : 45%.

**Aspect** : solide rouge.

**Pf** : 101-103°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 8.36 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 7.52 (2H, d, *J* = 8.4, H-3, H-5), 2.52 (6H, s, H-19, H-23), 2.30 (4H, q, *J* = 7.5, H-17, H-21), 1.27 (6H, s, H-16, H-20), 0.97 (6H, t, *J* = 7.5, H-18, H-22).

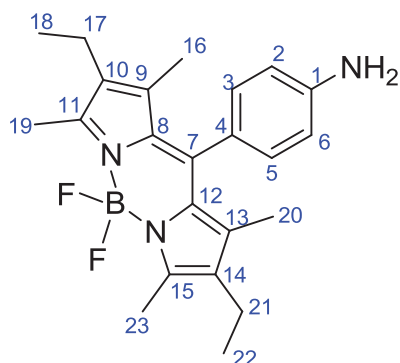
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 154.7 (C-11, C-15), 148.1 (C-4), 142.6 (C-9, C-13), 137.6 (C-10, C-14), 136.8 (C-1), 133.3 (C-8, C-12), 129.9 (C-7), 129.8 (C-2, C-6), 124.1 (C-3, C-5), 16.9 (C-18, C-22), 14.4 (C-16, C-20), 12.4 (C-17, C-21), 11.8 (C-19, C-23).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -146.0 (q, *J* = 31.9, BF<sub>2</sub>).

#### 4-(Amino)phényl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (7)<sup>[80]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé **6** (255 mg, 0.6 mmol) est solubilisé dans du THF anhydre (30 mL) en présence de Pd/C (220 mg). L'argon est remplacé par du

dihydrogène par bullage de celui-ci dans le mélange réactionnel pendant 20 minutes. La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère d'hydrogène pendant 4 heures. Le mélange est filtré sur lit de Célite et le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : DCM/AcOEt 1/1) pour obtenir le produit désiré sous forme d'un solide rouge.



**Rdt** : 80%.

**Aspect** : solide rouge.

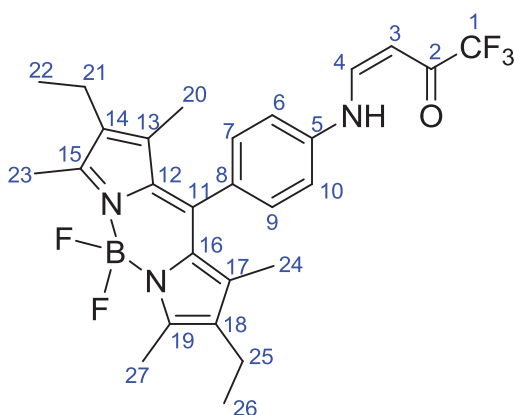
**Pf** : >210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.13 (2H, d, *J* = 8.4, H-3, H-5), 7.02 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 2.52 (6H, s, H-19, H-23), 2.30 (4H, q, *J* = 7.5, H-17, H-21), 1.37 (6H, s, H-16, H-20), 0.98 (6H, t, *J* = 7.5, H-18, H-22).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -146.2 (q, *J* = 32.1, BF<sub>2</sub>).

**(Z)-4-(4,4-Difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène-8-(phénylamino))-1,1,1-trifluorobut-3-ène-2-one (L6H)**

Composé obtenu à partir de l'amine 7 suivant le protocole général de formation des ligands bidentes.



**Eluant** : EP/AcOEt (2/1).

**Rdt** : 62%

**Aspect** : solide rouge.

**Pf** : >220°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 11.90 (1H, br d, *J* = 13.2, NH), 7.75 (1H, dd, *J* = 13.2, *J* = 7.5, H-4), 7.29 (4H, m, H-6, H-7, H-9, H-10), 7.73 (1H, d, *J* = 7.5, H-3), 2.54 (6H, s, H-23, H-27), 2.31 (4H, q, *J* = 7.5, H-21, H-25), 1.33 (6H, s, H-20, H-24), 0.99 (6H, t, *J* = 7.5, H-22, H-26).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 179.8 (q, *J* = 34.0, C-2), 154.1 (C-4), 149.0 (C-15, C-19), 139.2 (C-13, C-17), 138.5 (C-8), 138.0 (C-5), 133.0 (C-14, C-18), 132.9 (C-12, C-16), 130.7 (C-11), 130.2 (C-7, C-9), 117.6 (C-6, C-10), 116.8 (q, *J* = 286.8, C-1), 90.6 (C-3), 17.0 (C-22, C-26), 14.5 (C-20, C-24), 12.5 (C-21, C-25), 11.9 (C-23, C-27).

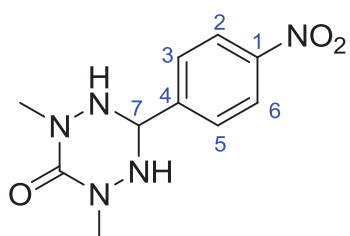
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.6 (s, CF<sub>3</sub>), -146.1 (q, *J* = 33.3, BF<sub>2</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>BF<sub>5</sub>N<sub>3</sub>NaO [M+Na]<sup>+</sup> 540.2221; trouvée 540.2204.

**2,4-Diméthyl-6-(4-nitrophényl)-1,2,4,5-tétrazinan-3-one (8)<sup>[81]</sup>**

Sous atmosphère inerte d'argon, la *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide (464 mg, 4.00 mmol), est solubilisée dans du méthanol anhydre (19 mL) et le mélange est placé à 55°C. On

rajoute goutte à goutte sur une période de 2 heures une solution de 4-nitrobenzaldéhyde (500 mg, 3.31 mmol) solubilisé dans du méthanol anhydre (5 mL). L'agitation est maintenue à 55°C pendant 1 heure supplémentaire. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par recristallisation dans AcOEt. Le produit désiré est obtenu sous forme de fines aiguilles incolore.



**Rdt** : 61%.

**Aspect** : solide incolore.

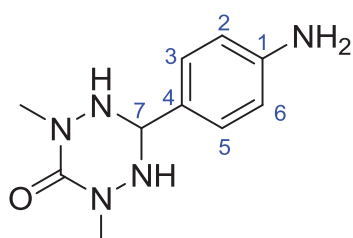
**Pf** : 196°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm)** : 8.22 (2H, d, *J* = 9.0, H-2, H-6), 7.81 (2H, d, *J* = 9.0, H-3, H-5), 5.92 (1H, s, H-7), 2.94 (6H, s, Me).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm)** : 154.1 (C=O), 147.0 (C-1), 144.8 (C-4), 128.6 (C-3, C-5), 123.2 (C-2, C-6), 67.7 (C-7), 37.4 (Me).

### 6-(4-Aminophényl)-2,4-diméthyl-1,2,4,5-tétrazinan-3-one (9)<sup>[81]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, le dérivé nitré **8** (100 mg, 0.4 mmol) est mis en présence de Pd/C (146 mg) et l'ensemble est mis en suspension dans du THF anhydre (20 mL). Pendant 10 minutes, l'argon est remplacé par du dihydrogène gazeux par bullage de celui-ci dans le mélange. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère de dihydrogène (plus de 30 minutes conduit à la *p*-toluidine). Le mélange est filtré, évaporé à sec et le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : AcOEt/MeOH 95/5) pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 86%.

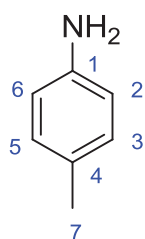
**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 134-137°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.19 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 6.58 (2H, d, *J* = 8.4, H-3, H-5), 4.78 (1H, br s, H-7), 4.47 (2H, br s, NH<sub>2</sub>), 3.82 (2H, br s, NH), 3.05 (6H, s, Me).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 155.1 (C=O), 146.8 (C-1), 127.3 (C-3, C-5), 124.5 (C-4), 114.7 (C-2, C-6), 68.9 (C-7), 37.9 (Me).

### 4-Amino-1-méthylbenzène (10)<sup>[81c]</sup>



**Rdt** : 32%.

**Aspect** : solide blanc.

**Pf** : 44°C.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm)** : 6.97 (2H, d, *J* = 8.1, H-3, H-5), 6.61 (2H, d, *J* = 8.1, H-2, H-6), 3.44 (2H, br s, NH<sub>2</sub>), 2.54 (3H, s, H-7).

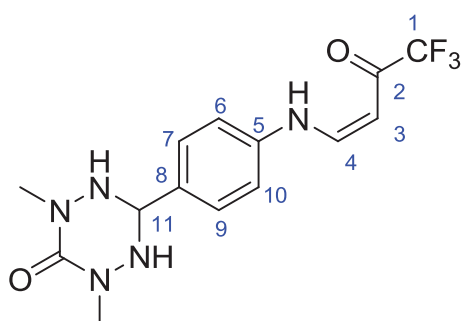
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm)** : 143.6 (C-1), 129.4 (C-3, C-5), 127.3 (C-4), 114.9 (C-2, C-6), 20.1 (C-7).

**DEPT <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm)** : 129.4 (CH), 114.9 (CH), 20.1 (CH<sub>3</sub>).



**(Z)-2,4-Diméthyl-6-(4-(4,4,4-trifluoro-3-oxobut-1-énylamino)phényl)-1,2,4,5-tétrazinan-3-one (L7H)**

Composé obtenu à partir de l'amine **9** suivant le protocole général de formation des ligands bidentes.



**Eluant** : AcOEt/MeOH (95/5).

**Rdt** : 52%.

**Aspect** : solide jaune pâle.

**Pf** : 155-158°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 11.78 (1H, br d, *J* = 12.6, NH), 7.68-7.64 (1H, m, H-4), 7.59 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.13 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 5.67 (1H, d, *J* = 7.5, H-3), 5.03 (1H, s, H-11), 4.47 (2H, br s,

NH), 3.12 (6H, s, Me).

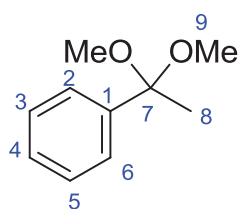
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 179.6 (q, *J* = 33.9, C-2), 155.3 (C=O), 149.4 (C-4), 138.9 (C-5), 132.7 (C-8), 128.5 (C-7, C-9), 117.4 (C-6, C-10), 116.8 (q, *J* = 286.9, C-1), 90.3 (C-3), 68.7 (C-11), 38.1 (Me).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.6 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 366.1154; trouvée 366.1149.

Procédure générale d'acétalisation

Sous atmosphère inerte d'argon, le dérivé carbonyle (1 mmol) et l'acide *p*-toluènesulfonique (1.33 mg, 0.007 mmol) sont mis en solution dans 9 mL de méthanol anhydre. Du triéthylorthoformate (0.25 mL, 1.5 mmol) est ajouté et la solution est agitée à 60°C pendant 24 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, du carbonate de sodium est ajouté au mélange et l'ensemble est filtré. Le filtrat est évaporé et les acétals obtenus sont purifiés sur colonne de chromatographie.

**(1,1-Diméthoxyéthyl)benzène (11)**<sup>1821</sup>

**Eluant** : EP/AcOEt (1/1).

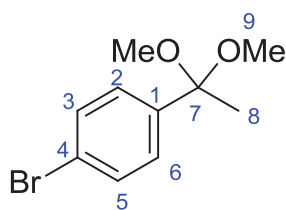
**Rdt** : 99%.

**Aspect** : huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.19 (5H, m, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 2.97 (6H, s, H-9), 1.34 (3H, s, H-8).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 142.9 (C-1), 128.1 (C-2, C-6), 127.5 (C-4), 126.2 (C-3, C-5), 101.7 (C-7), 48.9 (C-9).



**1-Bromo-4-(1,1-diméthoxyéthyl)benzène (12)**<sup>[82]</sup>

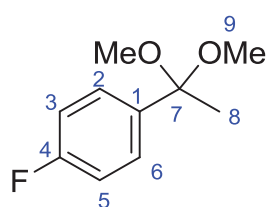
**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 99%.

**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.31 (2H, d, *J* = 8.7, H-3, H-5), 7.23 (2H, d, *J* = 8.7, H-2, H-6), 3.00 (6H, s, H-9), 1.35 (3H, s, H-8).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 141.8 (C-1), 131.0 (C-3, C-5), 128.0 (C-2, C-6), 121.4 (C-4), 101.0 (C-7), 48.6 (C-9), 25.7 (C-8).

**1-(1,1-Diméthoxyéthyl)-4-fluorobenzène (13)**<sup>[82]</sup>

**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

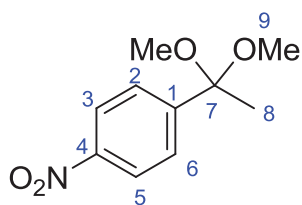
**Rdt :** 83%.

**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.45 (2H, br m, H-2, H-6), 7.00 (2H, br m, H-3, H-5), 3.16 (6H, s, H-9), 1.51 (3H, s, H-8).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 162.2 (d, *J* = 244.2, C-4), 138.7 (C-1), 128.0 (d, *J* = 7.9, C-2, C-6), 114.7 (d, *J* = 21.1, C-3, C-5), 101.3 (C-7), 48.8 (C-9), 26.0 (C-8).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -115.9 (s, F).

**1-(1,1-Diméthoxyéthyl)-4-nitrobenzène (14)**<sup>[82]</sup>

**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

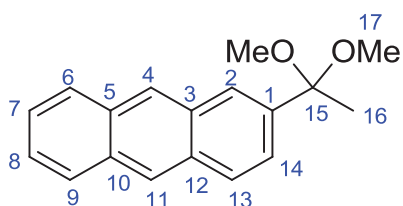
**Rdt :** 77%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

**Pf :** 54°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.99 (2H, d, *J* = 8.7, H-3, H-5), 7.50 (2H, d, *J* = 8.7, H-2, H-6), 3.00 (6H, s, H-9), 1.35 (3H, s, H-8).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 149.8 (C-1), 147.0 (C-4), 127.0 (C-2, C-6), 122.8 (C-3, C-5), 100.7 (C-7), 48.5 (C-9), 25.2 (C-8).

**2-(1,1-Diméthoxyéthyl)anthracène (15)**

**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 99%.

**Aspect :** Solide jaunâtre.

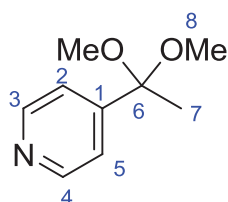
**Pf :** 80°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8.52 (1H, s, H-11), 8.42 (1H, s, H-4), 8.36 (1H, s, H-2), 8.07-8.01 (3H, m, H-6,

H-9, H-13), 7.69 (1H, dd,  $J = 9.0, 1.5$ , H-14), 7.52 (2H, m, H-7, H-8), 3.41 (6H, s, H-17), 1.80 (3H, s, H-16).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 139.4 (C-1), 131.7 (C-3, C-5), 131.2 (C-10), 131.0 (C-12), 128.1 (C-9), 128.0 (C-6), 127.9 (C-13), 126.7 (C-14), 125.7 (C-11), 125.5 (C-4), 125.1 (C-7, C-8), 123.9 (C-2), 101.6 (C-15), 48.9 (C-17), 25.5 (C-16).

#### **4-(1,1-Diméthoxyéthyl)pyridine (16)**



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

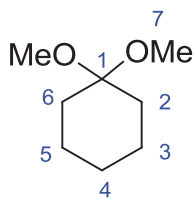
**Rdt :** 11%.

**Aspect :** huile incolore.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 8.30 (2H, d,  $J = 6.0$ , H-3, H-4), 7.10 (2H, d,  $J = 6.0$ , H-2, H-5), 2.86 (6H, s, H-8), 1.19 (3H, s, H-7).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 151.6 (C-1), 150.0 (C-3, C-4), 121.3 (C-2, C-5), 100.8 (C-6), 49.0 (C-8), 25.5 (C-7).

#### **1,1-Diméthoxycyclohexane (17)<sup>[82b]</sup>**



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 72%.

**Aspect :** huile incolore.

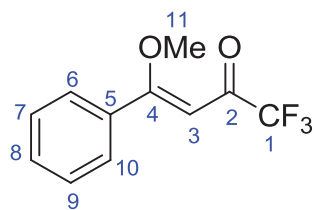
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 3.21 (6H, s, H-7), 1.74-1.56 (10H, m, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 100.1 (C-1), 46.5 (C-7), 34.2 (C-2, C-6), 26.0 (C-4), 24.6 (C-3, C-5).

#### **Procédure générale de trifluoroacétylation des diméthylacétals**

A une solution de diméthylacétal (1 mmol), et de pyridine (0.32 mL, 4 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (2 mL), sous atmosphère inerte d'argon et à 0°C est ajouté goutte à goutte de l'anhydride trifluoroacétique (0.28 mL, 2 mmol) sur une période de 15 minutes. La solution est lentement laissée revenir à température ambiante et l'agitation est maintenue à 45°C pendant 24 heures (72 heures pour **25**). Une solution aqueuse d' HCl 1N est ajoutée au mélange (10 mL) et la phase organique est extraite au dichlorométhane (2 x 4 mL). Celle-ci est ensuite lavée avec une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 10% (5 mL), puis à l'eau (3 x 10 mL), séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et filtrée. L'évaporation du solvant et une purification sur colonne de chromatographie conduit au produit désiré.

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-méthoxy-4-phénylbut-3-èn-2-one (18)**<sup>[82]</sup>



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 65%.

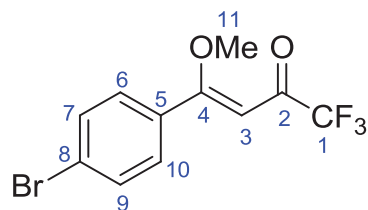
**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.50 (5H, m, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10), 5.83 (1H, s, H-3), 3.97 (3H, s, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 178.0 (C-4), 177.5 (q, *J* = 33.3, C-2), 133.6 (C-5), 131.1 (C-8), 128.7 (C-7, C-9), 127.9 (C-6, C-10), 116.7 (q, *J* = 290.0, C-1), 91.7 (C-3), 57.2 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -78.8 (s, CF<sub>3</sub>).

**(Z)-4-(4-Bromophényl)-1,1,1-trifluoro-4-méthoxybut-3-èn-2-one (19)**<sup>[82]</sup>



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 60%.

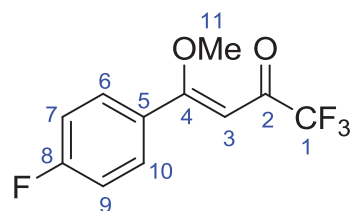
**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.32 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.16 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 5.63 (1H, s, H-3), 3.69 (3H, s, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.1 (q, *J* = 33.7, C-2), 176.7 (C-4), 132.4 (C-5), 131.0 (C-7, C-9), 130.4 (C-6, C-10), 125.5 (C-8), 116.6 (q, *J* = 290.5, C-1), 91.9 (C-3), 57.2 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -79.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-(4-fluorophényl)-4-méthoxybut-3-èn-2-one (20)**<sup>[82]</sup>



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 56%.

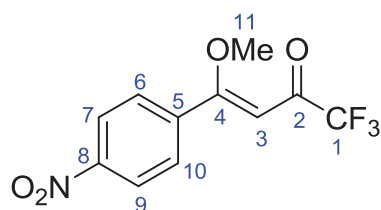
**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.53 (2H, m, H-7, H-9), 7.09 (2H, m, H-6, H-10), 5.83 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.3 (q, *J* = 33.5, C-2), 176.9 (C-4), 164.4 (d, *J* = 250.4, C-8), 131.3 (d, *J* = 8.8, C-6, C-10), 129.5 (C-5), 115.1 (d, *J* = 21.8, C-7, C-9), 112.8 (q, *J* = 290.5, C-1), 91.7 (C-3), 57.3 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -78.8 (s, CF<sub>3</sub>), -108.4 (s, F).

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-méthoxy-4-(4-nitrophényl)but-3-èn-2-one (21)**<sup>[82]</sup>



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 35%.

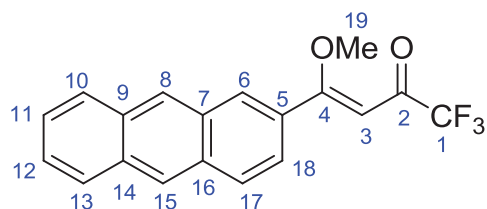
**Aspect :** solide jaunâtre.

**Pf :** 64°C.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8.15 (2H, d,  $J = 9.0$ , H-7, H-9), 7.65 (2H, d,  $J = 9.0$ , H-6, H-10), 5.92 (1H, s, H-3), 3.96 (3H, s, H-11).

**HRMS (ESI):**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  276.0484; trouvée 276.0478.

**(Z)-4-(Anthracèn-2-yl)-1,1,1-trifluoro-4-méthoxybut-3-èn-2-one (22)**



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 60%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

**Pf :** 149°C.

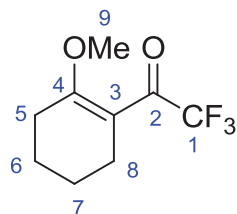
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 8.45 (1H, s, H-8), 8.37 (1H, s, H-15), 8.27 (1H, s, H-6), 7.98-7.96 (3H, m, H-10, H-13, H-17), 7.54-7.46 (3H, m, H-11, H-12, H-18), 5.97 (1H, s, H-3), 3.97 (3H, s, H-19).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 177.9 (C-4), 177.3 (q,  $J = 34.0$ , C-2), 132.7 (C-5), 131.9 (C-9), 131.8 (C-16), 130.5 (C-14), 130.3 (C-17), 130.2 (C-15), 128.2 (C-7), 128.1 (C-8), 128.0 (C-13), 127.7 (C-10), 126.2 (C-11), 126.1 (C-12), 125.6 (C-18), 124.6 (C-6), 116.9 (q,  $J = 290.0$ , C-1), 92.0 (C-3), 57.3 (C-19).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -78.4 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  331.0946; trouvée 331.0951.

**2,2,2-Trifluoro-1-(2-méthoxycyclohex-1-ényl)éthanone (24)<sup>[82b]</sup>**



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 68%.

**Aspect :** huile jaunâtre.

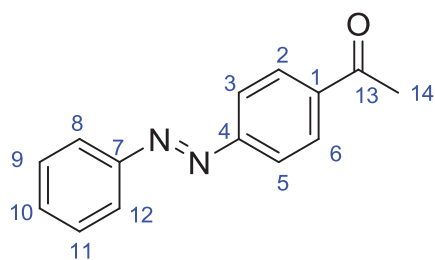
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 3.84 (3H, s, H-9), 2.61-2.59 (2H, m, H-8), 2.52-2.50 (2H, m, H-5), 1.60-1.56 (4H, m, H-6, H-7).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 177.8 (C-4), 177.1 (q,  $J = 32.0$ , C-2), 114.3 (q,  $J = 286.5$ , C-1), 97.2 (C-3), 56.4 (C-9), 26.3 (C-8), 23.1 (C-5), 21.8 (C-7), 21.7 (C-8).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -77.6 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**(E)-1-(4-(Phényldiazényl)phényl)éthanone (25)<sup>[83]</sup>**

De la 4-aminoacétophénone (135.2 mg, 1 mmol) est ajoutée à une solution de nitrosobenzène (160.7 mg, 1.5 mmol) dans de l'acide acétique glacial (6 mL). Le mélange est agité à 90°C pendant 9 heures. La solution est alors refroidie jusqu'à température ambiante et versée dans 7 mL d'eau. Une solution aqueuse de NaOH 2N est versée progressivement pour neutralisation et la phase organique est extraite au dichlorométhane (5 x 10 mL), séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée, et évaporée à sec. Une purification sur colonne de chromatographie (éluant : DCM) donne le produit désiré.



**Rdt** : 71%.

**Aspect** : solide orange.

**Pf** : 115°C.

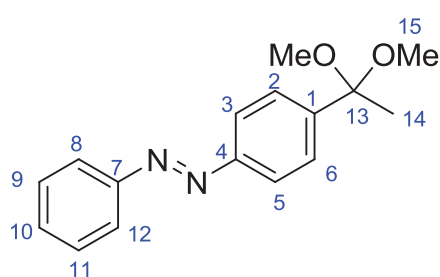
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 8.11 (2H, d, *J* = 8.7, H-2, H-6), 7.98 (2H, d, *J* = 8.7, H-3, H-5), 7.95-7.92 (2H, m, H-8, H-12), 7.53-7.48 (3H, m, H-9, H-10, H-11), 2.67 (3H, s, H-14).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 197.2 (C-13), 154.8 (C-4), 152.4 (C-7), 138.2 (C-1), 131.6 (C-10), 129.2 (C-2, C-6), 129.1 (C-9, C-11), 123.1 (C-3, C-5), 122.8 (C-8, C-12), 26.7 (C-14).

**HRMS (EI)** : *m/z* calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup> 224.0950; trouvée 224.0949.

### (E)-1-(4-(1,1-Diméthoxyéthyl)phényl)-2-phényldiazène (26)

Composé obtenu à partir du dérivé carbonyle **25** suivant le protocole général d'acétalisation.



**Eluant** : EP/AcOEt (4/1).

**Rdt** : 99%.

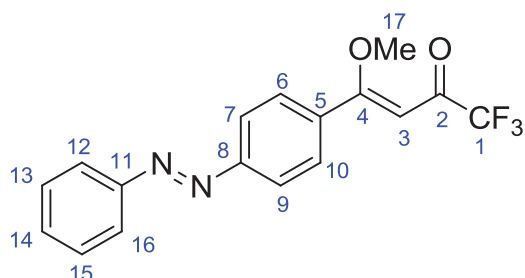
**Aspect** : huile orange.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.93 (4H, m, H-3, H-5, H-8, H-12), 7.68 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 7.50 (3H, m, H-9, H-10, H-11), 3.24 (6H, s, H-15), 1.60 (3H, s, H-14).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 152.5 (C-7), 151.9 (C-4), 145.7 (C-1), 130.8 (C-10), 128.9 (C-9, C-11), 127.0 (C-2, C-6), 122.7 (C-3, C-5), 122.5 (C-8, C-12), 101.3 (C-13), 48.8 (C-15), 25.8 (C-14).

### (Z)-1,1,1-Trifluoro-4-méthoxy-4-(4-((E)-phényldiazényl)phényl)but-3-èn-2-one (27)

Composé obtenu à partir du composé **26** suivant le protocole général de trifluoroacétylation des diméthylacétals.



**Eluant** : EP/DCM (1/1).

**Rdt** : 84%.

**Aspect** : solide orange-rouge.

**Pf** : 61°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.98-7.95 (4H, m, H-7, H-9, H-12, H-16), 7.65 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 7.52-7.50 (3H, m, H-13, H-14, H-

15), 5.89 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, H-17).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.1 (q, *J* = 35.1, C-2), 177.0 (C-4), 153.7 (C-8), 152.4 (C-11), 135.6 (C-5), 131.4 (C-14), 129.9 (C-6, C-10), 129.1 (C-13, C-15), 123.2 (C-7, C-9), 123.0 (C-12, C-16), 116.7 (q, *J* = 290.0, C-1), 92.2 (C-3), 57.4 (C-17).

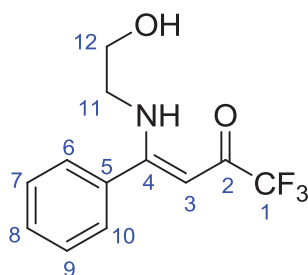
**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -78.6 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**HRMS (ESI):**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{NaO}_2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  357.0827; trouvée 357.0822.

Procédure générale de formation des ligands tridentes

De l'éthanolamine (0.06 mL, 1 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'énone trifluorométhylée (1 mmol) à 0°C dans de l'acétonitrile anhydre (2 mL). La solution est ensuite agitée à température ambiante pendant 8 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le mélange brut est purifié sur colonne de chromatographie pour obtenir le produit désiré.

**(Z)-1,1-Trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)-4-phénylbut-3-èn-2-one (L9H<sub>2</sub>)**



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 98%.

**Aspect :** Solide jaunâtre.

**Pf :** 50°C.

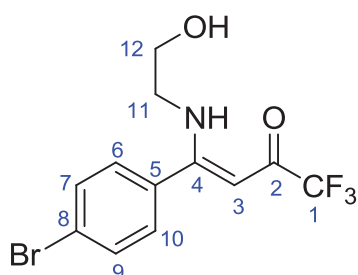
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 11.40 (1H, br s, NH), 7.45-7.41 (3H, m, H-7, H-8, H-9), 7.39-7.35 (2H, m, H-6, H-10), 5.42 (1H, s, H-3), 4.41 (br s, 1H, OH), 3.73 (2H, t,  $J = 5.1$ , H-12), 3.45 (2H, q,  $J = 5.4$ , H-11).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 175.0 (q,  $J = 32.4$ , C-2), 171.2 (C-4), 133.4 (C-5), 130.3 (C-8), 128.6 (C-7, C-9), 127.3 (C-6, C-10), 117.6 (q,  $J = 286.4$ , C-1), 90.1 (C-3), 60.6 (C-12), 47.3 (C-11).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -76.8 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  260.0898 ; trouvée 260.0904.

**(Z)-4-(4-Bromophényl)-1,1,1-trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)but-3-èn-2-one (L10H<sub>2</sub>)**



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 96%.

**Aspect :** Solide incolore.

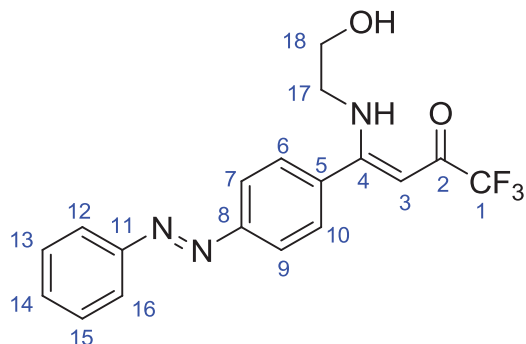
**Pf :** 68°C.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 11.22 (1H, br s, NH), 7.54 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-7, H-9), 7.22 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-6, H-10), 5.33 (1H, s, H-3), 3.69 (2H, t,  $J = 4.7$ , H-12), 3.37 (2H, q,  $J = 5.4$ , H-11), 3.22 (1H, br s, OH).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 175.1 (q,  $J = 33.2$ , C-2), 170.0 (C-4), 131.5 (C-5), 131.0 (C-7, C-9), 129.8 (C-6, C-10), 124.3 (C-8), 116.5 (q,  $J = 287.5$ , C-1), 90.7 (C-3), 60.4 (C-12), 45.9 (C-11).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -77.1 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrF}_3\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  338.0003 ; trouvée 338.0010.

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)-4-(4-((E)-phényldiazènyl)phényl)but-3-en-2-one (L11H<sub>2</sub>)**

Eluant : EP/AcOEt (1/1).

Rdt : 90%.

Aspect : Solide orange-rouge.

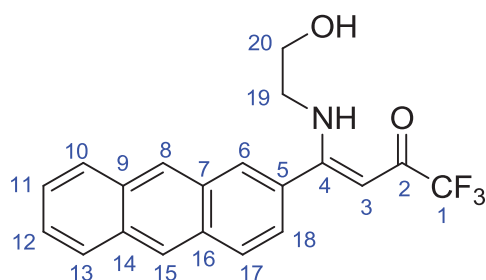
Pf : 101°C.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 11.35 (1H, br s, NH), 8.02-7.94 (4H, m, H-7, H-9, H-12, H-16), 7.56 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 7.53-7.52 (3H, m, H-13, H-14, H-15), 5.52 (1H, s, H-3), 3.80 (2H, t, *J* = 4.8, H-18), 3.51 (2H, q, *J* = 5.4, H-17), 2.69 (1H, br s, OH).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 176.2 (q, *J* = 33.0, C-2), 170.2 (C-4), 153.5 (C-11), 152.4 (C-8), 135.6 (C-5), 131.7 (C-14), 129.2 (C-13, C-15), 128.6 (C-7, C-9), 123.3 (C-12, C-16), 123.2 (C-6, C-10), 117.5 (q, *J* = 286.0, C-1), 90.5 (C-3), 61.2 (C-18), 47.4 (C-17).

RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : -76.9 (s, CF<sub>3</sub>).

HRMS (ESI) : *m/z* calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M-H]<sup>-</sup>, 362.1116; trouvée 362.1123.

**(Z)-4-(Anthracèn-2-yl)-1,1,1-trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)but-3-èn-2-one (L12H<sub>2</sub>)**

Eluant : EP/AcOEt (1/1).

Rdt : 95%.

Aspect : Solide jaunâtre.

Pf : 155°C.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 11.44 (1H, br s, NH), 8.49 (1H, s, H-15), 8.46 (1H, s, H-8), 8.09 (1H, s, H-6), 8.06-8.02 (3H, m, H-10, H-13, H-17), 7.55-7.52 (2H, m, H-11, H-12), 7.40 (1H, dd, *J* = 9.0,

*J* = 1.5, H-18), 5.63 (1H, s, H-3), 3.81 (2H, t, *J* = 4.8, H-20), 3.56 (2H, q, *J* = 5.4, H-19), 2.87 (1H, br s, OH).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 175.9 (C-2), 171.1 (C-4), 132.7 (C-5), 132.3 (C-9), 131.2 (C-7), 130.5 (C-14), 130.3 (C-16), 129.1 (C-13), 128.4 (C-10), 128.3 (C-17), 128.2 (C-18), 127.6 (C-15), 126.5 (C-8), 126.4 (C-11), 126.2 (C-12), 123.5 (C-6), 90.8 (C-3), 61.4 (C-20), 47.5 (C-19).

RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : -76.9 (s, CF<sub>3</sub>).

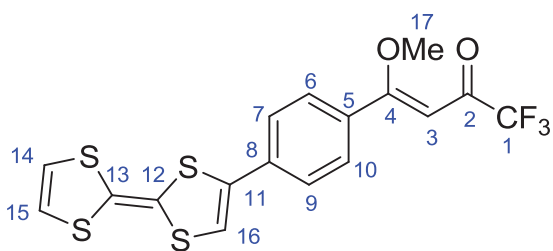
HRMS (ESI) : *m/z* calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>, 360.1211; trouvée 360.1218.

**(Z)-4-({4-[2-(1,3-Dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl]phényl}-1,1,1-trifluoro-4-méthoxy-4-(phényl)but-3-èn-2-one (28)**

Sous atmosphère inerte d'argon, le tétrathiafulvalène (250 mg, 1.22 mmol) est solubilisé dans du THF anhydre (10 mL), et est placé à -78°C. Du *n*-BuLi (1.6M dans l'hexane, 0.76 mL, 1.22 mmol) est ajouté goutte à goutte sur une période de 20 min. La solution est agitée à -78°C pendant 30 minutes. Du Bu<sub>3</sub>SnCl (0.33 mL, 1.22 mmol) est ajouté



goutte à goutte et on laisse lentement le mélange revenir à température ambiante puis l'agitation est maintenue à cette température pendant 1 heure. Le mélange est versé sur une solution tampon phosphate pH 7 (4.5 mL), puis la phase organique est extraite par AcOEt (2 x 5 mL) et lavée avec une solution aqueuse saturée de NaCl (2 x 5 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant évaporé sous pression réduite. L'huile marron obtenue est placée sous atmosphère inerte d'argon en présence de **19** (377 mg, 1.22 mmol), de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (69.5 mg, 0.06 mmol) et l'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (5 mL). Le mélange est chauffé à 130°C pendant 8 heures. Le toluène est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : DCM/AcOEt 1/1) pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 46%.

**Aspect** : Solide rouge-mauve.

**Pf** : 135-139°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.48 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.40 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 6.61 (1H, s, H-16), 6.32 (2H, s, H-

14, H-15), 5.83 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, H-17).

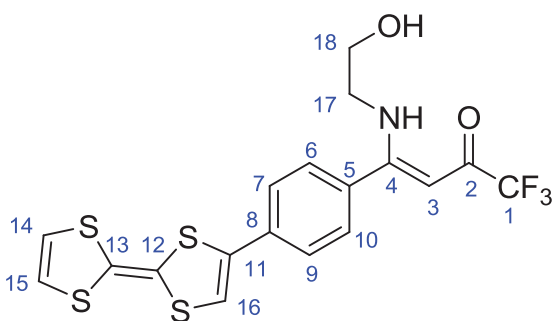
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.2 (q, *J* = 33.5, C-2), 176.9 (C-4), 135.1 (C-5), 134.9 (C-11), 133.0 (C-8), 129.5 (C-6, C-10), 125.5 (C-7, C-9), 119.0 (C-14, C-15), 116.7 (q, *J* = 290.6, C-1), 115.7 (C-16), 112.0 (C-13), 108.3 (C-12), 91.9 (C-3), 57.4 (C-17).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -78.4 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>, 431.9588; trouvée 431.9582.

**(Z)-4-({4-[2-(1,3-Dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl]phényl}-1,1,1-trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)but-3-èn-2-one (L13H<sub>2</sub>)**

Composé obtenu à partir du composé **28** suivant le protocole général de formation des ligands tridentes.



**Eluant** : EP/AcOEt (1/1).

**Rdt** : 99%.

**Aspect** : Solide rouge-mauve.

**Pf** : 174-178°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 11.29 (1H, br s, NH), 7.48 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.40 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 6.64 (1H, s, H-16), 6.35 (2H, s, H-14, H-15), 5.44 (1H, s, H-3), 3.77 (2H, t, *J* = 5.1, H-18), 3.47 (2H, q, *J* = 5.7,

H-17).

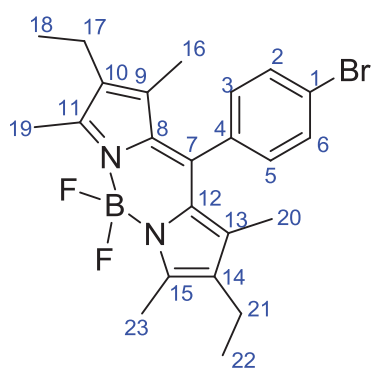
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>, 460.9854; trouvée 460.9847.



**4-(Bromo)phényl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (29)**<sup>184]</sup>

Du TFA (2 gouttes) est ajouté sous atmosphère inerte d'argon à une solution de kryptopyrrole (0.82 mL, 61.2 mmol), et de 4-bromobenzaldéhyde (566.1 mg, 3.06 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (90 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 9 heures. Du DDQ (748 mg, 3.30 mmol) est ajouté en une seule fraction au mélange et celui-ci est agité à température ambiante pendant 1 heure. Goutte à goutte est additionné de la *N,N*-diisopropylamine (6.12 mL, 35.0 mmol) puis du  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (6.12 mL, 49.0 mmol) et la solution est agitée 6 heures supplémentaires. Le mélange est lavé à l'eau (3 x 60 mL), puis avec une solution aqueuse saturée de NaCl (2 x 60 mL). Les phases organiques sont extraites au dichlorométhane (3 x 60 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées et évaporées sous pression réduite. Le brut est alors purifié sur colonne de chromatographie (éluant : DCM) pour donner le produit désiré.



**Rdt :** 52%.

**Aspect :** Solide rouge.

**Pf :** >210°C.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 7.63 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-2, H-6), 7.18 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-3, H-5), 2.53 (6H, s, H-19, H-23), 2.31 (4H, q,  $J = 7.5$ , H-17, H-21), 1.32 (6H, s, H-16, H-20), 0.98 (6H, t,  $J = 7.5$ , H-18, H-22).

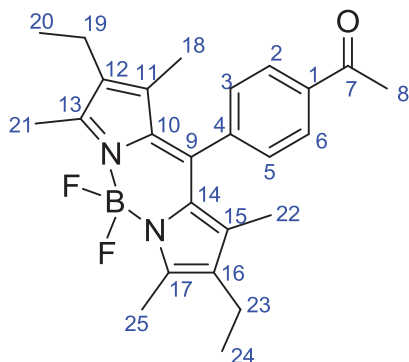
**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 154.1 (C-11, C-15), 138.4 (C-9, C-13), 138.0 (C-4), 134.7 (C-10, C-14), 133.0 (C-8, C-12), 132.3 (C-2, C-6), 130.5 (C-7), 130.1 (C-3, C-5),

122.9 (C-1), 17.0 (C-18, C-22), 14.5 (C-16, C-20), 12.0 (C-17, C-21), 11.9 (C-19, C-23).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -146.2 (q,  $J = 33.3$ ,  $\text{BF}_2$ ).

**4-(Acétyl)phényl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (30)**

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé **29** (100 mg, 0.22 mmol) est mis en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (7.7 mg, 0.011 mmol) et l'ensemble est solubilisé dans du toluène anhydre (1 mL). On rajoute goutte à goutte du tributyléthoxyvinyl étain (0.08 mL, 0.24 mmol) et la solution est agitée à 75°C pendant 8 heures. La phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 10 mL), lavée avec une solution aqueuse d'ammoniac à 5% (5 mL) puis à l'eau (2 x 10 mL). Le solvant est évaporé et le brut est mis en solution dans du THF (5 mL). Une solution HCl 2N (10 mL) est ajoutée et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. La phase organique est extraite à l'AcOEt (2 x 10 mL) puis lavée à l'eau (2 x 10 mL), séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie pour donner le produit désiré (éluant : DCM).



**Rdt** : 69%.

**Aspect** : Solide rouge.

**Pf** : >210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm)** : 8.08 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 7.41 (2H, d, *J* = 8.4, H-3, H-5), 2.67 (3H, s, H-8), 2.52 (6H, s, H-21, H-25), 2.28 (4H, q, *J* = 7.5, H-19, H-23), 1.25 (6H, s, H-18, H-22), 0.97 (6H, t, *J* = 7.5, H-20, H-24).

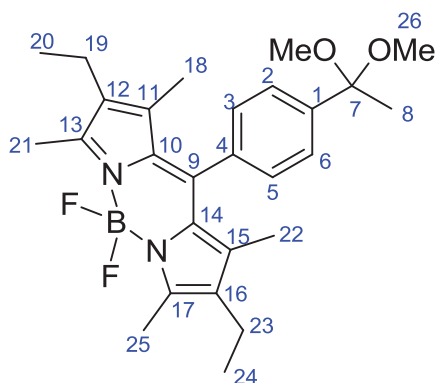
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 197.3 (C-7), 154.2 (C-13, C-17), 140.8 (C-11, C-15), 138.5 (C-4), 137.9 (C-1), 137.2 (C-12, C-16), 133.0 (C-10, C-14), 130.2 (C-9), 128.9 (C-2, C-6), 128.8 (C-3, C-5), 26.6 (C-8), 17.0 (C-20, C-24), 14.5 (C-18, C-22), 12.4 (C-19, C-23), 11.7 (C-21, C-25).

**RMN <sup>19</sup>F (282 Mz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -146.1 (q, *J* = 33.3, BF<sub>2</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 423.2419; trouvée 423.2400.

**1-(1,1-Diméthoxyéthyl)-4-phényl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (31)**

Composé obtenu à partir du dérivé carbonyle **30** suivant le protocole général d'acétalisation.



**Eluant** : EP/AcOEt (1/1).

**Rdt** : 60%.

**Aspect** : Résine rougeâtre.

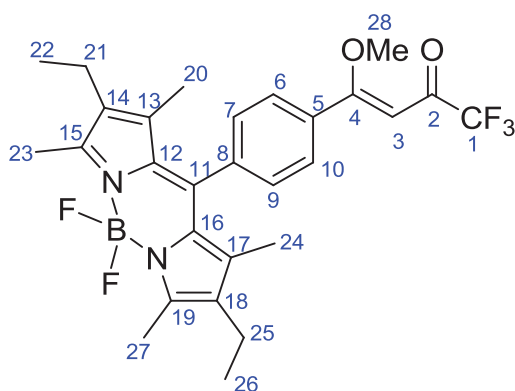
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.63 (2H, d, *J* = 8.1, H-2, H-6), 7.28 (2H, d, *J* = 8.1, H-3, H-5), 3.21 (6H, s, H-26), 2.53 (6H, s, H-21, H-25), 2.30 (4H, q, *J* = 7.5, H-19, H-23), 1.61 (3H, s, H-8), 1.28 (6H, s, H-18, H-22), 0.98 (6H, t, *J* = 7.5, H-20, H-24).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 153.4 (C-13, C-17), 143.4 (C-11, C-15), 140.0 (C-4), 138.1 (C-1), 137.1 (C-12, C-16), 132.6 (C-10, C-14), 130.6 (C-9), 127.8 (C-2, C-6), 126.8 (C-3, C-5), 101.3 (C-7), 48.8 (C-26), 25.8 (C-8), 16.9 (C-20, C-24), 14.4 (C-18, C-22), 11.6 (C-19, C-23), 11.4 (C-21, C-25).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -146.2 (q, *J* = 32.9, BF<sub>2</sub>).

**(Z)-4-(4,4-Difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène-8-phényl)-1,1,1-trifluoro-4-méthoxybut-3-èn-2-one (32)**

Composé obtenu à partir de l'acétal **31** suivant le protocole général de trifluoroacétylation des diméthylacétals.



**Eluant :** DCM.

**Rdt :** 45%.

**Aspect :** Solide rouge.

**Pf :** >210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.59 (2H, d, *J* = 8.1, H-7, H-9), 7.36 (2H, d, *J* = 8.1, H-6, H-10), 5.89 (1H, s, H-3), 4.02 (3H, s, H-28), 2.54 (6H, s, H-23, H-27), 2.30 (4H, q, *J* = 7.5, H-21, H-25), 1.37 (6H, s, H-20, H-24), 0.98 (6H, t, *J* = 7.5, H-22, H-26).

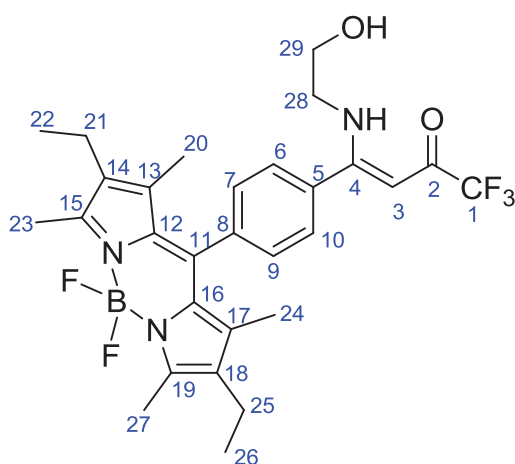
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.4 (q, *J* = 30.4, C-2), 177.2 (C-4), 154.0 (C-15, C-19), 138.9 (C-13, C-17), 138.7 (C-8), 138.4 (C-5), 134.2 (C-14, C-18), 133.0 (C-12, C-16), 130.4 (C-11), 129.6 (C-6, C-10), 128.1 (C-7, C-9), 120.5 (q, *J* = 290.5, C-1), 92.3 (C-3), 57.5 (C-28), 17.0 (C-22, C-26), 14.6 (C-20, C-24), 12.5 (C-21, C-25), 11.9 (C-23, C-27).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -78.8 (s, CF<sub>3</sub>), -146.2 (q, *J* = 33.6, BF<sub>2</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 533.2399; trouvée 533.2397.

**(Z)-4-(4,4-Difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène-8-(phényl))-1,1,1-trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)but-3-ène-2-one (L14H<sub>2</sub>)**

Composé obtenu à partir de l'énone **32** suivant le protocole général de formation des ligands tridentes.



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 94%.

**Aspect :** solide rouge.

**Pf :** >210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.35 (1H, br s, NH), 7.56 (2H, d, *J* = 8.1, H-7, H-9), 7.45 (2H, d, *J* = 8.1, H-6, H-10), 5.52 (1H, s, H-3), 3.81 (2H, t, *J* = 4.8, H-29), 3.47 (2H, q, *J* = 4.8, H-28), 2.54 (6H, s, H-23, H-27), 2.31 (4H, q, *J* = 7.5, H-21, H-25), 1.30 (6H, s, H-20, H-24), 0.98 (6H, t, *J* = 7.5, H-22, H-26).

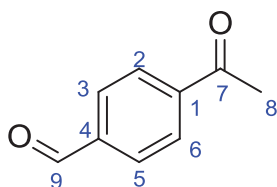
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 176.1 (q, *J* = 33.0, C-2), 170.2 (C-4), 154.3 (C-15, C-19), 138.3 (C-13, C-17), 138.1 (C-8), 137.8 (C-5), 134.1 (C-14, C-18), 133.2 (C-12, C-16), 130.3 (C-11), 129.1 (C-6, C-10), 128.3 (C-7, C-9), 117.5 (q, *J* = 286.6, C-1), 90.5 (C-3), 61.0 (C-29), 47.4, (C-28), 17.0 (C-22, C-26), 14.5 (C-20, C-24), 12.5 (C-21, C-25), 11.7 (C-23, C-27).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.0 (s, CF<sub>3</sub>), -146.2 (q, *J* = 33.6, BF<sub>2</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>BF<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 562.2664; trouvée 562.2640.

**4-Acétylbenzaldéhyde (33)**<sup>[85]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, le 4-bromobenzaldéhyde (500 mg, 2.7 mmol) est mis en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (94 mg, 0.13 mmol) et l'ensemble est solubilisé dans du toluène anhydre (5 mL). Du tributyléthoxyvinyl étain (1.01 mL, 3.0 mmol) est ajouté goutte à goutte et la solution est agitée à 75°C pendant 8 heures. La phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 30 mL), lavée avec une solution d'ammoniac à 5% (15 mL) puis à l'eau (2 x 30 mL). Le solvant est évaporé et le brut est mis en solution dans du THF (20 mL). Une solution de HCl 2N (6 mL) est ajoutée et le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. La phase organique est extraite à l'AcOEt (2 x 10 mL) puis lavée à l'eau (2 x 10 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie pour donner le produit désiré (éluant : DCM).



**Rdt** : 98%.

**Aspect** : solide blanc.

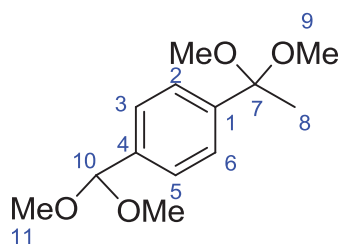
**Pf** : 35°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 10.03 (1H, s, H-9), 8.02 (2H, d, *J* = 8.4, H-3, H-5), 7.90 (2H, d, *J* = 8.4, H-2, H-6), 2.59 (3H, s, H-8).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 197.2 (C-7), 191.4 (C-9), 141.0 (C-1), 138.8 (C-4), 129.6 (C-2, C-6), 128.6 (C-3, C-5), 26.7 (C-8).

**1-(1,1-Diméthoxyéthyl)-4-(diméthoxyméthyl)benzène (34)**<sup>[86]</sup>

Composé obtenu à partir de **33** suivant le protocole général d'acétalisation en doublant les quantités d'acide *p*-toluènesulfonique et de triéthylorthoformate.



**Eluant** : AcOEt.

**Rdt** : 99%.

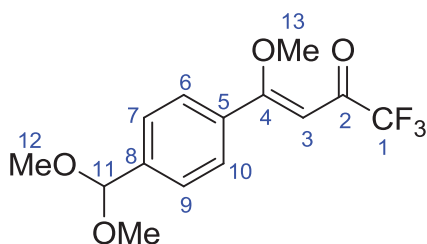
**Aspect** : huile incolore.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.46 (2H, d, *J* = 8.7, H-3, H-5), 7.38 (2H, d, *J* = 8.7, H-2, H-6), 5.34 (1H, s, H-10), 3.28 (6H, s, H-11), 3.13 (6H, s, H-9), 1.48 (3H, s, H-8).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 143.0 (C-1), 137.2 (C-4), 126.3 (C-3, C-5), 126.0 (C-2, C-6), 102.9 (C-10), 101.4 (C-7), 52.5 (C-11), 48.7 (C-9), 25.8 (C-8).

**(Z)-4-(4-(Diméthoxyméthyl)phényl)-1,1,1-trifluoro-4-méthoxybut-3-èn-2-one (35)**

Composé obtenu à partir de l'acétal **34** suivant le protocole général de trifluoroacétylation des diméthylacétals.



**Eluant :** EP/AcOEt (2/1).

**Rdt :** 61%.

**Aspect :** huile jaunâtre.

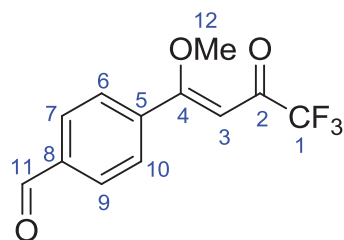
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.49 (4H, s, H-6, H-7, H-9, H-10), 5.81 (1H, s, H-3), 5.41 (1H, s, H-11), 3.88 (3H, s, H-13), 3.30 (6H, s, H-12).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.7 (C-4), 177.1 (q, *J* = 33.5, C-2), 141.0 (C-8), 133.5 (C-5), 128.6 (C-6, C-10), 126.2 (C-7, C-9), 116.6 (q, *J* = 290.6, C-1), 102.2 (C-3), 91.7 (C-11), 57.1 (C-13), 52.3 (C-12).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -78.8 (s, CF<sub>3</sub>).

### **(Z)-4-(4,4,4-Trifluoro-1-méthoxy-3-oxobut-1-ényl)benzaldéhyde (36)**

A une solution de **35** (254 mg, 0.83 mmol), dans du THF (10 mL) est ajoutée une solution aqueuse d'HCl 2N (3 mL, 6 mmol). Le mélange est agité vigoureusement pendant 2 heures. La phase organique est extraite par AcOEt (2 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. L'huile brute obtenue est purifiée sur colonne de chromatographie (éluant : EP/AcOEt 2/1) pour donner le produit désiré.



**Rdt :** 94%.

**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 9.99 (1H, s, H-11), 7.86 (2H, d, *J* = 8.1, H-7, H-9), 7.56 (2H, d, *J* = 8.1, H-6, H-10), 5.89 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, H-12).

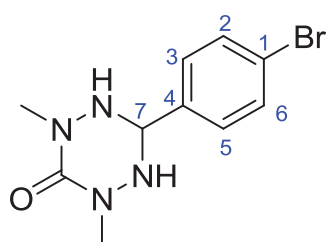
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 191.4 (C-11), 177.3 (q, *J* = 33.9, C-2), 176.4 (C-4), 139.2 (C-5), 137.5 (C-8), 129.2 (C-7, C-9), 129.0 (C-6, C-10), 116.4 (q, *J* = 290.4, C-1), 92.6 (C-3), 57.5 (C-12).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -79.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 281.0401; trouvée 281.0384.

### **6-(4-Bromophényl)-2,4-diméthyl-1,2,4,5-tétrazinan-3-one (37)**

Sous atmosphère inerte d'argon, la *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide (301 mg, 2.60 mmol) est solubilisée dans du méthanol anhydre (8 mL) et le mélange est chauffé à 55°C. Sur une période de 2 heures est ajoutée une solution de 4-bromobenzaldéhyde (400 mg, 2.16 mmol) solubilisé dans du méthanol anhydre (7 mL). Le mélange est agité à 55°C pendant 1 heure supplémentaire. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par recristallisation dans AcOEt.



**Rdt** : 73%.

**Aspect** : solide incolore.

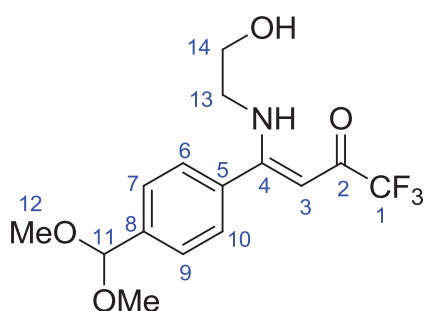
**Pf** : 174-176°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.50-7.41 (4H, m, H-2, H-3, H-5, H-6), 5.10 (1H, s, H-7), 4.65 (2H, br s, NH), 3.09 (6H, s, Me).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 155.2 (C=O), 134.4 (C-4), 131.7 (C-2, C-6), 128.5 (C-3, C-5), 122.7 (C-1), 68.7 (C-7), 38.0 (Me).

**(Z)-4-(4-(Diméthoxyméthyl)phényl)-1,1,1-trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)but-3-èn-2-one (38)**

Composé obtenu à partir de **35** suivant le protocole général de formation des ligands tridentes.



**Eluant** : EP/AcOEt (1/1).

**Rdt** : 96%.

**Aspect** : huile incolore.

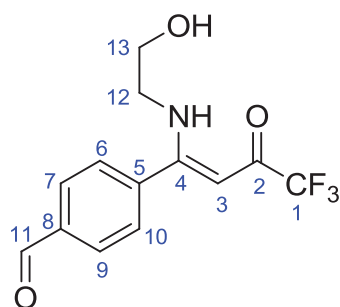
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 11.34 (1H, br s, NH), 7.52 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-7, H-9), 7.38 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-6, H-10), 5.39 (1H, s, H-3), 5.36 (1H, s, H-11), 4.01 (1H, br s, OH), 3.70 (2H, br s, H-13), 3.42 (2H, q,  $J = 5.1$ , H-13), 3.30 (6H, s, H-12).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 175.3 (q,  $J = 32.6$ , C-2), 170.8 (C-4), 140.5 (C-8), 133.6 (C-5), 127.3 (C-6, C-10), 127.0 (C-7, C-9), 117.5 (q,  $J = 286.4$ , C-1), 102.3 (C-11), 90.2 (C-3), 60.7 (C-14), 52.7 (C-12), 47.3 (C-13).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**(Z)-4-(4,4,4-Trifluoro-1-(2-hydroxyéthylamino)-3-oxobut-1-ényl)benzaldéhyde (39)**

Le diméthylacétal **38** (35.3 mg, 0.106 mmol) est mis en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (2.07 mg, 0.0109 mmol) et l'ensemble est solubilisé dans un mélange THF (2 mL) et eau (0.5 mL). La solution est agitée à 60°C pendant 3 heures. Du carbonate de sodium est ajouté et la phase organique est extraite par AcOEt (3 x 5 mL). Celle-ci est lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée, et le solvant évaporé sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/AcOEt 1/1).



**Rdt** : 99%.

**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 74°C.

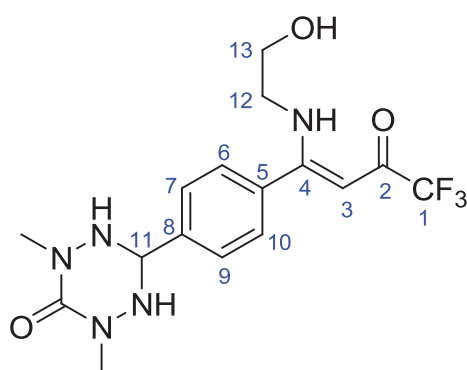
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 11.25 (1H, br s, NH), 10.00 (1H, s, H-11), 7.94 (2H, d,  $J = 8.1$ , H-7, H-9), 7.56 (2H, d,  $J = 8.1$ , H-6, H-10), 5.36 (1H, s, H-3), 3.96 (1H, br s, OH), 3.72 (2H, br s, H-13), 3.40 (2H, q,  $J = 5.1$ , H-12).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 191.4 (C-11), 175.8 (q,  $J = 32.8$ , C-2), 169.5 (C-4), 139.0 (C-5), 137.2 (C-8), 129.8 (C-7, C-9), 128.2 (C-6, C-10), 117.3 (q,  $J = 286.6$ , C-1), 90.0 (C-3), 60.7 (C-13), 47.4 (C-12).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -77.0 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**(Z)-2,4-Diméthyl-6-(4-(4,4,4-trifluoro-1-(2-hydroxyéthylamino)-3-oxobut-1-ényl)phényl)-1,2,4,5-tétrazinan-3-one (L15H<sub>2</sub>)**

Sous atmosphère inerte d'argon, la *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide (14 mg, 0.12 mmol) est solubilisée dans du méthanol anhydre (1 mL) puis le mélange est placé à 55°C. Sur une période de 2 heures est ajoutée une solution de **39** (28 mg, 0.098 mmol) solubilisé dans du méthanol anhydre (1 mL). L'agitation est maintenue à 55°C pendant 1 heure supplémentaire. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : AcOEt/MeOH 95/5).



**Rdt :** 88%.

**Aspect :** Solide blanc.

**Pf :** 112°C.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) :** 7.78 (2H, d,  $J = 8.1$ , H-7, H-9), 7.51 (2H, d,  $J = 8.1$ , H-6, H-10), 5.38 (1H, s, H-3), 5.07 (1H, s, H-11), 3.65 (2H, t,  $J = 5.1$ , H-13), 3.45 (2H, t,  $J = 5.1$ , H-12), 3.09 (6H, s, Me).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) :** 175.9 (q,  $J = 32.2$ , C-2), 172.4 (C-4), 156.9 (C=O), 140.4 (C-5),

134.9 (C-8), 129.0 (C-6, C-10), 128.9 (C-7, C-9), 119.1 (q,  $J = 286.2$ , C-1), 90.8 (C-3), 79.0 (C-11), 69.4 (C-13), 61.5 (C-12), 38.5 (Me).

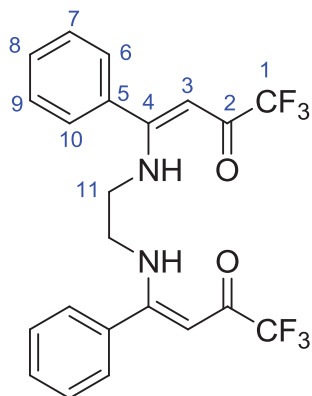
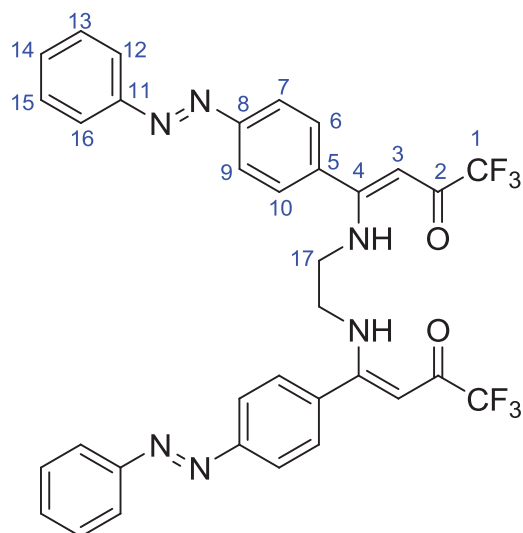
**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -78.1 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{NaO}_3$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  410.1416; trouvée 410.1414.

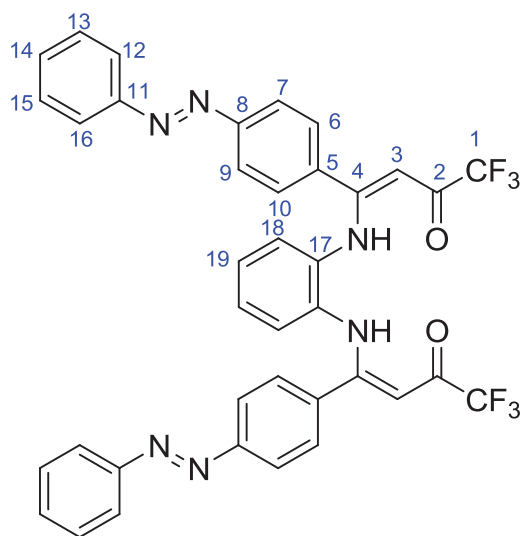
Procédure générale de synthèse des ligands tétradentes

Une solution de diamine (0.33 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'énone trifluorométhylée (0.66 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL) sur une période de 3 heures. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure supplémentaire puis le précipité formé est filtré et lavé avec de l'acétonitrile froid. Le filtrat est évaporé à sec et purifié sur colonne de chromatographie et associé au solide récupéré pour donner l'ensemble du produit désiré.



**(3Z,3'Z)-4,4'-(Ethane-1,2-divylbis(azanedivl))bis(1,1,1-trifluoro-4-phénylbut-3-èn-2-one)**  
**(L17H<sub>2</sub>)<sup>[88]</sup>****Eluant :** EP/AcOEt (1/1).**Rdt :** 71%.**Aspect :** solide incolore.**Pf :** 187-188°C.**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 10.95 (2H, br s, NH), 7.50-7.43 (6H, m, H-7, H-8, H-9), 7.18 (4H, d, *J* = 7.2, H-6, H-10), 5.42 (2H, s, H-3), 3.46 (4H, br s, H-11).**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 176.8 (C-2), 170.9 (C-4), 133.1 (C-5), 130.5 (C-8), 129.0 (C-7, C-9), 127.2 (C-6, C-10), 121.2 (q, *J* = 286.1, C-1), 91.2 (C-3), 45.0 (C-11).**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).**(3Z,3'Z)-4,4'-(Ethane-1,2-divylbis(azanedivl))bis(1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phényldiazényl)phényl)but-3-èn-2-one)**  
**(L18H<sub>2</sub>)****Eluant :** EP/AcOEt (1/1).**Rdt :** 54%.**Aspect :** solide orange.**Pf :** >220°C.**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.95 (2H, br s, NH), 7.97-7.93 (8H, m, H-7, H-9, H-12, H-16), 7.57-7.53 (6H, m, H-13, H-14, H-15), 7.35 (4H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 5.50 (2H, s, H-3), 3.51 (4H, br s, H-17).**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.4 (q, *J* = 32.9, C-1), 169.9 (C-4), 153.6 (C-11), 152.4 (C-8), 134.9 (C-5), 131.8 (C-14), 129.2 (C-13, C-15), 128.4 (C-7, C-9), 123.4 (C-6, C-10), 123.2 (C-12, C-16), 91.3 (C-3), 45.1 (C-17).**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 665.2100; trouvée 665.2104.



**(3Z,3'Z)-4,4'-(1,2-Phénylènebis(azanedivyl))bis(1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phényldiazényl)phényl)but-3-èn-2-one) (L19H<sub>2</sub>)**

**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 50%.

**Aspect :** Solide jaune.

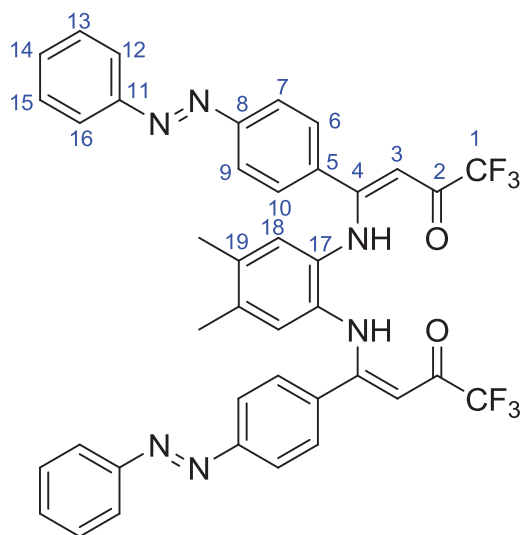
**Pf :** 210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.16 (2H, br s, NH), 7.78-7.74 (4H, m, H-7, H-9), 7.69 (4H, d, *J* = 8.4, H-12, H-16), 7.39-7.37 (6H, m, H-13, H-14, H-15), 7.15 (4H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 6.87-6.84 (2H, m, H-18), 6.71-6.68 (2H, m, H-19), 5.78 (2H, s, H-3).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 178.7 (q, *J* = 31.2, C-2), 165.5 (C-4), 153.7 (C-11), 152.4 (C-8), 135.3 (C-5), 132.3 (C-14), 131.7 (C-17), 129.1 (C-13, C-15), 128.9 (C-7, C-9), 126.9 (C-19), 126.5 (C-18), 123.1 (C-6, C-10), 123.0 (C-12, C-16), 117.1 (q, *J* = 286.9, C-1), 93.9 (C-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 713.2100; trouvée 713.2083.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(4,5-Diméthyl-1,2-phénylène)bis(azanedivyl)bis(1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phényldiazényl)phényl)but-3-èn-2-one) (L20H<sub>2</sub>)**

**Eluant :** EP/DCM (2/1).

**Rdt :** 60%.

**Aspect :** Solide jaune.

**Pf :** >210°C.

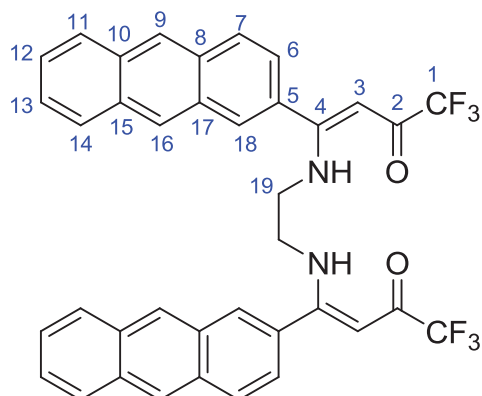
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.09 (2H, br s, NH), 7.88-7.86 (4H, m, H-7, H-9), 7.78 (4H, d, *J* = 8.4, H-12, H-16), 7.50-7.49 (6H, m, H-13, H-14, H-15), 7.23 (4H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 6.62 (2H, s, H-18), 5.82 (2H, s, H-3), 2.02 (6H, s, Me).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 178.5 (q, *J* = 33.6, C-2), 165.7 (C-4), 153.5 (C-11), 152.4 (C-8), 136.3 (C-5), 135.5 (C-14), 131.7 (C-17), 129.8 (C-19), 129.1 (C-13, C-15), 128.8 (C-7, C-9), 127.5 (C-18), 123.1 (C-6, C-10, C-12, C-16), 117.2

(q, *J* = 286.7, C-1), 93.1 (C-3), 19.3 (Me).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>2</sub> [M + Na]<sup>+</sup> 763.2232; trouvée 763.2199.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(Ethane-1,2-divlbis(azanedivl))bis(4-(anthracèn-2-yl)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one) (L21H<sub>2</sub>)**

**Eluant** : EP/AcOEt (1/1).

**Rdt** : 42%.

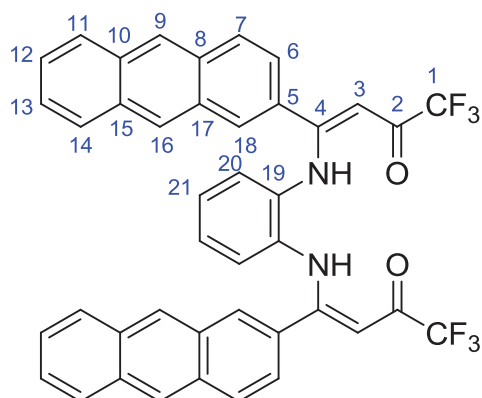
**Aspect** : Solide jaune.

**Pf** : >210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 11.07 (2H, br s, NH), 8.39 (2H, s, H-9), 8.16 (2H, s, H-16), 8.04 (2H, d, *J* = 7.5, H-7), 7.93-7.88 (4H, m, H-11, H-14), 7.65 (s, 2H, H-18), 7.55 (4H, m, H-12, H-13), 7.15 (2H, d, *J* = 8.4, H-6), 5.56 (2H, s, H-3), 3.55 (4H, br s, H-19).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 657.19767; trouvée 657.1947.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(1,2-Phénylènebis(azanedivl))bis(4-(anthracèn-2-yl)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one) (L22H<sub>2</sub>)**

**Eluant** : EP/DCM (1/1).

**Rdt** : 48%.

**Aspect** : Solide jaune.

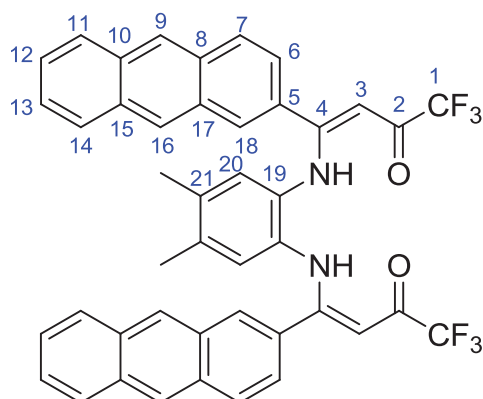
**Pf** : >220°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 12.40 (2H, br s, NH), 8.28 (2H, s, H-9), 7.92 (2H, d, *J* = 8.4, H-7), 7.86 (2H, s, H-16), 7.77 (2H, d, *J* = 8.7, H-11), 7.67 (2H, d, *J* = 7.5, H-14), 7.60 (2H, s, H-18), 7.51-7.43 (4H, m, H-12, H-13), 7.06 (2H, d, *J* = 8.7, H-6), 6.84-6.83 (4H, m, H-20, H-21), 5.96 (2H, s, H-3).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 170.8 (m, C-2), 166.4 (C-4), 132.8 (C-7), 132.6 (C-15), 132.1 (C-8), 131.3 (C-10), 130.2 (C-5), 130.1 (C-9), 129.2 (C-16), 129.1 (C-11), 128.2 (C-14), 128.1 (C-17), 127.7 (C-19), 126.6 (C-13), 126.5 (C-12), 126.4 (C-6), 126.3 (C-21), 126.1 (C-18), 123.4 (C-20), 117.3 (q, *J* = 287.2, C-1), 93.9 (C-3).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 705.1977; trouvée 705.1972.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(4,5-Diméthyl-1,2-phénylène)bis(azanedivl)bis(4-(anthracèn-2-yl)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one) (L23H<sub>2</sub>)**

**Eluant :** EP/DCM (2/1).

**Rdt :** 63%.

**Aspect :** solide jaune.

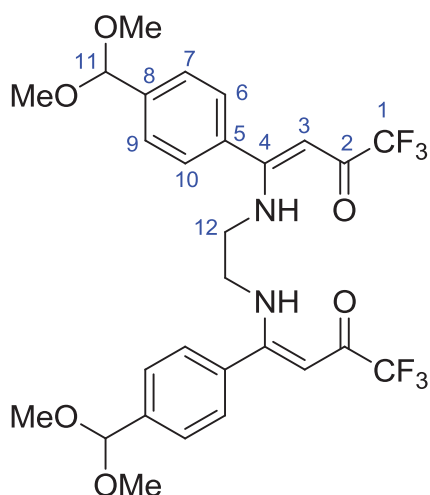
**Pf :** >220°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.27 (2H, br s, NH), 8.27 (2H, s, H-9), 7.90 (4H, s, H-7, H-16), 7.73 (4H, s, H-11, H-14), 7.61 (2H, s, H-18), 7.47 (4H, s, H-12, H-13), 7.03 (2H, d, *J* = 8.7, H-6), 6.60 (2H, s, H-20), 5.91 (2H, s, H-3), 1.90 (6H, s, Me).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 178.0 (m, C-2), 166.6 (C-4), 135.9 (C-7), 132.7 (C-15), 132.0 (C-8), 131.2 (C-21), 130.4 (C-10), 130.1 (C-5), 129.9 (C-9), 129.0 (C-16), 128.9 (C-11), 128.2 (C-14), 128.1 (C-17), 127.8 (C-13), 127.2 (C-12), 126.4 (C-19), 126.3 (C-6), 126.0 (C-20), 123.3 (C-18), 117.3 (q, *J* = 282.3, C-1), 93.3 (C-3), 19.2 (Me).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -76.9 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 733.2290; trouvée 733.2272.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(Ethane-1,2-diylbis(azanedivl))bis(4-(4-(diméthoxyméthyl)phényl)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one) (40)**

**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 80%.

**Aspect :** Solide blanc.

**Pf :** 154-156°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 10.95 (2H, br s, NH), 7.52 (4H, d, *J* = 8.1, H-7, H-9), 7.19 (4H, d, *J* = 8.1, H-6, H-10), 5.41 (4H, s, H-3, H-11), 3.45-3.3.43 (4H, br s, H-12), 3.35 (12H, s, OMe).

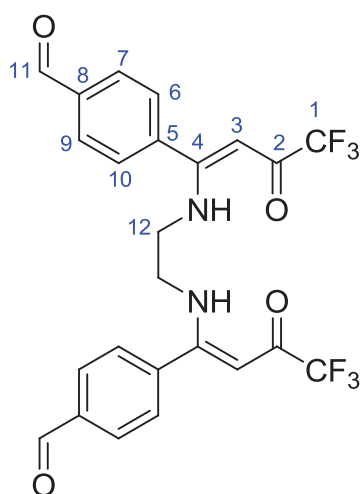
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 176.8 (q, *J* = 33.1, C-2), 170.5 (C-4), 140.8 (C-8), 133.1 (C-5), 127.4 (C-6, C-10), 127.2 (C-7, C-9), 117.3 (q, *J* = 286.9, C-1), 102.3 (C-11), 91.2 (C-3), 52.9 (OMe), 45.0 (C-12).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**4,4'-(1Z,1'Z)-1,1'-(Ethane-1,2-diylbis(azanedivl))bis(4,4,4-trifluoro-3-oxobut-1-ène-1,1-divl)dibenzaldéhyde (41)**

Le composé **40** (123.5 mg, 0.204 mmol), est mis en présence d'APTS (7.6 mg, 0.04 mmol), et l'ensemble est solubilisé dans un mélange THF (7 mL) et eau (1.8 mL). La solution est agitée à 60°C pendant 6h. Neutralisation avec ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solide et extraction de la phase organique par AcOEt (3 x 5 mL). Celle-ci est lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur

sulfate de sodium anhydre, filtrée, et le solvant évaporé sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : AcOEt).



**Rdt** : 86%.

**Aspect** : solide blanc.

**Pf** : >210°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm)** : 10.71 (2H, br s, NH), 10.09 (2H, s, H-11), 7.95 (4H, d, *J* = 8.1, H-7, H-9), 7.50 (4H, d, *J* = 8.1, H-6, H-10), 5.30 (2H, s, H-3), 3.36-3.35 (4H, br s, H-12).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm)** : 192.7 (C-11), 174.1 (q, *J* = 32.0, C-2), 169.0 (C-4), 138.3 (C-5), 137.0 (C-8), 129.7 (C-7, C-9), 128.1 (C-6, C-10), 89.2 (C-3), 45.1 (C-12).

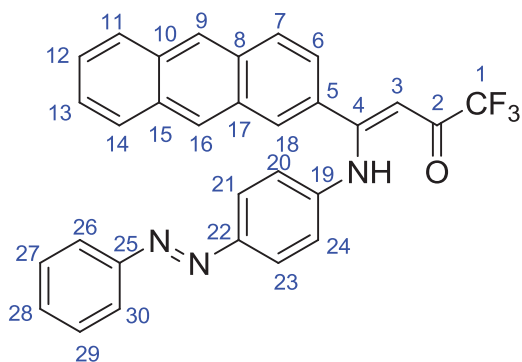
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm)** : -76.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 535.1068; trouvée 535.1052.

#### Procédure générale de formation des ligands hybrides

Une solution d'amine primaire (0.91 mmol) dans l'acétonitrile (4 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution de l'énone **22** (0.91 mmol) dans l'acétonitrile (4 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 5 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de chromatographie pour donner le produit désiré.

#### (Z)-4-(Anthracèn-2-yl)-1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phényldiazènyl)phénylamino)but-3-èn-2-one (L24H)



**Eluant** : EP/DCM (1/1).

**Rdt** : 68%.

**Aspect** : solide orange.

**Pf** : 158°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 12.68 (1H, br s, NH), 8.47 (1H, s, H-9), 8.40 (1H, s, H-16), 8.23 (1H, s, H-18), 8.05-8.01 (2H, m, H-21, H-23), 7.93-7.86 (3H, m, H-7, H-11, H-14), 7.74 (2H, d, *J* = 8.4, H-26, H-30), 7.57-7.48 (5H, m, H-12, H-13, H-27, H-28, H-29), 7.24 (1H, d, *J* = 8.7,

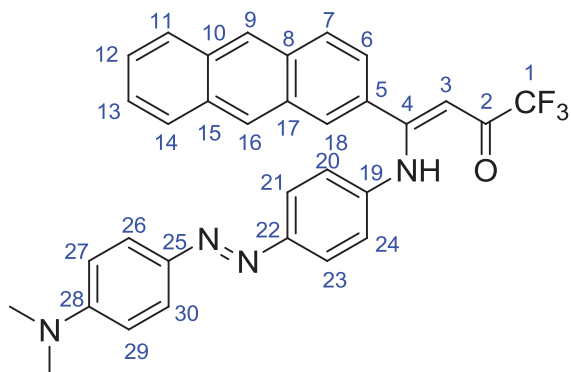
H-6), 7.02 (2H, d, *J* = 8.7, H-20, H-24), 6.01 (1H, s, H-3).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 178.3 (C-2), 165.4 (C-4), 152.4 (C-25), 149.7 (C-22), 140.3 (C-19), 132.8 (C-7), 132.1 (C-15), 131.3 (C-8), 131.1 (C-10), 130.7 (C-28), 130.4 (C-5), 129.5 (C-9), 129.0 (C-27, C-29), 128.2 (C-16), 128.1 (C-11, C-17), 127.8 (C-14), 126.5 (C-13), 126.4 (C-12), 126.2 (C-6), 123.8 (C-21, C-23), 123.7 (C-26, C-30), 123.6 (C-18), 122.8 (C-20, C-24), 117.0 (q, *J* = 286.8, C-1), 93.9 (C-3).

RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -77.9 (s,  $\text{CF}_3$ ).

HRMS (ESI) :  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  496.1637; trouvée 496.1624.

**(Z)-4-(Anthracèn-2-yl)-4-(4-((E)-4-(diméthylamino)phényl)diazényl)phénylamino)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (L25H)**



Eluant : EP/DCM (1/1).

Rdt : 60%.

Aspect : solide rouge.

Pf :  $>220^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 12.69 (1H, br s, NH), 8.45 (1H, s, H-9), 8.38 (1H, s, H-16), 8.21 (1H, s, H-18), 8.02-8.00 (2H, m, H-21, H-23), 7.87 (1H, d,  $J = 8.7$ , H-7), 7.80 (2H, d,  $J = 9.3$ , H-11, H-14), 7.64 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-26, H-30), 7.54-7.50 (2H, m, H-12, H-

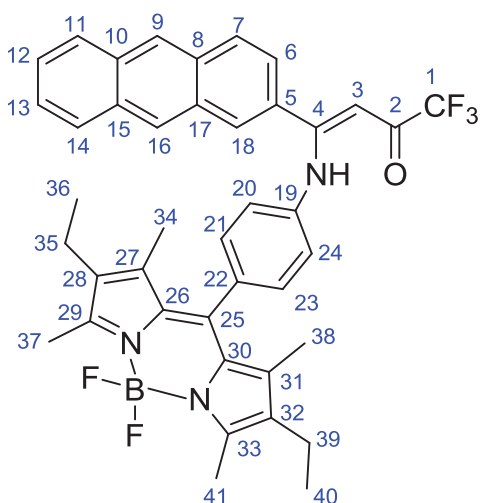
13), 7.22 (1H, d,  $J = 8.7$ , H-6), 6.98 (2H, d,  $J = 8.7$ , H-20, H-24), 6.70 (2H, d,  $J = 9.0$ , H-27, H-29), 5.95 (1H, s, H-3), 3.05 (6H, s,  $\text{NMe}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 177.7 (q,  $J = 33.2$ , C-2), 165.6 (C-4), 152.5 (C-25), 150.6 (C-22), 143.5 (C-19), 138.6 (C-7), 132.8 (C-15), 132.1 (C-8), 131.3 (C-10), 130.9 (C-28), 130.5 (C-5), 129.5 (C-9), 128.9 (C-16), 128.1 (C-11), 127.8 (C-17), 126.5 (C-14), 126.4 (C-13), 126.1 (C-12), 125.0 (C-21, C-23), 124.0 (C-26, C-30), 123.8 (C-6), 123.0 (C-20, C-24), 122.9 (C-18), 117.0 (q,  $J = 286.8$ , C-1), 111.4 (C-27, C-29), 93.4 (C-3), 40.2 ( $\text{NMe}_2$ ).

RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -76.9 (s,  $\text{CF}_3$ ).

HRMS (ESI) :  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  539.2059; trouvée 539.2053.

**(Z)-4-(Anthracèn-2-yl)-4-(4,4-difluoro-1,3,5,7-tétraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diazas-indacèn-8-(phénylamino))-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (L26H)**



Eluant : EP/DCM (1/1).

Rdt : 89%.

Aspect : solide rouge.

Pf :  $>210^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 12.45 (1H, br s, NH), 8.21 (1H, s, H-9), 8.15 (1H, s, H-16), 7.92 (1H, s, H-18), 7.82-7.77 (2H, m, H-11, H-14), 7.69 (1H, d,  $J = 9.0$ , H-7), 7.30 (2H, m, H-12, H-13), 7.05 (1H, d,  $J = 9.0$ , H-6), 6.84 (2H, d,  $J = 8.7$ , H-21, H-23), 6.80 (1H, d,  $J = 8.7$ , H-20, H-24), 5.85 (1H, s, H-3), 2.34 (6H, s, H-37, H-41), 2.07 (4H, q,  $J = 7.5$ , H-35, H-39), 1.03 (6H, s, H-34, H-38), 0.76 (6H, t,  $J = 7.5$ , H-36, H-40).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 177.8 (q,  $J = 33.4$ , C-2), 166.1 (C-4), 153.8 (C-29, C-33), 138.6 (C-27, C-31), 138.4 (C-22), 137.7 (C-7), 133.2 (C-19), 132.7 (C-8, C-15), 131.9

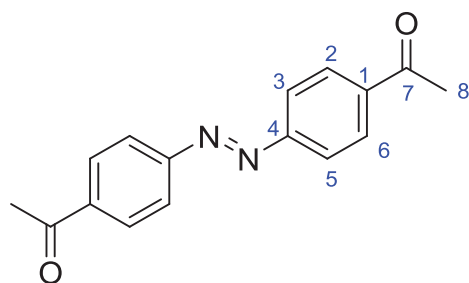
(C-10), 131.1 (C-28, C-32), 130.3 (C-5), 130.2 (C-9), 130.1 (C-26, C-30), 129.8 (C-16), 129.0 (C-21, C-23), 128.7 (C-11), 128.0 (C-14), 127.9 (C-17), 127.7 (C-13), 126.4 (C-12), 126.3 (C-6), 126.1 (C-25), 124.9 (C-20, C-24), 123.6 (C-18), 117.3 (q,  $J = 286.9$ , C-1), 93.1 (C-3), 16.8 (C-36, C-40), 14.3 (C-34, C-38), 12.3 (C-35, C-39), 11.7 (C-37, C-41).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -76.8 (s,  $\text{CF}_3$ ), -145.7 (q,  $J = 37.5$ ,  $\text{BF}_2$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{BF}_5\text{N}_3\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  694.3028 ; trouvée 694.3034.

**(E)-1,1'-(4,4'-(Diazene-1,2-diyl)bis(4,1-phénylène))diéthanone (42)<sup>1901</sup>**

Un broyat solide est réalisé entre  $\text{KMnO}_4$  (2 g, 12.6 mmol) et  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (2 g, 7.2 mmol). Celui-ci est mélangé à une solution de *p*-aminoacétophénone (705 mg, 5.22 mmol) dans le DCM (20 mL). Le mélange est placé à 45°C pendant 8h. Le brut est filtré sur Célite et purifié sur colonne de chromatographie (éluant : DCM) pour donner le produit désiré.



**Rdt :** 22%.

**Aspect :** solide orange.

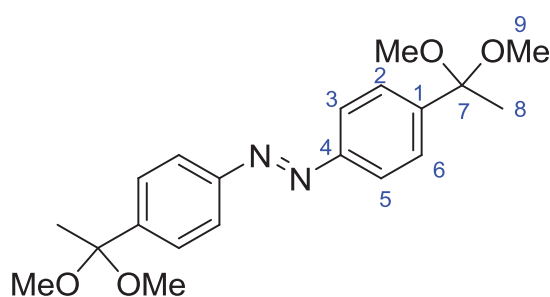
**Pf :** >210°C.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 8.12 (4H, d,  $J = 8.4$ , H-2, H-6), 8.01 (4H, d,  $J = 8.4$ , H-3, H-5), 2.67 (6H, s, H-8).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 197.3 (C-7), 154.8 (C-4), 138.9 (C-1), 129.4 (C-2, C-6), 123.2 (C-3, C-5), 26.8 (C-8).

**(E)-1,2-bis(4-(1,1-Diméthoxyéthyl)phényl)diazene (43)**

Composé obtenu à partir du dérivé carbonylé **42** suivant le protocole général d'acétalisation en doublant les quantités d'acide *p*-toluènesulfonique et de triéthylorthoformate.



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 99%.

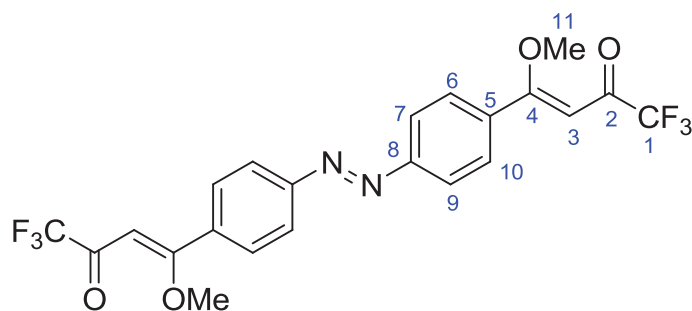
**Aspect :** Résine orange.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) :** 7.81 (4H, d,  $J = 8.4$ , H-3, H-5), 7.55 (4H, d,  $J = 8.4$ , H-2, H-6), 3.12 (12H, s, H-9), 1.48 (6H, s, H-8).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 152.1 (C-1), 145.7 (C-4), 127.0 (C-3, C-5), 122.5 (C-2, C-6), 101.5 (C-7), 49.0 (C-9), 25.9 (C-8).

**(3Z,3'Z)-4,4'-(4,4'-((E)-Diazene-1,2-diyl)bis(4,1-phénylène))bis(1,1,1-trifluoro-4-méthoxybut-3-èn-2-one) (44)**

Composé obtenu à partir de l'acétal **43** suivant le protocole général de trifluoroacétylation des diméthylacétals.



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 90%.

**Aspect :** solide orange.

**Pf :** 114-116°C.

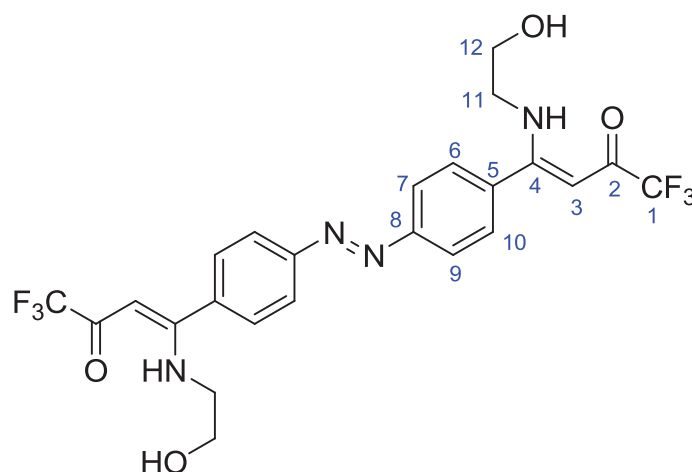
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) :** 7.96 (4H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.65 (4H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 5.89 (2H, s, H-3), 3.99 (6H, s, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.2 (q, *J* = 33.8, C-2), 176.8 (C-4), 153.7 (C-8), 136.1 (C-5), 129.9 (C-7, C-9), 122.6 (C-6, C-10), 116.7 (q, *J* = 290.4, C-1), 92.4 (C-3), 57.5 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -78.8 (s, CF<sub>3</sub>).

**(3Z,3'Z)-4,4'-(4,4'-(E)-Diazene-1,2-diyl)bis(4,1-phénylène))bis(1,1,1-trifluoro-4-(2-hydroxyéthylamino)but-3-èn-2-one) (L27H<sub>4</sub>)**

Composé obtenu à partir de l'énone **44** suivant le protocole général de formation des ligands tridentes en doublant la quantité d'éthanolamine.



**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 70%.

**Aspect :** solide orange.

**Pf :** 192-195°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.33 (2H, br s, NH), 8.10 (4H, d, *J* = 8.7, H-7, H-9), 7.80 (4H, d, *J* = 8.7, H-6, H-10), 5.44 (2H, s, H-3), 4.30 (2H, br s, OH), 3.76 (4H, t, *J* = 5.1, H-12), 3.55 (4H, q, *J* = 5.7, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, acétone-d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 176.8 (q, *J* = 32.0, C-2),

171.7 (C-4), 155.1 (C-8), 138.9 (C-5), 131.0 (C-7, C-9), 125.0 (C-6, C-10), 119.6 (q, *J* = 286.9, C-1), 90.9 (C-3), 62.4 (C-12), 49.7 (C-11).

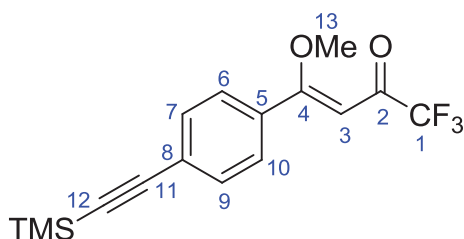
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 100.8 (s, CF<sub>3</sub>).

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-méthoxy-4-(4-((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)but-3-èn-2-one (45)**

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé bromé **19** (305 mg, 0.99 mmol) est mis en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (69.5 mg, 0.099 mmol), et de CuI (18.8 mg, 0.099 mmol). L'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (3 mL) et goutte à goutte sont ajoutés le triméthylsilylacétylène (0.15 mL, 1.09 mmol) et la triéthylamine (0.28 mL, 2.0 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 6 heures. De l'eau est rajoutée (5 mL) et la phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/DCM 1/1).



**Rdt** : 64%.

**Aspect** : huile jaunâtre.

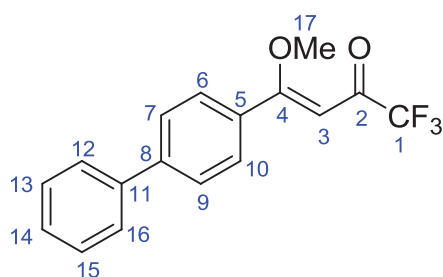
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.58-7.35 (4H, m, H-6, H-7, H-9, H-10), 5.82 (1H, s, H-3), 3.92 (3H, s, H-13), 0.28 (9H, s, TMS).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.0 (q, *J* = 28.5, C-2), 176.9 (C-4), 133.3 (C-5), 131.3 (C-7, C-9), 128.8 (C-6, C-10), 126.0 (C-8), 116.7 (q, *J* = 290.6, C-1), 104.3 (C-12), 96.7 (C-11), 92.0 (C-3), 57.3 (C-13), -0.26 (TMS).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -78.8 (s, CF<sub>3</sub>).

### (Z)-4-(Biphényl-4-yl)-1,1,1-trifluoro-4-méthoxybut-3-èn-2-one (46)<sup>[91]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé bromé **19** (100 mg, 0.32 mmol) est mis en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (11.1 mg, 0.0096 mmol), d'acide phénylboronique (42.7 mg, 0.35 mmol) et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (88.4 mg, 0.64 mmol) préalablement broyé et séché à l'étuve. L'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (3 mL) et le mélange est chauffé à 100°C pendant 8 heures. La solution est refroidie jusqu'à température ambiante et de l'eau (3 mL) est ajoutée. La phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. Le brut obtenu est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : 1/1 EP/DCM) pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 79%.

**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 90°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.72-7.59 (6H, m, H-7, H-9, H-12, H-13, H-15, H-16), 7.49-7.39 (3H, m, H-6, H-10, H-14), 5.86 (1H, s, H-3), 4.00 (3H, s, H-17).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.8 (C-2), 176.1 (C-4), 144.1 (C-8), 140.1 (C-5), 132.2 (C-11), 129.5 (C-12, C-16), 128.8 (C-13, C-15), 127.9 (C-14), 127.3 (C-6, C-10), 126.6 (C-7, C-9), 91.8 (C-3), 57.4 (C-17).

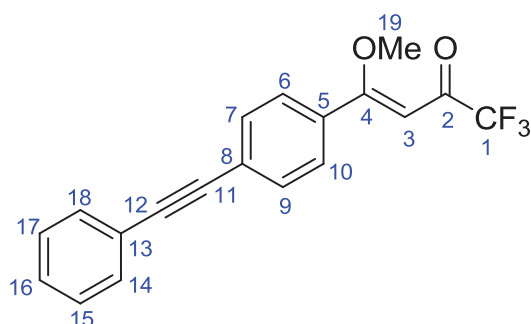
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -78.7 (s, CF<sub>3</sub>).

### (Z)-1,1,1-Trifluoro-4-méthoxy-4-(4-(phényléthynyl)phényl)but-3-èn-2-one (47)

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé bromé **19** (305 mg, 0.99 mmol) est mis en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (69.5 mg, 0.099 mmol), et de CuI (18.8 mg, 0.099 mmol). L'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (3 mL) et goutte à goutte sont ajoutés le phénylacétylène (0.12 mL, 1.09 mmol) et la triéthylamine (0.28 mL, 2.0 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 8 heures. De l'eau est rajoutée (5 mL) et la phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. Le brut est purifié par recristallisation dans EP.



**Rdt** : 57%.

**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 105°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.64-7.7.50 (6H, m, H-6, H-7, H-9, H-10, H-14, H-18), 7.38-7.36 (3H, m, H-15, H-16, H-17), 5.85 (1H, s, H-3), 3.96 (3H, s, H-19).

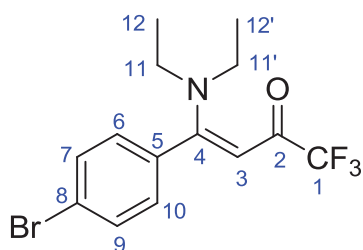
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.2 (C-2), 177.1 (C-4), 133.0 (C-5), 131.7 (C-14, C-18),

131.0 (C-7, C-9), 129.0 (C-15, C-17), 128.4 (C-16), 128.3 (C-6, C-10), 126.3 (C-13), 122.8 (C-8), 116.7 (q, *J* = 290.6, C-1), 92.0 (C-3), 91.5 (C-11), 88.8 (C-12), 57.4 (C-19).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -78.7 (s, CF<sub>3</sub>).

#### **(Z)-4-(4-Bromophényl)-4-(diéthylamino)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (48)**

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé bromé **19** (100 mg, 0.32 mmol), est mis en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (18.5 mg, 0.016 mmol) et l'ensemble est mis en solution dans l'acétonitrile anhydre (3 mL). On rajoute goutte à goutte l' $\alpha$ -méthylstyrène (0.06 mL, 0.48 mmol) et la triéthylamine (0.067 mL, 0.48 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 48 heures. De l'eau est ajoutée (3 mL) et la phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/DCM 1/1).



**Rdt** : 71%.

**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 129°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.58 (2H, d, *J* = 8.7, H-7, H-9), 7.05 (2H, d, *J* = 8.7, H-6, H-10), 5.41 (1H, s, H-3), 3.51 (2H, q, *J* = 6.9, H-11'), 3.09 (2H, q, *J* = 6.9, H-11), 1.34 (3H, t, *J* = 6.9, H-12'), 1.04 (3H, t, *J* = 6.9, H-12).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 190.3 (C-2), 166.3 (C-4), 134.8 (C-5), 132.6 (C-7, C-9), 129.1 (C-6, C-10), 123.7 (C-8), 118.2 (q, *J* = 290.9, C-1), 87.5 (C-3), 46.0 (C-11'), 44.8 (C-11), 14.7 (C-12'), 11.7 (C-12).

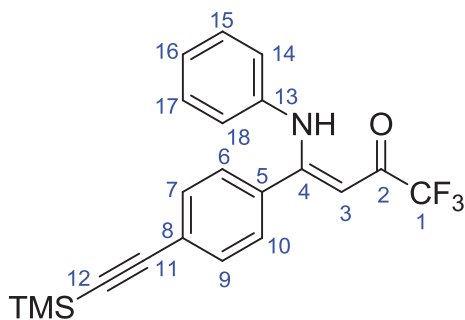
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.6 (s, CF<sub>3</sub>).

#### **Procédure générale d'addition de dérivés d'aniline sur les énones trifluorométhylées**

Une solution d'aniline ou de 4-bromoaniline (0.30 mmol) dans l'acétonitrile (2 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'énone (0.30 mmol) dans l'acétonitrile (2 mL). Le

mélange est agité à température ambiante pendant 5 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de chromatographie pour donner le produit désiré.

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-(phénylamino)-4-(4-((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)but-3-èn-2-one (L28H)**



**Eluant :** EP/DCM (1/1).

**Rdt :** 88%.

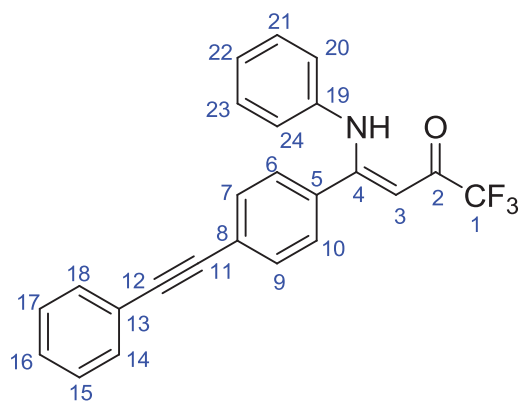
**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.46 (1H, br s, -NH) 7.41 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.26 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 7.21-7.10 (3H, m, H-15, H-16, H-17), 6.85-6.81 (2H, m, H-14, H-18), 5.70 (1H, s, H-3), 0.25 (9H, s, TMS).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.9 (q, *J* = 33.4, C-2), 165.4 (C-4), 137.7 (C-13), 133.6 (C-5), 132.1 (C-6, C-10), 129.2 (C-7, C-9), 128.2 (C-14, C-18), 126.0 (C-16), 125.6 (C-8), 124.0 (C-15, C-17), 117.2 (q, *J* = 286.9, C-1), 103.7 (C-11), 97.2 (C-12), 92.6 (C-3), -0.3 (TMS).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-(phénylamino)-4-(4-(phényléthynyl)phényl)but-3-èn-2-one (L29H)**



**Eluant :** EP/DCM (2/1).

**Rdt :** 87%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

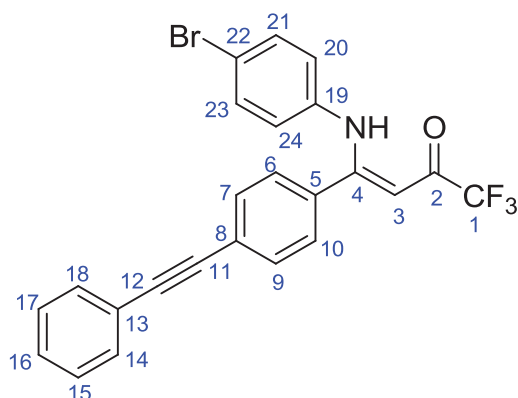
**Pf :** 73-75°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.49 (1H, br s, NH), 7.55-7.47 (4H, m, H-7, H-9, H-14, H-18), 7.38-7.30 (5H, m, H-6, H-10, H-15, H-16, H-17), 7.24-7.19 (2H, m, H-20, H-24), 7.15-7.10 (1H, m, H-22), 6.86 (2H, m, H-21, H-23), 5.74 (1H, s, H-3).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.7 (q, *J* = 33.6, C-2), 165.4 (C-4), 137.7 (C-19), 133.3 (C-5), 131.8 (C-14, C-18), 131.6 (C-7, C-9), 129.1 (C-6, C-10), 128.8 (C-16), 128.5 (C-15, C-17), 128.4 (C-21, C-23), 126.0 (C-22), 125.9 (C-13), 124.0 (C-20, C-24), 122.5 (C-8), 117.3 (q, *J* = 287.1, C-1), 92.6 (C-3), 91.9 (C-11), 88.3 (C-12).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NNaO [M+Na]<sup>+</sup> 414.1082 ; trouvée 414.1064.

**(Z)-4-(4-Bromophénylamino)-1,1,1-trifluoro-4-(4-(phényléthynyl)phényl)but-3-èn-2-one (L30H)**

**Eluant :** EP/DCM (2/1).

**Rdt :** 72%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

**Pf :** 187-190°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.37 (1H, br s, NH), 7.55-7.49 (4H, m, H-7, H-9, H-14, H-18), 7.38-7.28 (7H, m, H-6, H-10, H-15, H-16, H-17, H-21, H-23), 6.72 (2H, d, *J* = 8.7, H-20, H-24), 5.75 (1H, s, H-3).

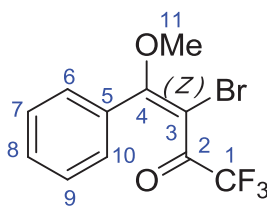
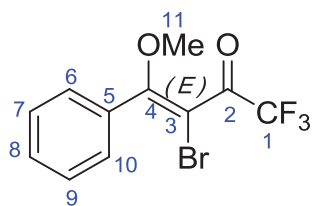
**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 178.0 (q, *J* = 34.0, C-2), 165.1 (C-4), 136.9 (C-19), 132.9 (C-5), 132.2 (C-21, C-23), 131.9 (C-14, C-18), 131.7 (C-7, C-9), 128.8 (C-16), 128.4 (C-6, C-10), 128.3 (C-15, C-17), 126.2 (C-13), 125.4 (C-20, C-24), 122.5 (C-8), 119.4 (C-22), 117.1 (q, *J* = 286.9, C-1), 93.1 (C-3), 92.2 (C-11), 88.1 (C-12).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**(E/Z)-3-Bromo-1,1,1-trifluoro-4-méthoxy-4-phénylbut-3-èn-2-one (49a et 49b)**

**Protocole A :** L'énone **18** (146 mg, 0.63 mmol) est placée en solution dans du DCM anhydre (1 mL) sous atmosphère inerte d'argon et à 0°C. Du dibrome (0.036 mL, 0.70 mmol) est ajouté goutte à goutte et la solution est agitée à 0°C pendant 30 minutes. De la pyridine (0.06 mL, 0.70 mmol) est ajoutée goutte à goutte et on laisse lentement revenir la solution à température ambiante. Celle-ci est agitée à cette température pendant 6 heures. La solution est versée dans l'eau (10 mL), et la phase organique est extraite au DCM (3 x 10 mL), lavée avec une solution HCl 2N (10 mL), puis à l'eau (2 x 10 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée, et le solvant évaporé sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : 1/1 EP/DCM).

**Protocole B :** Sous atmosphère inerte d'argon, l'énone **18** (130 mg, 0.56 mmol) est solubilisée dans le DCM anhydre (3 mL). Du NBS (101.5 mg, 0.57 mmol) est rajouté à la solution et celle-ci est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Le mélange est versé dans l'eau (7 mL), et la phase organique est extraite au DCM (3 x 7 mL), lavée avec une solution aqueuse d'HCl 2N (7 mL), puis à l'eau (2 x 7 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et le solvant évaporé sous pression réduite. Le brut obtenu est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/DCM 1/1) pour donner les produits désirés.



**Rdt** : 85% (protocole A).  
72% (protocole B).

**Aspect** : huile jaunâtre.

**Forme E** :

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.54-7.46 (3H, m, H-7, H-8, H-9), 7.26-

7.23 (2H, m, H-6, H-10), 3.61 (3H, s, H-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -72.3 (s, CF<sub>3</sub>).

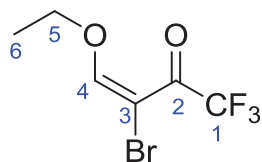
**Forme Z** :

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.54-7.46 (3H, m, H-7, H-8, H-9), 7.26-7.23 (2H, m, H-6, H-10), 3.58 (3H, s, H-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -73.9 (s, CF<sub>3</sub>).

### (E)-3-Bromo-4-éthoxy-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (50)<sup>[92]</sup>

L'énone **1** (504 mg, 3.00 mmol) est placée en solution dans du DCM anhydre (2 mL) sous atmosphère inerte d'argon et à 0°C. Du dibrome (0.17 mL, 3.30 mmol) est ajouté goutte à goutte et la solution est agitée à 0°C pendant 30 minutes. De la pyridine (0.31 mL, 3.30 mmol) est ajoutée goutte à goutte et on laisse lentement revenir la solution à température ambiante. Celle-ci est agitée à cette température pendant 5 heures. La solution est versée dans l'eau (15 mL), et la phase organique est extraite au DCM (3 x 15 mL), lavée avec une solution aqueuse d'HCl 2N (15 mL), puis à l'eau (2 x 15 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée, et le solvant évaporé sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/DCM 1/1).



**Rdt** : 83%.

**Aspect** : huile jaunâtre.

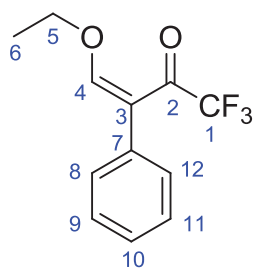
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.96 (1H, s, H-4), 4.37 (2H, q, *J* = 7.2, H-5), 1.39 (3H, t, *J* = 7.2, H-6).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 173.9 (q, *J* = 35.5, C-2), 164.8 (C-4), 115.7 (q, *J* = 289.2, C-1), 98.9 (C-3), 73.4 (C-5), 15.0 (C-6).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -69.9 (s, CF<sub>3</sub>).

### (Z)-4-éthoxy-1,1,1-trifluoro-3-phénylbut-3-èn-2-one (51)<sup>[93]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, le composé bromé **50** (150 mg, 0.607 mmol) est mis en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (34.6 mg, 0.03 mmol), d'acide phénylboronique (76.8 mg, 0.63 mmol) et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (167.7 mg, 1.21 mmol) préalablement broyé et séché à l'étuve. L'ensemble est mis en solution dans du toluène anhydre (6 mL) et le mélange est chauffé à 100°C pendant 8 heures. De l'eau (6 mL) est ajoutée au mélange et la phase organique est extraite à l'AcOEt (3 x 10 mL), lavée à l'eau (2 x 10 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. Le brut obtenu est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/DCM 1/1) pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 24%.

**Aspect** : huile jaunâtre.

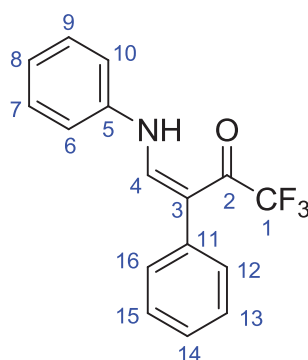
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.75 (1H, s, H-4), 7.39-7.33 (3H, m, H-9, H-10, H-11), 7.24 (2H, d, *J* = 8.4, H-8, H-12), 4.23 (2H, q, *J* = 7.2, H-5), 1.36 (3H, t, *J* = 7.2, H-6).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 179.3 (C-2), 164.5 (C-4), 130.5 (C-3), 130.3 (C-8, C-12), 128.0 (C-9, C-11), 127.9 (C-10), 117.0 (q, *J* = 290.2, C-1), 116.9 (C-7), 72.4 (C-5), 15.2 (C-6).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -69.7 (s, CF<sub>3</sub>).

### (Z)-1,1,1-Trifluoro-3-phényl-4-(phénylamino)but-3-èn-2-one (L31H)

Une solution d'aniline (0.014 mL, 0.16 mmol) dans l'acétonitrile (1 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'énone **51** (36 mg, 0.15 mmol) dans l'acétonitrile (1 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de chromatographie (éluant : EP/DCM 1/1) pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 84%.

**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 77°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 12.25 (1H, br s, NH), 7.65 (1H, d, *J* = 13.2, H-4), 7.40-7.31 (7H, m, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10, H-12, H-16), 7.16-7.13 (3H, m, H-13, H-14, H-15).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.4 (C-2), 151.4 (C-4), 138.8 (C-5), 131.0 (C-12, C-16), 129.9 (C-7, C-9), 129.5 (C-11), 128.6 (C-3), 128.2 (C-13, C-15), 127.6 (C-8), 125.6 (C-14), 117.4

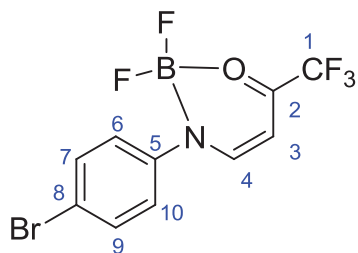
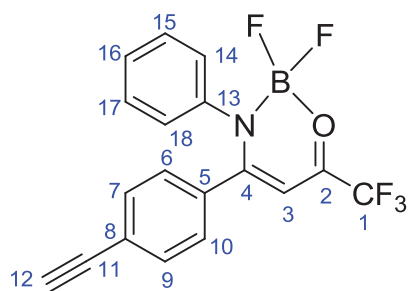
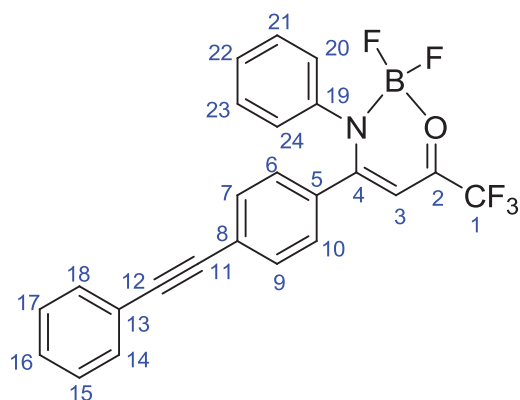
(C-6, C-10), 113.4 (q, *J* = 288.6, C-1).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -71.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>NO [M+H]<sup>+</sup> 292.0944 ; trouvée 292.0945.

### Protocole général de formation des complexes de BF<sub>2</sub>

Sous atmosphère inerte d'argon, le ligand énamine (1 mmol), est mis en solution dans l'acétonitrile anhydre (7 mL) en présence de triéthylamine (0.56 mL, 4 mmol). BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (0.86 mL, 7 mmol) est ajouté goutte à goutte à la solution et celle-ci est agitée à température ambiante pendant 5 heures. Le mélange est lavé avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> (5 mL) et la phase organique est extraite avec AcOEt (3 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite. Le brut est recristallisé dans EP (**52**) ou purifié par colonne de chromatographie.

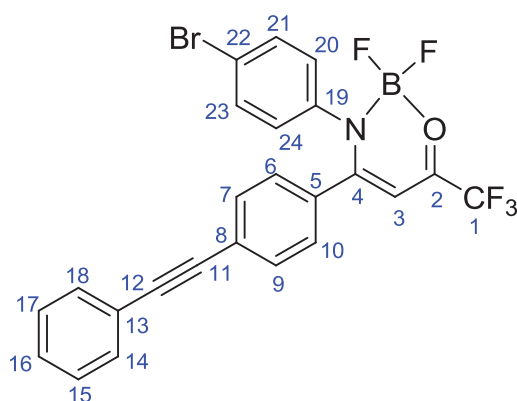
**3-(4-Bromophényl)-2,2-difluoro-6-(trifluorométhyl)-2,3-dihydro-1,3,2-oxazaborinin-1-ium-2-uide (52)****Rdt** : 39%.**Aspect** : solide blanc.**Pf** : 100°C.**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 8.07 (1H, br s, H-4), 7.61 (2H, d, *J* = 8.7, H-7, H-9), 7.32 (2H, d, *J* = 8.7, H-6, H-10), 6.24 (1H, d, *J* = 5.4, H-3).**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 176.6 (C-2), 161.7 (C-4), 140.5 (C-5), 133.0 (C-7, C-9), 125.0 (C-6, C-10), 116.6 (q, *J* = 271.4, C-1), 123.9 (C-8), 95.2 (C-3).**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -74.5 (CF<sub>3</sub>), -130.4 (q, *J* = 16.1, BF<sub>2</sub>).**4-(4-Ethynylphényl)-2,2-difluoro-3-phényl-6-(trifluorométhyl)-2,3-dihydro-1,3,2-oxazaborinin-1-ium-2-uide (53)****Eluant** : EP/AcOEt (2/1).**Rdt** : 11%.**Aspect** : résine jaunâtre.**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.40 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 7.30-7.28 (3H, m, H-15, H-16, H-17), 7.17 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.15-7.13 (2H, m, H-14, H-18), 6.26 (1H, s, H-3), 3.21 (1H, s, H-12).**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 171.5 (C-2), 157.8 (C-4), 139.8 (C-5), 132.8 (C-6, C-10), 130.5 (C-13), 129.7 (C-15, C-17), 129.1 (C-16), 129.0 (C-7, C-9), 126.6 (C-14, C-18), 126.2 (C-8), 113.3 (C-1), 111.9 (q, *J* = 296.4, C-1), 98.5 (C-3), 82.3 (C-11), 81.2 (C-12).**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -74.4 (CF<sub>3</sub>), -132.7 (q, *J* = 16.3, BF<sub>2</sub>).**2,2-Difluoro-3-phényl-4-(4-(phényléthynyl)phényl)-6-(trifluorométhyl)-2,3-dihydro-1,3,2-oxazaborinin-1-ium-2-uide (54)****Eluant** : EP/AcOEt (4/1).**Rdt** : 70%.**Aspect** : solide jaunâtre.**Pf** : 157°C.**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.53-7.49 (2H, m, H-6, H-10), 7.44 (2H, d, *J* = 8.4, H-14, H-18), 7.38-7.29 (6H, m, H-7, H-9, H-15, H-17, H-21, H-23), 7.20 (2H, d, *J* = 8.4, H-20, H-24), 7.19-7.15 (2H, m, H-16, H-22), 6.31 (1H, s, H-3).**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 171.2 (C-2), 158.9 (C-4), 139.5 (C-5), 131.8 (C-6, C-10), 131.7 (C-21, C-23), 129.2 (C-14, C-18),

129.1 (C-19), 128.7 (C-15, C-17), 128.6 (C-16), 128.5 (C-7, C-8, C-9), 127.2 (C-13), 126.2 (C-20, C-24), 122.2 (C-22), 114.1 (q,  $J = 298.3$ , C-1), 98.2 (C-3), 93.1 (C-11), 87.8 (C-12).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -74.3 ( $\text{CF}_3$ ), -132.8 (q,  $J = 19.5$ ,  $\text{BF}_2$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BF}_5\text{NNaO}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  462.1065 ; trouvée 462.1041.

**3-(4-Bromophényl)-2,2-difluoro-4-(4-(phényléthynyl)phényl)-6-(trifluorométhyl)-2,3-dihydro-1,3,2-oxazaborinin-1-ium-2-uide (55)**



**Eluant :** EP/AcOEt (4/1).

**Rdt :** 84%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

**Pf :** 176°C.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 7.54-7.36 (9H, m, H-6, H-10, H-14, H-15, H-16, H-17, H-18, H-21, H-23), 7.20 (2H, d,  $J = 8.4$ , H-7, H-9), 7.04 (2H, d,  $J = 8.7$ , H-20, H-24), 6.31 (1H, s, H-3).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 171.4 (C-2), 158.0 (C-4), 138.5 (C-5), 132.5 (C-21, C-23),

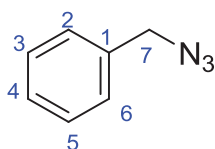
132.0 (C-6, C-10), 131.7 (C-14, C-18), 129.1 (C-19), 128.7 (C-15, C-17), 128.5 (C-7, C-9), 127.8 (C-20, C-24), 127.6 (C-16), 124.3 (C-8), 122.7 (C-13), 122.1 (C-22), 115.8 (q,  $J = 287.5$ , C-1), 96.5 (C-3), 93.5 (C-11), 87.7 (C-12).

**RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** -74.3 ( $\text{CF}_3$ ), -132.4 (q,  $J = 20.3$ ,  $\text{BF}_2$ ).

**HRMS (ESI) :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{BBrF}_5\text{NNaO}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  540.0170 ; trouvée 540.0149.

**(Azidométhyl)benzène (56)**<sup>[123]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, le bromoéthylbenzène (510 mg, 3.0 mmol) est mis en solution dans du DMF anhydre (3 mL). De l'azoture de sodium (390 mg, 6.0 mmol) et de l'iodure de potassium (10 mg, 0.06 mmol) sont ajoutés au mélange. La solution est agitée à 90 °C pendant 16 heures. De l'eau est ajoutée au mélange (5 mL) et la phase organique est extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 10 mL), lavée à l'eau (4 x 10 mL), séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite pour donner le produit désiré.



**Rdt :** 80%.

**Aspect :** huile jaunâtre.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 7.38 (5H, m, H-2, H-3, H-4, H-5), 4.34 (2H, s, H-7).

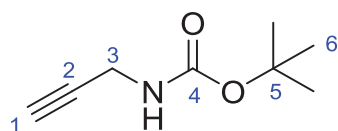
**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 135.2 (C-1), 128.7 (C-4), 128.1 (C-2, C-6), 128.0 (C-3, C-5), 54.6 (C-7).

**tert-Butyl prop-2-ynylcarbamate (57)**<sup>[124]</sup>

Sous atmosphère inerte d'argon, la propargylamine (0.83 mL g, 12.9 mmol) est solubilisée dans du dichlorométhane anhydre (6.5 mL). Du di-*tert*-butyl dicarbonate (1.4 g,



6.45 mmol) est ajouté à la solution et celle-ci est agitée à température ambiante pendant 24 heures. De l'eau est ajoutée au mélange (15 mL) et la phase organique est extraite au DCM (3 x 15 mL), lavée à l'eau (2 x 15 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée, et le solvant évaporé sous pression réduite pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 80%.

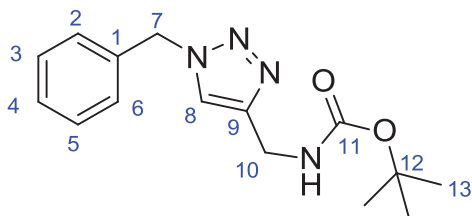
**Aspect** : huile jaunâtre.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 5.92 (1H, s, NH), 3.90 (2H, d, *J* = 3.0, H-3), 2.37 (1H, t, *J* = 2.1, H-1), 1.45 (9H, s, H-6).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 155.2 (C-4), 80.1 (C-2), 80.0 (C-5), 71.2 (C-1), 30.4 (C-3), 28.3 (C-6).

### tert-Butyl (1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthylcarbamate (58)<sup>[125]</sup>

L'(azidométhyl)benzène **56** (86 mg, 0.64 mmol) est mis en solution dans le *t*-BuOH (1.55 mL) en présence de l'alcyne **57** (100 mg, 0.64 mmol). Une solution aqueuse de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (1.6 mg, 0.0064 mmol) et d'ascorbate de sodium (13 mg, 0.064 mmol) dans 1.55 mL d'eau est ajoutée à la solution d'azide dans le *t*-BuOH. Le mélange est agité vigoureusement à température ambiante pendant 24 heures. De l'eau est ajoutée (3mL) et la phase organique est extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 5 mL), lavée à l'eau (2 x 5 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite pour donner le produit désiré.



**Rdt** : 95%.

**Aspect** : solide marron.

**Pf** : 88°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 7.38 (1H, s, H-8), 7.25-7.20 (3H, m, H-3, H-4, H-5), 7.15-7.11 (2H, m, H-2, H-6), 5.39 (1H, s, NH), 5.37 (2H, s, H-7),

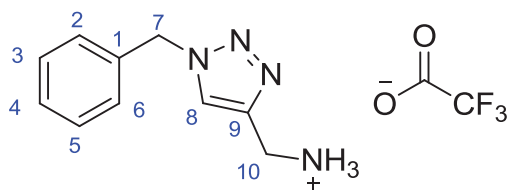
4.25 (2H, d, *J* = 6.0, H-10), 1.30 (9H, s, H-13).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 155.6 (C-11), 145.4 (C-9), 134.2 (C-1), 128.5 (C-3, C-5), 128.1 (C-4), 127.5 (C-2, C-6), 121.4 (C-8), 78.9 (C-12), 53.5 (C-7), 35.6 (C-10), 27.8 (C-13).

### (1-Benzyl-1H-[1,2,3]-triazol-4-yl)-méthylammonium trifluoroacétate (59)

De l'acide trifluoroacétique (0.73 mL, 10 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution de **58** (287 mg, 1.0 mmol) à 0°C dans le DCM (20 mL). Le mélange est lentement laissé revenir à température ambiante et est agité à cette température pendant 24 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et l'huile marron obtenue est triturée avec de l'éther diéthylique. Le surnageant est retiré et une évaporation à sec de l'huile résiduelle donne le sel désiré.





**Rdt** : 93%.

**Aspect** : huile marron.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm)** : 8.07(1H, s, H-8), 7.26-7.23 (5H, m, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 5.45 (2H, s, H-7), 4.30 (2H, s, H-10).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm)** : 160.80 (q, *J* = 35.9, CO), 134.4 (C-8), 129.0 (C-3, C-5), 128.6 (C-4), 128.0 (C-2, C-6), 125.4 (C-9), 54.0 (C-7), 34.1 (C-10).

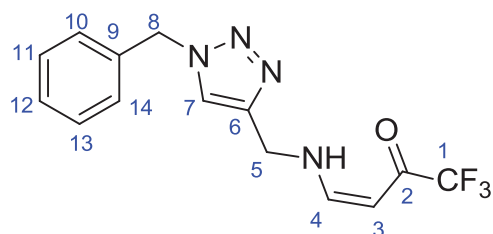
**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm)** : -75.8 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>[M-F<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 189.1140; trouvée 189.1134.

### Mode opératoire général de formation des ligands hybrides triazoles-énaminones

Le sel **59** (302 mg, 1 mmol) est placé en solution dans l'acétonitrile (2 mL) en présence de triéthylamine (0.14 mL, 1.2 mmol). La solution est agitée pendant 1 heure à température ambiante. Une solution d'énone trifluorométhylée (1 mmol) dans l'acétonitrile (6 mL) est ajoutée goutte à goutte à la solution de sel **59**. Le mélange est agité à température ambiante pendant 8 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut obtenu est purifié sur colonne de chromatographie pour donner le ligand désiré.

### (Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)amino)-1,1,1-trifluorobut-3-èn-2-one (L32H)



**Eluant** : EP/AcOEt (1/1).

**Rdt** : 80%.

**Aspect** : solide jaunâtre.

**Pf** : 108°C.

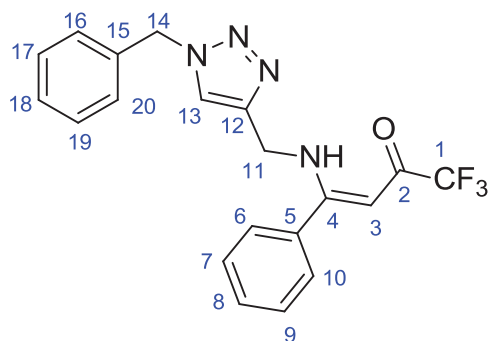
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 10.35 (1H, br s, NH), 7.47 (1H, s, H-7), 7.30 (6H, m, H-4, H-10, H-11, H-12, H-13, H-14) 5.46 (2H, s, H-8), 5.32 (1H,

d, *J* = 6.9, H-3), 4.54 (2H, d, *J* = 6.0, H-5).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : 177.9 (q, *J* = 33.1, C-2), 157.8 (C-4), 143.4 (C-6), 134.2 (C-9), 128.9 (C-11, C-13) 128.6 (C-12), 127.9 (C-10, C-14), 121.9 (C-7), 116.9 (q, *J* = 287, C-1), 87.5 (C-3), 54.0 (C-8), 44.1 (C-5).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)** : -77.9 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI)** : *m/z* calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 311.1120; trouvée 311.1110.

**(Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)amino)-1,1,1-trifluoro-4-phénylbut-3-èn-2-one (L33H)**

**Eluant :** EP/AcOEt (3/1).

**Rdt :** 44%.

**Aspect :** solide marron.

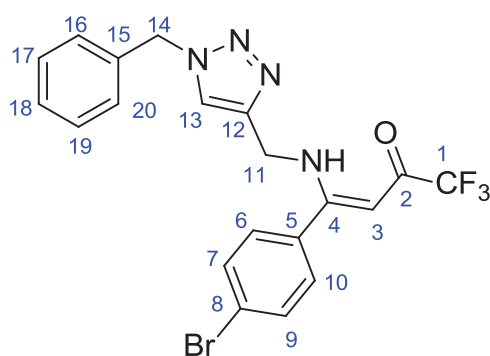
**Pf :** 109°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.33 (1H, s, NH), 7.44 (11H, m, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10, H-13, H-16, H-17, H-18, H-19, H-20), 5.53 (2H, s, H-3), 5.49 (2H, s, H-14), 4.60 (2H, d, *J* = 6.3, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 175.8 (q, *J* = 32.6, C-2), 170.1 (C-4), 143.4 (C-12), 134.2 (C-5), 132.9 (C-15), 130.3 (C-18), 128.7 (C-17, C-19), 128.5 (C-16, C-20), 128.3 (C-8), 127.6 (C-7, C-9), 127.2 (C-6, C-10), 121.8 (C-13), 117.2 (q, *J* = 286.0, C-1), 90.2 (C-3), 53.7 (C-14), 40.4 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.1 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 387.1433; trouvée 387.1428.

**(Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)amino)-4-(4-bromophényl)-1,1,1-trifluoro but-3-èn-2-one (L34H)**

**Eluant :** EP/AcOEt (3/1).

**Rdt :** 87%.

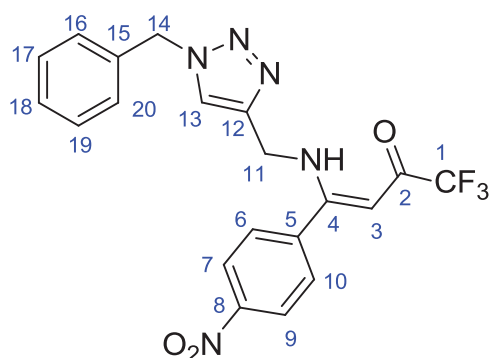
**Aspect :** résine incolore.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.24 (1H, br s, NH), 7.55 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.42 (1H, s, H-13), 7.34-7.32 (5H, m, H-6, H-10, H-17, H-18, H-19), 7.25-7.22 (2H, m, H-16, H-20), 5.47 (2H, s, H-14), 5.40 (1H, s, H-3), 4.51 (2H, d, *J* = 6.3, H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 176.5 (q, *J* = 33.1, C-2), 167.0 (C-4), 143.5 (C-5), 134.2 (C-12), 132.0 (C-7, C-9), 129.1 (C-17, C-19), 128.9 (C-16, C-20), 128.6 (C-18), 127.9 (C-6, C-10), 125.0 (C-8), 121.7 (C-13), 117.2 (q, *J* = 286.9, C-1), 90.4 (C-3), 54.0 (C-14), 40.5 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.0 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>4</sub>NaO [M+Na]<sup>+</sup> 487.0357; trouvée 487.0342.

**(Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)amino)-1,1,1-trifluoro-4-(4-nitrophényl)but-3-èn-2-one (L35H)**

**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 54%.

**Aspect :** solide jaunâtre.

**Pf :** 120°C.

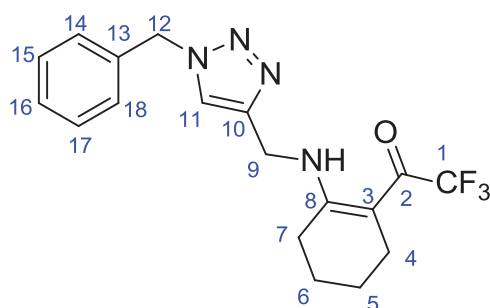
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 11.20 (1H, br s, NH), 8.31 (2H, d, *J* = 8.4, H-7, H-9), 7.71 (2H, d, *J* = 8.4, H-6, H-10), 7.43 (1H, s, H-13), 7.38 (3H, s, H-16, H-18, H-20), 7.28 (2H, s, H-17, H-19), 5.52 (2H, s, H-14), 5.44 (1H, s, H-3), 4.51 (2H, d, *J* = 6.3,

H-11).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 177.2 (q, *J* = 33.5, C-2), 167.5 (C-4), 148.9 (C-8), 143.3 (C-5), 139.2 (C-12), 134.1 (C-15), 129.1 (C-17, C-19), 129.0 (C-16, C-20), 128.9 (C-18), 128.1 (C-7, C-9), 124.0 (C-6, C-10), 121.7 (C-13), 116.5 (q, *J* = 286.0, C-1), 90.7 (C-3), 54.3 (C-14), 40.6 (C-11).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -77.2 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 454.1103; trouvée 454.1090.

**1-(2-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)amino)cyclohex-1-en-1-yl)-2,2,2-trifluoroéthanone (L36H)**

**Eluant :** EP/AcOEt (1/1).

**Rdt :** 60%.

**Aspect :** solide marron.

**Pf :** 74°C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.09 (1H, br s, NH), 7.41 (1H, s, H-11), 7.29-7.27 (3H, m, H-15, H-16, H-17), 7.20-7.17 (2H, m, H-14, H-18), 5.41 (2H, s, H-12), 4.52 (2H, d, *J* = 6.0, H-9), 2.54-

2.52 (2H, m, H-4), 2.39-2.37 (2H, m, H-7), 1.62-1.52 (4H, m, H-5, H-6).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 174.8 (q, *J* = 31.0, C-2), 169.1 (C-8), 144.1 (C-10), 134.2 (C-13), 129.0 (C-15, C-17), 128.7 (C-16), 127.9 (C-14, C-18), 121.7 (C-11), 98.0 (C-3), 54.1 (C-12), 38.4 (C-9), 27.0 (C-7), 22.2 (C-5, C-6), 21.0 (C-4).

**RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** -72.3 (s, CF<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI) :** *m/z* calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>NaO [M+Na]<sup>+</sup> 387.1409; trouvée 387.1403.

**Synthèse des complexes mononucléaires**

Les ligands bidentes et tétradentes (0.2 mmol) sont solubilisés dans du dichlorométhane (3 mL) en présence de Et<sub>3</sub>N (0.11 mL, 0.8 mmol). Une solution de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (25.6 mg, 0.15 mmol pour la complexation des ligands bidentes et 51.1 mg, 0.30

mmol pour la complexation des ligands tétradentes) dans du MeOH (3 mL) est ajouté goutte à goutte sous agitation à la solution de ligand. Un rapide changement de couleur atteste de la formation du complexe et l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 2 heures. Une évaporation rapide du solvant génère la formation d'un précipité qui est filtré et lavé au MeOH froid pour conduire au complexe désiré pur. Dans certains cas ([Cu(L18)] et [Cu(L19)]) un passage rapide du complexe sur colonne de chromatographie permet une totale purification. Une évaporation lente des solvants d'une solution de complexe dans un mélange DCM/MeOH (1/1) (et DCM/MeOH/Toluène 1/1/0.1 pour [Cu(L4)<sub>2</sub>]) permet d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour un enregistrement de leur structure par diffraction des rayons X.

### Synthèse des cubanes de Cu<sup>II</sup>

Les différents ligands tridentes (1 mmol), sont mis en solution dans du dichlorométhane (20 mL) en présence de Et<sub>3</sub>N (0.28 mL, 2 mmol). Une solution de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (444 mg, 1.2 mmol) dans du méthanol (10 mL) est ajoutée goutte à goutte à la solution de ligand. Un changement rapide de couleur atteste de la formation du complexe et l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 2 heures. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le brut obtenu est rapidement purifié sur colonne de chromatographie (éluant : AcOEt). Une évaporation lente des solvants d'une solution de complexe dans un mélange AcOEt/Acétone (1/1) pour [Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>], un mélange EP/DCM (9/1) pour [Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>], toluène pour [Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>] et un mélange DCM/MeOH (1/1) pour [Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>], permet d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour un enregistrement de leur structure par diffraction des rayons X.

### Synthèse du cubane de Ni<sup>II</sup>

Le ligand L9H<sub>2</sub> (67 mg, 0.26 mmol) est mis en solution dans du dichlorométhane (4 mL) en présence de DBU (0.15 mL, 1.04 mmol). Une solution de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (66.6 mg, 0.28 mmol) dans du méthanol (1 mL) est ajouté goutte à goutte à la solution de ligand. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 4 heures. Une évaporation rapide des solvants engendre la précipitation du complexe qui est filtré et lavé rapidement avec du MeOH froid. Une évaporation lente d'une solution de complexe dans le DCM permet d'en obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour un enregistrement de sa structure par diffraction des rayons X.

### Synthèse du cluster [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>]

Le ligand L9H<sub>2</sub> (50 mg, 0.19 mmol) est mis en solution dans le DCM (3 mL) en présence de DBU (0.11 mL, 0.77 mmol). Une solution de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (88 mg, 0.2 mmol) dans du méthanol (2 mL) est ajouté goutte à goutte à la solution de ligand. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Une solution de Cu(Cl<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O (34 mg, 0.2 mmol) dans du méthanol (2 mL) est ajouté goutte à goutte à la solution de ligand et dysprosium et le mélange est agité à 80°C pendant 4 heures. Une évaporation rapide du

méthanol engendre la précipitation du complexe bleu intense qui est filtré et lavé rapidement au méthanol froid. Une évaporation lente d'une solution du complexe dans un mélange DCM/MeOH (1/1) permet d'en obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour en enregistrer la structure par diffraction des rayons X.

### **Synthèse des complexes à base de ligands hybrides triazole-énaminones**

Une solution de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (184 mg, 1.08 mmol) dans du méthanol (10 mL) est ajouté goutte à goutte à une solution de ligand **L32H** ou **L34H** (2.2 mmol) dans le dichlorométhane (20 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le précipité formé est filtré sur gel de silice. Des monocristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution de complexe dans un mélange DCM/MeOH 1/1.

---

# **Bibliographie**

---

1. A. Fert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 5956-5967.
2. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
3. C. Girard, A. Dereux, C. Joachim, *Europhysics Lett.* **1998**, *44*, 686-692. C. Girard, C. Joachim, S. Gauthier, *Rep. Prog. Phys.* **2002**, *63*, 893-938.
4. a) V. A. Reznikov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 899-905. b) G. V. Romanenko, I. V. Korobkov, V. I. Ovcharenko, *J. Struct. Chem.* **2000**, *41*, 1035-1040. c) E. Y. Fursova, V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, I. P. Asanov, L. N. Mazalov, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 251-260. d) G. Pilet, J. B. Tommasino, F. Fenain, R. Matrak, M. Médebielle, *Dalton Trans.* **2008**, 5621-5626. e) G. Pilet, M. Médebielle, J. B. Tommasino, G. Chastanet, B. Le Guennic, C. Train, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4718-4726.
5. a) T. Ono, Y. Hayakawa, Fluorine-Based Crystal Engineering, in : *Fluorine-Containing Synthons*, ACS Symposium Series, **2005**, *911*, 498-513. b) D. Chopra, T. N. Guru Row, *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 2175-2186.
6. a) M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, *Synthesis* **1986**, 1013-1014. b) E. Okada, T. Kinomura, Y. Higashiyama, H. Takeuchi, M. Hojo, *Heterocycles* **1997**, *46*, 129-132. c) M. Médebielle, O. Onomura, R. Keirouz, E. Okada, H. Yano, T. Terauchi, *Synthesis* **2002**, 2601-2608. d) F. Fenain, M. Médebielle, M. Rocher, O. Onomura, E. Okada, D. Shibata, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1286-1299.
7. a) J. L. Ségura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372-1409. b) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419-5448. c) M. Fourmigué, L. Ouahab, *Conducting and Magnetic Organometallic Molecular Materials*, Springer, Heidelberg, **2009**. d) F. Pointillard, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11926-11941. e) F. Pointillard, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 978-984.
8. a) B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2612-2630. b) R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321-1338. c) V. Chemistruck, D. Chambers, D. J. R. Brook, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1850-1857.
9. K. Ichimura, *Photochromism : Molecules and Systems*, H. Durr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam **1990**.
10. G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201.
11. N. Singhal, P. K. Sharma, R. Dudhe, N. Kumar, *J. Chem. Pharm. Res.* **2011**, *3*, 126-133.
12. a) J. V. Greenhill, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 277-294. b) A. A. Elassar, A. A. El-Khair, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8463-8480. c) H. M. C. Ferraz, E. R. S. Gonçalo, *Quim. Nova* **2007**, *30*, 957-964.
13. R. S. Robinson, M. C. Dovey, D. Gravestock, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6787-6789.
14. S. V. Druzhinin, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7753-7808.
15. R. Dalpozzo, A. De Nino, M. Nardi, B. Russo, A. Procopio, *Synthesis* **2006**, 1127-1132.
16. E. Dominguez, E. Ibeas, E. M. De Marigorta, J. K. Palacios, R. SanMartin, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5435-5439.



- 
17. E. Vilsmaier, R. Dorrenbacher, L. Müller, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 8103-8116.
  18. G. Bartoli, M. Bosco, M. Locatelli, E. Marcantoni, P. Melchiorre, L. Sambri, *Synlett* **2004**, 239-242.
  19. G. Cook, J. L. Waddle, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6923-6925.
  20. Y. Kase, M. Saita, K. Takahama, K. Masaki, T. Miyata, *Jpn. J. Pharmacol.* **1974**, *24*, 86.
  21. I. O. Edafigho, M. S. Alexander, J. A. Moore, V. A. Farrar, K. R. Scott, *Cur. Med. Chem.* **1994**, *1*, 159-175.
  22. a) I. O. Edafigho, S. B. Kombian, K. V. V. Ananthalakshmi, N. N. Salama, N. D. Eddington, T. L. Wilson, M. S. Alexander, P. L. Jackson, C. D. Hanson, K. R. Scott, *J. Pharm. Sci.* **2007**, *96*, 2509-2531. b) H. M. Gaber, M. C. Gabley, *ChemMedChem.* **2009**, *4*, 1043-1050.
  23. M. J. Adler, A. D. Hamilton, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7040-7047.
  24. T. Mahmud, R. Rehman, R. Hussain, M. Salman, U. Shafique, J. Anwar, U. Z. Waheed, A. Sana, *J. Chem. Soc. Pak.* **2011**, *33*, 426-432.
  25. C. P. Roll, A. G. Martin, H. Görls, G. Leibelng, D. Guillon, B. Donnio, W. Weigand, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1722-1730.
  26. U. Pietrasik, J. Szydłowska, A. Krowczyński, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1485-1492.
  27. B. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2432-2449.
  28. M. Orío, O. Jarjays, H. Kanso, C. Philouze, F. Neese, F. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4989-4992.
  29. a) X. F. Li, K. Dai, W. P. Ye, L. Pan, Y. S. Li, *Organometallics* **2004**, *23*, 1223-1230. b) L. Zhang, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2006**, *25*, 1868-1874.
  30. D. J. Darensbourg, E. B. Frantz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4977-4987.
  31. a) G. S. Patterson, R. H. Holm, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 257-275. b) H. C. Budnikov, O. Y. Kargina, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *169*, 195-205. c) H. C. Budnikov, O. Y. Kargina, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *171*, 257-268.
  32. a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**. b) J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**. c) J. A. Maurer, Thèse de doctorat, California Institute of Technology, Pasadena, **2003**, chapitre 6 et références associées. d) K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic, New York, **2003**.
  33. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc.* **1951**, *A214*, 451-465.
  34. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701-703.
  35. R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 5508-5510.
  36. H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1081-1100.
  37. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760-1763.
  38. R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837.
  39. a) G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065-2075. b) M. Murrie, D. J. Price, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A*, **2007**, *103*, 20-38.
-



- 
40. a) T. Lis, *Acta. Cryst.* **1980**, B 36, 2042-2046. b) P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H. R. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8537-8539. c) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873. d) L. Thomas, F. Lioni, R. Balou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145-147.
41. a) K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 77-78. b) A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1608-1614.
42. D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268-297.
43. M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3090-3099.
44. N. Ischikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694-8695.
45. J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1729-1733.
46. a) C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, J.-F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4659-4662. b) C. Aronica, G. Chastanet, G. Pilet, B. Le Guennic, V. Robert, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6108-6119.
47. a) H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12602-12603. b) H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8805-8812. c) T. Shiga, H. Oshio, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2005**, 6, 565-570. d) N. Lopez, T. E. Vos, A. M. Arif, W. W. Shum, J. C. Noveron, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4325-4327. e) K. Isele, F. Gigon, A. F. Williams, G. Bernardinelli, P. Franz, S. Decurtins, *Dalton Trans.* **2007**, 332-341. f) C. J. Milios, A. Prescimone, A. Mishra, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2007**, 153-155. g) A. Burkhardt, E. T. Spielberg, H. Görls, W. Plass, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2485-2493. h) A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill, M. Murrie, *Dalton Trans.* **2008**, 6409-6414. i) K. W. Galloway, A. M. Whyte, W. Wernsdorfer, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, A. Parkin, R. D. Peacock, M. Murrie, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7438-7442. j) S. Thakurta, P. Roy, R. J. Butcher, M. S. El Fallah, J. Tercero, E. Garribba, S. Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4385-4395. k) P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk, J. G. MacLellan, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 12169-12179.
48. a) S. M. Malinak, A. M. Simeonov, P. E. Mosier, C. E. McKenna, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1662-1667. b) A. T. Fiedler, T. C. Brunold, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9322-9334.
49. a) E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez, *Polyhedron* **2001**, 20, 1323-1327. b) J. Tercero, E. Ruiz, S. Alvarez, A. R. Fortea, P. Alemany, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2729-2735.
50. a) H. Oshio, M. Nakano, *Chem., Eur. J.* **2005**, 11, 5178-5185. b) B. Moubaraki, K.S. Murray, T. A. Hudson, R. Robson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4525-4529.
51. X. Wang, X. Tian, Q. Zhang, P. Sunt, J. Wut, H. Zhout, B. Jint, J. Yangt, S. Zhangt, C. Wang, X. Tao, M. Jiang, Y. Tian, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 954-961.
52. a) H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665. b) Diagramme de Jablonski, Maurel Damien (auteur) :
-

- [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme\\_de\\_Jablonski.png?uselang=fr](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme_de_Jablonski.png?uselang=fr)
53. H. Rau, *Photochemistry and photophysics*, Rabek, J. F. CRC Press : Boca Raton, 2, **1990**.
54. D. Oesterhelt, P. Hegemann, P. Tavan, K. Schulten, *Eur. Biophys. J.* **1986**, 14, 123-129.
55. G. S. Hartley, *Nature*, **1937**, 140, 281.
56. a) S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **1982**, 71, 87-99. b) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915-1925.
57. H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1616-1620.
58. a) H. Bouas-Laurent, A. Castellán, J. P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 43-55. b) H. Bouas-Laurent, A. Castellán, J. P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 248-263.
59. V. W. W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B. W. K. Chu, N. Zhu, *Organometallics* **2001**, 20, 4911-4918.
60. T. Yukata, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7143-7150.
61. K. Yamaguchi, S. Kume, K. Namiki, M. Murata, N. Tamai, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9056-9067.
62. R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2005**, 1215-1217.
63. G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, 2002, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3331-3342.
64. D. S. Tyson, C. A. Bignozzi, F. N. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4562-4563.
65. a) G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York, **1990**. b) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Springer, New York, **2006**.
66. a) A. Treibs, F. H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 208-223. b) J. Karolin, L. B. A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801-7806.
67. G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184-1201.
68. a) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1373-1380. b) M. L. Metzker, J. Lu, R. A. Gibbs, *Science* **1996**, 271, 1420-1422. c) V. S. Malinin, M. E. Haque, B. R. Lentz, *Biochemistry* **2001**, 40, 8292-8299. d) N. W. Luedtke, P. Carmichael, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12374-12375. e) M. Baruah, W. Qin, N. Basarić, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4152-4157. f) T. A. Golovkova, D. V. Kozlov, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5545-5549. g) X. Qi, E. J. Jun, L. Xu, S. J. Kim, J. S. J. Hong, Y. J. Yoon, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2881-2884. h) T. Ehenschwender, H. A. Wagenknecht, *Synthesis* **2008**, 22, 3657-3662. i) P. A. Bouit, K. Kamada, P. Feneyrou, G. Berginc, L. Toupet, O. Maury, C. Andraud, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1151-1154.
69. a) H. J. Kim, S. H. Kim, J. H. Kim, E. H. Lee, K. W. Kim, J. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 1831-1834. b) S. Yin, V. Leen, S. Van Snick, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 6329-6331.

- 
70. a) A. Ojida, T. Sakamoto, M. Inoue, S. Fujishima, G. Lippens, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6543-6548. b) J. Rosenthal, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5536-5537.
71. B. Turfan, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2857-2859.
72. a) M. Galletta, F. Puntoriero, S. Campagna, C. Chiorboli, M. Quesada, S. Goeb, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4348-4358. b) A. A. Rachford, R. Ziessel, T. Bura, P. Retailleau, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2012**, *49*, 3730-3736.
73. M. Hojo, R. Masuda, Y. Kokuryo, H. Shioda, S. Matsuo, *Chem. Lett.* **1976**, 499-502.
74. A. I. Vogel, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*, Longman's, Green & Co., New York, 3<sup>rd</sup> ed. **1956**, 627.
75. M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, *Synthesis* **1986**, 1013-1014.
76. H. Keller, M. Schlosser, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4637-4644.
77. Y. Mitamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2017-2021.
78. A. Aviram, *Eur. Pat. Appl.* **1983**, EP 73304 A1 19830309.
79. R. Ziessel, L. Bonardi, P. Retailleau, G. Ulrich, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3093-3102.
80. V. A. Azov, F. Diederich, Y. Lill, B. Hecht, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2149-2155.
81. a) La synthèse de la *N,N*-diméthylcarbonylhydrazide a été réalisée par le Pr. Cyrille Train du LNCMI à Grenoble. b) F. A. Neugebauer, H. Fisher, R. Siegel, C. Krieger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 346-381. c) F. A. Neugebauer, H. Fisher, R. Siegel, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 815-822. d) prouvé par comparaison avec les données de la *p*-toluidine commerciale.
82. a) M. A. P. Martins, G. M. Siqueira, A. F. C. Flores, G. Clar, N. Zanatta, *Quim. Nova* **1994**, *17*, 24-26. b) M. A. P. Martins, A. F. C. Flores, G. M. Siqueira, R. Freitag, N. Zanatta, *Quim. Nova* **1994**, *17*, 298-300.
83. J. H. Collins, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4708-4712.
84. G. Nöll, J. Daub, M. Lutz, K. Rurack, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4859-4873.
85. Produit commercial.
86. R. Kumar, A. K. Chakraborti, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8319-8323.
87. J. B. Gilroy, S. D. J. McKinnon, B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4837-4840.
88. L. Gurley, N. Beloukhina, K. Boudreau, A. Klegeris, W. S. McNeil, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 858-866.
89. D. C. Barman, P. Saikia, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Synth. Comm.* **2002**, *32*, 3407-3412.
90. M. R. Cline, S. M. Mandel, M. S. Platz, *Biochemistry* **2007**, *46*, 1981-1987.
91. H. G. Bonacorso, C. A. Cechinel, L. M. F. Porte, J. Navarini, S. C. Ronan, R. C. Sehnem, D. B. Martin, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *J. Heterocyclic Chem.* **2010**, *47*, 1073-1078.
92. I. I. Gerus, L. M. Kacharova, S. I. Vdovenko, *Synthesis* **2001**, 431-436.
93. J. N. Volle, M. Schlosser, *J. Org. Chem.* **2002**, *9*, 1490-1492.
94. a) F. P. Macedo, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, J. G. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3200-3211. b) D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3414-3417.
95. J. L. Sadler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1979-1989.
-

- 
96. O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4289-4296.
97. S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J. M. Fabre, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9275-9278.
98. a) A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, F. Bergström, L. B. Johansson, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813-7819. b) R. Y. Lai, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5036-5042. c) M. M. Sartin, F. Camerel, R. Ziessel, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10833-10841.
99. a) J. Arias, M. Bardaji, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarria, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6205-6210. b) M. Han, D. Ishikawa, E. Muto, M. Hara, *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1163-1168.
100. N. Iza, M. Gil, J. L. Montero, J. Morcillo, *J. Mol. Struct.* **1988**, *175*, 323-328.
101. a) A. W. Addison, *Spectroscopic and Redox Trends from Model Copper Complexes, in : Copper Coordination Chemistry : Biochemical and Inorganic Perspectives*, K. D. Karlin, J. Zubieta, Adenine Press, New York, **1983**. b) A. W. Addison, *Inorg. Chem. Acta* **1989**, *162*, 217-220.
102. L. Yang, D. G. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955-964.
103. a) M. A. El-Sayed, A. H. Abdel Salam, T. A. El-Zayat, A. El-Dissouki, *Transition Met. Chem.* **2005**, *30*, 616-622. b) J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, D. Luneau, S. Mitra, *Polyhedron* **2009**, *28*, 819-825.
104. a) C. Aronica, Y. Chumakov, E. Jeanneau, D. Luneau, P. Neugebauer, A.-L. Barra, B. Gillon, A. Goujon, A. Cousson, J. Tercero, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9540-9548. b) S. Thakurta, P. Roy, R. J. Butcher, M. Salah El Fallah, J. Tercero, E. Garribba, S. Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4385-4395.
105. V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107-2110.
106. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *7*, 1349-1356.
107. a) J. Chen, J. Reibenspies, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *Chem. Comm.* **1999**, 2501-2502. b) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 289-292. c) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385-387. d) R. Ziessel, C. Goze, G. Ulrich, M. Césarío, P. Retailleau, A. Harriman, J. P. Rostron, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366-7378. e) A. C. Benniston, G. Copley, K. J. Elliott, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2705-2713.
108. Temps de vie.
109. a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978. b) D. Rhem, A. Weller, *Ber. Buns. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839. c) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 75-82. d) G. Nöll, J. Daub, M. Lutz, K. Rurack, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4859-4873.
110. S. F. Bellon, J. H. Coleman, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1991**, *30*, 8026-8035.
111. W. F. Kean, L. Hart, W. W. Buchanan, *Brit. J. Rheumatol.* **1997**, *36*, 560-572.
112. A. R. Butler, I. L. Megson, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1155-1165.
113. M. J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 209-233.
114. C. Biot, G. Glorian, L. A. Maciejewski, J. S. Brocard, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3715-3718.
-



- 
115. a) C. Duncan, A. R. White, *Metallomics* **2012**, *4*, 127-138. b) C. R. Kowol, P. Heffeter, W. Miklos, L. Gille, R. Trondl, L. Cappellacci, W. Berger, B. K. Keppler, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2012**, *17*, 409-423.
116. I. Bennett, N. J. P. Broom, G. Bruton, S. Calvert, B. P. Clarke, K. Coleman, R. Edmonson, P. Edwards, D. Jones, N. F. Osborne, G. Walker, *J. Antibiotics* **1991**, *44*, 331-337.
117. M. Kume, T. Kubota, Y. Kimura, K. Nakashimizu, M. Motokawa, M. Nakano, *J. Antibiotics* **1993**, *46*, 177-192.
118. S. C. A. Hakimian, G. D. Anderson, J. W. Miller, *Expert. Opin. Pharmacother.* **2007**, *12*, 1931-1940.
119. J. K. Luzzi, J. H. Varghese, C. I. MacDonald, E. E. Schmidt, C. M. L. V. Kohn, E. K. Marshall, F. A. Chamber, C. A. Groom, *Angiogenesis* **1999**, *2*, 373-379.
120. A. Maisoniai, P. Serafin, M. Traïkia, E. Debiton, V. Théry, D. J. Aitken, P. Lemoine, B. Viossat, A. Gautier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 298-305.
121. R. Huisgen, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, pages 1-176, A. Padwa, Wiley New York, **1984**.
122. a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599. b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
123. P. Z. Demko, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2110-2113.
124. M. I. Antczak, J. L. Montchamp, *Synthesis* **2006**, 3080-3085.
125. H. A. Orgueira, D. Fokas, Y. Isome, P. C. M. Chan, C. M. Baldino, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2911-2914.
126. A. Dondoni, A. Marra, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7546-7557.
127. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.46 (release 27-08-2009 CrysAlis171 .NET).
128. a) Correction d'absorption ANALYTICAL : J. de Meulenaar, H. Tompa, *Acta Crystallogr. Sect A* **1965**, *19*, 1014-1018. b) Correction d'absorption MULTISCAN : R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect A* **1995**, *51*, 33-38.
129. a) Programme SIR97 : G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52*, C-79. b) Programme SUPERFLIP : L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786-790.
130. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 11*, Chemical Crystallography Laboratory: Oxford, U.K., **1999**.
131. K. Brandenburg, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028-1029.
132. Gaussian 09, Revision A.02 : M. J. Frisch, . W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpak, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E.
-

- Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
133. F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-A. Malmqvist, P. Neogady, T. Bondo Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224-247.
134. B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov, P. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575-6579.
135. B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov, P. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851-2858.
136. P. Widmark, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291-306.
137. S. Lopez-Moraza, J. L. Pascual, Z. Barandiaran, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2117-2125.

---

# **Annexes**

---

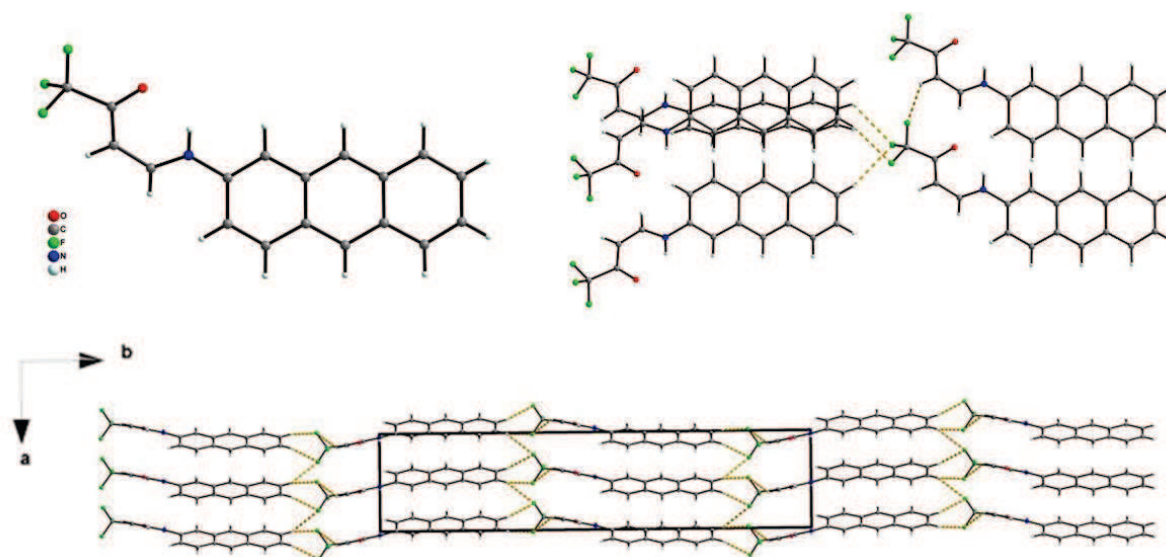
**Annexe A1 : Structures cristallines des ligands obtenus****L4H**

Figure A1-1 : Structure cristalline du ligand L4H (en haut à gauche), interactions F··H interligands (en haut à droite), construction de plans de ligands grâce aux interactions F··H selon l'axe *c* de la maille (en bas).

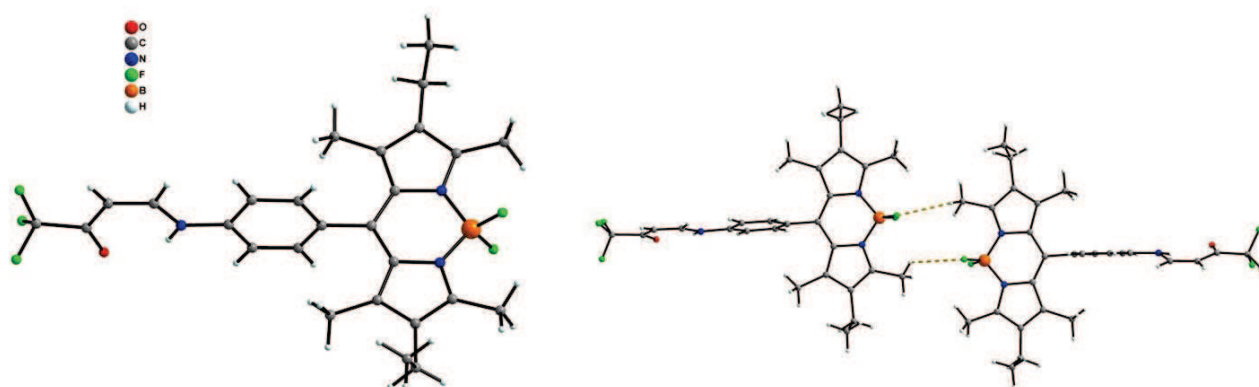
**L6H**

Figure A1-2 : Structure cristalline du ligand L6H (à gauche), interactions F··H interligands formant des dimères (à droite).



### L11H<sub>2</sub>

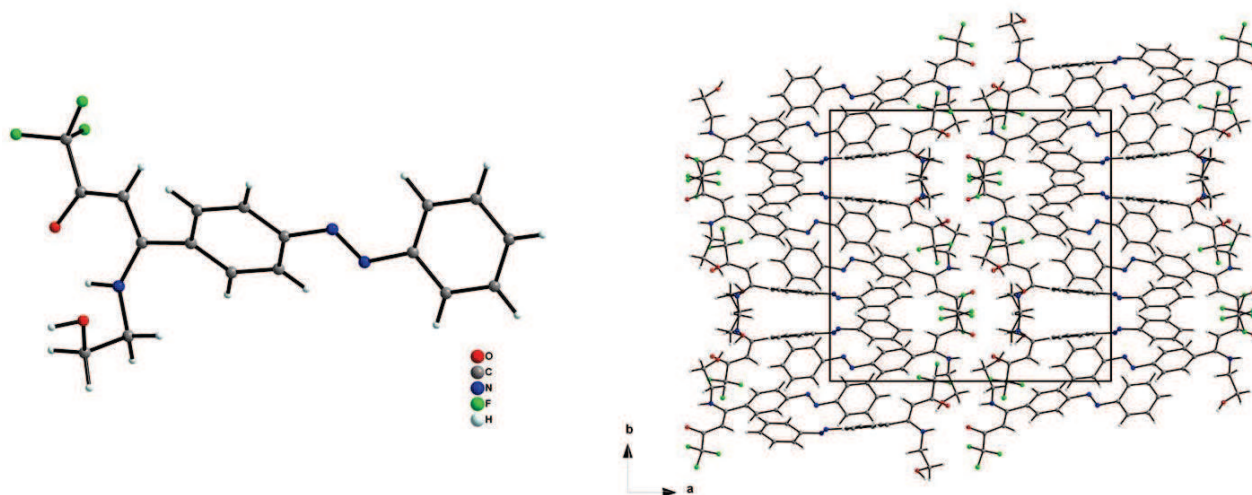


Figure A1-3 : Structure cristalline du ligand L11H<sub>2</sub> (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* de la maille (à droite).

### L14H<sub>2</sub>

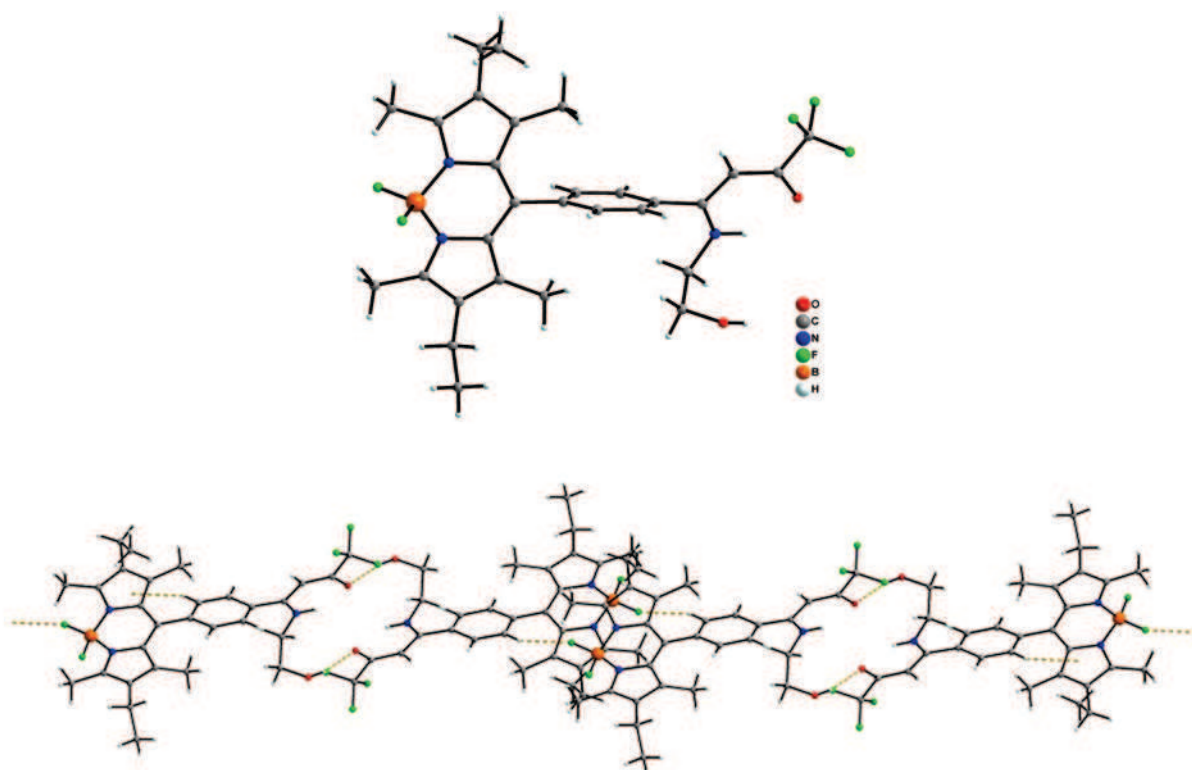


Figure A1-4 : Structure cristalline du ligand L14H<sub>2</sub> (en haut), interactions F...H interligands formant des pseudo-chaînes de ligands (en bas).

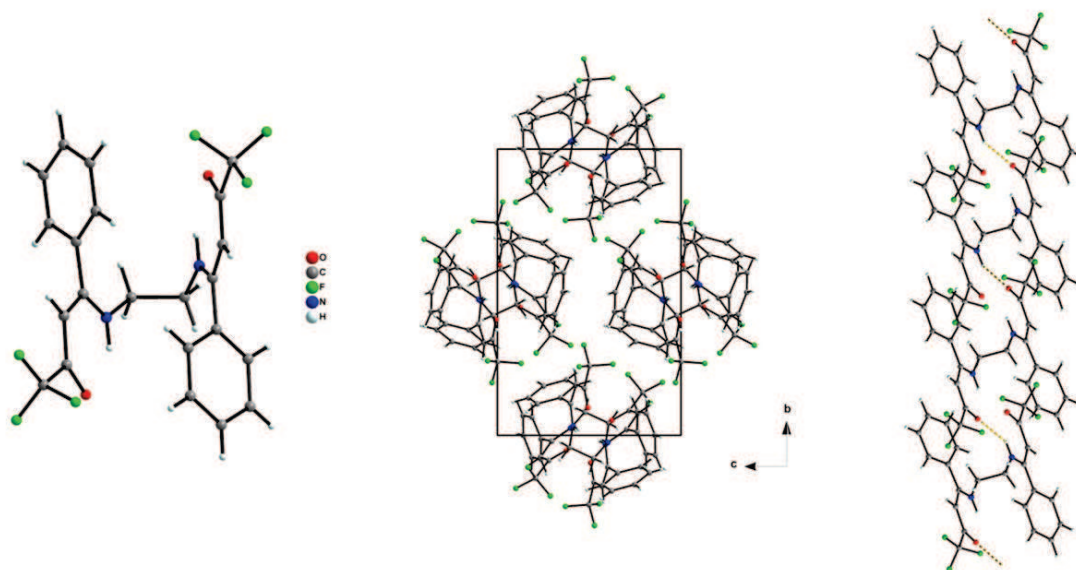
**L17H<sub>2</sub>**

Figure A1-5 : Structure cristalline du ligand L17H<sub>2</sub> (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *a* (au centre), représentation des interactions O··H interligands (à droite).

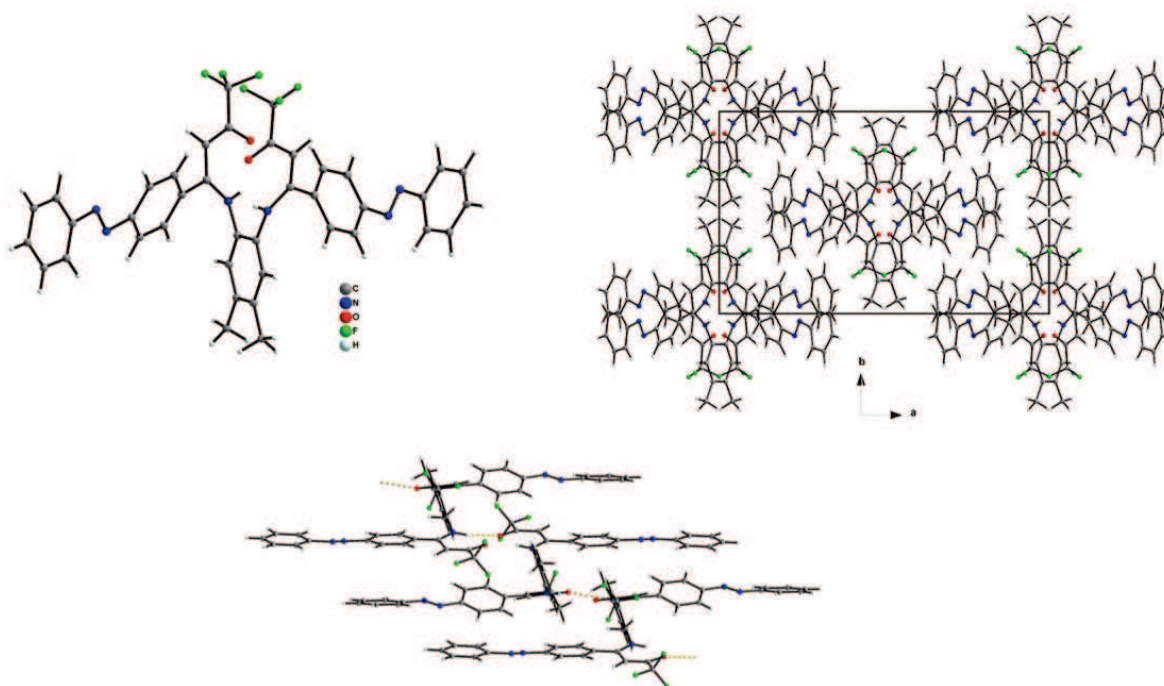
**L20H<sub>2</sub>**

Figure A1-6 : Structure cristalline du ligand L20H<sub>2</sub> (en haut à gauche), empilement cristallin dans le plan (*a*, *b*) de la maille (en haut à droite), interactions F··H interligands formant des chaînes de ligands selon l'axe *c* de la maille (en bas).

## Annexe A2 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des ligands bidentes et tridentes

	L4H	L11H <sub>2</sub>	L14H <sub>2</sub>
<b>Formule affinée</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> B <sub>1</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	315.29	363.34	561.40
<b>Système cristallin</b>	orthorhombique	monoclinique	Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P <i>n</i> 2 <sub>1</sub> <i>a</i>	P 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	P -1
<b>a (Å)</b>	7.093(1)	18.9646(4)	8.5245(7)
<b>b (Å)</b>	31.359(7)	18.1434(5)	11.334(1)
<b>c (Å)</b>	6.169(1)	10.3309(3)	14.823(2)
<b>α (deg.)</b>	90	90	73.33(1)
<b>β (deg.)</b>	90	96.902(2)	89.525(8)
<b>γ (deg.)</b>	90	90	82.201(8)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1372.2(4)	3528.9(3)	1358.6(2)
<b>Z</b>	4	8	2
<b>T (K)</b>	110	293	100
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.525	1.368	1.372
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.126×0.131×0.148	0.054×0.065×0.135	0.163×0.223×0.343
<b>Couleur cristal</b>	vert pâle	orange	rouge
<b>Forme cristal</b>	cube	aiguille	aiguille
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.123	0.112	0.109
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	2828	8168	6295
<b>R<sub>int</sub></b>	0.049	0.027	0.060
<b>R</b>	0.0575	0.0810	0.0536
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0620	0.1561	0.0705
<b>S</b>	1.11	0.86	0.99
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	2041	3867	4019
<b>Nbre Param. affinés</b>	210	467	362
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.34	1.10	0.32
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.32	-0.60	-0.31
<b>Paramètre Flack</b>	0.1(1)	-	-
<b>Correction Absorption</b>	analytical	multi-scan	analytical

L4H R(F) [I/σ(I) > 2]

L11H<sub>2</sub> R(F<sup>2</sup>) [I/σ(I) > 2]

L14H<sub>2</sub> R(F) [I/σ(I) > 3]

## Annexe A3 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des ligands tétradentes

	L17H <sub>2</sub>	L20H <sub>2</sub>
<b>Formule affinée</b>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	456.38	740.70
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P 2 <sub>1</sub> /c	C 2/c
<b>a (Å)</b>	13.107(3)	21.9648(9)
<b>b (Å)</b>	15.795(3)	13.1050(4)
<b>c (Å)</b>	10.961(3)	12.8680(6)
<b>α (deg.)</b>	90	90
<b>β (deg.)</b>	112.48(3)	103.937(5)
<b>γ (deg.)</b>	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2096.7(6)	3595.0(3)
<b>Z</b>	4	4
<b>T (K)</b>	100	293
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.447	1.368
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.145×0.160×0.374	0.051×0.115×0.511
<b>Couleur cristal</b>	incolore	rouge
<b>Forme cristal</b>	aiguille	aiguille
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.129	0.108
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	4956	4228
<b>R<sub>int</sub></b>	0.060	0.025
<b>R</b>	0.0691	0.0554
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0768	0.0660
<b>S</b>	1.14	1.10
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	2751	2499
<b>Nbre Param. affinés</b>	290	244
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.92	0.54
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.79	-0.27
<b>Correction Absorption</b>	analytical	analytical

L17H<sub>2</sub> R(F) [I/σ(I) > 2]

L20H<sub>2</sub> R(F) [I/σ(I) > 3]

## Annexe A4 : Structures cristallines des complexes obtenus à partir de ligands bidentes

### [Cu(L1)<sub>2</sub>]

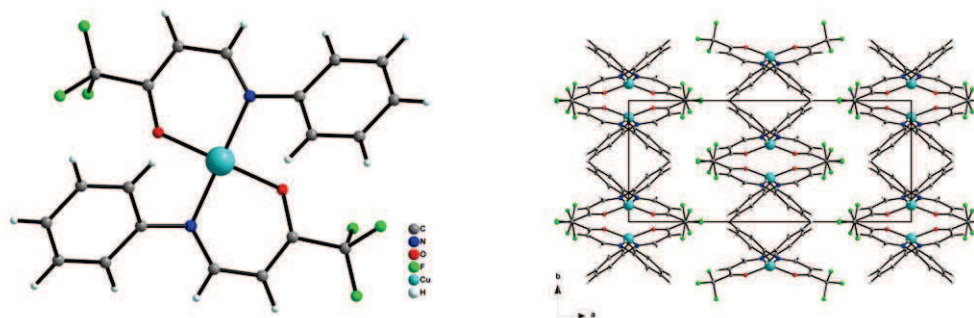


Figure A4-1 : Structure du complexe [Cu(L1)<sub>2</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* (à droite).

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L1)<sub>2</sub>].

Cu1 - N7	1.940(3) [×2]	Cu1 - O11	1.913(3) [×2]		
N7 - Cu1 - N7	150.1(2)	N7 - Cu1 - O11	94.9(1) [×2]	N7 - Cu1 - O11	95.1(1) [×2]
O11 - Cu1 - O11	140.4(2)				

### [Cu(L3)<sub>2</sub>]

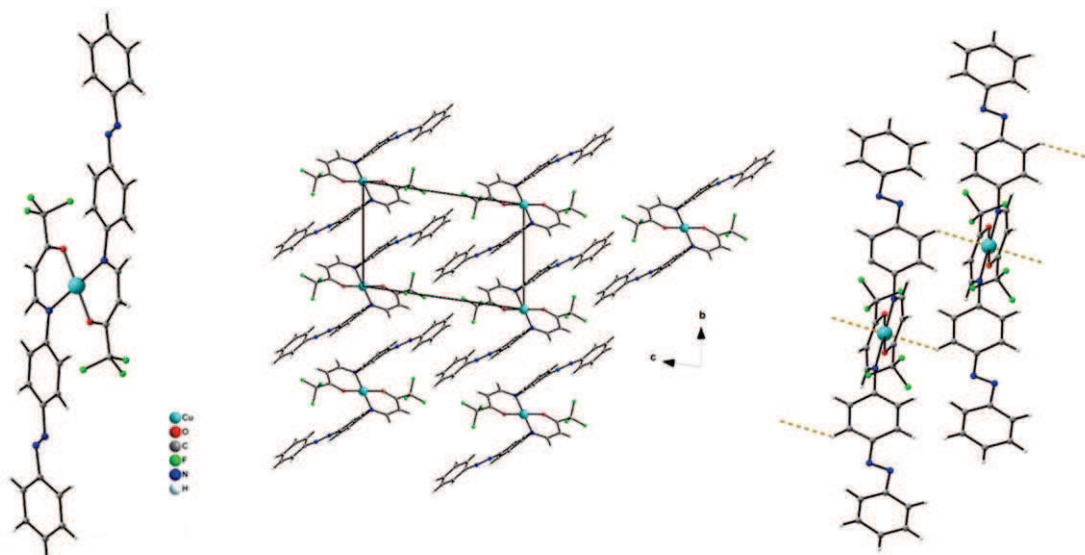


Figure A4-2 : Structure du complexe [Cu(L3)<sub>2</sub>] (à gauche), empilement cristallin dans le plan (*b*, *c*) (au centre), interactions F··H entre complexes formant des chaînes selon l'axe *a* de la maille (à droite).

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L3)<sub>2</sub>].

Cu1 - N9	2.004(3) [×2]	Cu1 - O1	1.894(3) [×2]		
N9 - Cu1 - O1	91.5(1) [×2]	N9 - Cu1 - O1	88.5(1) [×2]	O1 - Cu1 - O1	180
N9 - Cu1 - N9	180				



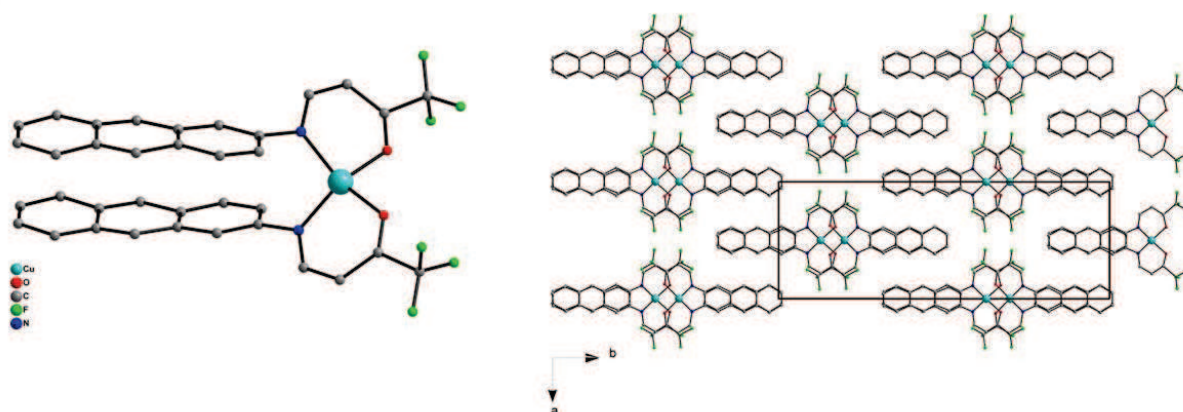
**[Cu(L4)<sub>2</sub>]**

Figure A4-3 : Structure du complexe [Cu(L4)<sub>2</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* de la maille (à droite). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

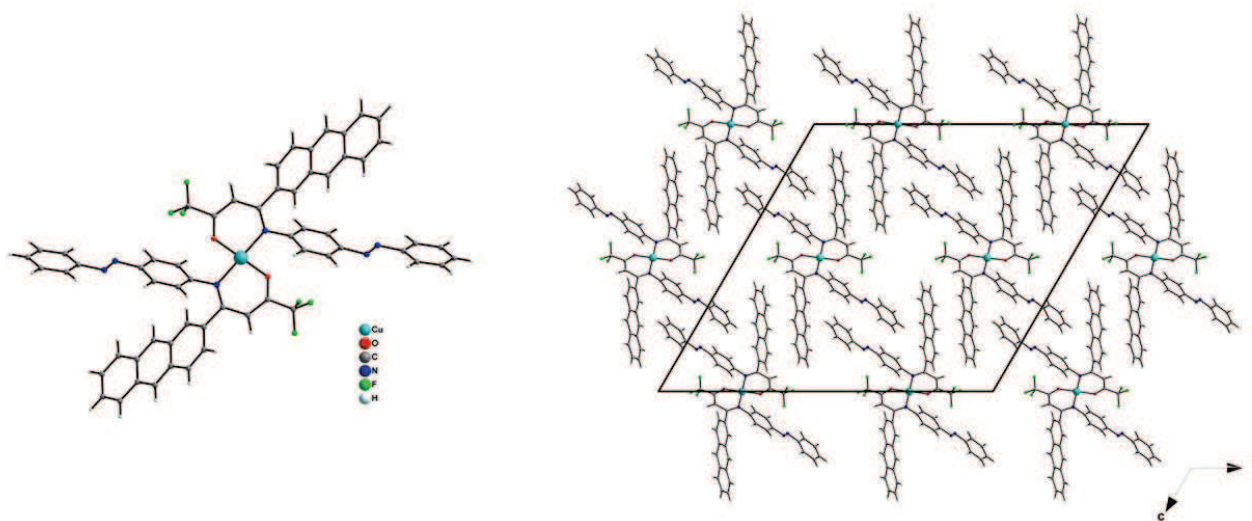
**[Cu(L24)<sub>2</sub>]**

Figure A4-4 : Structure du complexe [Cu(L24)<sub>2</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *b* de la maille mettant en évidence les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre complexes voisins (à droite).

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L24)<sub>2</sub>].

Cu1 - N6	2.016(3) [×2]	Cu1 - O2	1.887(2) [×2]		
N6 - Cu1 - O2	91.1(1) [×2]	N6 - Cu1 - O2	88.9(1) [×2]	O2 - Cu1 - O2	180
N6 - Cu1 - N6	180				

## Annexe A5 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands bidentes

	[Cu(L1) <sub>2</sub> ]	[Cu(L3) <sub>2</sub> ]	[Cu(L24) <sub>2</sub> ]
<b>Formule affinée</b>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	491.88	700.10	1052.53
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	triclinique	monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	C 2/c	P -1	C 2/c
<b>a (Å)</b>	22.776(7)	6.989(5)	33.676(3)
<b>b (Å)</b>	8.497(1)	8.500(5)	5.9851(4)
<b>c (Å)</b>	12.287(4)	13.420(5)	31.178(3)
<b>α (deg.)</b>	90	80.093(5)	90
<b>β (deg.)</b>	119.67(4)	76.344(5)	120.19(1)
<b>γ (deg.)</b>	90	81.450(5)	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2066.0(6)	758.3(8)	5432(1)
<b>Z</b>	4	1	4
<b>T (K)</b>	293	293	293
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.581	1.533	1.285
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.125×0.232×0.439	0.07×0.10×0.11	0.060×0.081×0.259
<b>Couleur cristal</b>	marron	marron	marron
<b>Forme cristal</b>	plaquette	plaquette hexagonale	aiguille
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.129	0.798	0.469
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	2332	3557	5343
<b>R<sub>int</sub></b>	0.041	0.057	0.060
<b>R</b>	0.0459	0.0567	0.0648
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0524	0.0611	0.0655
<b>S</b>	1.06	1.10	1.08
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	1577	2306	3658
<b>Nbre Param. affinés</b>	141	214	340
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.61	0.48	0.57
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.26	-0.54	-0.56
<b>Correction Absorption</b>	analytical	multi-scan	analytical

[Cu(L1)<sub>2</sub>] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Cu(L3)<sub>2</sub>] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Cu(L24)<sub>2</sub>] R(F) [I/σ(I) > 2]

## Annexe A6 : Structures cristallines des complexes obtenus à partir des ligands tétradentes

### [Cu(L17)]

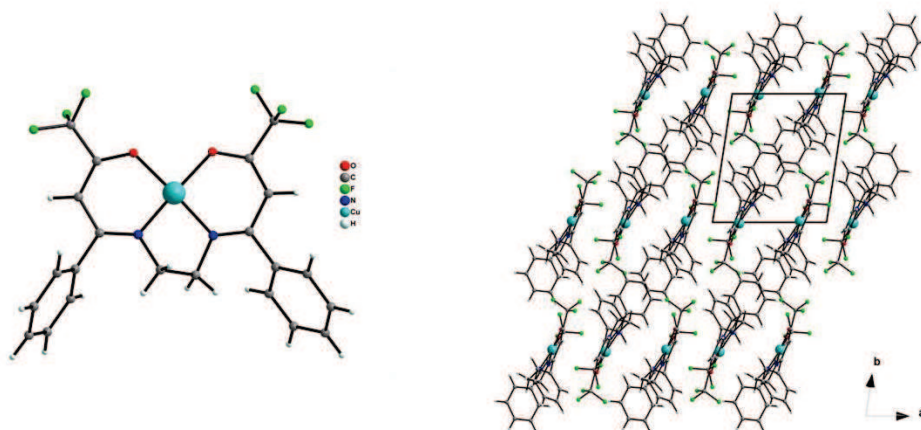


Figure A6-1 : Structure du complexe [Cu(L17)] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* de la maille (à droite).

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L17)].

Cu1 - O1	1.923(3)	Cu1 - N15	1.927(4)	Cu1 - N18	1.957(4)
Cu1 - O32	1.911(3)				
N18 - Cu1 - N15	85.7(2)	N18 - Cu1 - O1	174.4(1)	N15 - Cu1 - O1	93.1(2)
N18 - Cu1 - O32	93.5(2)	N15 - Cu1 - O32	170.3(1)	O1 - Cu1 - O32	88.7(1)

### [Cu(L18)]

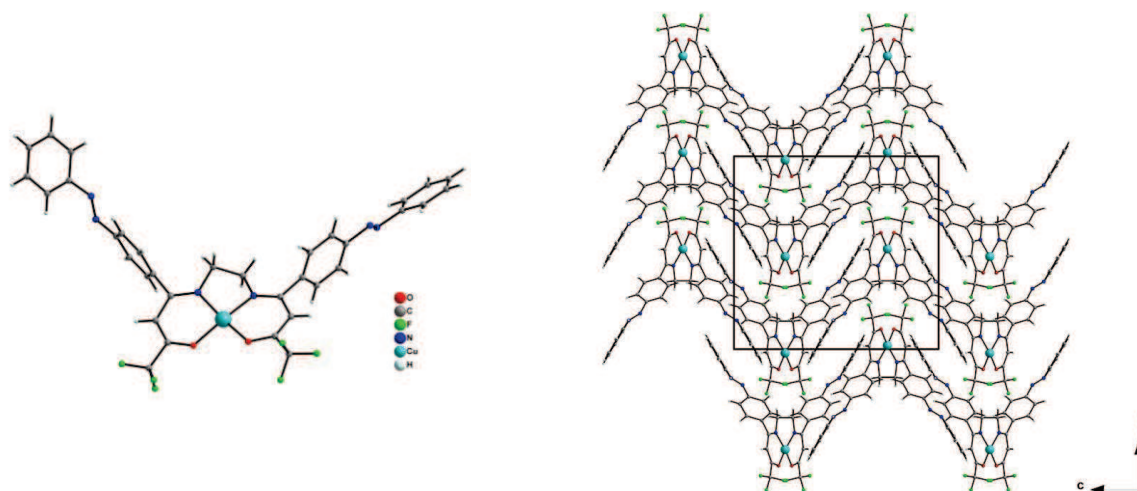
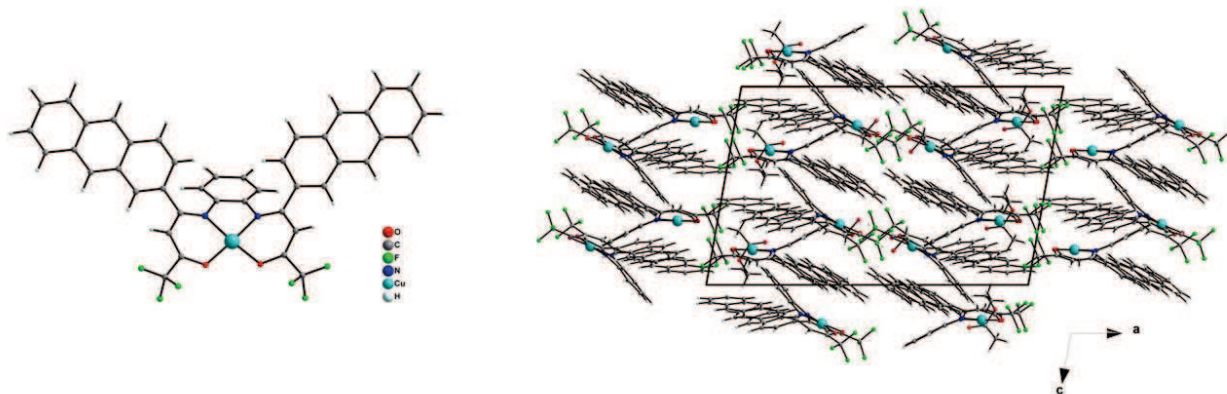


Figure A6-2 : Structure du complexe [Cu(L18)] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *a* de la maille (à droite).



**Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L18)].**

Cu1 - O1	1.911(2) [×2]	Cu1 - N9	1.942(2) [×2]		
N9 - Cu1 - N9	84.8(1) [×2]	N9 - Cu1 - O1	171.1(1) [×2]	N9 - Cu1 - O1	94.31(9) [×2]

**[Cu(L22)]**

**Figure A6-3 : Structure du complexe [Cu(L22)] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *b* de la maille (à droite).**

**Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L22)].**

Cu1 - O1	1.919(4)	Cu1 - N23	1.928(4)	Cu1 - N30	1.954(4)
Cu1 - O52	1.897(4)	Cu2 - O61	1.908(4)	Cu2 - N83	1.951(4)
Cu2 - N90	1.929(5)	Cu2 - O112	1.920(4)		
N30 - Cu1 - N23	83.9(2)	N30 - Cu1 - O1	175.4(2)	N23 - Cu1 - O1	92.4(2)
N30 - Cu1 - O52	93.7(2)	N23 - Cu1 - O52	177.4(2)	O1 - Cu1 - O52	90.0(2)
N83 - Cu2 - N90	84.7(2)	N83 - Cu2 - O112	177.9(2)	N90 - Cu2 - O112	93.7(2)
N83 - Cu2 - O61	95.0(2)	N90 - Cu2 - O61	176.6(2)	O112 - Cu2 - O61	86.7(2)

## Annexe A7 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands tétradentes

	[Cu(L17)]	[Cu(L18)]	[Cu(L22)]•0.5(MeOH)•0.5(AcOEt)
<b>Formule affinée</b>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>89</sub> H <sub>60</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	517.92	726.14	1652.54
<b>Système cristallin</b>	triclinique	monoclinique	monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P -1	C 2/c	P 2 <sub>1</sub> /c
<b>a (Å)</b>	8.4644(7)	10.9726(8)	22.895(3)
<b>b (Å)</b>	9.875(1)	16.4658(9)	22.866(2)
<b>c (Å)</b>	12.702(1)	17.802(2)	14.306(2)
<b>α (deg.)</b>	76.44(1)	90	90
<b>β (deg.)</b>	85.325(8)	102.120(8)	100.06(1)
<b>γ (deg.)</b>	80.467(8)	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1016.9(2)	3144.7(3)	7374(1)
<b>Z</b>	2	4	4
<b>T (K)</b>	110	110	100
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.691	1.534	1.495
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.068×0.261×0.269	0.062×0.079×0.336	0.021×0.183×0.277
<b>Couleur cristal</b>	violet	orange	verte
<b>Forme cristal</b>	plaquette	aiguille	plaquette
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.152	0.773	0.673
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	4752	3812	17487
<b>R<sub>int</sub></b>	0.095	0.042	0.100
<b>R</b>	0.0742	0.0516	0.0689
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0860	0.0527	0.0721
<b>S</b>	1.10	1.06	1.13
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	3191	2440	8068
<b>Nbre Param. affinés</b>	298	222	1027
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.47	0.62	0.88
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-1.71	-0.33	-0.97
<b>Correction Absorption</b>	analytical	analytical	analytical

[Cu(L17)] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Cu(L18)] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Cu(L22)]•0.5(MeOH)•0.5(AcOEt) R(F) [I/σ(I) > 2]

## Annexe A8 : Structures cristallines des complexes obtenus à partir des ligands énaminoximes tridentes : architecture de type cubane

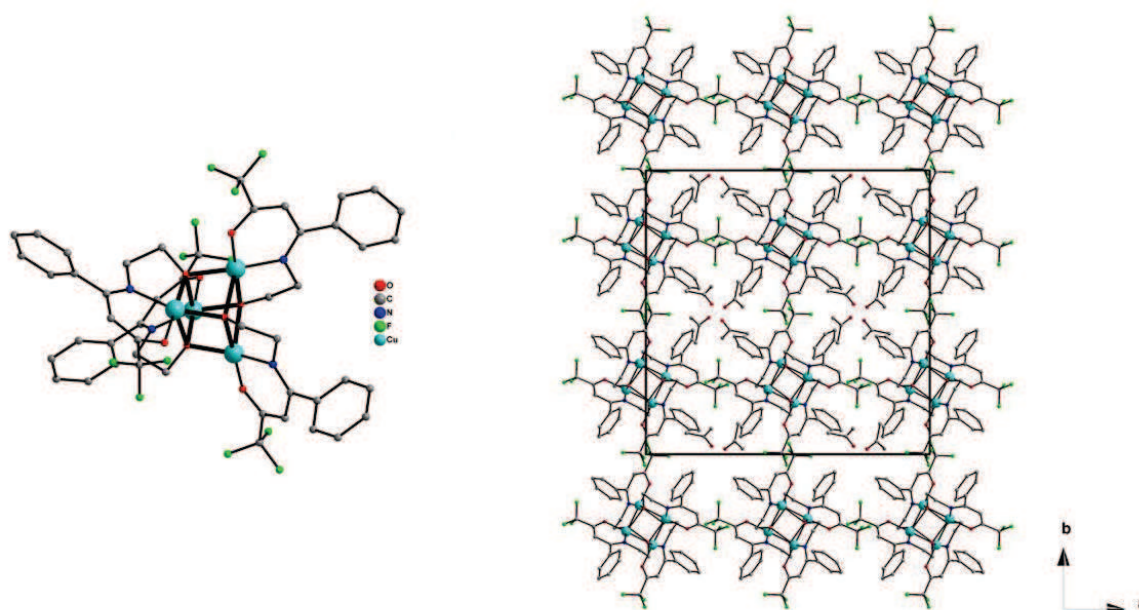
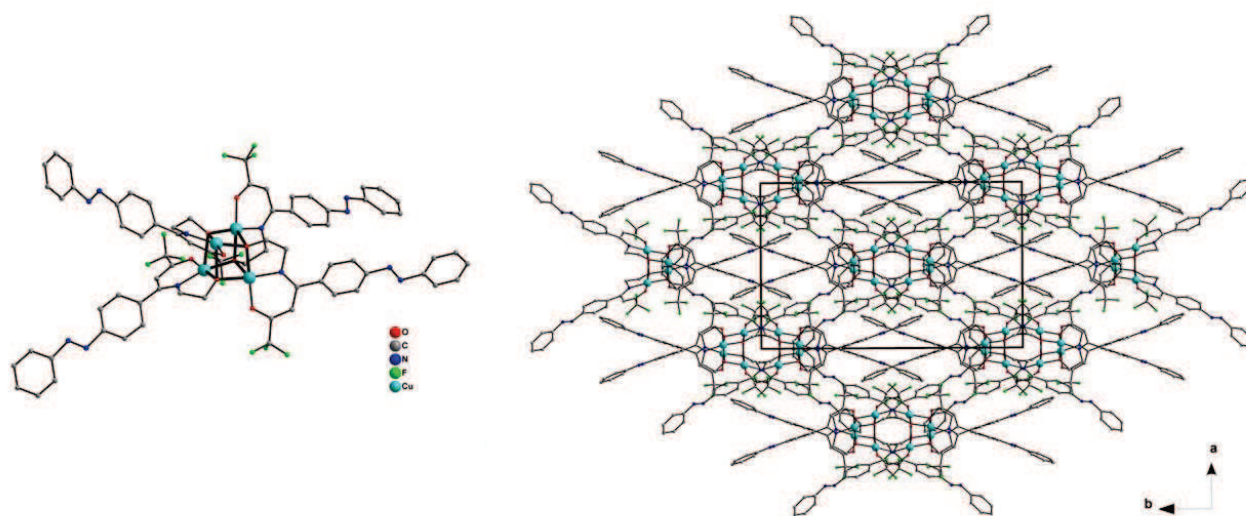


Figure A8-1 : Structure du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$  (à gauche), empilement cristallin selon l'axe  $c$  de la maille mettant en évidence l'organisation des complexes en colonnes parallèles selon cet axe (à droite). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L9})_4]$ .

Cu1 - O1	2.362(4)	Cu1 - O1	1.967(4)	Cu1 - O1	1.959(4)
Cu1 - N4	1.939(6)	Cu1 - O18	1.908(4)		
Courte Cu - Cu	3.09(1) [x4]	Longue Cu - Cu	3.31(1) [x2]		
Cu1 - O1 - Cu1	90.8(2)	Cu1 - O1 - Cu1	99.6(2)	Cu1 - O1 - Cu1	104.0(2)

**[Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>]**

**Figure A8-2 : Structure du complexe [Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* de la maille (à droite). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.**

**Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>].**

Cu1 - O1	2.430(3)	Cu1 - O1	1.949(2)	Cu2 - O1	1.958(2)
Cu1 - N4	1.952(3)	Cu1 - O12	1.912(3)	Cu2 - O31	1.966(2)
Cu2 - O31	2.419(3)	Cu1 - O31	1.969(2)	Cu2 - N34	1.952(3)
Cu2 - O42	1.922(3)				
Courte Cu - Cu	3.12(1)[x2]	Courte Cu - Cu	3.15(1) [x2]	Longue Cu - Cu	3.31(1)
Longue Cu - Cu	3.38(1)				
Cu1 - O1 - Cu1	97.60(9)	Cu1 - O1 - Cu2	90.10(9)	Cu1 - O1 - Cu2	107.6(1)
Cu2 - O31 - Cu1	91.27(9)	Cu2 - O31 - Cu2	100.3(1)	Cu1 - O31 - Cu2	105.1(1)

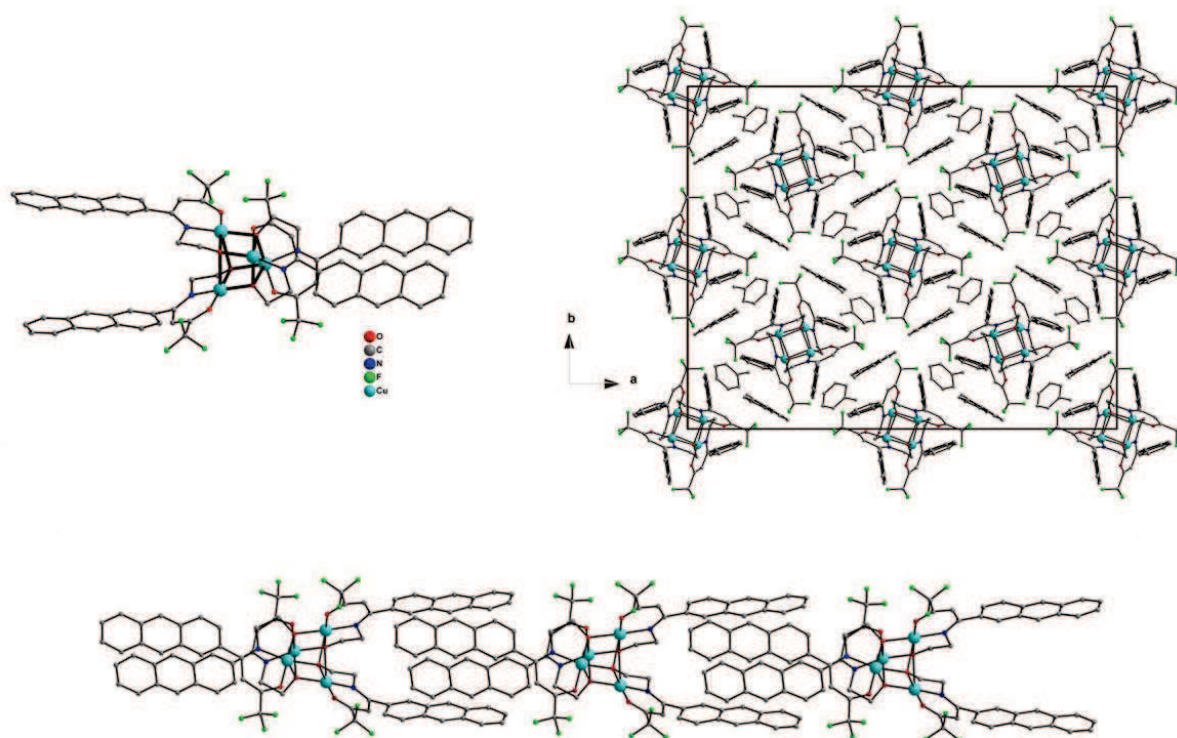
**[Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>]**

Figure A8-3 : Structure du complexe [Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>] (en haut à gauche), représentation dans le plan (*a*, *b*) de la maille de l'empilement cristallin des complexes en colonnes parallèles (en haut à droite), représentation le long de l'axe *c* de la maille d'une colonne de complexes construite à partir d'interactions  $\pi$ - $\pi$  (T-shape) entre ligands voisins (en bas). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés.

**Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>].**

Cu1 - O1	2.406(4)	Cu1 - O1	1.949(3)	Cu2 - O1	1.942(4)
Cu2 - N4	1.945(4)	Cu2 - O12	1.914(4)	Cu1 - N34	1.942(4)
Cu1 - O31	2.388(3)	Cu1 - O31	1.953(4)	Cu2 - O31	1.957(3)
Cu1 - O52	1.909(4)				
Courte Cu - Cu	3.14(1) [x2]	Courte Cu - Cu	3.16(1) [x2]	Longue Cu - Cu	3.19(1)
Longue Cu - Cu	3.24(1)				
Cu2 - O1 - Cu1	92.5(1)	Cu2 - O1 - Cu2	95.9(1)	Cu1 - O1 - Cu2	107.8(2)
Cu1 - O31 - Cu1	94.2(1)	Cu1 - O31 - Cu2	92.1(1)	Cu1 - O31 - Cu2	108.0(2)

## Annexe A9 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands tridentes

	<b>[Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>]•2,4(acétone)</b>	<b>[Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>]</b>	<b>[Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>]•6(tol)</b>
<b>Formule affinée</b>	C <sub>55.20</sub> H <sub>54.40</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10.40</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>122</sub> H <sub>104</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	1422.42	1699.47	2236.35
<b>Système cristallin</b>	tétraгонаle	monoclinique	orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	I 4 <sub>1</sub> /a	C 2/c	F dd2
<b>a (Å)</b>	22.611(2)	18.927(2)	37.382(2)
<b>b (Å)</b>	22.611(2)	25.682(1)	29.827(4)
<b>c (Å)</b>	11.621(2)	18.468(1)	18.2370(7)
<b>α (deg.)</b>	90	90	90
<b>β (deg.)</b>	90	120.50(1)	90
<b>γ (deg.)</b>	90	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5942(1)	7735(1)	20334(2)
<b>Z</b>	4	4	8
<b>T (K)</b>	110	110	110
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.587	1.459	1.461
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.040×0.047×0.150	0.138×0.180×0.275	0.210×0.231×0.300
<b>Couleur cristal</b>	bleue	marron	bleue
<b>Forme cristal</b>	aiguille	plaquette	hexagone
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.507	1.174	0.911
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	3697	9729	11384
<b>R<sub>int</sub></b>	0.104	0.052	0.033
<b>R</b>	0.0781	0.0470	0.0563
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0756	0.0502	0.0695
<b>S</b>	1.13	1.02	1.09
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	2299	5317	8569
<b>Nbre Param. affinés</b>	208	487	677
<b>Δρ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	2.10	0.80	1.27
<b>Δρ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-1.14	-0.32	-0.57
<b>Correction Absorption</b>	analytical	analytical	analytical

[Cu<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>]•2,4(acétone) R(F) [I/σ(I) > 2]

[Cu<sub>4</sub>(L11)<sub>4</sub>] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Cu<sub>4</sub>(L12)<sub>4</sub>]•6(tol) R(F) [I/σ(I) > 3]



## Annexe A10 : Structures cristallines des autres complexes polynucléaires obtenus à partir du ligand L9H<sub>2</sub>

### [Ni<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>]

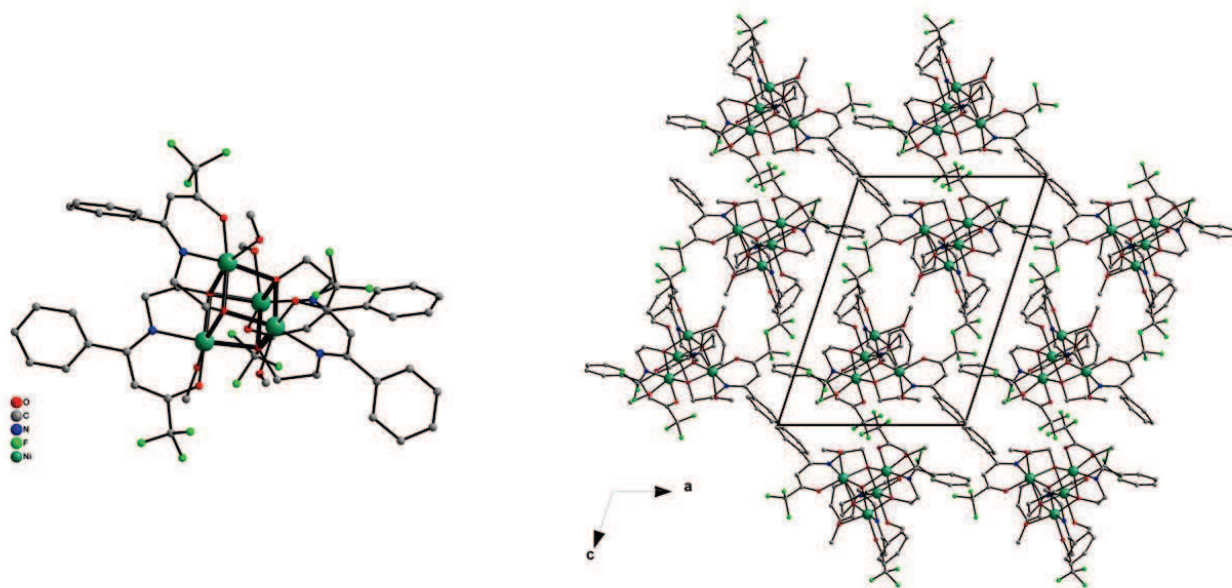
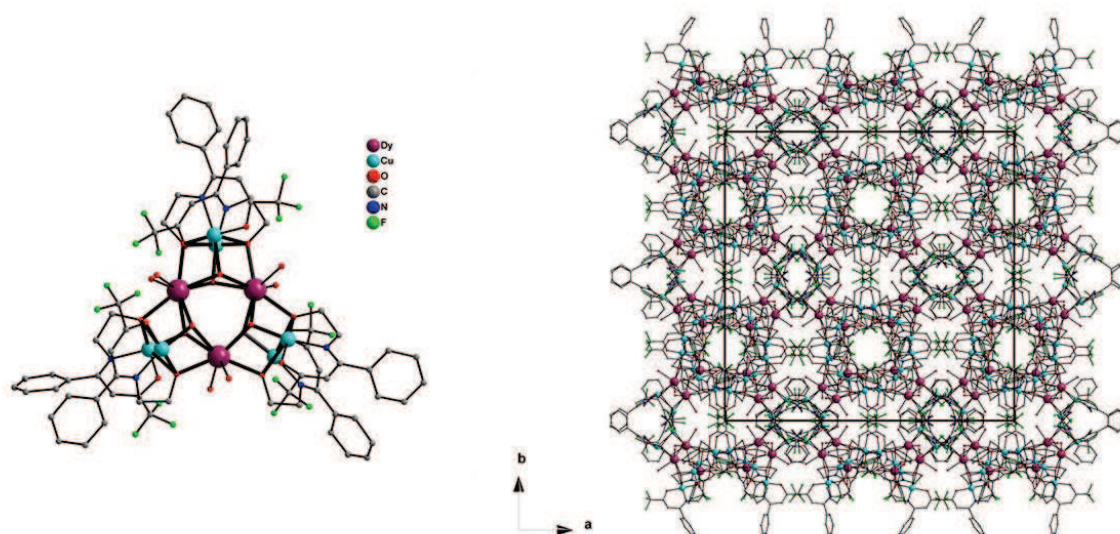


Figure A10-1 : Structure du complexe [Ni<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *b* de la maille (à droite). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

#### Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Ni<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>].

Ni1 - O1	2.019(3)	Ni2 - O1	2.119(4)	Ni3 - O1	2.024(4)
Ni1 - N4	2.001(5)	Ni1 - O18	1.992(4)	Ni1 - O19	2.101(4)
Ni2 - O19	2.026(4)	Ni4 - O19	2.038(4)	Ni2 - N22	1.993(5)
Ni2 - O36	1.986(4)	Ni2 - O41	2.025(4)	Ni3 - O41	2.028(4)
Ni4 - O41	2.112(4)	Ni3 - N44	1.999(5)	Ni1 - O61	2.051(4)
Ni3 - O61	2.124(4)	Ni4 - O61	2.013(4)	Ni4 - N64	1.985(5)
Ni4 - O78	1.977(5)	Ni1 - O81	2.154(4)	Ni2 - O91	2.175(4)
Ni3 - O101	2.157(4)	Ni4 - O111	2.159(4)	Ni3 - O58	1.999(4)
Courte Ni - Ni	3.06(1) [x2]	Courte Ni - Ni	3.04(1)	Courte Ni - Ni	3.03(1)
Longue Ni - Ni	3.16(1)	Longue Ni - Ni	3.17(1)		
Ni1 - O1 - Ni2	99.4(2)	Ni1 - O1 - Ni3	98.0(2)	Ni2 - O1 - Ni3	94.3(2)
Ni1 - O19 - Ni2	99.8(2)	Ni1 - O19 - Ni4	94.4(2)	Ni1 - O61 - Ni4	96.7(2)
Ni3 - O61 - Ni4	100.4(2)	Ni1 - O61 - Ni3	93.9(2)	Ni2 - O19 - Ni4	96.6(2)
Ni2 - O41 - Ni4	94.3(1)	Ni3 - O41 - Ni4	100.3(2)	Ni2 - O41 - Ni3	97.1(2)



**[Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>]**

**Figure A10-2 : Structure du complexe [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* de la maille (à droite). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.**

**Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>].**

Dy1 - O51	2.41(1)	Dy1 - O52	2.40(1)	Dy1 - O3	2.32(1)
Dy1 - O31	2.34(1)	Dy1 - O51	2.41(1)	Dy1 - O52	2.41(1)
Dy1 - O61	2.33(1)	Dy1 - O62	2.37(1)	Cu2 - O3	1.93(1)
Cu2 - N6	1.94(1)	Cu2 - O20	1.91(1)	Cu2 - O31	2.55(1)
Dy1 - Dy1	3.82(1) [x3]	Cu1 - Cu2	3.14(1) [x3]	Cu1 - Dy1	3.37(1)
Cu2 - Dy1	3.64(1)	Cu1 - Dy1	3.39(1)	Cu2 - Dy1	3.64(1)
Dy1 - O3 - Cu2	105.3(4)	Dy1 - O3 - Cu1	96.9(4)	Cu2 - O3 - Cu1	87.8(4)
Cu2 - O31 - Dy1	96.2(4)	Cu2 - O31 - Cu1	87.9(4)	Dy1 - O31 - Cu1	104.0(4)
Dy1 - O51 - Dy1	104.7(4)	Dy1 - O51 - Cu1	101.2(5)	Dy1 - O51 - Cu1	113.4(5)
Dy1 - O52 - Dy1	105.0(4)	Dy1 - O52 - Cu2	113.0(5)	Dy1 - O52 - Cu2	101.9(4)

## Annexe A11 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des autres complexes polynucléaires obtenus à partir du ligand L9H<sub>2</sub>

	[Ni <sub>4</sub> (L9) <sub>4</sub> ]	[Dy <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> (L9) <sub>6</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O
<b>Formule affinée</b>	C <sub>52</sub> H <sub>56</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>78</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> Dy <sub>3</sub> F <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>24</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	1391.85	2728.52
<b>Système cristallin</b>	triclinique	cubique
<b>Groupe d'espace</b>	P -1	I -43d
<b>a (Å)</b>	12.803(1)	35.431(2)
<b>b (Å)</b>	13.694(1)	35.431(2)
<b>c (Å)</b>	17.754(2)	35.431(2)
<b>α (deg.)</b>	94.237(7)	90
<b>β (deg.)</b>	107.302(8)	90
<b>γ (deg.)</b>	98.199(8)	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2919.0(4)	44480(3)
<b>Z</b>	2	8
<b>T (K)</b>	150	150
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.593	1.587
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.224×0.414×0.459	0.178×0.257×0.290
<b>Couleur cristal</b>	verte	bleue
<b>Forme cristal</b>	plaquette	cubique
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.379	3.225
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	13560	8803
<b>R<sub>int</sub></b>	0.034	0.089
<b>R</b>	0.0665	0.0761
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0806	0.0884
<b>S</b>	1.11	1.08
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	8573	5225
<b>Nbre Param. affinés</b>	757	395
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	3.42	2.65
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-2.65	-1.95
<b>Correction</b>	analytical	analytical

[Ni<sub>4</sub>(L9)<sub>4</sub>] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Dy<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>(L9)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O R(F) [I/σ(I) > 3]

## Annexe A12 : Structures cristallines des complexes obtenus à partir des ligands porteurs d'un motif Bodipy

### [Cu(L6)<sub>2</sub>]

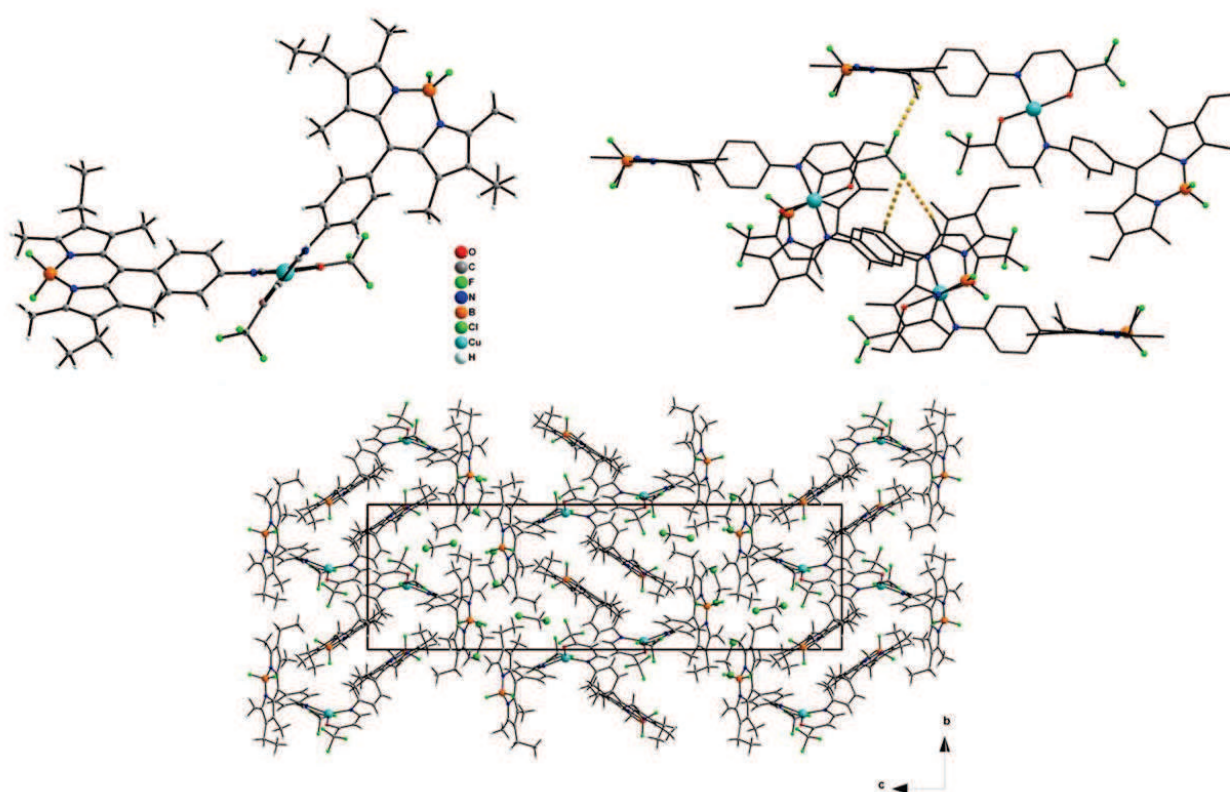
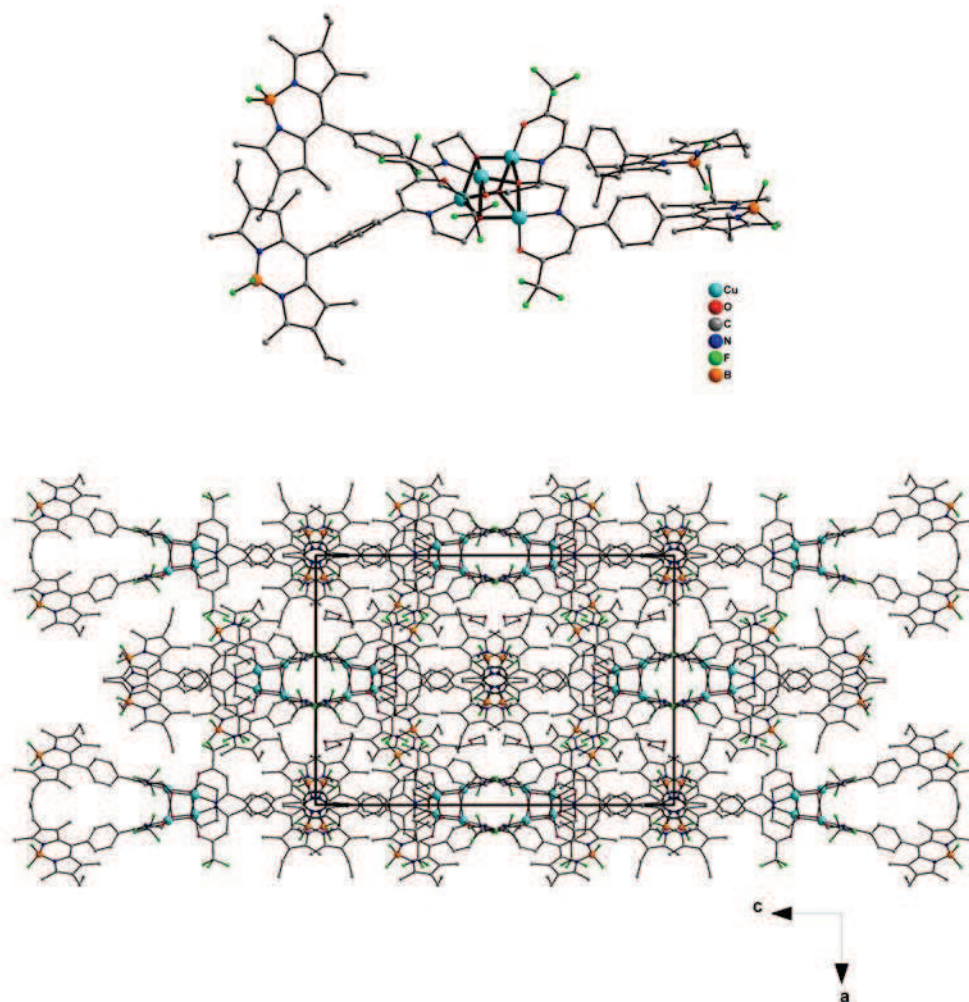


Figure A12-1 : Structure du complexe [Cu(L6)<sub>2</sub>] (en haut à gauche), empilement cristallin selon l'axe *a* de la maille (en bas), interactions F $\cdots$ H entre complexes (en haut à droite).

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L6)<sub>2</sub>].

Cu1 - O1	1.910(5) [ $\times 2$ ]	Cu1 - N9	1.965(5) [ $\times 2$ ]		
N9 - Cu1 - N59	149.2(2)	N9 - Cu1 - O51	94.8(2)	N59 - Cu1 - O51	95.0(2)
N9 - Cu1 - O1	95.5(2)	N59 - Cu1 - O1	93.4(2)	O51 - Cu1 - O1	144.4(2)

**[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]**

**Figure A12-2 : Structure du complexe [Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>] (en haut), empilement cristallin selon l'axe *b* de la maille (en bas).**

**Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>].**

Cu1 - O1	2.395(7)	Cu1 - O1	1.946(6)	Cu1 - O1	1.944(7)
Cu1 - N4	1.952(7)	Cu1 - O12	1.881(7)		
Courte Cu - Cu	3.11(1) [x2]	Longue Cu - Cu	3.17(1) [x4]		
Cu1 - O1 - Cu1	93.0(3)	Cu1 - O1 - Cu1	90.8(3)	Cu1 - O1 - Cu1	108.9(3)

## Annexe A13 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands porteurs d'un motif Bodipy

	[Cu(L6) <sub>2</sub> ] <b>•</b> 2(DCM)	[Cu <sub>4</sub> (L14) <sub>4</sub> ] <b>•</b> 4(AcOEt)
<b>Formule affinée</b>	C <sub>56</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>132</sub> H <sub>156</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>20</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	1266.09	2844.15
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	tétragonale
<b>Groupe d'espace</b>	P 2 <sub>1</sub> /n	I 4 <sub>1</sub> /a
<b>a (Å)</b>	11.659(1)	21.018(2)
<b>b (Å)</b>	12.179(1)	21.018(2)
<b>c (Å)</b>	39.921(6)	30.193(3)
<b>α (deg.)</b>	90	90
<b>β (deg.)</b>	92.938(9)	90
<b>γ (deg.)</b>	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5661(1)	13337(2)
<b>Z</b>	4	4
<b>T (K)</b>	100	100
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.485	1.416
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.072×0.171×0.499	0.025×0.125×0.137
<b>Couleur cristal</b>	rouge	rouge
<b>Forme cristal</b>	aiguille	plaquette
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.656	0.724
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	13422	3600
<b>R<sub>int</sub></b>	0.071	0.102
<b>R</b>	0.0855	0.1155
<b>R<sub>w</sub></b>	0.1383	0.2375
<b>S</b>	1.06	1.00
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	9842	3596
<b>Nbre Param. affinés</b>	686	424
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.49	0.84
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-1.27	-0.90
<b>Correction Absorption</b>	analytical	analytical

[Cu(L6)<sub>2</sub>]**•**2(DCM) R(F<sup>2</sup>) [I/σ(I) > 2]

[Cu<sub>4</sub>(L14)<sub>4</sub>]**•**4(AcOEt) R(F<sup>2</sup>) [aucune contrainte]

## Annexe A14 : Structures cristallines des complexes obtenus à partir de ligands énamines porteurs d'un motif 1,2,3-triazole

### [Cu(L32)Cl]

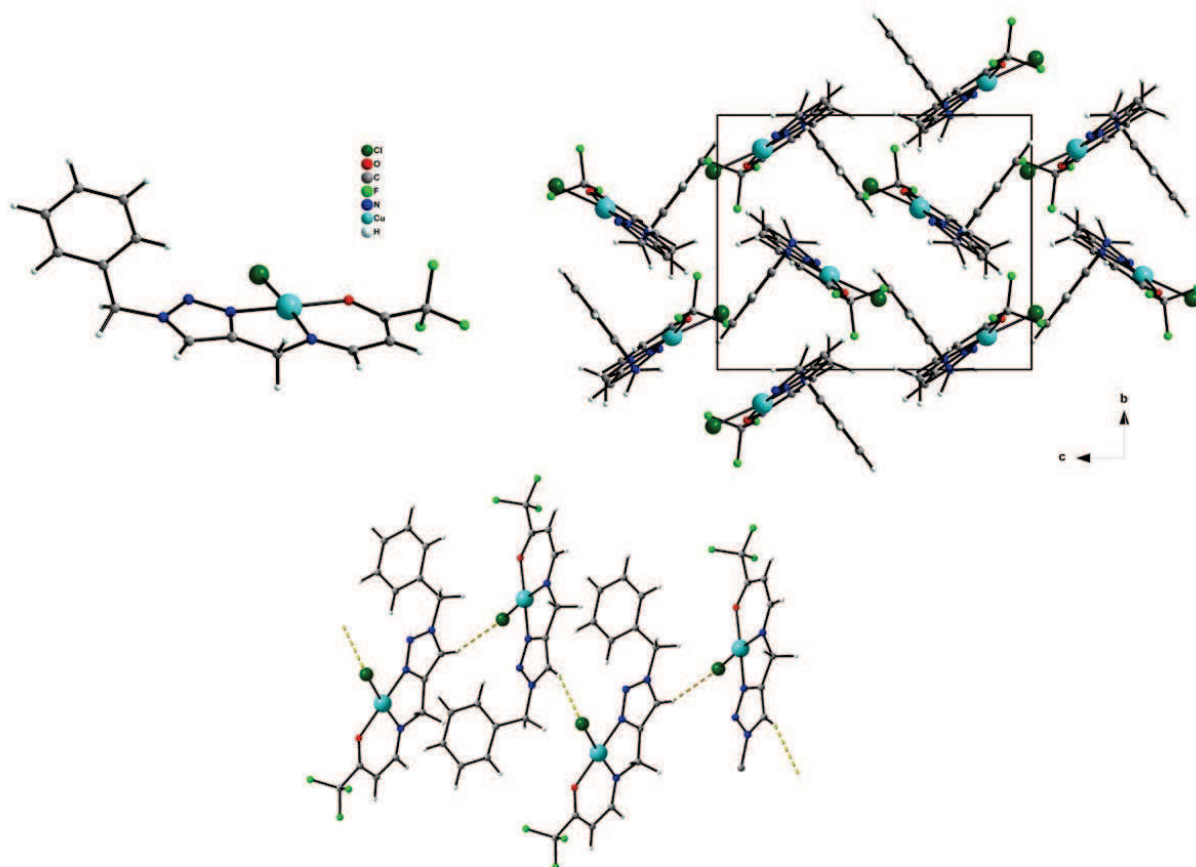


Figure A14-1 : Structure du complexe [Cu(L32)Cl] (en haut à gauche), représentation dans le plan ( $b$ ,  $c$ ) de la maille de l'empilement cristallin (en haut à droite), interactions  $F \cdots H$  entre complexes voisins générant des chaînes selon l'axe  $a$  de la maille (en bas).

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu(L32)Cl].

Cu1 - Cl1	2.2228(9)	Cu1 - O2	1.907(2)	Cu1 - N10	1.959(2)
Cu1 - N13	1.973(2)				
N13 - Cu1 - N10	81.81(9)	N13 - Cu1 - Cl1	95.81(7)	N10 - Cu1 - Cl1	175.45(6)
N13 - Cu1 - O2	172.28(8)	N10 - Cu1 - O2	92.17(8)	Cl1 - Cu1 - O2	90.52(7)



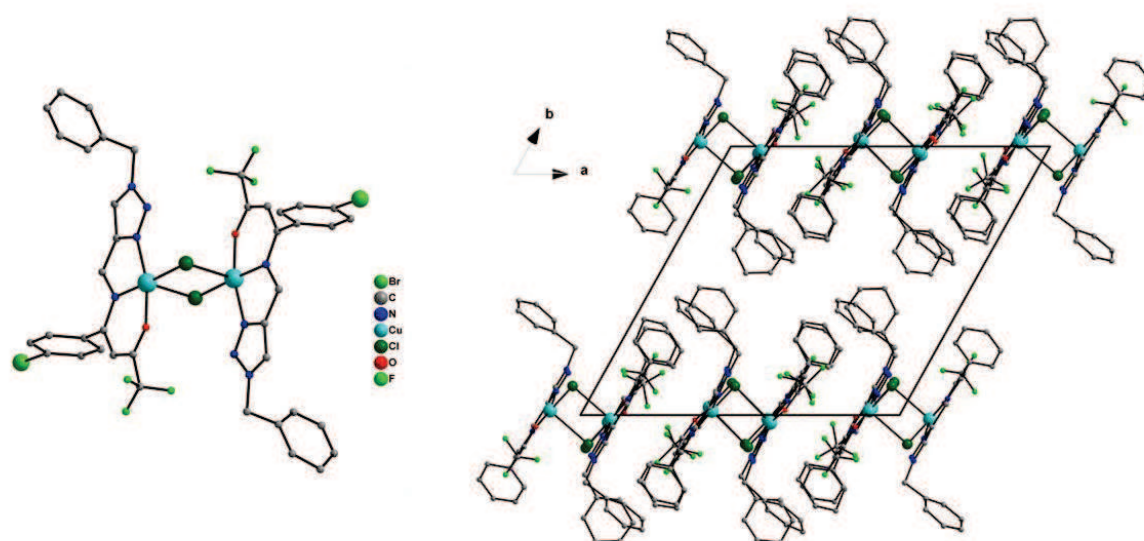
**[Cu<sub>2</sub>(L34)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

Figure A14-2 : Structure du complexe [Cu<sub>2</sub>(L34)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (à gauche), empilement cristallin selon l'axe *c* de la maille (à droite). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés.

Détails des longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (deg.) importants au sein du complexe [Cu<sub>2</sub>(L34)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

Cu1 - N7	1.94(2)	Cu1 - Cl9	2.872(9)	Cu1 - Cl9	2.280(9)
Cu1 - N10	2.01(2)	Cu1 - O23	1.97(2)		
Cu2 - Cl42	2.914(9)	Cu2 - Cl42	2.271(9)	Cu2 - O43	1.92(2)
Cu2 - N50	1.97(2)	Cu2 - N40	1.94(2)	Cu3 - N71	1.97(2)
Cu3 - Cl73	2.849(9)	Cu3 - Cl75	2.247(9)	Cu3 - O108	1.93(2)
Cu3 - N115	1.98(3)	Cu4 - Cl73	2.260(9)	Cu4 - Cl75	2.88(1)
Cu4 - O76	1.93(2)	Cu4 - N80	2.04(2)	Cu4 - N83	2.05(3)
Cu1 - Cl9 - Cu1	84.8(3)	Cu2 - Cl42 - Cu2	81.8(3)	Cu2 - Cl73 - Cu3	84.3(3)



## Annexe A15 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement des complexes obtenus à partir des ligands porteurs d'un motif 1,2,3-triazole

	[Cu(L32)Cl]	[Cu <sub>2</sub> (L34) <sub>2</sub> ]•2(DCM)
<b>Formule affinée</b>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	408.27	1296.4
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P 2 <sub>1</sub> /c	P -1
<b>a (Å)</b>	14.6915(4)	17.737(2)
<b>b (Å)</b>	9.4734(3)	17.747(2)
<b>c (Å)</b>	11.7399(4)	18.305(1)
<b>α (deg.)</b>	90	74.829(8)
<b>β (deg.)</b>	95.211(3)	89.967(7)
<b>γ (deg.)</b>	90	61.88(1)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1627.18(8)	4853.2(7)
<b>Z</b>	4	4
<b>T (K)</b>	293	110
<b>D (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.668	1.774
<b>Taille cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.20×0.23×0.42	0.027×0.326×0.422
<b>Couleur cristal</b>	bleue	bleue
<b>Forme cristal</b>	plaquette	plaquette
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.548	2.923
<b>Nbre Refl. Ind.</b>	2651	22636
<b>R<sub>int</sub></b>	0.021	0.084
<b>R</b>	0.0307	0.1486
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0323	0.1720
<b>S</b>	1.11	1.11
<b>Nbre Refl. utilisées</b>	2800	8406
<b>Nbre Param. affinés</b>	217	545
<b>ΔQ<sub>max</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.26	2.625
<b>ΔQ<sub>min</sub> (e<sup>-</sup>.Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.27	-2.625
<b>Correction Absorption</b>	analytical	analytical

[Cu(L32)Cl] R(F) [I/σ(I) > 3]

[Cu<sub>2</sub>(L34)<sub>2</sub>]•2(DCM) R(F) [I/σ(I) > 3] affinement U[iso] seulement

## Annexe A16 : Calculs TD-DFT

LH<sub>2</sub>

Tableau A16-1 : Energies d'excitation singulet-singulet obtenues par TD-DFT ( $E$ , eV), longueur d'onde correspondante ( $\lambda$ , nm) et la force d'oscillateur ( $f$ )<sup>a</sup>.

$E$	$\lambda$	$f$	Composition (%)
4.432	280	0.41	51→52 (96.1)
			50→52 (3.0)

<sup>a</sup> Seules les transitions avec une force d'oscillateur supérieure à 0.05 sont reportées.

L9H<sub>2</sub>

Tableau A16-2 : Energies d'excitation singulet-singulet obtenues par TD-DFT ( $E$ , eV), longueur d'onde correspondante ( $\lambda$ , nm) et la force d'oscillateur ( $f$ )<sup>a</sup>.

$E$	$\lambda$	$f$	Composition (%)
3.919	316	0.18	67→68 (68.5)
			64→68 (17.5)
			66→68 (11.5)
4.189	296	0.26	66→68 (82.0)
			67→68 (30.1)
			64→68 (26.4)
4.781	259	0.18	64→68 (46.4)
			66→68 (39.9)
			65→68 (8.1)

<sup>a</sup> Seules les transitions avec une force d'oscillateur supérieure à 0.05 sont reportées.

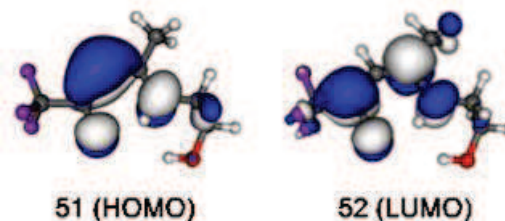


Figure A16-1 : Orbitales impliquées pour le ligand LH<sub>2</sub>.

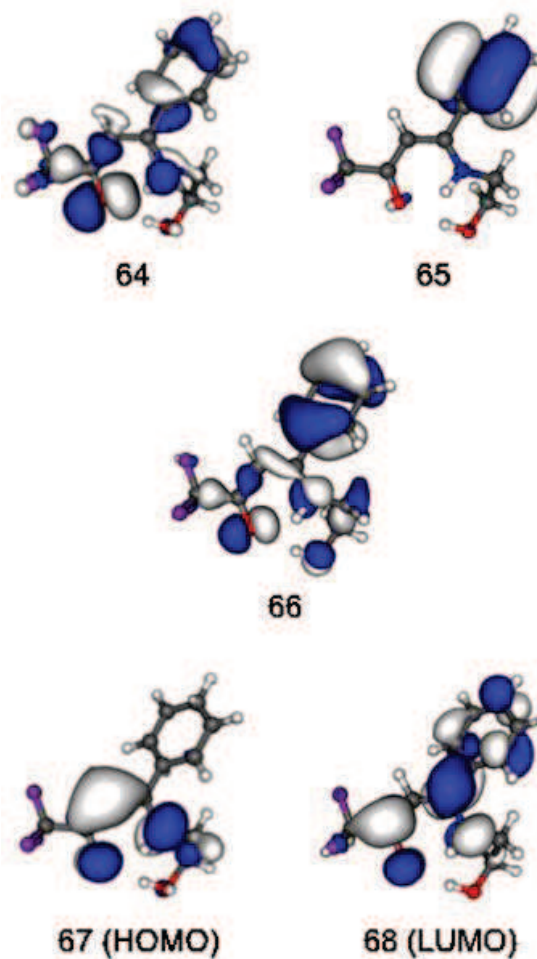
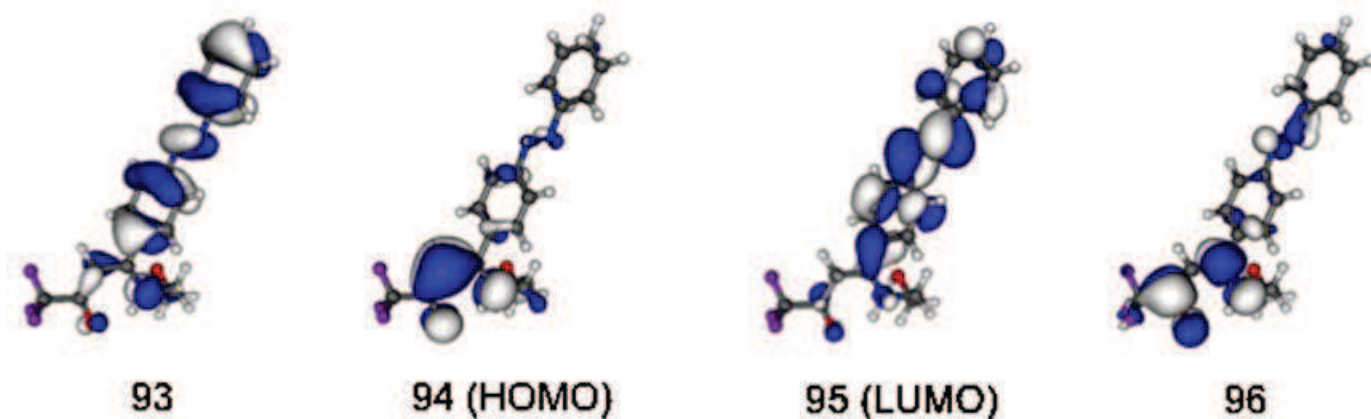


Figure A16-2 : Orbitales impliquées pour le ligand L9H<sub>2</sub>.

L11H<sub>2</sub>Tableau A16-3 : Energies d'excitation singulet-singulet obtenues par TD-DFT ( $E$ , eV), longueur d'onde correspondante ( $\lambda$ , nm) et la force d'oscillateur ( $f$ )<sup>a</sup>.

$E$	$\lambda$	$f$	Composition (%)
3.344	371	0.58	94→95 (96.1) 93→95 (2.1)
3.588	346	0.70	93→95 (95.6) 94→95 (2.2)
4.389	283	0.22	94→96 (95.4)

<sup>a</sup> Seules les transitions avec une force d'oscillateur supérieure à 0.05 sont reportées.

Figure A16-3 : Orbitales impliquées pour le ligand L11H<sub>2</sub>.

L12H<sub>2</sub>

Tableau A16-4 : Energies d'excitation singulet-singulet obtenues par TD-DFT ( $E$ , eV), longueur d'onde correspondante ( $\lambda$ , nm) et la force d'oscillateur ( $f$ )<sup>a</sup>.

$E$	$\lambda$	$f$	Composition (%)
3.108	399	0.07	93→94 (98.4)
3.631	341	0.04	93→95 (73.1) 92→94 (11.7) 91→94 (8.9) 93→96 (3.5)
3.742	331	0.35	92→94 (85.8) 93→95 (13.1)
4.008	309	0.11	91→94 (45.3) 93→96 (24.4) 90→95 (8.6) 93→95 (7.5) 90→94 (5.4) 89→95 (3.5) 89→94 (2.4)
4.376	283	0.46	92→95 (86.9) 93→96 (6.9) 91→94 (3.1)
4.751	261	0.81	91→95 (28.3) 91→94 (26.8) 93→96 (25.7) 90→94 (6.4)

5.058	245	0.75	92→95 (6.4) 91→95 (44.3) 93→96 (14.7) 89→94 (12.3) 90→94 (7.3) 90→95 (7.3) 91→94 (6.2) 89→95 (2.3)
-------	-----	------	---

<sup>a</sup> Seules les transitions avec une force d'oscillateur supérieure à 0.05 sont reportées.

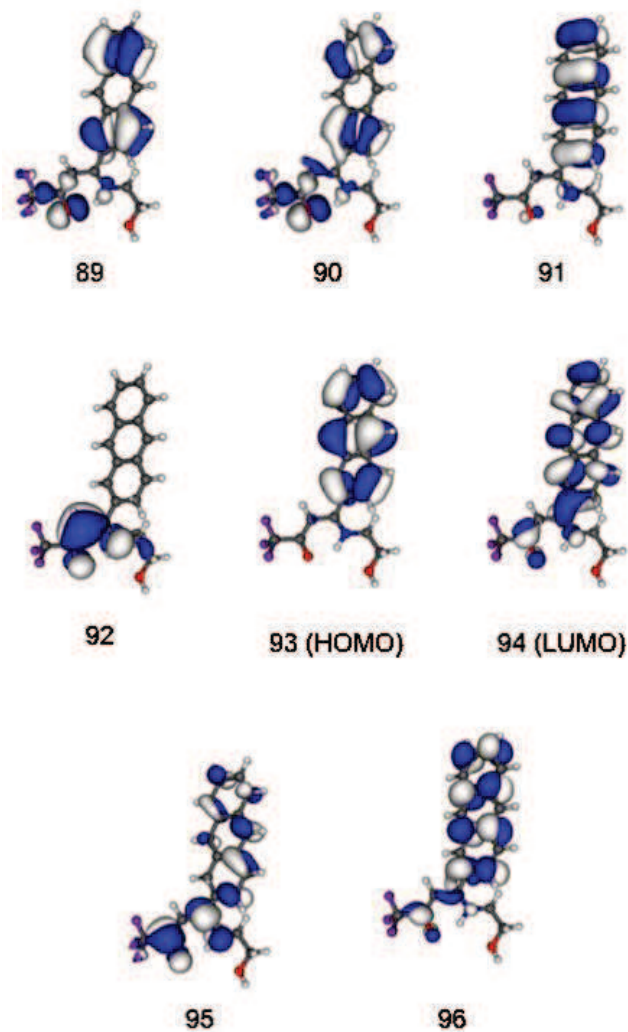


Figure A16-4 : Orbitales impliquées pour le ligand L12H<sub>2</sub>.

## **Annexe A17 : Liste des communications et publications réalisées**

### **Liste des publications :**

N. Chopin, S. Decamps, A. Gouger, M. Médebielle, S. Picot, A. L. Bienvenu, G. Pilet, *Journal of Fluorine Chemistry* **2011**, 132, 850-857.

DOI : 10.1016/j.jfluchem.2011.05.011

N. Chopin, M. Médebielle, G. Pilet, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 1093-1103.

DOI : 10.1002/ejic.201101385

### **Liste des communications :**

- **Journées de Chimie Organique 2010 (JCO 2010)**  
Ecole Polytechnique Palaiseau, 21-23 septembre 2010 (*présentation poster*).
- **Gecom Concoord 2011**  
Merlimont, 15-20 mai 2011 (*communication orale*).
- **Journée Scientifique de l'ICL (Institut de Chimie de Lyon)**  
CPE Lyon, 24 juin 2011 (*communication orale et présentation poster*).
- **1st Indian International Symposium on Fluorine Chemistry (IISFC)**  
New Delhi, Inde, 20-24 février 2012 (*communication orale*).
- **5<sup>ème</sup> Journée de Chimie de Coordination en Rhône-Alpes (CCRA)**  
Grenoble, 5 avril 2012 (*communication orale*).
- **Journée de l'Ecole Doctorale de Chimie de Lyon (JED)**  
Lyon, 25 avril 2012 (*communication orale*).
- **Journée des Doctorants de l'ICBMS**  
Lyon, 11 juin 2012 (*présentation poster*).



## ClickEnam. 1. Synthesis of novel 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole-derived $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones and their copper(II) complexes

Nicolas Chopin<sup>a</sup>, Sophie Decamps<sup>a</sup>, Aude Gouger<sup>a</sup>, Maurice Médebielle<sup>a,\*</sup>, Stéphane Picot<sup>b</sup>, Anne-Lise Bienvenu<sup>b</sup>, Guillaume Pilet<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS), Synthèse de Molécules d'Intérêt Thérapeutique (SMITH), UMR 5246 CNRS-UCBL-INSU Lyon, Bâtiment Curien, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup> Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), Malaria Research Unit (MRU), Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS), Synthèse de Molécules d'Intérêt Thérapeutique (SMITH), UMR 5246 CNRS-UCBL-INSU Lyon, Faculté de Médecine, 8 avenue Rockefeller, 69373 Lyon, France

<sup>c</sup> Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), Laboratoire des multiMatériaux et Interfaces (LMI), UMR CNRS 5615, Groupe de Cristallographie et Ingénierie Moléculaire, Bâtiment Chevreul, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 April 2011

Received in revised form 10 May 2011

Accepted 13 May 2011

Available online 23 May 2011

#### Keywords:

Cycloaddition  
Propargylamine  
Azide  
Triazole  
Enaminone  
Copper  
Antimalarial  
Antifungal

Dedicated to Doctor Alain Tressaud with recognition on the occasion of his receipt of the 2011 ACS Award for Creative Work in Fluorine Chemistry.

### ABSTRACT

The copper(I) catalyzed cycloaddition reaction of *N*-Boc propargyl amine (dipolarophile) **1** with benzyl azide (1,3-dipole) **2** was found to proceed smoothly in *t*-BuOH/H<sub>2</sub>O at room temperature, to furnish the corresponding 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole-derived *N*-Boc amine **3** in good yield. Deprotection of **3** with trifluoroacetic acid and addition of the trifluoroacetate salt **4** in the presence of triethylamine, with a series of methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketones **10–14**, gave the corresponding  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones **15–19** in moderate to good yields. Two copper(II) complexes, one monomer and one dimer with chlorine double bridge, **20** and **21**, respectively, were also prepared and their crystal structure determined.  $\beta$ -Aminovinyl trifluoromethylated ketones **15–17** and complexes **20** and **21** have been screened as potential antifungal agents and the antimalarial activity of **15** and **16** were tested against two *Plasmodium falciparum* strains (3D7 and W2).

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

[1,2,3]-Triazoles are an important class of five-membered nitrogen heterocycles, found in various therapeutic agents [1]. The well established approach utilized thus far for the synthesis of the [1,2,3]-triazole ring system relies on the thermal 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition between alkynes **A** and azides **B** (Scheme 1) [2].

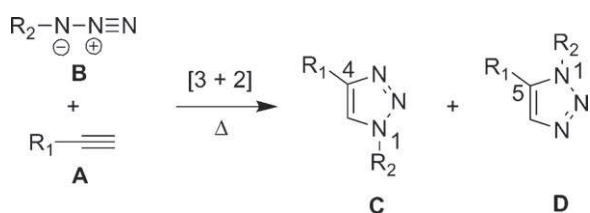
However, this strategy exhibits some disadvantages such as sometimes high temperature conditions with the potential for the decomposition of labile compounds and poor regioselectivity affording a mixture of 1,4 and 1,5-disubstituted triazoles (**C** and **D**), often difficult to separate. On the other hand the copper(I)-

catalysis for the regioselective cycloaddition of terminal alkynes and azides originally developed by Sharpless and co-workers [3] and Meldal and co-workers [4] ('Click Chemistry') has become the most useful, mild and efficient process to produce exclusively the 1,4-disubstituted triazoles. Trifluoromethyl moiety can greatly modify the physico-chemical features and thus the biological properties of a molecule [5], and there is an increasing demand to prepare such materials especially trifluoromethylated heterocycles because of their high value and pronouncing biological activity [6]. For some years we have been interested to develop new synthetic approaches to prepare fluorinated organic molecules. Among the recent studies developed in our laboratories, we have launched a program directed to the synthesis and reactivity of  $\beta$ -aminovinyl chlorodifluoromethylated [7] and  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones [8] and their potential use to prepare novel acyclic and cyclic structures of potential biological importance, as well as novel ligands for the design of original metal

\* Corresponding author.

E-mail address: [maurice.medebielle@univ-lyon1.fr](mailto:maurice.medebielle@univ-lyon1.fr) (M. Médebielle).





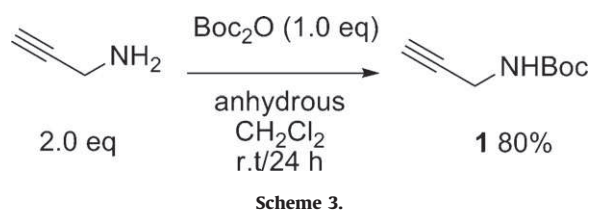
Scheme 1.

complexes [9]. As part of a research program directed to the synthesis of novel trifluoromethylated aromatics and heterocycles with therapeutic applications, we recently presented the copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition of *N*-(2-trifluoroacetyl-aryl)propargylamines with a series of benzylic azides, carbohydrate and nucleoside-derived azides [10] that gave access to biologically relevant [1,2,3]-triazoles [11]. In the continuation of this study, we envisaged to use propargylamine in a copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition reaction with benzyl azide, to prepare the corresponding [1,2,3]-triazole benzyl amine [12] that could be efficiently used in coupling reactions with  $\beta$ -trifluoromethylated enones, giving access to 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole-derived  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones (Scheme 2). Although the [1,2,3]-triazole skeleton is often claimed and used as a potent amide replacement, [1,2,3]-triazole derivatives have been also designed as new ligands in catalysis, receptors for the recognition of metals and other applications [13]; our hybrid triazole-derived  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones offer also great potential to form stable metal complexes [9] and to coordinate a number of biologically relevant metals. For such reason, we were especially interested to screen our new triazole-derived  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones as potent antimalarials and antifungals, since there is a growing interest in designing metal complexes as potent anti-protozoal agents [14] and potent antifungals [15]. We present herein our preliminary results.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Syntheses of the dipolarophile and 1,3-dipole

The *N*-Boc propargyl amine **1** [16,17] was prepared in a 80% yield from a known literature procedure [16] with some slight modifications, using propargyl amine (2.0 equiv.) which acts as a



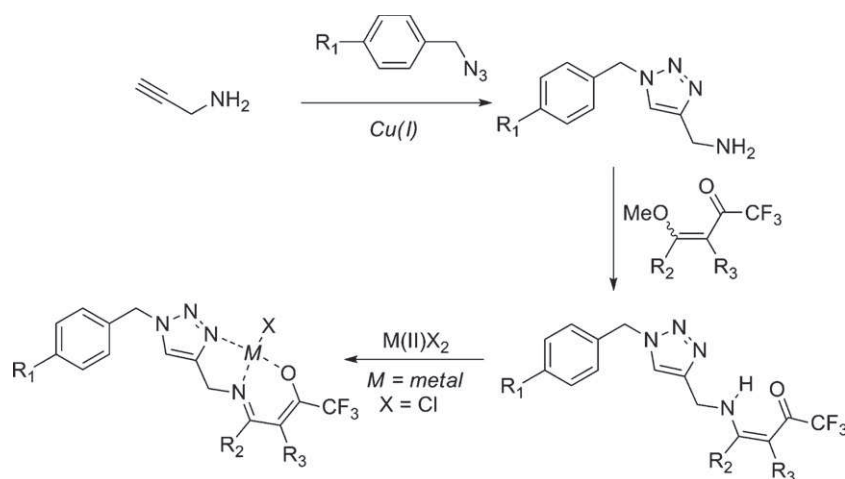
Scheme 3.

base (to neutralize the formed acid) and a reactant and di-*tert*-butyl dicarbonate ( $Boc_2O$ ) in anhydrous dichloromethane (Scheme 3). The product was isolated in a very good yield and used without further purification in the 1,3-dipolar cycloaddition. The 1,3-dipole (benzyl azide **2**) is a known compound [18] and is also commercially available.

### 2.2. 1,3-Dipolar cycloaddition

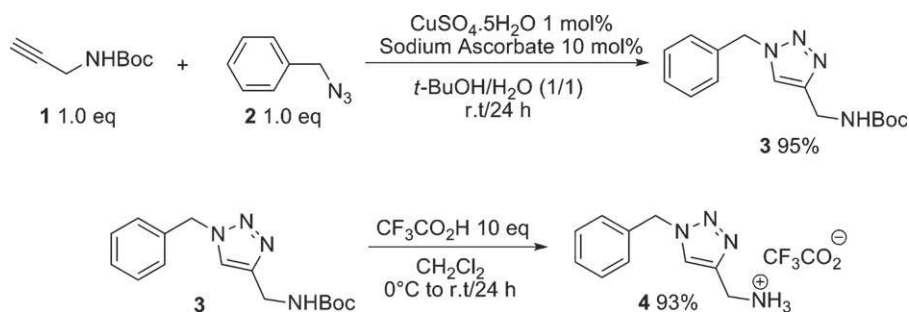
The copper(I) catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition between propargyl amine *hydrochloride salt* and benzyl azide **2**, giving the corresponding 1,4-disubstituted [1,2,3]-triazole as its hydrochloride salt, has been described [12]. Cu(0) nanosize activated powder in  $H_2O/t$ -BuOH solution has been used (no yield given) in the presence of  $Et_3N\cdot HCl$  salt (1.0 equiv.) [12a] as well as the reaction of propargyl amine and **2** in the presence of a triazole catalyst or a *N*-heterocyclic carbene (NHC) copper(I) complex [(SImes)CuBr], followed by subsequent protonation of the free  $-NH_2$  with concentrated HCl [12b]. Since we were unable to repeat in a reasonable yield the procedure presented in [12b], we preferred to use *N*-Boc propargyl amine **1** in a more conventional procedure, using sodium ascorbate/ $CuSO_4\cdot 5H_2O$  [19] system in  $H_2O/t$ -BuOH solution (1/1). The 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole-derived *N*-Boc amine **3** [12a] was obtained as a solid in an excellent 95% isolated yield (Scheme 4).

As expected, the triazole **3** was formed in a completely regioselective manner, with no contamination by the 1,5-regioisomer as highlighted from NOE experiments (Fig. 1): irradiation of the resonance arising from  $H_b$  (triazole proton) resulted in the observation of strong NOE in the resonance arising from  $H_c$  and  $H_a$ . In addition according to the method presented by Dondoni and Marra [20], the difference of the  $^{13}C$  chemical shift for the carbon atoms of the triazole is always between 21.5 and 22.4 ppm which is a good indication of the observed regioselectivity. The Boc protecting group in **3** was removed using excess (10 equiv.) of trifluoroacetic acid in dichloromethane to produce in



Scheme 2.





a 93% isolated yield the corresponding trifluoroacetate salt **4** as an oil. This salt can be stored for several months at room temperature with no evidence of decomposition.

### 2.3. Synthesis of the methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketones

Methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketones **10** [21], **11–14** [22–24] were prepared from ethyl vinyl ether **9** (for **10**) [21] or from corresponding dimethyl acetals **5–8** (acetal **8** is commercially available) using trifluoroacetic anhydride in the presence of pyridine in anhydrous dichloromethane (Scheme 5). Although the methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketones **11–13** (and their dimethyl acetal precursors **5–7**) are mentioned in several papers, we were unable to find their full spectroscopic data.

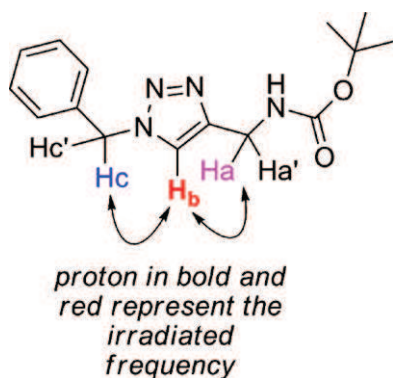
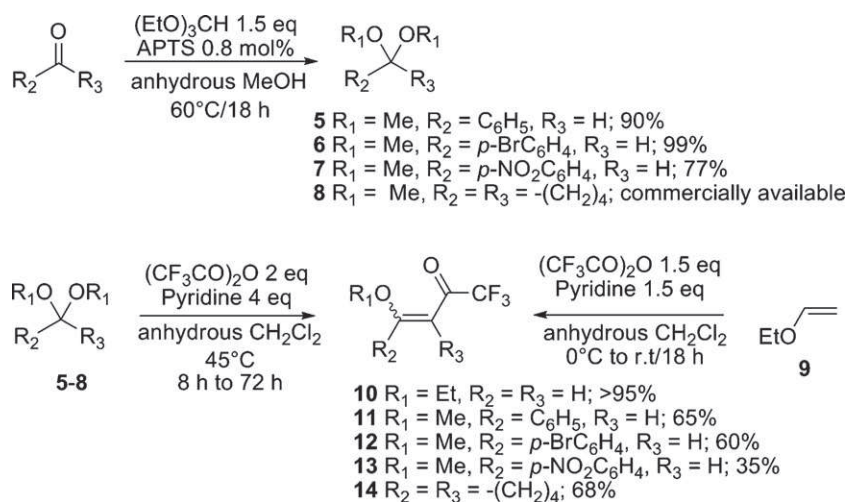


Fig. 1.



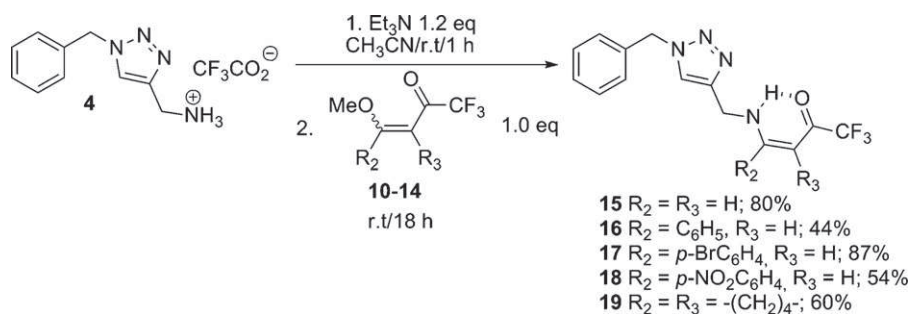
### 2.4. Synthesis of the $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones

All the  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones **15–19** were prepared by reacting trifluoroacetate salt **4** in the presence of  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.2 equiv.) in anhydrous acetonitrile for 1 h, followed by the addition of the methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketones **10–14**. The progress of the reaction was monitored by TLC and was stopped after complete conversion of the methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketone (usually overnight). All the  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones **15–19** were obtained with a free NH with a noticeable deshielded peak of the amino proton ( $\delta_{\text{H}} > 9.0$  ppm) in the proton NMR, due to hydrogen bonding between NH and C=O. Compounds **15**, **16**, **18**, **19** (solids) and **17** (oil) were obtained in moderate to good yields (44–87%) after evaporation of the solvent and silica gel chromatography purification (Scheme 6).

### 2.5. Synthesis of the copper(II) complexes

Two copper(II) complexes **20** and **21** were prepared in very good yields (>80%) from the corresponding  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones **15** (**L15**, L for ligand) and **17** (**L17**, L for ligand) by mixing a methanolic solution of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to a dichloromethane solution of the corresponding ligands **15** and **17** and stirring the resulting solution at room temperature for 2 h. Filtration, short filtration over silica gel and evaporation gave the desired complexes as green powders. Slow evaporation of a MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of these complexes gave single crystals suitable for X-ray determination.

Both **20** and **21** are copper(II)-based complexes: the first one is mononuclear with the following refined formula  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L15})\text{Cl}]$  (see



Scheme 6.

Fig. 2, **20**) while the second one is a dimer with  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L17})_2\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  as refined formula and exhibits a double chlorine bridge between the metallic centres (see Fig. 2, **21**). Both are neutral and no counter-ion crystallizes within the unit-cell. In case of **21**, dichloromethane co-crystallized solvent molecules have been also found in the unit-cell.

Copper cation in **20** is located in a  $\text{N}_2\text{O}_1\text{Cl}_1$  square plane environment and is then surrounded by one **L15H** ligand and one coordinated chlorine atom coming from the starting metal salt. One nitrogen and one oxygen atoms belong to the  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketone entity while the second nitrogen atom is coming from the triazole moiety of the **L15** ligand. All Cu–N (average: 1.966 Å), Cu–O (1.907(2) Å) and Cu–Cl (2.2228(9) Å) bond lengths are in good agreement with those previously reported in the literature [25].

Complex **21** can be viewed as two mononuclear complexes  $[\text{CuL17Cl}]$ , isostructural of **20**, connected together in a face-to-face arrangement. Then, a double chlorine bridge is created between the two complexes to form a dimer. The copper(II) ion is thus located in a  $\text{N}_2\text{O}_1\text{Cl}_2$  square base pyramidal environment. Within this dissymmetric Cl bridge, the top of the pyramid of one metal centre (long Cu–Cl bond) is occupied by the chlorine atom of the environment of the second metal cation (chlorine atom located in the square base, short Cu–Cl bond) of the dimer. In structure of **21**, all Cu–N (average  $\sim 2.00$  Å), Cu–O ( $\sim 1.93$  Å) and Cu–Cl ( $\sim 2.27$  Å and  $\sim 2.90$  Å for the short and long bonds, respectively) bond lengths are in good agreement with those previously reported in the literature [9a,b]. The global packing of complexes **20** and **21** is characterized by a number of  $\text{F} \cdots \text{F}$ ,  $\text{F} \cdots \text{H}$  and  $\text{Br} \cdots \text{H}$  weak bonds forming then a dense 3D network.

## 2.6. Biological evaluation

$\beta$ -Aminovinyl trifluoromethylated ketones **15–17**, and complexes **20** and **21** were screened as potential antifungal agents. They demonstrated to have MICs of  $>32 \mu\text{g/ml}$  and were considered to have no antifungal activity on *C. albicans* susceptible reference strain.  $\beta$ -Aminovinyl trifluoromethylated ketones **15** and **16** were also tested against *P. falciparum* 3D7 and W2 strains, and results revealed weak in vitro activities ( $\text{IC}_{50} > 16 \mu\text{M}$ ).

## 3. Conclusions

In this study we have presented the mild and efficient preparation of some 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole derived  $\beta$ -aminovinyl trifluoromethylated ketones and the synthesis of two copper(II) complexes. The copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition methodology to prepare these new scaffolds is of particular interest to prepare libraries of compounds for biological screening, since variation of  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  (Scheme 2) as well as substitutions on the triazole can be readily attained. Work under these lines is under progress. Preliminary biological evaluation of some compounds as antifungals and antimalarials was performed, and preliminary data indicate that the structures are weakly active. New derivatives will be prepared and will be screened again.

## 4. Experimental

### 4.1. General comments

Solvents were distilled before use. Reagents were obtained commercially and used without further purification. Compound **2**

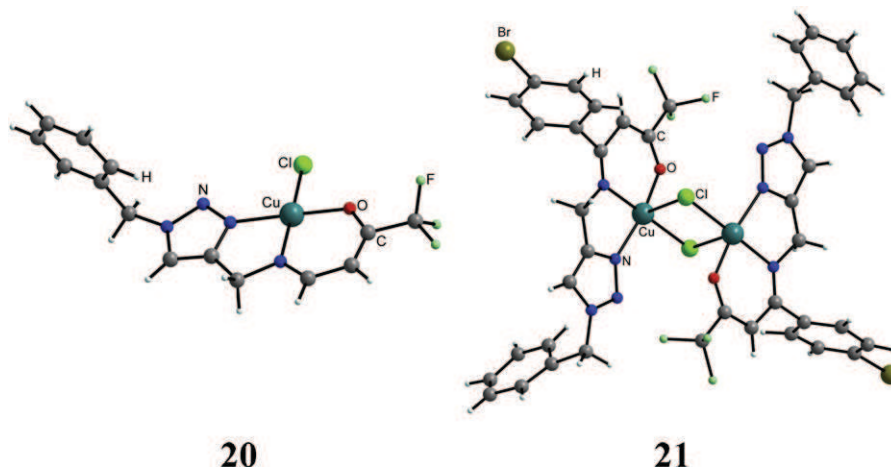


Fig. 2.

was prepared as described in Ref. [18]. Compound **10** was prepared as described in Ref. [21]. Compound **14** was prepared as described in Ref. [24].  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR were recorded with a Bruker Avance 300 spectrometer (in  $\text{CDCl}_3$ ) at 300 MHz, 282 MHz and 75 MHz, respectively. Chemical shifts are given in ppm relative to residual peak of solvent ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm for  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}} = 77.0$  ppm for  $\text{CDCl}_3$ ) or  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ). Coupling constants are given in Hertz. Silica gel chromatography was performed on Macherey-Nagel Silica gel 60 M (0.04–0.063 mm). Solvents for chromatography and work-up are: dichloromethane (DCM), ethyl acetate (AcOEt), methanol (MeOH) and petroleum ether (EP). Mass spectra were recorded using a FINIGAN MAT 95 [EI and ESI]. Melting points (uncorrected) were determined in capillary tubes on a Büchi apparatus. High resolution mass spectra of the dimethyl acetals were not recorded due their relative instability.

#### 4.2. X-ray characterization

It was possible to determine by single-crystal X-ray diffraction the structure of two original copper(II) complexes (**20** and **21**) and to completely refine the structure of one (**20**). CCDC 819565 and 819566 contain the supplementary crystallographic data of complex **20** and **21**, respectively. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Diffraction data sets were collected on an Oxford Gemini diffractometer equipped with a CCD camera using the related softwares [25]. An absorption correction (analytical) based on the crystal shape has been applied to all the data sets [26]. Structures of **20** and **21** were solved by direct methods using the SIR97 program [27] combined to Fourier difference syntheses and refined against F and using the CRYSTALS program [28]. In case of **20**, all atomic displacements for non-hydrogen atoms were refined using an anisotropic model. Hydrogen atoms belonging to carbon atoms have been placed theoretically and the others (belonging to oxygen atoms) by Fourier Difference. All hydrogen atoms have been refined using a *riding* method.

In case of complex **21**, crystal and data quality did not allow a complete structural refinement. Blue plate crystals of **21** were very thin (0.03 mm) and always twinned (at least two individuals) giving bad refinement results when considering atoms with an anisotropic model. It has never been possible to isolate a single crystal. Results presented here in case of **21** are then a model where atoms are refined using isotropic terms. Hydrogen atoms belonging to carbon atoms have been placed theoretically and the others (belonging to oxygen atoms) by Fourier Difference. All hydrogen atoms have been refined using a *riding* method.

X-ray crystallographic data and refinement details for complexes **20** and **21** are reported in Refs. [29] and [30], respectively.

#### 4.3. Antifungal susceptibility testing

Molecules were tested in vitro for their antifungal activities using the Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) reference method for antifungal susceptibility testing. Drugs were diluted in DMSO as stock solutions and in RPMI 1640 medium as test solutions in order to obtain a non-toxic concentration of DMSO (final concentration of DMSO = 0.005%, demonstrated to be non-toxic on yeasts). Fluconazole solution was provided by the hospital pharmacy and diluted in RPMI 1640 medium. *Candida albicans* reference susceptible strain (ATCC 90028) was used to perform susceptibility testing. Personnel performing the tests were blinded to the molecules tested. CLSI broth microdilution method was performed as outlined in document M27-A3 [31], in microplate, by using RPMI 1640 medium with 0.2% glucose, inocula of  $0.5 \times 10^3$  to  $2.5 \times 10^3$  cells/ml, and incubation at 35 °C. Minimal Inhibitory

Concentration (MIC) values were determined visually after 24 h of incubation as the lowest concentration of drug that caused a significant diminution ( $\geq 50\%$  inhibition) of growth relative to that of the growth control.

##### 4.3.1. In vitro drug sensitivity assay with cultured parasites

After they were taken out of liquid nitrogen, the cultured parasites were grown for 10–12 days until a predominance of ring-stage parasites of no less than 70% was reached. These parasites were used for the drug sensitivity assays. Once the parasitemia levels of the in vitro cultures reached an optimum density of 5–8%, the infected red blood cells were centrifuged at 350 g for 5 min; the supernatant was aspirated and the cells were suspended in RPMI with and without phenol red (Invitrogen) supplemented with 0.5% Albumax I (0.005 g/ml), HEPES (5.94 g/liter), and  $\text{NaHCO}_3$  (2.4 g/l). An aliquot of the culture was diluted to reduce the parasitemia to 0.5%, and the hematocrit was adjusted to 2% with fresh RBCs. A total of 180  $\mu\text{L}$ /well of 0.5% parasitized RBCs at 2% hematocrit was added, and the plates were incubated in a humidified modular incubator chamber (Flow Laboratories) at 37 °C under a gas mixture of 5%  $\text{O}_2$ , 5%  $\text{CO}_2$ , and 90%  $\text{N}_2$  for 72 h.

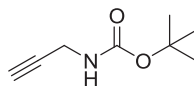
##### 4.3.2. $\text{IC}_{50}$ determination by the SYBR green I assay

Following incubation, the plates were frozen and stored at  $-80$  °C until the SYBR green I assay was performed. The plates were thawed for 2 h at room temperature and each sample was mixed by pipetting. Briefly, a total of 100  $\mu\text{L}$  of the culture was transferred to a new 96-well plate, followed by the addition of 100  $\mu\text{L}$  of SYBR green I (Molecular Probes, Invitrogen, Carlsbad, CA) in lysis buffer (0.2  $\mu\text{L}$  of SYBR green I/ml of lysis buffer, which consisted of Tris 20 mM [pH 7.5], EDTA [5 mM], saponin [0.008%; wt/vol], and Triton X-100 [0.08%; wt/vol]). The plates were covered and incubated at room temperature for 1 h. The fluorescence intensity was measured from below with a Berthold plate reader.

#### 4.4. Synthesis of **1**

To an anhydrous dichloromethane solution (6.45 mL) containing propargylamine (12.9 mmol, 0.83 mL) was added 1.4 g (6.45 mmol) of  $\text{Boc}_2\text{O}$ . The solution was stirred under argon at room temperature for 24 h and quenched with water (15 mL). The resulting solution was extracted with dichloromethane ( $2 \times 25$  mL), the organic phases were combined and washed with water ( $2 \times 30$  mL), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and filtered. Evaporation to dryness under reduced pressure left the product which was pure enough for the next step.

##### 4.4.1. *tert*-Butyl prop-2-ynyl carbamate [16,17]



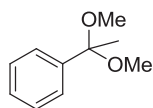
Yield: 80%, yellowish oil.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.92 (1H, s, NH), 3.90 (2H, d,  $J = 3$  Hz), 2.37 (1H, t,  $J = 2.1$  Hz), 1.45 (9H, s).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155.2 (C=O), 80.12 (C), 80.06 (C), 71.20 (CH), 30.40 ( $\text{CH}_2$ ), 28.30 ( $3 \times \text{CH}_3$ ).

#### 4.5. General procedure for the acetalization

To a solution of ketone (1 mmol), in anhydrous methanol (10 mL), was added *p*-TsOH (1.4 mg, 0.008 mmol) and triethylorthoformate (0.25 mL, 1.5 mmol). The mixture was stirred at 60 °C overnight under argon. After cooling down to room temperature, solid  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was added and the solution was

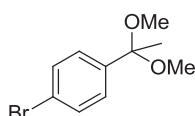
filtered before removing solvents under reduced pressure. The dimethyl acetal is pure enough to be used for the next step.

#### 4.5.1. (1,1-Dimethoxyethyl)benzene 5



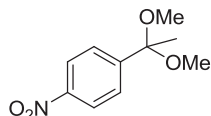
Yield: 90%, orange oil.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.19 (5H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2.97 (6H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 1.34 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.9 (C), 128.1 (2CH), 127.5 (CH), 126.2 (2CH), 101.7 (C), 48.9 (2CH<sub>3</sub>), 26.1 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.5.2. 1-Bromo-4-(1,1-dimethoxyethyl)benzene 6



Yield: 99%, yellow oil.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.31 (2H, d,  $J = 8.7$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.22 (2H, d,  $J = 8.7$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.00 (6H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 1.35 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.8 (C), 131.0 (2CH), 128.0 (2CH), 121.4 (C), 101.0 (C), 48.6 (2CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.5.3. 1-(1,1-Dimethoxyethyl)-4-nitrobenzene 7

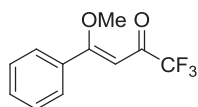


Yield: 77%, yellow solid, m.p. 54 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.99 (2H, d,  $J = 8.7$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.50 (2H, d,  $J = 8.7$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.00 (6H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 1.35 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.8 (C), 147.0 (C), 127.0 (2CH), 122.8 (2CH), 100.7 (C), 48.5 (2CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.6. General procedure for the synthesis of methoxyvinyl(trifluoromethyl)ketones 11–13

To an ice-cold stirred mixture of dimethyl acetal (1 mmol), pyridine (0.33 mL, 4 mmol), and anhydrous dichloromethane (2 mL) was added dropwise trifluoroacetic anhydride (0.28 mL, 2 mmol). After the addition was complete, the solution was warmed up to 45 °C and stirred overnight for **11** and **12** and 3 days for **13**. Then, ice-water was added (1.5 mL) and the mixture was extracted with dichloromethane. Organic phase was washed with 2 N hydrochloric acid solution (1.5 mL), aqueous 10% sodium carbonate (2 mL), and water (2 × 2 mL), and was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After filtration the solvent was evaporated to dryness and the crude product was purified by silica gel chromatography using (EP/DCM = 1/1).

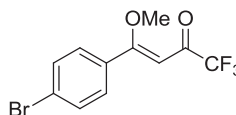
#### 4.6.1. (Z)-1,1,1-Trifluoro-4-methoxy-4-phenylbut-3-en-2-one 11



Yield: 65%, orange oil.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.50 (5H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.26 (1H, s,  $=\text{CH}-\text{CO}$ ), 3.97 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  178.0

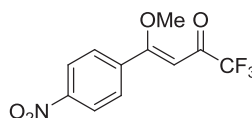
(C), 177.5 (C, q,  $J = 33.3$ ), 133.6 (C), 131.1 (CH), 128.7 (2CH), 127.9 (2CH), 116.7 (C, q,  $J = 290.0$ ), 91.7 (CH), 57.2 (CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -78.81. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 231.06274; found: 231.06272.

#### 4.6.2. (Z)-4-(4-Bromophenyl)-1,1,1-trifluoro-4-methoxybut-3-en-2-one 12



Yield: 60%, yellow oil.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.31 (2H, d,  $J = 8.4$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.15 (2H, d,  $J = 8.4$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.63 (1H, s,  $=\text{CH}-\text{CO}$ ), 3.69 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  177.0 (C, q,  $J = 33.6$ ), 176.7 (C), 132.4 (C), 131.0 (2CH), 130.4 (2CH), 125.5 (C), 91.9 (CH), 57.23 (CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -78.96. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{O}_2$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 308.97325; found: 308.97324.

#### 4.6.3. (Z)-1,1,1-Trifluoro-4-methoxy-4-(4-nitrophenyl)but-3-en-2-one 13



Yield: 35%, yellow solid, m.p. 64 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.15 (2H, d,  $J = 9.0$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.65 (2H, d,  $J = 9.0$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.92 (1H, s,  $=\text{CH}-\text{CO}$ ), 3.96 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ). HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{NO}_4$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 276.04782; found: 276.04784.

#### 4.7. Synthesis of 4

To a stirred solution of **3** (0.287 g, 1.0 mmol) in dichloromethane (20 mL), was added dropwise trifluoroacetic acid (0.73 mL, 10 mmol) with cooling (0 °C). The solution was slowly 'warmed up and stirred at room temperature for 24 h. Solvents were carefully removed under reduced pressure and the resulting oil was triturated with diethyl ether and evaporation to dryness left a brownish oil (0.283 g, 93 mmol, 93%).

#### 4.7.1. (1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanaminium 2,2,2-trifluoroacetate 4

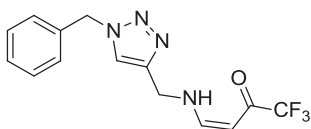
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  8.07 (1H, s,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.24 (5H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.45 (2H, s,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.30 (2H, s,  $-\text{CH}_2\text{NH}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  161.8 (C), 134.4 (2C), 128.9 (2CH), 128.6 (CH), 128.0 (2CH), 125.4 (C), 125.3 (CH), 54.0 (CH<sub>2</sub>), 34.1 (CH<sub>2</sub>).  $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  -75.85. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 189.1135; found: 189.1134.

#### 4.8. General procedure for the synthesis of 15–19

To a solution of **4** (302 mg, 1 mmol) in acetonitrile (2 mL) was added triethylamine (0.14 mL, 1.2 mmol) and the mixture was stirred at room temperature during 1 h. A solution of enone (1 mmol) in acetonitrile (0.6 mL) was added dropwise and the mixture was stirred overnight. Solvent was removed under reduced pressure and the crude material was purified by silica gel chromatography using EP/AcOEt (1/1) for **15**, **18** and **19**, (3/1) for **16** and **17**.

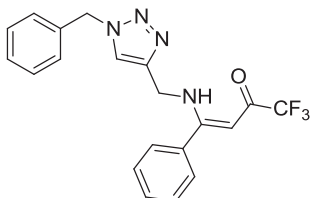


4.8.1. (Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amino)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one 15



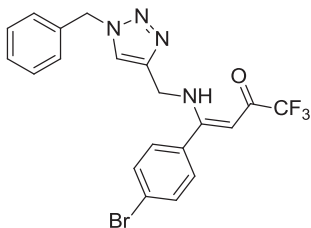
Yield: 80%, yellow solid, m.p. 108 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.35 (1H, s br, –NH), 7.47 (1H, s,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.30 (6H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ , –N–CH=), 5.46 (2H, s, – $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.32 (1H, d,  $J = 6.9$ , =CH–CO), 4.54 (2H, d,  $J = 6.0$ , – $\text{CH}_2\text{NH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  177.9 (C, q,  $J = 33.1$ ), 157.8 (CH), 143.4 (C), 134.2 (C), 128.9 (2CH), 128.6 (CH), 127.9 (2CH), 121.9 (CH), 116.9 (C, q,  $J = 287.0$ ), 87.5 (CH), 54.02 (CH<sub>2</sub>), 44.06 (CH<sub>2</sub>).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –77.88. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 311.1114; found: 311.1110.

4.8.2. (Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amino)-1,1,1-trifluoro-4-phenylbut-3-en-2-one 16



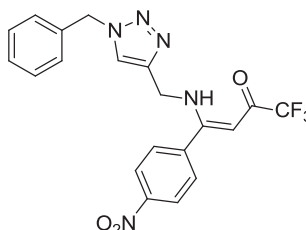
Yield: 44%, brown solid, m.p. 109 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.33 (1H, s, –NH), 7.44 (11H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 5.53 (2H, s, =CH–CO), 5.49 (2H, s, – $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.60 (2H, d,  $J = 6.3$ , – $\text{CH}_2\text{NH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  175.8 (C, q,  $J = 32.6$ ), 170.12 (C), 143.4 (C), 134.2 (C), 132.9 (C), 130.3 (CH), 128.7 (2CH), 128.5 (2CH), 128.3 (CH), 127.6 (2CH), 127.2 (2CH), 121.8 (CH), 117.2 (C, q,  $J = 286.0$ ), 90.2 (CH), 53.7 (CH<sub>2</sub>), 40.4 (CH<sub>2</sub>).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –77.11. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 387.1427; found: 387.1428.

4.8.3. (Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amino)-4-(4-bromophenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one 17



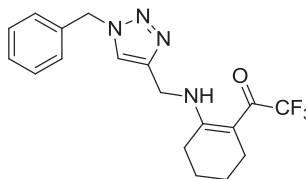
Yield: viscous colorless oil.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.24 (1H, s br, –NH), 7.55 (2H, d,  $J = 8.4$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.42 (1H, s,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.34–7.32 (5H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.25–7.22 (2H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.47 (2H, s, – $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.40 (1H, s, =CH–CO), 4.51 (2H, d,  $J = 6.3$ , – $\text{CH}_2\text{NH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  176.5 (C, q,  $J = 33.1$ ), 168.96 (C), 143.5 (C), 134.2 (2C), 132.0 (2CH), 129.1 (2CH), 128.9 (2CH), 128.6 (CH), 127.9 (2CH), 125.0 (C), 121.7 (CH), 117.2 (C, q,  $J = 286.9$ ), 90.4 (CH), 54.0 (CH<sub>2</sub>), 40.5 (CH<sub>2</sub>).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –77.04. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrF}_3\text{N}_4\text{NaO}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> 487.0352; found: 487.0342.

4.8.4. (Z)-4-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amino)-1,1,1-trifluoro-4-(4-nitrophenyl)but-3-en-2-one 18



Yield: 54%, pale yellow solid, m.p. 120 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.20 (1H, s br, –NH), 8.31 (2H, d,  $J = 8.1$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.71 (2H, d,  $J = 8.4$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.43 (1H, s,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.38 (3H, s,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.28 (2H, s,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.52 (2H, s, – $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.44 (1H, s, =CH–CO), 4.51 (2H, d,  $J = 6.3$ , – $\text{CH}_2\text{NH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  177.2 (C, q,  $J = 33.5$  Hz), 167.5 (C), 148.9 (C), 143.3 (C), 139.2 (C), 134.1 (C), 129.1 (2CH), 129.0 (2CH), 128.9 (CH), 128.1 (2CH), 124.0 (2CH), 121.7 (CH), 116.5 (C, q,  $J = 286.0$  Hz), 90.7 (CH), 54.3 (CH<sub>2</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –77.21. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_5\text{NaO}_3$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> 454.1103; found: 454.1090.

4.8.5. 1-(2-(((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amino)cyclohex-1-en-1-yl)-2,2,2-trifluoroethanone 19



Yield: 60%, brown solid, m.p. 74 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.09 (1H, s br, –NH), 7.41 (1H, s,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.29–7.27 (3H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.20–7.17 (2H, m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.41 (2H, s, – $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.52 (2H, d,  $J = 6.0$ , – $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.54–2.52 (2H, m, – $\text{CH}_2$ ), 2.39–2.37 (2H, m, – $\text{CH}_2$ ), 1.62–1.52 (4H, m, 2CH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.8 (C, q,  $J = 31.0$ ), 179.1 (C), 144.1 (C), 134.2 (C), 129.0 (2CH), 128.7 (CH), 127.9 (2CH), 121.7 (CH), 98.0 (C), 54.1 (CH<sub>2</sub>), 38.4 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 22.2 (2CH<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>2</sub>), – $\text{CF}_3$  overlapped in the baseline.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –72.32. HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_4\text{NaO}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> 387.1409; found: 387.1403.

4.9. General procedure for the synthesis of the Cu(II) complexes 20 and 21

A methanolic solution (10 mL) of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (184 mg, 1.08 mmol), was added dropwise to a solution of enaminone in dichloromethane (20 mL). The mixture was stirred at room temperature for 2 h. After filtration, and short filtration over silica gel, the complexes were obtained as green powders (>80%). Single crystals suitable for X-ray characterization were obtained by slow evaporation of a methanol/dichloromethane solution.

Acknowledgments

Part of this work was supported by the Région Rhône-Alpes “Cluster de Chimie” and the CNRS. N. Chopin is grateful to the Région Rhône-Alpes for a PhD fellowship. The Centre de Spectrométrie de Masse (CCSM) of Université Lyon 1 is sincerely thanked for recording the mass spectra. The Centre de Diffraction Henri Longchambon from the University of Lyon 1 is gratefully acknowledged for the X-Ray data collection. We would like to thank C. Perez for the synthesis of 14.

## References

- [1] Selected references:  
 (a) F.G. de las Heras, R. Alonso, G. Alonso, J. Med. Chem. 22 (1979) 496;  
 (b) E.K. Moltzen, H. Pedersen, K.P. Bogeso, E. Meier, K. Frederiksen, C. Sanchez, H.L. Lembol, J. Med. Chem. 37 (1994) 4085;  
 (c) K. Dabak, Ö. Sezer, A. Akar, O. Anac, Eur. J. Med. Chem. 38 (2003) 215;  
 (d) F. Reck, F. Zhou, M. Girardot, G. Kern, C.J. Eyermann, N.J. Hales, R.R. Ramsay, M.B. Gravestock, J. Med. Chem. 48 (2005) 499.
- [2] (a) R. Huisgen, in: A. Padwa (Ed.), 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Wiley, New York, 1984, pp. 1–176;  
 (b) K.V. Gothelf, K.A. Jorgensen, Chem. Rev. 98 (1998) 863.
- [3] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2596.
- [4] (a) C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, J. Org. Chem. 67 (2002) 3057;  
 (b) M. Meldal, C.W. Tornøe, Chem. Rev. 108 (2008) 2952.
- [5] J.-P. Bégue, D. Bonnet-Delpon, Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine, Wiley, Hoboken, 2008.
- [6] P. Kirsch, Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- [7] (a) M. Médebielle, O. Onomura, R. Keirouz, E. Okada, H. Yano, T. Terauchi, Synthesis (2002) 2601;  
 (b) F. Fenain, M. Médebielle, M. Rocher, O. Onomura, E. Okada, D. Shibata, J. Fluorine Chem. 128 (2007) 1286.
- [8] (a) M. Médebielle, S. Hohn, E. Okada, H. Myoken et, D. Shibata, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 7817;  
 (b) N. Ota, T. Tomoda, N. Terai, Y. Kamitori, D. Shibata, M. Médebielle, E. Okada, Heterocycles 76 (2008) 1205.
- [9] (a) G. Pilet, J.-B. Tommasino, F. Fenain, R. Matrak, M. Médebielle, Dalton Trans. (2008) 5621;  
 (b) G. Pilet, M. Médebielle, J.-B. Tommasino, G. Chastanet, B. Le Guennic, C. Train, Eur. J. Inorg. Chem. (2009) 4718;  
 (c) PhD thesis of Nicolas Chopin in progress;  
 (d) Journées de Chimie Organique, JCO-2010, September 21–23, 2010: "Synthesis of azobenzene-derived trifluoromethylated enamionone ligands and their Cu complexes", abstract no. P078.
- [10] J.-F. Lamarque, C. Lamarque, S. Lassara, M. Médebielle, J. Molette, E. David, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, E. Okada, D. Shibata, G. Pilet, J. Fluorine Chem. 129 (2008) 788.
- [11] Selected references:  
 (a) O.L. Acevedo, S.H. Krawczyk, L.B. Townsend, J. Med. Chem. 51 (1986) 1050;  
 (b) J.C. Bussalori, R.P. Panzica, Bioorg. Med. Chem. 7 (1999) 2373;  
 (c) G. O'Mahony, E. Ehrman, M. Gröthli, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 6745;  
 (d) F. Seela, A.M. Jawalekar, I. Münster, Helv. Chim. Acta 88 (2005) 751;  
 (e) L. Cosyn, K.K. Palaniappan, S.-K. Kim, H.T. Duong, Z.-G. Gao, K.A. Jacobson, S. Van Calenberg, J. Med. Chem. 49 (2006) 7373;  
 (f) J.H. Cho, D.L. Bernard, R.W. Sidwell, E.R. Kern, C.K. Chu, J. Med. Chem. 49 (2006) 1140;  
 (g) P. Kočalka, N.K. Andersen, F. Jensen, P. Nielsen, ChemBioChem 8 (2007) 2106;  
 (h) K. El Akri, K. Bougrin, J. Balzarini, A. Faraj, R. Benhida, Bioorg. Med. Chem. Lett. 17 (2007) 6656;  
 (i) A. Goeminne, M. McNaughton, G. Bal, G. Surpateanu, P. Van der Veken, S. De Prol, W. Versées, J. Steyaert, S. Apers, A. Heemers, K. Augustyns, Bioorg. Med. Chem. Lett. 17 (2007) 2523;  
 (j) M. Nakane, S. Ichikawa, A. Matsuda, J. Org. Chem. 73 (2008) 1842;  
 (k) E.N. Da Sliva Jr., R.F.S. Menna-Barreto, M. Do Carmo, F.R. Pinto, R.S.F. Silva, D.V. Teixeira, M.C.B.V. De Souza, C.A. De Simone, S.L. De Castro, V.F. Ferreira, A.V. Pinto, Eur. J. Med. Chem. 43 (2008) 1774;  
 (l) J.A. Stefely, R. Palchadhuri, P.A. Miller, R.J. Peterson, G.C. Moraski, P.J. Hergerrother, M.J. Miller, J. Med. Chem. 53 (2010) 3389.
- [12] The hydrochloride salt of this amine is known:  
 (a) A. Maisoniai, P. Serafin, M. Traikia, E. Debiton, V. Théry, D.J. Aitken, P. Lemoine, B. Viostat, A. Gautier, Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 298;  
 (b) H.A. Orgueira, D. Fokas, Y. Isome, P.C.-M. Chan, C. Baldino, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 2911.
- [13] Selected references:  
 (a) D. Liu, W. Gao, Q. dai, X. Zhang, Org. Lett. 7 (2005) 4907;  
 (b) S.-I. Fukuzawa, H. Oki, M. Hosaka, J. Sugawara, S. Kikuchi, Org. Lett. 9 (2007) 5557;  
 (c) U. Monkowius, S. Ritter, B. König, M. Zabel, H. Yersin, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 4597;  
 (d) M. Obata, A. Kitamura, A. Mori, C. Kameyama, J.A. Czaplewski, R. Tanaka, I. Konishita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, M. Harada, Y. Mikata, T. Funabiki, S. Yano, Dalton Trans. (2008) 3292;  
 (e) H. Struthers, B. Spingler, T.L. Mindt, R. Schibli, Chem. Eur. J. 14 (2008) 6173;  
 (f) B. Schulze, C. Friebe, M.D. Hager, A. Winter, R. Hoogenboom, H. Görls, U.S. Schubert, Dalton Trans. (2009) 787;  
 (g) D. Schweinfurth, R. Pattacini, S. Strobel, B. Sarkar, Dalton Trans. (2009) 9291.
- [14] Selected references:  
 (a) M. Navarro, E.J. Cisneros-Fajardo, T. Lehmann, R.A. Sánchez-Delgado, R. Atencio, P. Silva, R. Lira, J.A. Urbina, Inorg. Chem. 40 (2001) 6879;  
 (b) B. Pradines, J.M. Rolain, F. Ramiandrasoa, T. Fusai, J. Mosnier, C. Rohgier, W. Daries, E. Baret, G. Kunesch, J. Le Bras, D. Parzy, J. Antimicrobial Chemother. 50 (2002) 177;  
 (c) N.H. Gokhale, S.B. Padhye, S.L. Croft, H.D. Kendrick, W. Davies, C.E. Anson, A.K. Powell, J. Inorg. Biochem. 95 (2003) 249;  
 (d) N.H. Gokhale, S.B. Padhye, D.C. Billington, D.L. Rathbone, S.L. Croft, H.D. Kendrick, C.E. Anson, A.K. Powell, Inorg. Chem. Acta 349 (2003) 23;  
 (e) R. Magán, C. Marín, M.J. Rosales, J.M. Salas, M. Sánchez-Moreno, Pharmacology 73 (2005) 41;  
 (f) N.H. Gokhale, S.B. Padhye, S.L. Croft, H.D. Kendrick, V. Mckee, Bioorg. Med. Chem. Lett. 16 (2006) 430;  
 (g) S. Boutaleb-Charki, C. Marín, C.R. Maldonado, M.J. Rosales, J. Urbano, R. Gutierrez-Sánchez, M. Quirós, J.M. Salas, M. Sánchez-Moreno, Drug Metab. Lett. 3 (2009) 35;  
 (h) C.R. Maldonado, C. Marín, F. Olmo, O. Huertas, M. Sánchez-Moreno, M.J. Rosales, J.M. Salas, J. Med. Chem. 53 (2010) 6964.
- [15] 1,2,4-Triazoles are a known class of antifungal drugs such as Fluconazole, Voriconazole, Ravuconazole, Itraconazole, Posaconazole. Selected references for 1,2,3-triazoles:  
 (a) N.G. Aher, V.S. Pore, N.M. Mishra, A. Kumar, P.K. Shulka, A. Sharma, M.K. Bhat, Bioorg. Med. Chem. Lett. 19 (2009) 759;  
 (b) X.-L. Wang, K. Wan, C.-H. Zhou, Eur. J. Med. Chem. 45 (2010) 4631;  
 (c) S. Yu, X. Chai, H. Hu, Y. Yan, Z. Guan, Y. Zou, Q. Sun, Q. Wu, Eur. J. Med. Chem. 45 (2010) 4435.
- [16] A. Paul, J. Einsiedel, R. Waibel, F.W. Heinemann, K. Meyer, P. Gmeiner, Tetrahedron 65 (2009) 6156.
- [17] M.I. Antczak, J.-L. Montchamp, Synthesis (2006) 3080.
- [18] P.Z. Demko, K.B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2110.
- [19] (a) J.E. Moses, A.D. Moorhouse, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1249;  
 (b) V.D. Bock, H. Hiemstra, J.H. van Maarseveen, Eur. J. Org. Chem. (2006) 51.
- [20] A. Dondoni, A. Marra, J. Org. Chem. 71 (2006) 7546.
- [21] M. Hojo, R. Masuda, Y. Kokuryo, H. Shioda, S. Matsuo, Chem. Lett. (1976) 499.
- [22] G.M. Siqueira, A.F.C. Flores, G. Clar, N. Zanatta, M.A.P. Martins, Quim. Nova 17 (1994) 24.
- [23] A.F.C. Flores, G.M. Siqueira, R. Freitag, N. Zanatta, M.A.P. Martins, Quim. Nova 17 (1994) 298.
- [24] H.G. Bonacorso, M.B. Costa, S. Moura, L. Pizzuti, M.A.P. Martins, N. Zanatta, A.F.C. Flores, J. Fluorine Chem. 126 (2005) 1396.
- [25] CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.46 (release 27-08-2009 CrysAlis171.NET).
- [26] Analytical numeric absorption correction using a multifaceted crystal model based on expressions derived by R.C. Clark and J.S. Reid: R.C. Clark, J.S. Reid, Acta Cryst. A51 (1995) 887–897.
- [27] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, Acta Crystallogr. A52 (1996), C-79.
- [28] D.J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, CRISTAL Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK, 1999.
- [29] Structure refinement details and results for **20**:  $C_{14}H_{12}Cl_1Cu_1F_3N_4O_1$ ,  $M = 408.3 \text{ g mol}^{-1}$ , monoclinic,  $\lambda(\text{Mo}) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $a = 14.6915(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4734(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7399(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.211(3)^\circ$ ,  $V = 1627.18(8) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , space group  $P2_1/c$  (no. 14),  $Z = 4$ , 8216 reflections measured, 2651 unique ( $R_{\text{int}} = 0.021$ ),  $R(F, I/\sigma(I) > 3) = 0.0307$ ,  $R_w(F, I/\sigma(I) > 3) = 0.0323$ ,  $S = 1.11$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.26 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.27 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ , 2800 reflections used to refine 217 parameters.
- [30] Structure refinement details and results for **21**:  $C_{40}H_{30}Br_2Cl_2Cu_2F_6N_8O_2$ ,  $C_2H_4Cl_4$ ,  $M = 1296.4 \text{ g mol}^{-1}$ , triclinic,  $\lambda(\text{Mo}) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $a = 17.737(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.747(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.305(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.829(8)^\circ$ ,  $\beta = 89.967(7)^\circ$ ,  $\gamma = 61.88(1)^\circ$ ,  $V = 4853.2(3) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 110 \text{ K}$ , space group  $P-1$  (no. 2),  $Z = 4$ , 22,636 reflections measured, 22,636 unique ( $R_{\text{int}} = 0.084$ ),  $R(F, I/\sigma(I) > 3) = 0.1486$ ,  $R_w(F, I/\sigma(I) > 3) = 0.1720$ ,  $S = 1.11$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.625 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.625 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ , 8406 reflections used to refine 545 parameters.
- [31] Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts, 3rd ed. M27-A3, Clinical and Laboratory Standards Institute, Wayne, PA, 2008.

# Bidentate and Tetradentate $\beta$ -Aminovinyl Trifluoromethylated Ketones and Their Copper(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Redox Chemistry

Nicolas Chopin,<sup>[a]</sup> Maurice Médebielle,\*<sup>[a]</sup> and Guillaume Pilet\*<sup>[b]</sup>

**Keywords:** Electrochemistry / UV/Vis spectroscopy / Copper / Fluorine

New polyfunctional bidentate and tetradentate trifluoromethylated enaminone ligands that bear redox-active and photosensitive moieties were synthesized in moderate to good yields and their coordination chemistry with copper(II) was examined. The crystal structures revealed the formation of mononuclear  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes with all ligands, where the metal ion is located in almost perfect to distorted square planar environments. The deviation from an ideal square

plane influences the redox potentials of the metal centre within the complex as demonstrated by cyclic voltammetry. For all the complexes, a stable  $\text{Cu}^{\text{I}}$  species was evidenced by a quasireversible reduction step at potentials from  $-0.48$  to  $-1.08$  V (potential standards  $E^0$ ), but the most stable  $\text{Cu}^{\text{I}}$  species originated from the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex with the tetradentate ligand. UV/Vis absorption spectra revealed no major differences between the ligands and their  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes.

## Introduction

Trifluoromethylated  $\beta$ -aminovinyl ketones have been frequently used as building blocks to prepare various trifluoromethylated aromatic and heterocycle molecules.<sup>[1]</sup> The ability of enaminones to coordinate to a variety of transition metals has led to the preparation of a number of metallomesogens with interesting liquid crystal properties<sup>[2–5]</sup> and highly active catalysts for olefin polymerization, which include fluorinated enaminones.<sup>[6–8]</sup>  $\beta$ -Aminovinyl ketones with a fluoroalkyl moiety are interesting organic precursors that can be decorated in a number of useful synthetic sequences to produce diverse molecular entities with specific applications.<sup>[1,9–21]</sup> Their potentially broad coordination chemistry<sup>[21–29]</sup> combined with appropriate organic functionalities make them attractive for the design of a new generation of original materials with potential in catalysis, molecular magnetism and therapeutic applications. A series of fluorinated enaminones that bear two independent coordination centres have been obtained, and the crystal structure of a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex has been reported.<sup>[21]</sup> The crystal structure of a  $\text{Mn}^{\text{II}}$  complex with a trifluoromethylated en-

aminone derivative of 3-imidazoline nitroxide has also been published, and the presence of weak ferromagnetic interactions between the metal centres has been evidenced.<sup>[22]</sup> In addition, the crystal structures of  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Pd}^{\text{II}}$  bischelates with a trifluoromethylated enamino ketone derivative of 2-imidazoline nitroxide are also known.<sup>[23]</sup> In parallel, the redox chemistry of fluorinated enaminones and their metal complexes has been studied,<sup>[24]</sup> which showed that the reduction of the ligands in *N,N*-dimethylformamide (DMF) was irreversible and gave unstable radical anions as reduction products, and the corresponding  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Ni}^{\text{II}}$  chelates were characterized in most cases by a quasireversible one-electron transfer. Most of the enaminones presented in that study did not feature possible multiple coordination sites, and no extension with potential applications in materials science, catalysis or as potential new metallo-drugs has appeared in the literature.

We have recently launched a research program dedicated to the development of efficient and mild synthetic approaches for the synthesis of polyfunctional enaminones that bear a fluoroalkyl moiety with the aim to deliver useful enaminone building blocks, which offer the potential to generate molecular diversity (Figure 1).

[a] Université de Lyon and Université Claude Bernard Lyon 1, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS), UMR CNRS-UCBL-INSA Lyon 5246, Equipe "Synthèse de Molécules d'Intérêt Thérapeutique (SMITH)", Bât. Curien, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France  
E-mail: maurice.medebielle@univ-lyon1.fr

[b] Université de Lyon and Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des multiMatériaux et Interfaces, UMR CNRS-UCBL, 5615, Bât. Chevreul, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France  
E-mail: guillaume.pilet@univ-lyon1.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201101385>.

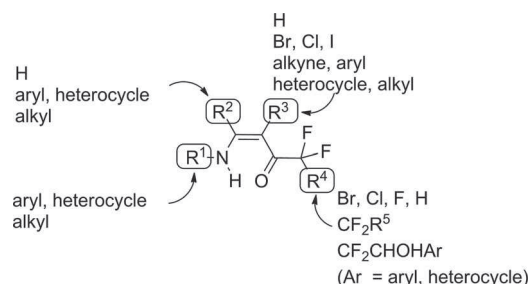


Figure 1. Fluoroalkylated enaminone.



These organic substrates can be structurally modified at different sites ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ ), by variation of the amine ( $R^1$ ), the substitution on the C=C bond ( $R^2$  and  $R^3$ ) and at the fluoroalkyl moiety ( $R^4$ ).<sup>[14–20]</sup> In principle, organic functionalities with specific properties can be attached at the four positions of the enaminone from readily available starting materials using different synthetic strategies. The fluorine atoms are significant as they may induce specific interactions in the solid state such as  $F\cdots H$ ,  $F\cdots F$ ,  $F\cdots O=C$ ,  $F\cdots N$  and  $F\cdots S$  contacts; these properties have been used with success in materials science and crystal engineering,<sup>[30–31]</sup> in medicinal chemistry in order to design more active drug candidates and have been exemplified by cocrystallized structures of potent therapeutic agents with target enzymes.<sup>[32–34]</sup> Fluorine is also a useful probe in  $^{19}F$  NMR spectroscopy with potential implications in biology.<sup>[35]</sup> In addition, the electron-withdrawing effect of fluorine should alter the redox properties of the ligands and metal complexes and could help cocrystallization due to the enhanced volatility of the latter.<sup>[27]</sup>

In continuation of our recent studies on the design of new polyfunctional enaminone-based ligands and their metal complexes, which can be used as new materials and are potential therapeutic agents, we wish to present the syntheses of a series of bidentate (NO) and tetradentate ( $N_2O_2$ ) enaminone-based ligands (Figures 2 and 3). In the study presented herein, the explorative coordination chemistry of these original ligands with  $Cu^{II}$  will be presented as well as their structures, which are tentatively correlated to their redox chemistry in solution. Bidentate enaminones with a fluoroalkyl moiety are known to some extent, whereas tetradentate ligands and their metal complexes are less studied.<sup>[36,37]</sup> The structural variations of the reported

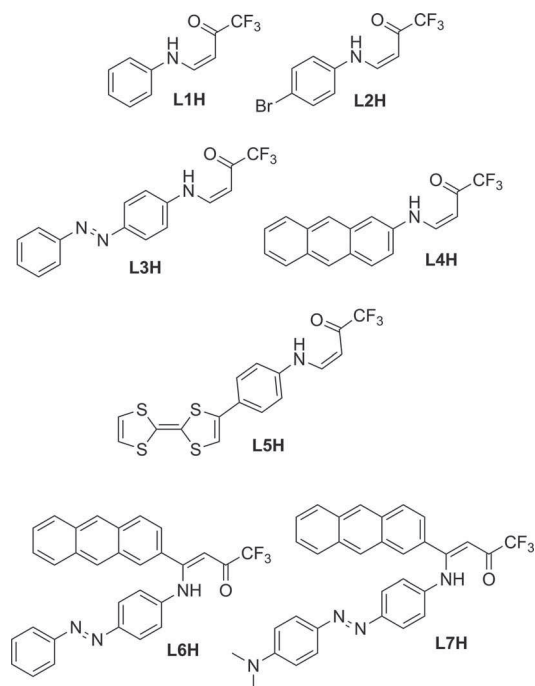


Figure 2. Bidentate ligands **L1H–L7H**.

fluoroalkylated enaminone ligands were not broad ( $R^1$  and  $R^2$  in Figure 1), few crystal structures and no electrochemical data have been reported. Significant attention has focused on the influence of tetrahedral distortion in four-coordinate copper complexes on their redox potentials in order to understand and mimic functions of different families of copper proteins.<sup>[38–40]</sup>

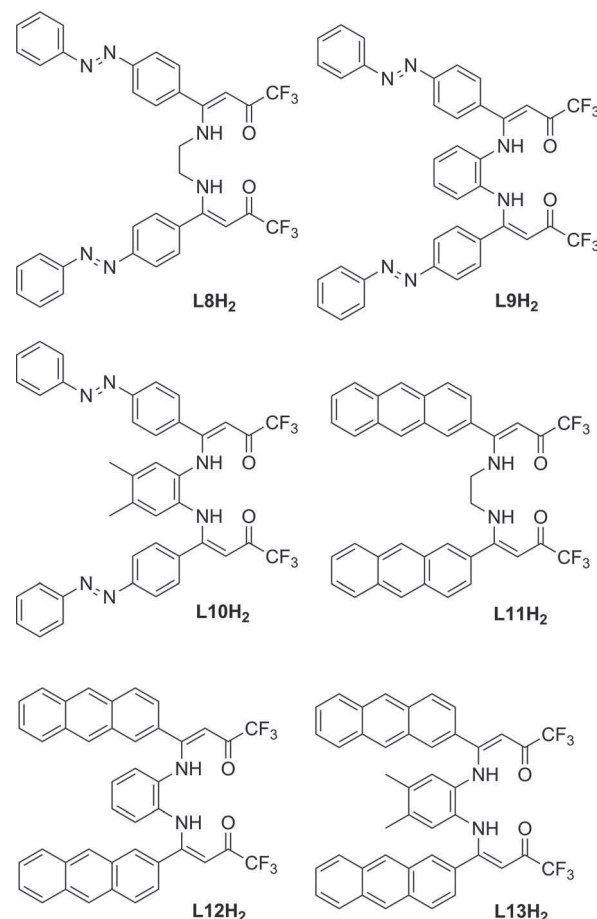


Figure 3. Tetradentate ligands **L8H<sub>2</sub>–L13H<sub>2</sub>**.

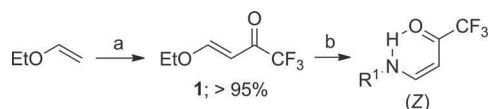
In this work, as our long-term goal is to study the interaction of a defined entity with a specific property with the redox metal centre,  $R^1$  or  $R^2$  were first modified with photosensitive (and redox active) entities (azobenzene, anthracene) and a redox-active unit (tetrathiafulvalene).

## Results and Discussion

### Ligand Syntheses

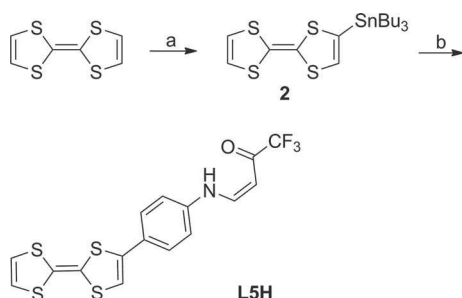
The structures of the trifluoromethylated  $\beta$ -aminovinyl ketones (enaminones) are presented in Figures 2 and 3. **L1H–L7H** are bidentate, and **L8H<sub>2</sub>–L13H<sub>2</sub>** were designed to be tetradentate. **L1H–L4H** were prepared in good to excellent yields (72–98%) in two straightforward steps: trifluoroacetylation of commercially available ethyl vinyl ether [trifluoroacetic anhydride (TFAA)/pyridine in anhydrous dichloromethane], followed by an O–N exchange reaction

of the crude (*E*)-4-ethoxy-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (**1**)<sup>[41]</sup> with the appropriate amines (commercially available) in anhydrous acetonitrile (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of **L1H–L4H**. Reagents and conditions: a) TFAA (1.0 equiv.), pyridine (1.0 equiv.), dichloromethane, room temp.; 18 h; b) amine R<sup>1</sup>–NH<sub>2</sub> (1.0 equiv.), acetonitrile, room temp.; 5 h. **L1H** > 95%, **L2H** > 95%, **L3H** 94%, **L4H** 72%.

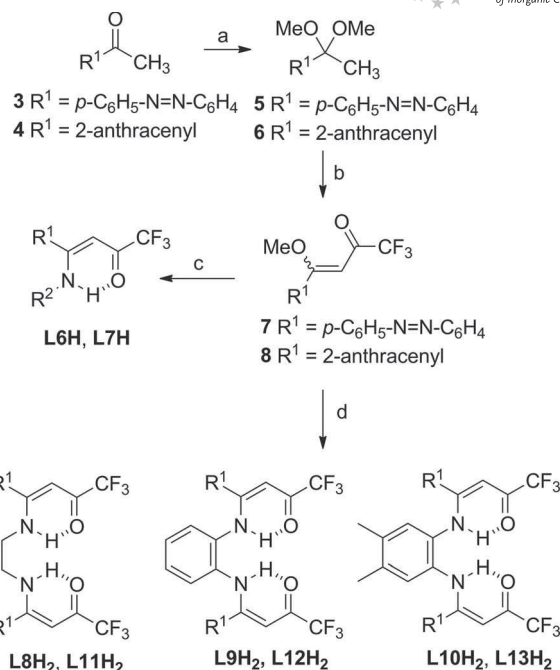
**L1H** and **L2H** were prepared in quantitative yields according to known procedures.<sup>[42,43]</sup> **L5H**, which bears a tetrathiafulvalene (TTF) moiety, was prepared in 25% yield from a Stille reaction between the stannylated-TTF **2**<sup>[44]</sup> and **L2H** (Scheme 2). This procedure was found to be more practical (no chromatographic purification) than the coupling reaction of the crude **1** with the precursor amine due to solubility problems and tedious purification of the intermediates.



Scheme 2. Synthesis of **L5H**. Reagents and conditions: a) TTF (1.0 equiv.), *n*BuLi (1.0 equiv.), Bu<sub>3</sub>SnCl (1.0 equiv.), tetrahydrofuran (THF), –78 °C to room temp.; 1 h; **2** > 95%; b) **L2H** (1.0 equiv.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5 mol-%), toluene, reflux, 48 h. **L5H** 25%.

**L6H–L7H** and **L8H<sub>2</sub>–L13H<sub>2</sub>** were prepared in moderate unoptimized yields in three straightforward steps: acetalization of suitable ketones **3** and **4**, trifluoroacetylation of dimethyl acetals **5** and **6** using a combination of TFAA (2 equiv.) and pyridine (4 equiv.) in anhydrous dichloromethane and an O–N exchange reaction of the resulting methoxyvinyl trifluoromethyl ketones **7** and **8** with the corresponding amines and diamines in anhydrous acetonitrile (Scheme 3). The ketone that bears the azobenzene unit **3** is mentioned in the literature<sup>[45]</sup> without full spectroscopic data; it was prepared in 71% isolated yield from *p*-aminoacetophenone and nitrosobenzene (both commercially available) in acetic acid at 90 °C overnight. Ketone **4** was commercially available.

All the ligands were obtained as *Z* isomers, as determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, which showed a deshielded peak of the amino proton at > 10.0 ppm due to hydrogen bonding between NH and C=O. The ligands were isolated as solids and were generally purified by silica gel chromatography.



Scheme 3. Synthesis of **L6H–L13H<sub>2</sub>**. Reagents and conditions: a) (EtO)<sub>3</sub>CH (1.5 equiv.), *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (0.7 mol-%), MeOH, 60 °C, 24 h; **5** > 95%, **6** > 95%; b) TFAA (2.0 equiv.), pyridine (4.0 equiv.), dichloromethane, 45 °C; 8–72 h; **7** 84%, **8** 60%; c) R<sup>2</sup>–NH<sub>2</sub> (1.0 equiv.), **8** (1.0 equiv.), acetonitrile, room temp.; 5 h; **L6H** 68%, **L7H** 60%; d) diamine (0.5 equiv.), **7** or **8** (1.0 equiv.), acetonitrile, room temp.; 4 h; **L8H<sub>2</sub>** 54%, **L9H<sub>2</sub>** 50%, **L10H<sub>2</sub>** 60%, **L11H<sub>2</sub>** 42%, **L12H<sub>2</sub>** 48%, **L13H<sub>2</sub>** 63%.

## Syntheses of Cu<sup>II</sup> Complexes

The corresponding Cu<sup>II</sup> complexes were generally prepared in good yields (> 70%) through dropwise addition of a methanolic solution of CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.75 equiv. for bidentate ligands and 1.50 equiv. for the tetradentate ligands) to a dichloromethane solution of the ligand that contained Et<sub>3</sub>N (4 equiv.). The resulting green or brown solution was stirred for two hours at room temperature and concentrated to give a precipitate, which was washed with cold methanol or purified by filtration through silica gel (elution with dichloromethane) to give the desired complexes as green or brown powders. Slow evaporation of a dichloromethane/methanol (1:1) solution {with a small amount of toluene for [Cu(**L4**)<sub>2</sub>]} gave single crystals suitable for single-crystal XRD. The copper complexes of **L1H**, **L3H**, **L6H** and **L12H<sub>2</sub>** were obtained by following this procedure systematically.

## Crystal Structure Description

The formulas obtained from the single-crystal XRD characterization of the complexes are [Cu(**L1**)<sub>2</sub>] (**A**), [Cu(**L3**)<sub>2</sub>] (**B**), [Cu(**L6**)<sub>2</sub>] (**C**) and [Cu(**L12**)]·0.5(MeOH)·0.5(AcOEt) (**D**). Details of structural refinement can be found in Table 2. The crystal structures of **L4H**, **L10H<sub>2</sub>** and [Cu(**L8**)<sub>2</sub>] (**E**) can be found in the Supporting Information.

All of the neutral Cu<sup>II</sup>-based complexes are mononuclear and the metal ion is located in a more or less distorted square planar N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> environment (Figure 4).

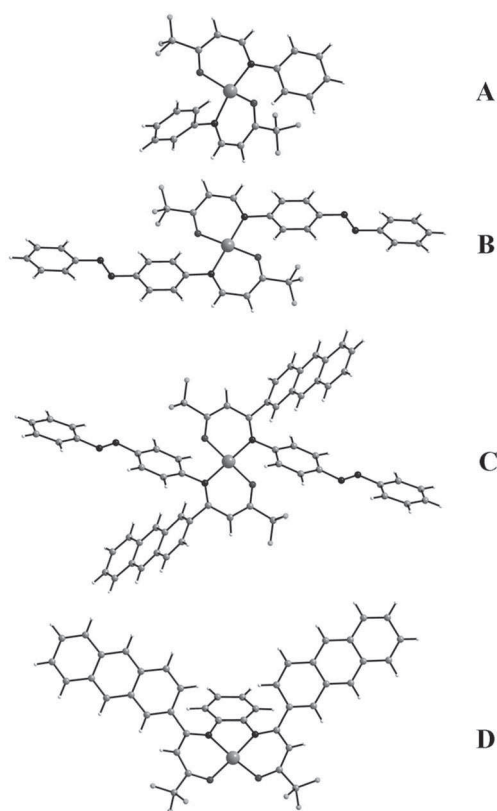


Figure 4. Structures of **A**, **B**, **C** and **D**.

**A**, **B** and **C** are built from two monodeprotonated bidentate ligands (**L1**<sup>-</sup>, **L3**<sup>-</sup> and **L6**<sup>-</sup>, respectively), whereas **D** is constructed from one doubly deprotonated tetradentate ligand (**L12**<sup>2-</sup>). The metal ion is then coordinated to the enamino pincer part. Cu–O,N bond lengths within the four complexes are similar: 1.910(3) and 1.941(3) Å for **A**, 1.897(3) and 2.008(4) Å for **B**, 1.897(4) and 2.018(4) Å for **C** and from 1.897(6) to 1.958(6) Å for **D**, which are in good agreement with literature values.<sup>[27,28]</sup>

A study of the N,O–Cu–N,O bond angles illustrates the distortion of the Cu<sup>II</sup> square planar environment. In **B** and **C**, these angles are close to the theoretical values of 90 and 180° [88.6(1)–91.4(1)° and 180° for **B** and 88.9(2)–91.1(2)° and 180° for **C**], whereas in **A** and **D**, the deviation from the expected values is greater [94.6(1)–95.4(1)° and 140.4(2)–150.1(2)° for **A** and 83.5(1)–95.1(1)° and 175.4–177.9° for **D**].

A second way to evaluate the distortion from an ideal square planar environment is to measure the angle, the  $\omega$  parameter, between the planes formed by the enamino moiety of two ligands (**A**, **B** and **C**) with the central metal atom or of one ligand (**D**) with the Cu<sup>II</sup> ion (Figure 5). Another parameter,  $\beta$ , which is used to evaluate the distortion of the local geometry of the metal centre, is defined as a

half of the value of the mean *trans* ligand–metal–ligand angle, which is 90° for square planar geometry ( $D_{4h}$ ) and 54.7° for tetrahedral geometry ( $T_d$ ). A new parameter,  $\tau_4$ ,<sup>[46]</sup> has been introduced in order to index four-coordinate complexes, which corresponds to the sum of angles  $\alpha$  and  $\beta$ , the two largest angles in the four-coordinate species, subtracted from 360° and divided by 141°. The value of  $\tau_4$  ranges from 0.00 to 1.00 for perfect square planar and perfect tetrahedral geometries, respectively. All these parameters for **A**, **B**, **C** and **D** are summarized in Table 1.<sup>[39]</sup>

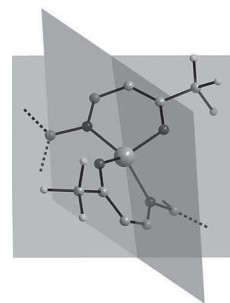


Figure 5. Illustration of planes between which the deviation from an ideal square plane can be evaluated ( $\omega$  parameter).

Table 1. Correlation between Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> redox potentials and parameters that evaluate the deviation from an ideal square planar metal environment for **A**, **B**, **C** and **D**.

Complex	Substitution	Coordination mode	$E^0$ [a] [V]/ $\beta$ [°]/ $\omega$ [°]/ $\tau_4$
<b>A</b>	phenyl	bidentate	–0.57/72.6/47.9/0.49
<b>B</b>	azobenzene	bidentate	–0.48/90/6.7/0.0
<b>C</b>	azobenzene anthracene	bidentate	–0.69/90/0.0/0.0
<b>D</b>	–	tetradentate	–1.08/88.3/14.5/0.05

[a] Potential standard  $E^0 = (E_{pc} + E_{pa})/2$ .

In conclusion, the Cu<sup>II</sup> environment within **B** and **C** is almost perfectly square planar, whereas the environment deviates from ideal for **D** and **A**. The potential standards of the first Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> step should be affected by (i) the degree of tetrahedral distortion in four-coordinate complexes, (ii) the presence of different kinds of substituents on the ligand (steric and geometric effects, see below) and (iii) the nature of the solvent (coordinating vs. noncoordinating). Our X-ray data (Table 2) combined with our preliminary electrochemical data recorded in a coordinating solvent (DMF) seem to indicate that the closer the environment is to tetrahedral as in **A** (which is the preferred environment for a Cu<sup>I</sup> ion), the more easily the metal will be reduced (compared with **C** and **D**). In addition, the fact that the Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> step in the tetradentate complex was found to be fully reversible may be due to some stabilization from the solvent and delocalization. Lastly, in the structures of **A**, **B**, **C** and **D**, each mononuclear complex is isolated from its neighbor, and the structural cohesion is maintained by F $\cdots$ H bonds, which form a dense network.

Table 2. Structural refinement for A, B, C and D.

	A	B	C	D
Formula	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>38</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>44.5</sub> H <sub>30</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3.5</sub>
<i>FW</i> (g mol <sup>-1</sup> )	491.88	700.09	1052.53	826.26
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	22.776(7)	6.989(1)	33.676(3)	22.895(3)
<i>b</i> [Å]	8.497(1)	8.500(1)	5.9851(4)	22.866(2)
<i>c</i> [Å]	12.287(4)	13.420(2)	31.178(3)	14.306(2)
<i>α</i> [°]	90	80.09(1)	90	90
<i>β</i> [°]	119.67(4)	76.34(1)	120.19(1)	100.06(1)
<i>γ</i> [°]	90	81.45(1)	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2066.0(13)	758.3(2)	5432(1)	7374(1)
<i>Z</i>	4	1	4	8
<i>T</i> [K]	293	293	293	100
<i>D</i> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.581	1.533	1.285	1.495
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.439	0.798	0.469	0.673
Independent reflections	2332	3557	5343	17487
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.041	0.057	0.060	0.100
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0540	0.0584	0.0830	0.0783
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1123	0.1067	0.1729	0.1697
<i>S</i>	0.96	0.93	0.89	1.00
Number of reflections	2327	3556	5340	17487
Number of parameters	142	215	340	1028
$\Delta\rho_{\max}$ [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0.65	0.88	1.45	2.11
$\Delta\rho_{\min}$ [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.55	-1.36	-1.12	-2.18
Absorption correction	analytical	analytical	analytical	analytical

### Electrochemistry of the Ligands

As a preliminary exploration, the redox behaviour of **L1H**, **L3H**, **L6H** and **L12H<sub>2</sub>** was examined in anhydrous DMF that contained *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as the supporting electrolyte. The data are collected in Table 3, and typical cyclic voltammograms of **L1H** and **L3H** are presented in Figures 6 and 7, respectively (see Supporting Information for the cyclic voltammograms of **L6H** and **L12H<sub>2</sub>**). All ligands were oxidized irreversibly before the limit of solvent ox-

Table 3. Electrochemical data for the reduction of **L1H**, **L3H**, **L6H** and **L12H<sub>2</sub>**.

	<i>E</i> <sub>pc</sub> <sup>[a]</sup> [V]	<i>E</i> <sub>pa</sub> <sup>[b]</sup> [V]	<i>E</i> <sup>0</sup> [c] [V]
<b>L1H</b>	-2.02 ( <i>E</i> <sub>pc1</sub> )	-2.32 ( <i>E</i> <sub>pa2</sub> )	-2.38 ( <i>E</i> <sup>0</sup> <sub>2</sub> )
	-2.44 ( <i>E</i> <sub>pc2</sub> )	+0.13 ( <i>E</i> <sub>pa3</sub> )	
		+1.24 ( <i>E</i> <sub>pa4</sub> )	
<b>L3H</b>	-1.56 ( <i>E</i> <sub>pc1</sub> )	-1.78 ( <i>E</i> <sub>pa3</sub> )	-1.84 ( <i>E</i> <sup>0</sup> <sub>3</sub> )
	-1.78 ( <i>E</i> <sub>pc2</sub> )	-2.30 ( <i>E</i> <sub>pa4</sub> )	
	-1.91 ( <i>E</i> <sub>pc3</sub> )	-0.24 ( <i>E</i> <sub>pa5</sub> )	
	-2.56 ( <i>E</i> <sub>pc4</sub> )	+1.11 ( <i>E</i> <sub>pa6</sub> )	
<b>L6H</b>	-1.46 ( <i>E</i> <sub>pc1</sub> )	-1.77 ( <i>E</i> <sub>pa3</sub> )	-1.85 ( <i>E</i> <sup>0</sup> <sub>3</sub> )
	-1.75 ( <i>E</i> <sub>pc2</sub> )	+0.23 ( <i>E</i> <sub>pa6</sub> )	
	-1.94 ( <i>E</i> <sub>pc3</sub> )	+1.25 ( <i>E</i> <sub>pa7</sub> )	
	-2.50 ( <i>E</i> <sub>pc4</sub> )		
	-2.90 ( <i>E</i> <sub>pc5</sub> )		
<b>L12H<sub>2</sub></b>	-1.58 ( <i>E</i> <sub>pc1</sub> )	-1.05 ( <i>E</i> <sub>pa6</sub> )	
	-1.82 ( <i>E</i> <sub>pc2</sub> )	-0.70 ( <i>E</i> <sub>pa7</sub> )	
	-2.49 ( <i>E</i> <sub>pc3</sub> )	-0.17 ( <i>E</i> <sub>pa8</sub> )	
	-2.94 ( <i>E</i> <sub>pc4</sub> )	+0.25 ( <i>E</i> <sub>pa9</sub> )	
	-3.20 ( <i>E</i> <sub>pc5</sub> )	+1.12 ( <i>E</i> <sub>pa10</sub> )	

[a] Cathodic peak potential in DMF at 293 K with a glassy carbon electrode and 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as the supporting electrolyte; all potentials are vs. Ag/Ag<sup>+</sup> in acetonitrile, scan rate = 0.2 V s<sup>-1</sup>. [b] Anodic peak potential. [c] Potential standard *E*<sup>0</sup> = (*E*<sub>pc</sub> + *E*<sub>pa</sub>)/2.

idation (ca. + 1.65 V) at potentials between +1.11 and +1.25 V (peak potential at 0.2 V s<sup>-1</sup>) with **L3H** and **L12H<sub>2</sub>**, the easiest to be oxidized. The irreversible nature of these steps corresponds to the formation of an unstable radical cation of the enamino moiety<sup>[47]</sup> and the anthracenyl moiety for **L6H** and **L12H<sub>2</sub>**.<sup>[48]</sup> All the ligands exhibited a first one-electron irreversible reduction step at -2.02, -1.56, -1.46 and -1.58 V (peak potentials at 0.2 V s<sup>-1</sup>) for **L1H**, **L3H**, **L6H** and **L12H<sub>2</sub>**, respectively, which correspond to the formation of unstable radical anions, with **L6H** the easiest to be reduced; the irreversible nature of these steps indicates that a chemical reaction follows the initial electron transfer and gives rise to the formation of a new product and not the dianion.<sup>[49]</sup> For **L1H**, a second reversible reduction step was observed at -2.44 V (peak potential at 0.2 V s<sup>-1</sup>; potential standard *E*<sup>0</sup> = -2.38 V, peak separation close to 0.12 V), which may be attributed to the reduction of the product that was formed after the initial electron transfer.<sup>[49]</sup> The other ligands gave additional reduction steps due to the redox-active azobenzene and anthracenyl moieties. For example, for the azobenzene-derived ligand **L3H**, three reduction steps were observed at -1.78, -1.91 and -2.56 V (peak potentials at 0.2 V s<sup>-1</sup>). The reduction step at -1.78 V may be attributed to the reduction of the product that resulted from the initial uptake of one electron, whereas the reduction step at -1.91 V is attributed to the one-electron reversible reduction of the -N=N- of the azobenzene moiety or from the product that resulted from the initial electron transfer (potential standard *E*<sup>0</sup> = -1.84 V). The last reduction step at -2.56 V corresponds to the quasireversible formation of the azobenzene dianion<sup>[50,51]</sup> (potential standard *E*<sup>0</sup> = -2.43 V). Both ligands



also gave rise to irreversible oxidation steps at +0.13 V (**L1H**) and ca. -0.24 V (**L3H**), which were only observed after scanning the potential in the reductive direction and correspond to the oxidation of the products formed after the initial one-electron transfer.<sup>[49]</sup>

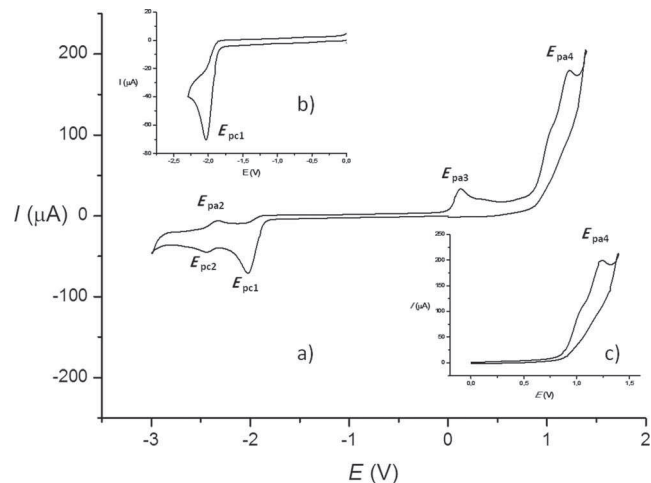


Figure 6. Cyclic voltammetry of **L1H** in anhydrous DMF + 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, glassy carbon electrode, scan rate = 0.2 V s<sup>-1</sup>, *T* = 293 K. (a) scanning potential from 0.0 to -3.0 V, -3.0 to +1.4 V and +1.4 to 0.0 V; (b) Inset: scanning potential from 0.0 to -2.3 V and -2.3 to 0.0 V; (c) Inset: scanning potential from 0.0 to +1.4 V and +1.4 to 0.0 V.

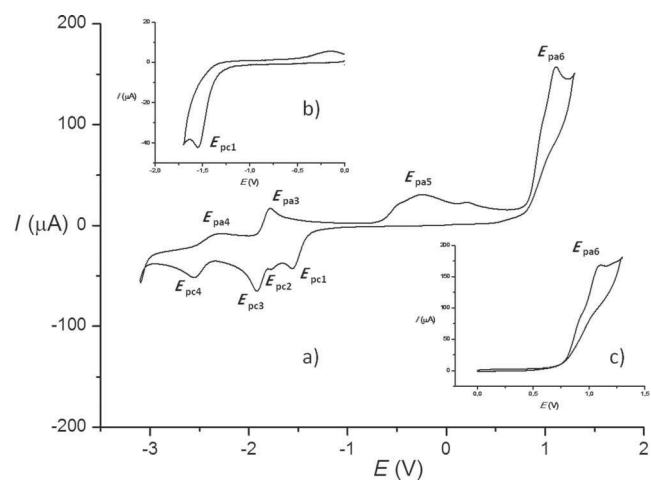


Figure 7. Cyclic voltammetry of **L3H** in anhydrous DMF + 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, glassy carbon electrode, scan rate = 0.2 V s<sup>-1</sup>, *T* = 293 K. (a) scanning potential from 0.0 to -3.0 V, -3.0 to +1.3 V and +1.3 to 0.0 V; (b) Inset: scanning potential from 0.0 to -1.7 V and -1.7 to 0.0 V; (c) Inset: scanning potential from 0.0 to +1.3 V and +1.3 to 0.0 V.

### Electrochemistry of the Cu<sup>II</sup> Complexes

For comparison and in order to study the influence of the metal ion coordination to the ligand, the redox chemistry of the Cu<sup>II</sup> complexes of **L1H**, **L3H**, **L6H** and **L12H<sub>2</sub>** was also examined in anhydrous DMF that contained *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as the supporting electrolyte. The data are col-

lected in Table 4, and typical cyclic voltammograms of [Cu(**L1**)<sub>2</sub>] and [Cu(**L3**)<sub>2</sub>] are presented in Figures 8 and 9, respectively {see Supporting Information for the cyclic voltammograms of [Cu(**L6**)<sub>2</sub>] and [Cu(**L12**)]}.

Table 4. Electrochemical data for the reduction of [Cu(**L1**)<sub>2</sub>], [Cu(**L3**)<sub>2</sub>], [Cu(**L6**)<sub>2</sub>] and [Cu(**L12**)].

	$E_{pc}^{[a]}$ [V]	$E_{pa}^{[b]}$ [V]	$E^0^{[c]}$ [V]
[Cu( <b>L1</b> ) <sub>2</sub> ]	-0.85 ( $E_{pc1}$ )	-0.29 ( $E_{pa1}$ )	-0.57 ( $E^0_1$ )
	-2.02 ( $E_{pc2}$ )	+0.18 ( $E_{pa4}$ )	+0.26 ( $E^0_5$ ) <sup>[d]</sup>
	-2.63 ( $E_{pc3}$ )	+1.08 ( $E_{pa5}$ )	-0.52 ( $E^0_6$ ) <sup>[d]</sup>
	-0.55 ( $E_{pc5}$ ) <sup>[d]</sup>	-0.24 ( $E_{pa6}$ ) <sup>[d]</sup>	
	-0.80 ( $E_{pc6}$ ) <sup>[d]</sup>		
[Cu( <b>L3</b> ) <sub>2</sub> ]	-0.64 ( $E_{pc1}$ )	-0.32 ( $E_{pa1}$ )	-0.48 ( $E^0_1$ )
	-1.72 ( $E_{pc2}$ )	-1.78 ( $E_{pa3}$ )	-1.85 ( $E^0_3$ )
	-1.93 ( $E_{pc3}$ )	-2.31 ( $E_{pa4}$ )	-2.42 ( $E^0_4$ )
	-2.53 ( $E_{pc4}$ )	+1.17 ( $E_{pa5}$ )	+0.28 ( $E^0_5$ ) <sup>[d]</sup>
	-0.60 ( $E_{pc5}$ ) <sup>[d]</sup>		-0.50 ( $E^0_6$ ) <sup>[d]</sup>
	-0.75 ( $E_{pc6}$ ) <sup>[d]</sup>		
[Cu( <b>L6</b> ) <sub>2</sub> ]	-0.96 ( $E_{pc1}$ )	-0.43 ( $E_{pa1}$ )	-0.69 ( $E^0_1$ )
	-1.79 ( $E_{pc2}$ )	-1.82 ( $E_{pa3}$ )	-1.89 ( $E^0_3$ )
	-1.96 ( $E_{pc3}$ )	+0.18 ( $E_{pa7}$ )	+0.31 ( $E^0_8$ ) <sup>[d]</sup>
	-2.31 ( $E_{pc4}$ )	+1.17 ( $E_{pa8}$ )	-0.43 ( $E^0_9$ ) <sup>[d]</sup>
	-2.49 ( $E_{pc5}$ )	-0.17 ( $E_{pa9}$ ) <sup>[d]</sup>	
	-2.93 ( $E_{pc6}$ )		
	-0.55 ( $E_{pc8}$ ) <sup>[d]</sup>		
	-0.70 ( $E_{pc9}$ ) <sup>[d]</sup>		
[Cu( <b>L12</b> )]	-1.17 ( $E_{pc1}$ )	-0.99 ( $E_{pa1}$ )	-1.08 ( $E^0_1$ )
	-2.17 ( $E_{pc2}$ )	-0.63 ( $E_{pa6}$ )	+0.26 ( $E^0_9$ ) <sup>[d]</sup>
	-2.53 ( $E_{pc3}$ )	-0.09 ( $E_{pa7}$ )	-1.13 ( $E^0_{10}$ ) <sup>[d]</sup>
	-2.99 ( $E_{pc4}$ )	+0.29 ( $E_{pa8}$ )	
	-3.21 ( $E_{pc5}$ )	+1.12 ( $E_{pa9}$ )	
	-0.60 ( $E_{pc9}$ ) <sup>[d]</sup>	-0.27 ( $E_{pa10}$ ) <sup>[d]</sup>	
	-0.86 ( $E_{pc10}$ ) <sup>[d]</sup>		

[a] Cathodic peak potential in DMF at 293 K with a glassy carbon electrode and 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as the supporting electrolyte; all potentials are vs. Ag/Ag<sup>+</sup> in acetonitrile, scan rate: 0.2 V s<sup>-1</sup>. [b] Anodic peak potential. [c] Potential standard  $E^0 = (E_{pc} + E_{pa})/2$ . [d] Appears only after scanning from 0.0 to +1.4 V and scanning back to -1.0 V.

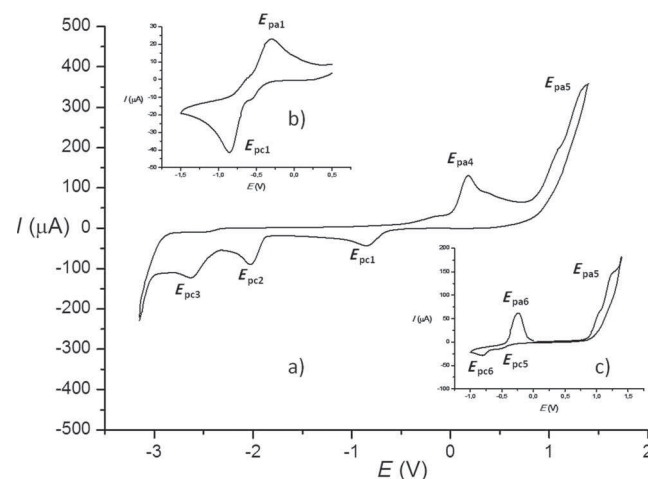


Figure 8. Cyclic voltammetry of [Cu(**L1**)<sub>2</sub>] in anhydrous DMF + 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, glassy carbon electrode, scan rate = 0.2 V s<sup>-1</sup>, *T* = 293 K. (a) scanning potential from 0.0 to -3.2 V, -3.2 to +1.4 V and +1.4 to 0.0 V; (b) Inset: scanning potential from 0.0 to -1.5 V and -1.5 to 0.0 V; (c) Inset: scanning potential from 0.0 to +1.4 V, +1.4 to -1.0 V and -1.0 to 0.0 V.

plexes gave rise to a one-electron quasireversible reduction step, which corresponds to a Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> process, at  $-0.57$  V (potential standard  $E^0$ ) for [Cu(L1)<sub>2</sub>],  $-0.48$  V (potential standard  $E^0$ ) for [Cu(L3)<sub>2</sub>],  $-0.69$  V (potential standard  $E^0$ ) for [Cu(L6)<sub>2</sub>] and  $-1.08$  V (potential standard  $E^0$ ) for [Cu(L12)]. Additional reduction steps were generally observed at more negative reduction potentials, which correspond to the reduction of the ligand. The Cu<sup>I</sup> species was the most stable for [Cu(L12)] with the tetradentate ligand as evidenced by the smallest peak separation ( $\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1} = 0.18$  V) and the smallest  $i_{pc1}/i_{pa1}$  ratio ( $i_{pc1}$  = cathodic current at  $E_{pc1}$ ,  $i_{pa1}$  = anodic current at  $E_{pa1}$ ). The complexes gave rise to an irreversible oxidation step generally located at potentials (peak potentials at  $0.2$  V s<sup>-1</sup>) roughly equal to the oxidation step observed in the corresponding ligands (Table 3). On scanning back to the negative potentials, this oxidation led to the appearance of two additional reduction steps (between 0.0 and  $-1.0$  V) with a typical redissolution peak for Cu<sup>0</sup> (close to  $-0.2$  V). As such a redissolution peak was not observed with the ligands when scanned only in the reductive direction, it is possible that the oxidation of the Cu<sup>II</sup> complexes gave rise to Cu<sup>III</sup> species that are further reduced in two stepwise reduction steps, which correspond to the Cu<sup>III</sup>/Cu<sup>II</sup> and Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>0</sup> transitions.

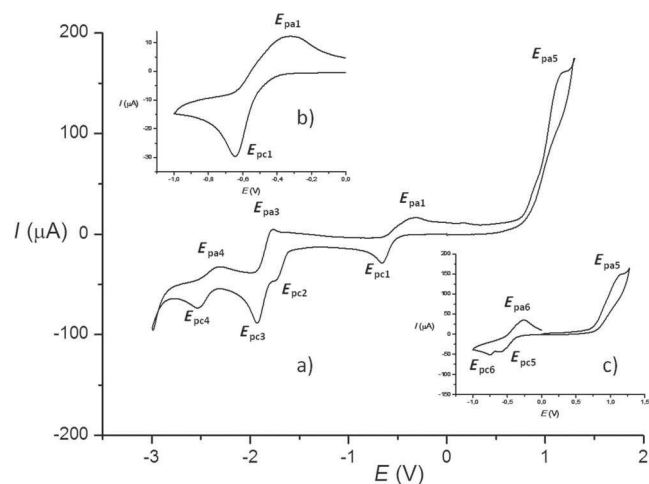


Figure 9. Cyclic voltammetry of [Cu(L3)<sub>2</sub>] in anhydrous DMF + 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, glassy carbon electrode, scan rate = 0.2 V s<sup>-1</sup>,  $T = 293$  K. (a) scanning potential from 0.0 to  $-3.0$  V,  $-3.0$  to  $+1.3$  V and  $+1.3$  to 0.0 V; (b) Inset: scanning potential from 0.0 to  $-1.0$  V and  $-1.0$  to 0.0 V; (c) Inset: scanning potential from 0.0 to  $+1.3$  V,  $+1.3$  to  $-1.0$  V and  $-1.0$  to 0.0 V.

### Spectroscopic Properties

UV/Vis absorption spectra indicate similar profiles between the different ligands and their corresponding copper complexes (Table 5). For L1H, an intense band is observed at 355 nm, and one at 356 nm is observed for [Cu(L1)<sub>2</sub>]. This absorption is typical of the different  $\pi$ - $\pi^*$  transitions of the phenyl ring and the enaminone moiety. For L3H and [Cu(L3)<sub>2</sub>] (Figure 10), absorption maxima at 381 and 376 nm were measured, respectively. These bands are asso-

ciated with the  $\pi$ - $\pi^*$  transition of the azobenzene moiety. Usually this type of transition is accompanied by isomerization of the  $-N=N-$  unit and the conversion from *E* to *Z* configuration. For L6H and [Cu(L6)<sub>2</sub>], a superposition of the characteristic profile of the fine structure of anthracene between 230 and 360 nm is observed with an absorption maximum at 251 nm in both cases and with the  $\pi$ - $\pi^*$  transition of the azobenzene at 386 and 382 nm, respectively. Finally, the different  $\pi$ - $\pi^*$  transitions of the anthracene moiety for L12H and [Cu(L12)] are also present with a lower band intensity for [Cu(L12)], probably due to a difference in geometry between the free ligand and the complex. Regarding the spectra of the complexes, the forbidden *d-d* transitions are too weak compared to the photosensitive moieties to be clearly observed at this concentration.

Table 5. UV/Vis absorptions of the ligands and complexes.

	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [a] [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
L1H	355 ( $\lambda_{max}$ )	19175
[Cu(L1) <sub>2</sub> ]	356 ( $\lambda_{max}$ )	24656
L3H	381 ( $\lambda_{max}$ )	26020
	$\approx 300$	
	$\approx 245$	
[Cu(L3) <sub>2</sub> ]	376 ( $\lambda_{max}$ )	41959
	$\approx 296$	
L6H	386	
	354	
	334	
	251 ( $\lambda_{max}$ )	67154
[Cu(L6) <sub>2</sub> ]	382	
	354	
	334	
	251 ( $\lambda_{max}$ )	121510
	$\approx 353$	
L12H <sub>2</sub>	331	
	245 ( $\lambda_{max}$ )	179521
[Cu(L12)]	$\approx 353$	
	336	
	257 ( $\lambda_{max}$ )	116680

[a] The molar extinction coefficient  $\epsilon$  is calculated for  $\lambda_{max}$ .

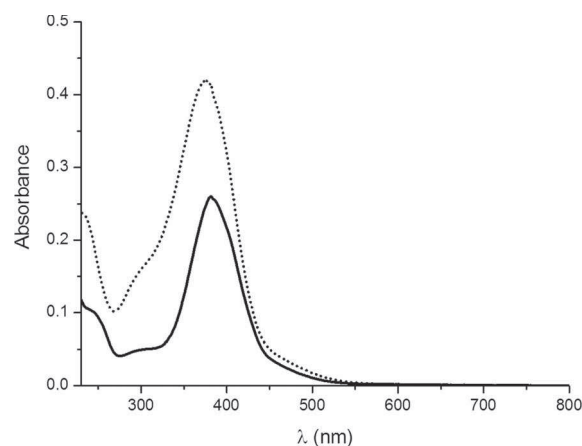


Figure 10. UV/Vis spectra of L3H (black line) and [Cu(L3)<sub>2</sub>] (dashed line) in dichloromethane.

In summary, the UV/Vis absorption measurements show that the properties of the different ligands are retained in the corresponding copper complexes.

## Conclusions

The synthesis, structural, UV/Vis and electrochemical characterization of a series of original multidentate ligands and their Cu<sup>II</sup> complexes were achieved. The redox chemistry of the enaminone electroactive ligands was investigated as well as the electrochemical behaviour of the corresponding Cu<sup>II</sup> complexes. All the complexes exhibited a quasireversible or reversible redox process in DMF, which corresponds to the formation of a stable Cu<sup>I</sup> species with a low reduction potential, the most stable of which had a tetradentate ligand. The UV/Vis spectra show that the properties of the different ligands are retained in the corresponding copper complexes, which means that metal coordination does not have a dramatic impact.

Work is underway to extend current chemical methodologies to more elaborate ligands that bear new specific entities as well as to study the possible coordination chemistry with metals other than copper. The identification of the reduction and oxidation products and a proposed detailed mechanism for the redox chemistry of the ligands and complexes in solvents with different coordinating abilities will be performed in due course. The application of the copper complexes in catalysis and as potent metallodrugs are our future goals.

## Experimental Section

**General:** Commercially available reagents were used as supplied, unless stated otherwise, and stored according to the manufacturer's recommendations. (*E*)-4-Ethoxy-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (**1**),<sup>[41]</sup> **L1H**<sup>[42]</sup> and **L2H**<sup>[43]</sup> were prepared according to the literature. <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded with a Bruker Avance 300 spectrometer (in CDCl<sub>3</sub>) at 300, 282 and 75 MHz respectively. Chemical shifts are given in ppm relative to the residual solvent peak ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm for CHCl<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{C}} = 77.0$  ppm for CDCl<sub>3</sub>) or CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F). The following abbreviations are used: singlet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), multiplet (m) and broad (br.). TLC was performed on Merck silica Gel 60 F<sub>254</sub> plates with detection by UV light. Column chromatography was performed on Macherey–Nagel Silica gel 60 m (0.04–0.063 mm). Solvents for chromatography and work up are: dichloromethane (DCM), ethyl acetate (AcOEt), methanol (MeOH) and petroleum ether (PE). Mass spectra were recorded using a FINIGAN MAT 95 (EI and ESI) instrument, and UV/Vis spectra were recorded with a Lambda 35 spectrophotometer. Melting points were determined in capillary tubes with a Büchi apparatus. Electrochemical measurements were performed using an EG & G-Princeton Applied Research 263A all-in-one potentiostat, using a standard three-electrode setup with a glassy carbon electrode (working electrode), platinum wire auxiliary electrode and a nonaqueous Ag/Ag<sup>+</sup> system in acetonitrile as the reference electrode. DMF solutions of the compounds with 0.1 M supporting electrolyte *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> were measured with the voltage scan rate of 0.2 V s<sup>-1</sup>. Under these experimental conditions the ferrocene/ferricinium couple, used as internal reference for potential measurements, was located at  $E_{1/2} = +0.05$  V in DMF.

**General Procedure for the Synthesis of L1H–L4H:** To a solution of **1** (1.5 g, 8.92 mmol) in acetonitrile (20 mL) was added a solution of the amine (8.92 mmol) in acetonitrile (10 mL). The mixture was stirred at room temperature under argon for 5 h. The resulting pre-

cipitate was washed with cold acetonitrile, filtered and the filtrate concentrated and purified by silica gel chromatography (PE/AcOEt = 8:2 for **L1H**, **L3H**, PE/DCM = 1:1 for **L2H** and DCM for **L4H**).

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-[4-{(E)-phenyldiazenyl}phenylamino]but-3-en-2-one (L3H):** Yield 94%; yellow solid; m.p. 187 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.86$  (br. d,  $J = 12.3$  Hz, 1 H), 7.99 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.91 (dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, 2 H), 7.71 (dd,  $J = 12.9, 7.5$  Hz, 1 H), 7.51 (m, 3 H), 7.26 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H), 5.73 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1 H) ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -77.6$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O [M – H]<sup>-</sup> 318.08597; found 318.0861. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O (319.28): calcd. C 60.19, H 3.79, N 13.16; found C 60.42, H 3.64, N 13.18.

**(Z)-4-(Anthracen-2-ylamino)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (L4H):** Yield 72%; green-yellow solid; m.p. > 220 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.06$  (br. d,  $J = 12.3$  Hz, 1 H), 8.41–8.36 (m, 2 H), 8.11–7.99 (m, 3 H), 7.90–7.84 (m, 2 H), 7.68 (s, 1 H), 7.50–7.48 (m, 2 H), 5.74 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1 H) ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -77.5$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>NO [M + H]<sup>+</sup> 316.09438; found 316.0941. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (315.29): calcd. C 68.57, H 3.84, N 4.44; found C 68.61, H 4.01, N 4.66.

**(3Z)-4-[4-{2-(1,3-Dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiol-4-yl}phenyl]amino]-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (L5H):** To a solution of tetrathiafulvalene (400 mg, 1.96 mmol) in anhydrous THF (15 mL) was added dropwise *n*BuLi (1.6 M in hexane, 1.22 mL, 1.96 mmol) at –78 °C over 20 min. The mixture was stirred at this temperature for 30 min. Bu<sub>3</sub>SnCl (1.96 mmol) was added dropwise and the mixture was slowly warmed and stirred at room temperature for 1 h. The solution was poured into a phosphate buffer solution pH 7 (7 mL), the organic layer separated, extracted with AcOEt (2 × 10 mL) and washed (2 × 10 mL) with a brine. The combined organic layers were dried with sodium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. To a solution of this crude oil in anhydrous toluene (8 mL) was added **L2H** (578 mg, 1.96 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (113 mg, 0.1 mmol). The mixture was heated to reflux under argon for 48 h. After cooling to room temperature, the black solution was evaporated to dryness, and the crude product was washed several times with acetonitrile and dichloromethane to give **L5H**. Yield 25%; red solid; m.p. 215 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.81$  (br. d,  $J = 14.4$  Hz, 1 H), 7.68–7.61 (m, 1 H), 7.43 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.12 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.50 (s, 1 H), 6.34 (s, 2 H), 5.69 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1 H) ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -77.5$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>NOS<sub>4</sub> [M – H]<sup>-</sup> 415.95245; found 415.9508. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NOS<sub>4</sub> (417.51): calcd. C 46.03, H 2.41, N 3.35; found C 46.23, H 2.49, N 3.16.

**(E)-1-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethanone (3):** Nitrosobenzene (161 mg, 1.5 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (6 mL). To this stirred solution was added *p*-aminoacetophenone (135 mg, 1 mmol) and the mixture was stirred at 90 °C overnight. The solution was cooled to room temperature and poured into water (7 mL), and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (5 × 10 mL). The combined organic layers were dried with sodium sulfate and filtered, and the solvents were removed under reduced pressure. Silica gel chromatography of the crude product (DCM) yielded **3**. Yield 71%; orange solid; m.p. 115 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.11$  (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.98 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.95 (m, 2 H), 7.53 (m, 3 H), 2.67 (s, 3 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 197.2, 154.8, 152.4, 138.2, 131.6, 129.2, 129.1, 123.1, 122.8, 26.7$  ppm. HRMS (EI): calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup> 224.09496; found 224.09491. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (224.26): calcd. C 74.98, H 5.39, N 12.49; found C 74.86, H 5.10, N 12.54.



**General Procedure for Acetalization:** Trimethylorthoformate (1.5 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (0.007 mmol) were dissolved in anhydrous methanol (9 mL) and the resulting solution was added to a round-bottomed flask that contained the ketone (1 mmol). The mixture was heated to 60 °C for 24 h under argon. Sodium carbonate was added for neutralization, and the mixture was filtered. The solvent was removed from the filtrate under reduced pressure, and the crude product was pure enough for the next step.

**(E)-1-[4-(1,1-Dimethoxyethyl)phenyl]-2-phenyldiazene (5):** Yield 99%; orange oil; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.93 (m, 4 H), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.50 (m, 3 H), 3.24 (s, 6 H), 1.60 (s, 3 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.5, 151.9, 145.7, 130.8, 128.9, 127.0, 122.7, 122.5, 101.3, 48.8, 25.8 ppm. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (270.33): calcd. C 71.09, H 6.71, N 10.36; found C 70.88, H 6.65, N 10.23.

**2-(1,1-Dimethoxyethyl)anthracene (6):** Yield 99%; yellow solid; m.p. 80 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.52 (s, 1 H), 8.42 (s, 1 H), 8.36 (s, 1 H), 8.07–8.01 (m, 3 H), 7.69 (dd, *J* = 9.0, 1.5 Hz, 1 H), 7.52 (m, 2 H), 3.41 (s, 6 H), 1.80 (s, 3 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 139.4, 131.7, 131.2, 131.0, 128.1, 128.0, 127.9, 126.7, 125.7, 125.5, 125.1, 123.9, 101.6, 48.9, 25.5 ppm. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (266.33): calcd. C 81.17, H 6.81; found C 81.36, H 7.02.

**General Procedure for the Trifluoroacetylation of Ketone Dimethyl Acetals:** To a solution of ketone dimethyl acetal (1 mmol) and pyridine (4 mmol) in anhydrous dichloromethane (2 mL) at 0 °C was added dropwise TFAA (2 mmol). The mixture was slowly warmed to room temperature and heated to reflux for 72 h for **7** and 24 h for **8**. The mixture was washed with an aqueous solution of 0.1 M HCl (10 mL), a 10% aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 mL) and water (2 × 10 mL). The combined organic layers were dried with sodium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude oil was purified by silica gel chromatography (PE/DCM = 1:1).

**(Z)-1,1,1-Trifluoro-4-methoxy-4-[4-((E)-phenyldiazanyl)phenyl]but-3-en-2-one (7):** Yield 84%; orange-red solid; m.p. 61 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.98–7.95 (m, 4 H), 7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.52–7.50 (m, 3 H), 5.89 (s, 1 H), 3.95 (s, 3 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.1 (q, *J* = 35.1 Hz), 177.0, 153.7, 152.4, 135.6, 131.4, 129.9, 129.1, 123.2, 123.0, 116.7 (q, *J* = 290.0 Hz), 92.2, 57.4 ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –78.6 (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub> [M + Na]<sup>+</sup> 357.0827; found 357.0822. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (334.29): calcd. C 61.08, H 3.92, N 8.38; found C 61.42, H 4.20, N 8.36.

**(Z)-4-(Anthracen-2-yl)-1,1,1-trifluoro-4-methoxybut-3-en-2-one (8):** Yield 60%; yellow solid; m.p. 149 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.45 (s, 1 H), 8.37 (s, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 7.98–7.96 (m, 3 H), 7.54–7.46 (m, 3 H), 5.97 (s, 1 H), 3.97 (s, 3 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.9, 177.3 (q, *J* = 34.0 Hz), 132.7, 131.9, 131.8, 130.5, 130.3, 130.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.7, 126.2, 126.1, 125.6, 124.6, 116.9 (q, *J* = 290.0 Hz), 92.0, 57.3 ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –78.4 (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 331.0940; found 331.0951. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (330.30): calcd. C 69.09, H 3.97; found C 68.87, H 4.03.

**General Procedure for the Synthesis of L6H and L7H:** To a solution of **8** (300 mg, 0.91 mmol) in acetonitrile (4 mL) was added a solution of the primary amine (0.91 mmol) in acetonitrile (4 mL). The mixture was stirred at room temperature for 5 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by silica gel chromatography (PE/DCM = 1:1).

**(Z)-4-(Anthracen-2-yl)-1,1,1-trifluoro-4-[4-((E)-phenyldiazanyl)phenylamino]but-3-en-2-one (L6H):** Yield 68%; orange solid; m.p.

158 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.68 (br. s, 1 H), 8.47 (s, 1 H), 8.40 (s, 1 H), 8.23 (s, 1 H), 8.05–8.01 (m, 2 H), 7.93–7.86 (m, 3 H), 7.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.57–7.48 (m, 5 H), 7.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.01 (s, 1 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.3, 165.4, 152.4, 149.7, 140.3, 132.8, 132.1, 131.3, 131.1, 130.7, 130.4, 129.5, 129.0, 128.2, 128.1, 127.8, 126.5, 126.4, 126.2, 123.8, 123.7, 123.6, 122.8, 117.0 (q, *J* = 286.8 Hz), 93.9 ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –77.9 (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O [M + H]<sup>+</sup> 496.16312; found 496.1624. C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O (495.49): calcd. C 72.72, H 4.07, N 8.48; found C 72.83, H 4.23, N 8.12.

**(Z)-4-(Anthracen-2-yl)-4-[4-((E)-4-(dimethylamino)phenyl)diazanyl]phenylamino]-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (L7H):** Yield 60%; red solid; m.p. > 220 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.69 (br. s, 1 H), 8.45 (s, 1 H), 8.38 (s, 1 H), 8.21 (s, 1 H), 8.02–8.00 (m, 2 H), 7.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.80 (d, *J* = 9.3 Hz, 2 H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.54–7.50 (m, 2 H), 7.22 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.70 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 5.95 (s, 1 H), 3.05 (s, 6 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.7 (q, *J* = 33.2 Hz), 165.6, 152.5, 150.6, 143.5, 138.6, 132.8, 132.1, 131.3, 130.9, 130.5, 129.5, 128.9, 128.1, 127.8, 126.5, 126.4, 126.1, 125.0, 124.0, 123.8, 123.0, 122.9, 117.0 (q, *J* = 286.8 Hz), 111.4, 93.4, 40.2 ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –76.9 (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O [M + H]<sup>+</sup> 539.20532; found 539.2053. C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O (538.56): calcd. C 71.36, H 4.68, N 10.40; found C 71.34, H 4.93, N 10.37.

**General Procedure for the Synthesis of L8H<sub>2</sub>–L13H<sub>2</sub>:** To a solution of **7** or **8** (0.66 mmol) in acetonitrile (3 mL) was added dropwise a solution of the diamine (0.33 mmol) in acetonitrile (3 mL) over 3 h. The mixture was then stirred at room temperature for 1 h. The precipitate formed was washed with cold acetonitrile, the filtrate evaporated to dryness, and the crude product was purified by silica gel chromatography (DCM for L8H<sub>2</sub> and L11H<sub>2</sub>, PE/DCM = 1:1 for L9H<sub>2</sub>, L10H<sub>2</sub>, L12H<sub>2</sub> and L13H<sub>2</sub>).

**(3Z,3'Z)-4,4'-[Ethane-1,2-diylbis(azanediy)]bis[1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phenyldiazanyl)phenyl)but-3-en-2-one] (L8H<sub>2</sub>):** Yield 54%; orange solid; m.p. > 220 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.95 (br. s, 2 H), 7.97–7.93 (m, 8 H), 7.57–7.53 (m, 6 H), 7.35 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 5.50 (s, 2 H), 3.51 (t, *J* = 3.0 Hz, 4 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.4 (q, *J* = 32.9 Hz), 169.9, 153.6, 152.4, 134.9, 131.8, 129.2, 128.4, 123.4, 123.2, 91.3, 45.1 ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –77.1 (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 665.20942; found 665.2104. C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (664.60): calcd. C 61.45, H 3.94, N 12.65; found C 61.23, H 3.93, N 12.41.

**(3Z,3'Z)-4,4'-[1,2-Phenylenebis(azanediy)]bis[1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phenyldiazanyl)phenyl)but-3-en-2-one] (L9H<sub>2</sub>):** Yield 50%; yellow solid; m.p. 210 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.16 (br. s, 2 H), 7.78–7.74 (m, 4 H), 7.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 7.39–7.37 (m, 6 H), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 6.87–6.84 (m, 2 H), 6.71–6.68 (m, 2 H), 5.78 (s, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.7 (q, *J* = 31.2 Hz), 165.5, 153.7, 152.4, 135.3, 132.3, 131.7, 129.1, 128.9, 126.9, 126.5, 123.1, 123.0, 117.1 (q, *J* = 286.9 Hz), 93.9 ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –77.1 (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 713.20942; found 713.2083. C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (712.64): calcd. C 64.04, H 3.68, N 11.79; found C 63.72, H 3.44, N 11.58.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(4,5-Dimethyl-1,2-phenylene)bis(azanediy)bis[1,1,1-trifluoro-4-(4-((E)-phenyldiazanyl)phenyl)but-3-en-2-one] (L10H<sub>2</sub>):** Yield 60%; yellow solid; m.p. > 220 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.09 (br. s, 2 H), 7.88–7.86 (m, 4 H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 7.50–7.49 (m, 6 H), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 6.62

(s, 2 H), 5.82 (s, 2 H), 2.02 (s, 6 H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.5$  (q,  $J = 33.6$  Hz), 165.7, 153.5, 152.4, 136.3, 135.5, 131.7, 129.8, 129.1, 128.8, 127.5, 123.1, 117.2 (q,  $J = 286.7$  Hz), 93.1, 19.3 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -77.1$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_6\text{NaO}_2$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  763.22266; found 763.2199.  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_2$  (740.70): calcd. C 64.86, H 4.08, N 11.35; found C 65.06, H 4.02, N 11.54.

**(3Z,3'Z)-4,4'-[Ethane-1,2-diylbis(azanediyl)]bis[4-(anthracen-2-yl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one] (L11H<sub>2</sub>):** Yield 42%; yellow solid; m.p. > 220 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.07$  (br. s, 2 H), 8.39 (s, 2 H), 8.16 (s, 2 H), 8.04 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.93–7.88 (m, 4 H), 7.65 (s, 2 H), 7.55 (m, 4 H), 7.15 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 5.56 (s, 2 H), 3.55 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4 H) ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -77.0$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  657.19712; found 657.1947.  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (656.62): calcd. C 69.51, H 3.99, N 4.27; found C 69.48, H 4.25, N 4.12.

**(3Z,3'Z)-4,4'-[1,2-Phenylenebis(azanediyl)]bis[4-(anthracen-2-yl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one] (L12H<sub>2</sub>):** Yield 48%; yellow solid; m.p. > 220 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.40$  (br. s, 2 H), 8.28 (s, 2 H), 7.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.86 (s, 2 H), 7.77 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.67 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.60 (s, 2 H), 7.51–7.43 (m, 4 H), 7.06 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 6.84–6.83 (m, 4 H), 5.96 (s, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.8$  (m), 166.4, 132.8, 132.6, 132.1, 131.3, 130.2, 130.1, 129.2, 129.1, 128.2, 128.1, 127.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 123.4, 117.3 (q,  $J = 287.2$  Hz), 93.9 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -77.1$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  705.19712; found 705.1972.  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (704.66): calcd. C 71.59, H 3.72, N 3.98; found C 71.65, H 3.47, N 4.14.

**(3Z,3'Z)-4,4'-(4,5-Dimethyl-1,2-phenylene)bis(azanediyl)bis[4-(anthracen-2-yl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one] (L13H<sub>2</sub>):** Yield 63%; yellow solid; m.p. > 220 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.27$  (br. s, 2 H), 8.27 (s, 2 H), 7.90 (s, 4 H), 7.73 (s, 4 H), 7.61 (s, 2 H), 7.47 (s, 4 H), 7.03 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 6.60 (s, 2 H), 5.91 (s, 2 H), 1.90 (s, 6 H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.0$  (m), 166.6, 135.9, 132.7, 132.0, 131.2, 130.4, 130.1, 129.9, 129.0, 128.9, 128.2, 128.1, 127.8, 127.2, 126.4, 126.3, 126.0, 123.3, 117.3 (q,  $J = 282.3$  Hz), 93.3, 19.2 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -76.9$  (s) ppm. HRMS (ESI): calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  733.22842; found 733.2272.  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (732.71): calcd. C 72.13, H 4.13, N 3.82; found C 72.40, H 4.09, N 3.99.

**General Procedure for the Synthesis of the Complexes:** To a solution of the ligand (0.2 mmol) in DCM (3 mL) was added  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.11 mL, 0.8 mmol) followed by a MeOH solution (3 mL) of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (25.6 mg, 0.15 mmol for **L2H**, **L3H**, **L6H** and **L7H** and 51.1 mg, 0.30 mmol for **L8H<sub>2</sub>**, **L9H<sub>2</sub>**, **L10H<sub>2</sub>**, **L11H<sub>2</sub>**, **L12H<sub>2</sub>** and **L13H<sub>2</sub>**). The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 h. Evaporation of the solvent under reduced pressure left a precipitate, which was collected by filtration and washed with cold MeOH to give the complex as a green or brown powder. For **L8H<sub>2</sub>** and **L9H<sub>2</sub>**, evaporation of the MeOH followed by filtration through a short column of silica gel (DCM) was needed to give complexes in high purity. Single crystals suitable for X-ray characterization were obtained by slow evaporation of a DCM/MeOH (1:1) solution.

**Single-Crystal XRD:** Single-crystal XRD measurements were recorded on structures of the four original complexes. Data sets were collected with an Oxford diffractometer equipped with a CCD camera and related software.<sup>[52]</sup> An absorption correction (analytical)<sup>[52]</sup> was applied to all data. The structures were solved by direct methods using the SIR97 program<sup>[53]</sup> combined with Fourier difference synthesis and refined against  $F^2$  and using the CRYSTALS

program.<sup>[54]</sup> In Table 1,  $R(F^2)$  and  $R_w(F^2)$  are indicated for  $I > 2\sigma(I)$ . In each structure, all atomic displacements for non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms on carbon atoms were located theoretically and the others (on oxygen atoms of noncoordinated solvent molecules) by Fourier difference, all were refined using a riding method.

CCDC-850706 (for **A**), -850707 (for **B**), -850708 (for **C**) and -850709 (for **D**) contain the supplementary crystallographic data this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): crystal structures of **L4H**, **L10H<sub>2</sub>** and  $[\text{Cu}(\text{L8})_2]$  (**E**), cyclic voltammograms of **L6H**, **L12H<sub>2</sub>**,  $[\text{Cu}(\text{L6})_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{L12})]$ .

## Acknowledgments

We would like to thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Claude Bernard Lyon 1 and the Région Rhône-Alpes (CIBLE project “ENAMBRIMOLE”) for financial support. N. C. is grateful to the Région Rhône-Alpes for a PhD fellowship. G. P. thanks the Centre de Diffraction Henri Longchambon for access to the single-crystal X-ray diffraction diffractometers. We would like to thank A. T. Bui and C. Morcel for help with some of the syntheses.

- [1] S. V. Druzhinin, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7753–7808.
- [2] U. M. Kauhanka, M. M. Kauhanka, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 213–218.
- [3] C. P. Roll, A. G. Martin, H. Görls, G. Leibel, D. Guillon, B. Donnio, W. Weigand, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1722–1730.
- [4] U. Pietrasik, J. Szydłowska, A. Krowczyński, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1485–1492.
- [5] A. Krowczyński, J. Szydłowska, D. Pocięcha, J. Przedmojski, E. Gorecka, *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 117–121.
- [6] L. Zhang, M. Brookhar, P. S. White, *Organometallics* **2006**, *25*, 1868–1874.
- [7] H.-Y. Wang, J. Zhang, X. Meng, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1275–1281.
- [8] X.-F. Li, K. Dai, W.-P. Ye, L. Pan, Y.-S. Li, *Organometallics* **2004**, *23*, 1223–1230.
- [9] U. Beckmann, E. Eichberger, M. Lindner, M. Bongartz, P. C. Kunz, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4139–4147.
- [10] K. Vlasov, N. Kalinovich, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 996–999.
- [11] J. Przyborowski, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 207–213.
- [12] J. A. Barten, A. A. Kadyrov, G.-V. Rösenthaller, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *113*, 101–103.
- [13] J. A. Barten, A. A. Kadyrov, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 87–92.
- [14] M. Médebielle, S. Hohn, E. Okada, H. Myoken, D. Shibata, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7817–7821.
- [15] M. Médebielle, O. Onomura, R. Keirouz, E. Okada, H. Yano, T. Terauchi, *Synthesis* **2002**, 2601–2608.
- [16] F. Fenain, M. Médebielle, M. Rocher, O. Onomura, E. Okada, D. Shibata, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1286–1299.
- [17] E. Okada, T. Kinomura, Y. Higashiyama, H. Takeuchi, M. Hojo, *Heterocycles* **1997**, *46*, 129–132.
- [18] M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, *Synthesis* **1986**, 1013–1014.
- [19] M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, H. Yamamoto, K. Morimoto, K. Okada, *Synthesis* **1990**, 195–198.
- [20] N. Ota, T. Tomoda, N. Terai, Y. Kamitori, D. Shibata, M. Médebielle, E. Okada, *Heterocycles* **2008**, *76*, 1205–1217.

- [21] N. S. Boltachova, O. V. Fedorova, I. G. Ovchinnikova, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, O. A. Dyachenko, G. L. Rusinov, V. I. Filyakova, V. N. Charushin, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 762–768.
- [22] E. Yu. Fursova, V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, Yu. G. Shvedenkov, I. P. Asanov, L. N. Mazalov, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 251–260.
- [23] G. V. Romanenko, I. V. Korobkov, V. I. Ovcharenko, *J. Struct. Chem.* **2000**, *41*, 1035–1040.
- [24] H. C. Budnikov, O. Yu. Kargina, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *169*, 195–205.
- [25] V. A. Reznikov, I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 899–905.
- [26] G. I. Roshchupkina, T. V. Rybalova, Y. V. Gatilov, V. A. Reznikov, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3599–3602.
- [27] G. Pilet, J.-B. Tommasino, F. Fenain, R. Matrak, M. Médebielle, *Dalton Trans.* **2008**, 5621–5626.
- [28] G. Pilet, M. Médebielle, J.-B. Tommasino, G. Chastanet, B. Le Guennic, C. Train, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4718–4726.
- [29] N. Chopin, S. Decamps, A. Gouger, M. Médebielle, S. Picot, A.-L. Bienvenu, G. Pilet, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 850–857.
- [30] D. Chopra, T. N. Guru Row, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2175–2186.
- [31] T. Ono, Y. Hayakawa, Fluorine-Based Crystal Engineering, in: *Fluorine-Containing Synthons*, ACS Symposium Series, **2005**, vol. 911, pp. 498–513.
- [32] K. D. Kreutter, T. Lu, L. Lee, E. C. Giardino, S. Patel, H. Huang, G. Xu, M. Fitzgerald, B. J. Haertlein, V. Mohan, C. Crysler, S. Eisennagel, M. Dasgupta, M. McMillan, J. C. Spurlino, N. D. Huebert, B. E. Maryanoff, B. E. Tomczuk, B. P. Damiano, M. R. Player, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 2865–2870.
- [33] L. Lee, K. D. Kreutter, W. Pan, C. Crysler, J. Spurlino, M. R. Player, B. Tomczuk, T. Lu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 6266–6269.
- [34] E. Schweizer, A. Hoffmann-Röder, K. Schärer, J. A. Olsen, C. Fäh, P. Seiler, U. Obst-Sander, B. Wagner, M. Kansy, F. Diederich, *ChemMedChem* **2006**, *1*, 611–621.
- [35] K. Tanabe, H. Harada, M. Narazaki, K. Tanaka, K. Inafuku, H. Komatsu, T. Ito, H. Yamada, Y. Chujo, T. Matsuda, M. Hiraoka, S.-I. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15982–15983, and references cited therein.
- [36] D. L. Chizhov, E. F. Khmara, P. A. Slepukhin, V. I. Filyakova, V. N. Charushin, *J. Struct. Chem.* **2010**, *51*, 288–295.
- [37] D. L. Chizhov, M. G. Pervova, M. A. Samorukova, E. F. Khmara, V. I. Filyakova, V. I. Saloutin, V. N. Charushin, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 394–401.
- [38] G. S. Patterson, R. H. Holm, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 257–275.
- [39] A. W. Addison, *Spectroscopic and Redox Trends from Model Copper Complexes*, in: *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives* (Eds.: K. D. Karlin, J. Zubieta), Adenine Press, New York, **1983**.
- [40] A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 217–220.
- [41] M. Hojo, R. Masuda, Y. Kokuryo, H. Shioda, S. Matsuo, *Chem. Lett.* **1976**, 499–502.
- [42] M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, *Synthesis* **1986**, 1013–1014.
- [43] H. Keller, M. Schlosser, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4637–4644.
- [44] E. Miyasaki, Y. Morita, Y. Yakiyama, S. Maki, Y. Umemoto, M. Ohmoto, K. Nakasuji, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1102–1103.
- [45] J. H. Collins, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4708–4712.
- [46] L. Yang, D. G. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [47] For electrochemical oxidation studies of nonfluorinated enamines, see: W. Eleinberg, H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5023–5026, and references cited therein.
- [48] O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4289–4296.
- [49] We already know from our ongoing synthetic work that electrochemical reduction of several trifluoromethylated enamines give rise to trifluoromethylated amino-derived cyclopentanes, which result from a dimerization–intramolecular aldol process, and the formation of the corresponding amines; C. Agostini, A. Bianco, M. Médebielle, J.-B. Tommasino, unpublished results.
- [50] J. L. Sadler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1979–1989.
- [51] R. Lines, B. Svensmark Jensen, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1978**, *32*, 510–514.
- [52] *CrysAlisPro*, Oxford Diffraction Ltd., version 1.171.33.46 (release 27–08–2009 CrysAlis171.NET); empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
- [53] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1996**, *52*, C-79.
- [54] D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, in: *CRISTAL Issue 11*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK, **1999**.

Received: December 13, 2011  
Published Online: January 27, 2012