

Conception et réactivité de nouveaux complexes de lanthanides et de cobalt contenant des ligands rédox-actifs : application aux réductions multi-électroniques

Valentin Guidal

▶ To cite this version:

Valentin Guidal. Conception et réactivité de nouveaux complexes de lanthanides et de cobalt contenant des ligands rédox-actifs : application aux réductions multi-électroniques. Chimie inorganique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENV022 . tel-01415217

HAL Id: tel-01415217 https://theses.hal.science/tel-01415217

Submitted on 12 Dec 2016 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie Inorganique et Bio-Inorganique** Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Valentin GUIDAL

Thèse dirigée par Marinella MAZZANTI

préparée au sein du Laboratoire de Reconnaissance lonique et Chimie de Coordination du Service de Chimie Inorganique et Biologique, INAC, CEA-Grenoble dans l'École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant

Conception et réactivité de nouveaux complexes de lanthanides et de cobalt contenant des ligands rédox-actifs; application aux réductions multi-électroniques

Thèse soutenue publiquement le **27 octobre 2014** devant le jury composé de :

Dr. Sylvie CHARDON Université Joseph Fourier - Grenoble (Présidente) Pr. Katharina FROMM Université de Fribourg (Rapporteur) Pr. Stéphane PETOUD CNRS-Orléans (Rapporteur) Dr. Grégory NOCTON École Polytechnique - Palaiseau (Examinateur) Dr. Marinella MAZZANTI CEA-Grenoble (Directrice de Thèse)

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP



Résumé

La capacité des complexes de lanthanides divalents à promouvoir des réductions inhabituelles suscite actuellement un grand intérêt, tout particulièrement leur aptitude à activer des petites molécules telles CO2 et N2 dans des conditions douces. Les ions lanthanides, de par leurs propriétés de coordination tout à fait uniques pourraient offrir une alternative aux métaux de transition couramment utilisés pour la conception de catalyseurs. Cependant, comparativement aux métaux du bloc d, la chimie de coordination des lanthanides est exclusivement dominée par des transferts mono-électroniques qui impliquent uniquement les capacités rédox du centre lanthanide. C'est pourquoi le développement de nouveaux complexes de lanthanides capables de réaliser des réductions poly-électroniques est particulièrement intéressant. Dans un premier temps, nous avons utilisé des ligands rédox-actifs de type base de Schiff π -conjuguées pour étudier la chimie des ions lanthanides en réduction. Cela nous a permis d'isoler des complexes dans lesquels deux ou quatre électrons sont stockés sur le ligand via la formation de liaisons C-C. Ces mêmes liaisons sont rompues en présence d'agents oxydants et les électrons sont libérés pour réaliser des transformations multi-électroniques. Ce procédé a été observé pour des bases de Schiff tridentates et tétradentates, ce qui nous a permis de moduler les propriétés rédox des composés. La réactivité avec CO₂ des complexes synthétisés a également été étudiée et nous avons identifié des complexes de néodyme capables de réduire le CO₂. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de complexes de cobalt contenant des ligands rédox-actifs de type base de Schiff π -conjuguées capables de stocker des électrons sous forme de liaisons C-C. Ce système, déjà étudié dans les années 1990, avait démontré sa capacité à activer le CO₂. Avec l'intention de déterminer l'espèce active dans la réaction avec CO₂, nous avons revisité ce système et mis en lumière un équilibre d'isomérie rédox entre un complexe de Co(I) et un complexe de Co(II) où un électron peut être localisé sur le métal ou sur le ligand. Nous nous sommes également intéressés aux paramètres qui régissent cet équilibre. En particulier, nous avons étudié l'influence de l'architecture du ligand sur les propriétés rédox des complexes de cobalt. Ces études offrent de nouvelles perspectives pour le développement de complexes capables d'effectuer la réduction électrocatalytique du CO₂.

Mots-clés

Lanthanides; cobalt; ligand redox-actif; base de Schiff ; dioxyde de carbone ; réduction Discipline Chimie Inorganique Laboratoire Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination Service de Chimie Inorganique et Biologique, UMR-E3 CEA-UJF Institut Nanosciences et Cryogenie, CEA Grenoble 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex, France

Abstract

The redox chemistry of lanthanide complexes is attracting increasing interest because of the potential of divalent lanthanide complexes to promote unusual redox chemistry. For example they are able to activate small molecules such as CO₂ and N₂ in mild conditions. Due to the unique coordination and bonding properties of the lanthanide ions, their compounds could provide an attractive alternative to transition metals for the catalytic transformation of small molecules. However, metal-based multi-electron processes remain uncommon in lanthanide chemistry especially in comparison with the d-block metals; the chemistry of lowvalent lanthanides being dominated by single-electron transfers. In this context, the first aim of this project was to investigate the association of lanthanides with a redox-active ligand acting as an independent electron reservoir within the same molecule. Accordingly, we examined the use of highly π -delocalized Schiff base ligands to study the reductive chemistry of lanthanide ions. This led to the isolation of electron-rich complexes which are stabilized by storing two or four electrons on the ligands through the formation of C-C bonds. Interestingly, these C-C bonds can be cleaved by oxidizing agents and the electrons released can participate in multi-electron redox reactions. This process was observed within different tridentate and tetradentate Schiff-base ligand scaffolds, allowing a tuning of the properties of the compounds. The ability of these complexes to react with CO_2 has been studied, which lead to the identification of some neodymium complexes capable of reducing CO2. The second part of this work was dedicated to the study of cobalt complexes bearing redoxactive and highly π -delocalized Schiff base ligands able to store electrons through the formation of C-C bonds. Seminal studies on Schiff base complexes of cobalt had been carried out in the 1990's and they demonstrated the ability of these complexes to activate CO₂. With the aim to identify the active species responsible for CO₂ activation, we have revisited these systems and highlighted a redox-isomeric equilibrium between a Co(I) and a Co(II) complexes where the electron can be localized on the cobalt or on the ligand. We also investigated the parameters influencing this equilibrium. In particular we have investigated the effect of the ligand architecture on the redox reactivity of cobalt complexes. Such studies pave the way to the development of new complexes for the electrocatlytic reduction of CO₂.

Keywords

Lanthanides; cobalt; redox-active ligand; Schiff base; carbon dioxide; reduction Specialty Inorganic Chemistry Laboratory Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination Service de Chimie Inorganique et Biologique, UMR-E3 CEA-UJF Institut Nanosciences et Cryogenie, CEA Grenoble 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex, France

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du Jury, le Pr. Katharina Fromm, le Pr. Stéphane Petoud, le Dr. Sylvie Chardon et le Dr. Grégory Nocton qui ont accepté d'examiner ce manuscrit.

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination dirigé par Pascale Maldivi. Je souhaite la remercier chaleureusement pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, le Dr. Marinella Mazzanti, pour m'avoir transmis sa passion de la chimie de coordination. Partant de zéro dans le domaine des lanthanides, elle a patiemment partagé ses connaissances avec moi. Sans sa motivation indéfectible, je n'aurai pu achever ce travail de thèse.

Je remercie le Dr. Olivier Sénèque pour avoir accepté de faire partie de mon Comité de Suivi de Thèse. Je remercie également Florian Molton pour son assistance dans la réalisation des tests électrocatalytiques.

Ce travail n'aurait pas été possible sans les compétences infaillibles de plusieurs personnes. Tout d'abord Jacques Pécaut, notre cristallographe. Merci pour avoir accepté de passer tous ces cristaux même quand tu savais qu'ils ne diffracteraient pas. J'espère que les blancs entre tes questions et mes réponses n'auront pas eu raison de ta patience. Je veux aussi remercier Colette Lebrun pour son extrême gentillesse et sa grande maitrise de la spectrométrie de masse. Je remercie également Lionel Dubois pour ses conseils en électrochimie, Pierre-Alain Bayle pour son aide en RMN, Jean-François Jacqot pour le temps passé à réparer les pompes et les divers appareils du laboratoire et enfin Serge Gambarelli pour son assistance dans l'interprétation des spectres RPE.

Je ne peux oublier de remercier notre secrétaire de choc Zohra Termache, capable de répondre à n'importe quelle question administrative. Ton aide m'aura été d'un grand secours.

Mon séjour au laboratoire n'aurait pas été si agréable sans mes collègues Julie, Victor, Sebastiano, Maria, Lucile (merci pour la relecture !!), Jennifer, Oliver, Marie, Laëtitia, Quentin, Lucas, Stéphane, Biplab, Matthieu, Céline, Johannes, Gaylord, Nicolas et Lydia. Vous avez tous fait de mon passage un moment mémorable. Mention spéciale à Clément Camp qui aura été le meilleur des formateurs, je suivrai ta carrière de près ou de loin ! Yves Chenavier aka. Serge Papagalli, extra-terrestre Iséro-Péruvien qui a atterri sur la planète RICC, bonne continuation !

La palme de la « sagesse » revient à mes deux collocs, Seb et Nico. Trop de moments partagés ensemble pendant ces quatre années pour les énumérer tous, parfois la discrétion est de mise. Merci de m'avoir supporté !

La décompression, un paramètre clé ! Heureusement je pouvais compter sur vous pendant les week-ends et les vacances Manu, Céline, Mériem, JB, Oliv, Ju, Tricot, Max, Camille, Julie, Flo et la ville de Vitrolles, les potes de Caen Pierre, Nico et Aymeric et ceux rencontrés à Grenoble Fred et Alex².

Pour terminer, un immense merci à ma maman qui m'a toujours soutenue dans tous mes choix. J'espère que tu me pardonneras mon manque de disponibilité pendant ces trois ans...une pensée émue pour mon grand-père...

Table des matières

CHAPITRE I Introduction	1
I.1 Contexte	1
I.1.1 Réactivité des complexes de lanthanides et de cobalt à bas degrés d'oxydation a	vec CO₂ 2
I.1.1.1 Couplage réductif du CO_2	3
I.1.1.2 Dismutation réductrice du CO ₂	5
I.1.1.3 Insertion de CO ₂ dans la liaison Ln-X, X = C, O, N, S, Se	7
I.1.2 Coopérativité des complexes hétéro-bimétalliques dans la réduction du CO2	7
I.1.3 Réduction du CO₂ par les complexes métalliques à ligands rédox-actifs	8
I.1.3.1 Réduction électrochimique de CO_2 par des complexes de cobalt à ligands i	·édox-actifs
	10
I.2 Objectifs	13
CHAPITRE II Réactions Multi-électroniques avec Formation et Rupture de Liaiso	ns C-C sur
des Complexes de Lanthanides à Ligands Base de Schiff	1/
II.1 Bibliographie	17
II.1.1 Historique	
II.1.2 Configurations électroniques des lanthanides	
II.1.3 Propriétés originales	20
II.1.4 Complexes de lanthanides divalents	22
II.1.5 Complexes de lanthanides trivalents à ligands rédox-actifs	25
II.1.5.1 Ligands HAP	25
II.1.5.2 Ligands polypyridine et phénanthroline	
II.1.5.3 Ligands α -diimine	30
II.1.5.4 Ligands iminopyridine	30
II.1.5.5 Ligands base de Schiff	32
II.2 Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes de lanthanides à ligands bas tétradentates	e de Schiff 39
II.2.1 Synthèse des complexes K[Ln([®] salophen) ₂]	39
II.2.2 Synthèse des complexes K₃[Ln(bis- ^R salophen)]	42
II.2.3 Synthèse des complexes K ₂ [Nd ₂ (cyclo- ^R salophen)]	48
II.2.4 Réactivité rédox des complexes K ₃ [Ln(bis- ^R salophen)] et K ₂ [Nd(cyclo- ^R salophen)]	52
II.2.5 Réactivité acide/base du complexe K ₃ [Nd(bis-salophen)]	53
II.2.6 Etude électrochimique	56
II.2.6.1 Effet du métal	57
II.2.6.2 Effet du ligand	59
II.2.7 Réactivité des complexes K ₃ [Nd(bis- ^R salophen)] avec CO ₂	60
II.2.7.1 Travail préliminaire de protection ligand	66

II.3 Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes de lanthanides à ligands tridentates	base de Schiff 69
II.3.1 Synthèse des complexes [Ln(^{Me} naphtquinolen) ₂]X	70
II.3.2 Réduction du complexe [Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂]I	73
II.3.3 Synthèse des complexes [Ln(salphenNMe ₂) ₂]X et [Ln(salphenN _{Pipe}) ₂ (OTf)]	77
II.3.4 Réduction du complexe [Nd(salphenNMe $_2)_2$]I en dimère [K[Nd(μ -bis-salphenN	IMe ₂)]] ₂ 83
II.3.5 Réactivité rédox du complexe dimérique [K[Nd(μ -bis-salphenNMe ₂)]] ₂	89
II.3.6 Réactivité du complexe dimérique [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ avec CO₂	
II.3.7 Autres réactivités du complexe dimérique [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂	
II.3.7.1 Réactivité avec CS_2	97
II.3.7.2 Réactivité avec Ph-N=N-Ph	
II.3.7.3 Réactivité avec S_8	
II.4 Remarques et conclusion	101
CHAPITRE III Stockage d'Electrons sur des Complexes de Cobalt à Ligands B	ase de Schiff 105
III.1 Bibliographie	105
III.1.1 Propriétés générales du cobalt	106
III.1.2 Degrés d'oxydation	106
III.1.2.1 Co(-I)	106
III.1.2.2 Co(0)	107
III.1.2.3 Co(I)	107
III.1.2.4 Co(II)	107
III.1.2.5 Co(III)	108
III.1.2.6 Co(IV)	108
III.1.2.7 Co(V)	108
III.1.3 Complexes de cobalt à ligands rédox-actifs	108
III.1.3.1 Complexes enrichis en électrons	109
III.2 Travaux antérieurs	115
III.2.1 Remarques	120
III.3 Synthèse et caractérisation de complexes de cobalt à ligands base de Schiff tétra	dentates . 123
III.3.1 Synthèse des complexes [Co(^R salophen)]	123
III.3.2 Réduction des complexes [Co([®] salophen)] par des métaux alcalins	124
III.3.2.1 Réduction du [Co(salophen)] à 1 électron par le sodium	124
III.3.2.1.1 Synthèse d'un complexe à valence mixte Co(I)/Co(II)	131
III.3.2.2 Réduction du [Co(salophen)] à 1 électron par le potassium	132
III.3.2.3 Réduction du [Co(salophen)] à 1 électron par le lithium	135
III.3.2.4 Spectres UV-Vis des complexes [Co(salophen)M(THF) _n], M = Li, Na, K	
III.3.2.5 Réduction du [Co(salophen)] à 2 électrons et plus	138
III.3.2.6 Réduction du [Co(^{OMe} salophen)] à 1 électron par le potassium	139

III.3.2.7 Réduction du [Co(^{OMe} salophen)] à 1 électron par le sodium	141
III.3.2.8 Discussion	144
III.3.3 Etude de la réactivité des complexes [Co(^R salophen)M] avec CO ₂	145
III.3.3.1 [Co(salophen)K(THF)]	145
III.3.3.2 [Co(salophen)Na(THF) _n]/[Co ₂ (µ-bis-salophen)Na ₂ (THF) _n]	146
III.3.4 Etude électrochimique	147
III.3.4.1 Etude électrochimique des complexes de Co(II)	148
III.3.4.2 Etudes électrochimiques en présence de CO ₂	150
III.4 Synthèse et réactivité de complexes de cobalt à ligands phénanthroline bis-phénols	155
III.4.1 Synthèse des complexes [Co([®] dophen)]	156
III.4.2 Réactivité du complexe [Co(dophen)]	159
III.4.2.1 Réduction mono-électronique	160
III.4.2.2 Réduction bi-électronique	164
III.4.2.3 Oxydation mono-électronique	165
III.4.3 Réactivité électrochimique des complexes [Co(^R dophen)] en présence de CO ₂	167
III.5 Conclusions	173
CHAPITRE IV Conclusion Générale et Perspectives	177
CHAPITRE V Experimental Section	181
CHAPITRE V Experimental Section	181 181
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations	181 181 182
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations V.3 Syntheses	181 181 182 187
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations V.3 Syntheses V.3.1 Ligands	181 181 182 187 <i>187</i>
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations V.3 Syntheses V.3.1 Ligands V.3.2 Ligand salts	181 181 182 187 187 190
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 192
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 192 211
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations V.3 Syntheses V.3 Syntheses V.3.1 Ligands V.3.2 Ligand salts V.3.3 Complexes CHAPITRE VI Références APPENDIX	181 181 182 187 187 190 192 211 225
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 192 192 211 225
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 190 192 211 225 225 237
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations V.3 Syntheses V.3.1 Ligands V.3.2 Ligand salts V.3.2 Complexes CHAPITRE VI Références APPENDIX I.NMR spectra II.UV-Vis Spectra III.Electrochemistry	181 181 182 187 190 190 192 211 225 225 237 239
CHAPITRE V Experimental Section V.1 General Considerations V.2 Characterizations V.3 Syntheses V.3.1 Ligands V.3.2 Ligand salts V.3.2 Complexes CHAPITRE VI Références APPENDIX I.NMR spectra II.UV-Vis Spectra II.Electrochemistry IV.Thermodynamics	181 181 182 187 197 190 192 211 225 225 237 239 242
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 190 192 211 225 237 239 239 242
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 190 192 211 225 237 239 239 242 242 242
CHAPITRE V Experimental Section	181 181 182 187 187 190 190 190 211 225 237 239 242 242 242 243 255

CHAPITRE I Introduction

I.1 Contexte

Au cours des cinquante prochaines années, la société va être confrontée à deux problèmes majeurs. Premièrement, la raréfaction des ressources fossiles, non renouvelables à l'échelle humaine, et de plus en plus difficiles d'accès. Deuxièmement, l'augmentation croissante de la quantité de CO_2 dans l'atmosphère qui va indubitablement modifier le climat de la planète. Ainsi, il est urgent de développer les filières énergétiques non fossiles (solaire, éolienne, hydraulique, géothermique) et de trouver des sources renouvelables de molécules carbonées. Face à ces deux problématiques, le recyclage chimique du dioxyde de carbone issu de l'activité anthropogénique semble se distinguer comme une solution d'avenir. ^{1 2 3} Ceci pose les bases d'une chimie moderne, plus verte, où le CO_2 serait la brique de base utilisée pour fabriquer certains grands intermédiaires de synthèse. L'inconvénient principal à l'utilisation du CO_2 réside dans sa stabilité cinétique et thermodynamique, qui en font une molécule chimiquement inerte. ² Ceci est majoritairement dû à l'enthalpie élevée de la liaison double C=O (532 kJ/mol). ^{2, 4, 5} En conséquence, un apport élevé d'énergie est nécessaire pour réduire cette molécule apolaire, ce qui se traduit par un potentiel de réduction élevé (-1.90 V, Table 1) et de fortes barrières d'activation. ^{2, 6} De plus, les réactions

de réduction du CO₂ nécessitent des transferts multi-électroniques (Table 1). Or, la majorité des transferts électroniques réalisés par les complexes métalliques (métaux d et éléments f) sont centrés sur le métal, ce qui limite à un ou deux le nombre d'électrons transférés au CO₂.

	=
Réaction	Potentiel
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2$	E ⁰ = -1.90 V
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H$	E ⁰ = -0.61 V
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HC(O)H + H_2O$	E ⁰ = -0.48 V
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	E ⁰ = -0.38 V
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	$E^0 = -0.24 V$

 Table 1 : Réactions de réduction de CO₂ assistées par des transferts de protons et leurs potentiels standards (E^0 vs. NHE,

 25°C, pH = 7, P_{CO2} = 1 bar, [H^+] = 1 M).⁶

Malgré ces difficultés, la nature utilise le CO_2 à large échelle comme source de molécules carbonées à travers le processus de photosynthèse. Les CO déshydrogénases catalysent également la réduction du CO_2 en CO.⁷ Cette transformation est particulièrement intéressante puisque le monoxyde de carbone est un précurseur versatile et peut être aisément transformé en carburants par le procédé Fischer-Tropsch.

Actuellement, la recherche fondamentale se concentre sur le développement de nouveaux complexes métalliques capables de coordiner le CO_2 et de lui transférer un nombre élevé d'électrons. Ces complexes peuvent être classés en trois groupes: des complexes de métaux à bas degré d'oxydation ^{8 9 10 11 12}, des complexes comportant des liaisons métal-métal ^{13 14} ¹⁵ et des complexes à ligands rédox-actifs (ou non-innocents). ^{16 17 18-20}

Dans ce contexte, le but de cette thèse est de mettre au point des complexes de lanthanides et de cobalt à ligands rédox-actifs afin d'établir des transferts multi-électroniques vers des substrats tels que le CO₂. Dans le premier chapitre d'introduction, nous allons, en guise d'avant-propos, présenter l'activation du CO₂ par les complexes métalliques avant d'établir les objectifs. Quand cela est possible, nous nous limiterons à la présentation des systèmes à base de lanthanides et de cobalt.

I.1.1 Réactivité des complexes de lanthanides et de cobalt à bas degrés d'oxydation avec CO₂

Quelques exemples prometteurs de complexes de cobalt avec un centre métallique riche en électrons ont été décrits pour effectuer l'activation du CO₂. Bianchini *et al.* ont présenté un

hydrure de Co(I) coordiné à un ligand aminophosphine tétradentate capable d'effectuer la rupture d'une liaison C=O du CO₂. ²¹ Enfin Fujita *et al.* ont démontré que les complexes de Co(I) à ligands tétraazamacrocyccliques étaient capables d'activer CO₂. ²² Parallèlement à ces études moléculaires, certains complexes de cobalt peuvent effectuer la réduction électrocatalytique ^{23 6 24, 25} ou photocatalytique ^{26, 27} du CO₂. Le mécanisme de référence souvent évoqué pour effectuer cette réduction utilise les électrons stockés sur le cobalt à basse valence (+I ou 0) généré par électro- ou photo-réduction de complexes de Co(II) ou de Co(III).

Il n'existe que quatre exemples de réduction du CO₂ par des complexes de lanthanides décrits dans la littérature, tous publiés entre 1998 et 2014 témoignant de la vitalité actuelle du domaine. Les complexes de lanthanides divalents permettent la réduction de CO₂ soit par couplage réductif, soit par dismutation réductrice, mais toujours selon un mécanisme impliquant uniquement le centre métallique (Figure 1).



Figure 1: Réduction du CO₂ par les complexes de lanthanides.

I.1.1.1 Couplage réductif du CO₂

Le premier exemple a été reporté en 1998 par Evans. Il concerne la réactivité du décaméthylsamarocène avec CO₂ qui conduit au complexe dinucléaire [{Cp*Sm}₂(μ - η^{2} : η^{2} -O₂CCO₂)] contenant un ligand oxalate pontant (Figure 2). ²⁸ ²⁹ En 2012, le mécanisme de formation de ce complexe a été élucidé.³⁰ II met en jeu l'intermédiaire [{Cp*₂Sm}₂(μ - η^{2} : η^{1} -CO₂)] contenant un fragment CO₂²⁻ pontant entre deux atomes de Sm(III). Cet intermédiaire réagit ensuite avec une seconde molécule de CO₂ pour former le complexe [{Cp*₂Sm}₂(μ - η^{2} : η^{2} -O₂CCO₂)]. Le mécanisme mettant en jeu le couplage radicalaire de l'intermédiaire [Cp*₂Sm(CO₂·)] pour former complexe [{Cp*₂Sm}₂(μ - η^{2} : η^{2} -O₂CCO₂)] a été réfuté. En 2009,

Evans *et al.* ont également reporté que l'adduit diazote de Lu(II) [{(C_5Me_4H)_2Lu}_2(μ - η^2 : η^2 - N_2)] réagit avec CO₂ pour former le produit [{(C_5Me_4H)_2Lu}_2(μ - η^2 : η^2 - O_2CCO_2)] (Figure 2). ³¹ En revanche, l'adduit diazote de La(II) [{(C_5Me_4H)_2La}_2(μ - η^2 : η^2 - N_2)] ne réduit pas sélectivement le CO₂ en oxalate car des produits d'insertion du CO₂ dans la liaison La- C_5Me_4H ont été détectés. ³¹



Figure 2: Réduction du CO₂ en oxalate par les lanthanocènes. ^{28 29, 31}

Le radical CO₂⁻⁻, formé par réduction mono-électronique de CO₂, est une espèce très réactive qui est souvent mentionnée comme le premier intermédiaire formé lors de la réduction mono-électronique du CO₂. Evans *et al.* ont reporté en 2012 le second exemple de complexe métallique contenant un fragment CO₂⁻⁻ caractérisé par DRX. Le précurseur d'Y(III) [Y(N(SiMe₃)₂)₃] peut être réduit par le potassium en présence d'éther couronne pour former le complexe d'Y(II) non isolé, qui réagit avec CO₂ pour former le complexe polymérique d'Y(III) {[((Me₃Si)₂N)₃Y(μ -CO₂)₂][K₂(18-c-6)₂]_n. Dans ce polymère, le monoradical CO₂⁻⁻ est coordiné par ses atomes d'oxygène à l'Y(III) d'un côté et au cation potassium de l'autre (Figure 3). ³².



Figure 3: Réduction du CO₂ en radical CO₂⁻ par un complexe d'yttrium divalent. ³²



Figure 4: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe polymérique {[((Me₃Si)₂N)₃Y(μ-CO₂)₂][K₂(18-c-6)₂]_n. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) yttrium, (violet) potassium, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (beige) silicium.³²

Le premier complexe métallique contenant un fragment CO₂⁻⁻ monoréduit radicalaire caractérisé par DRX a été publié par Meyer et al. en 2004.³³ Il s'agit d'un complexe d'U(IV) $[((^{Ad}ArO)_{3}tacn)U(CO_{2}^{-})],$ ((^{Ad}ArOH)₃tacn) = 1,4,7-tris(3-adamantyl-5-tert-butyl-2ydroxybenzyl)1,4,7-triazacyclononane, formé par réaction du complexe d'U(III) très réactif [((^{Ad}ArO)₃tacn)U] avec CO₂. La linéarité du ligand CO₂⁻ révélée par la structure DRX va à l'encontre de tous les postulats faits jusque-là concernant ce radical. ³⁴ Les auteurs justifient cette linéarité par le très fort encombrement stérique imposé par le ligand, l'empêchant de prendre sa géométrie coudée. Dans le cas de l'yttrium, les auteurs n'expliquent pas pourquoi le ligand CO2⁻⁻ est linéaire dans cet environnement beaucoup moins encombré. De plus, l'analyse élémentaire du polymère isolé est plus élevée en azote que ce qui est attendu (calculé N, 3.32, mesuré N, 5.35), ce qui nous oblige à nuancer l'interprétation des auteurs concernant ce fragment CO2⁻. Il pourrait s'agir de fragments linéaires isocyanates -N=C=Oformé par réaction de CO₂ avec des ligands triméthylsilylamides. En effet, ce type de réactivité a déjà été observé lors de la réaction de complexes de magnésium ³⁵ et de rhodium ³⁶ à ligands triméthylsilylamides avec CO₂.

I.1.1.2 Dismutation réductrice du CO₂

La réaction de dismutation réductrice du CO_2 implique une réduction concertée à deux électrons de deux molécules de CO_2 pour former du monoxyde de carbone CO et du carbonate CO_3^{2-} (Équation 1).

2 $CO_2 + 2e^- = CO$ CO_3^{2} Équation 1: Dismutation réductrice du CO₂.

Gardiner *et al.* ont démontré l'habilité d'un complexe de Sm(II) à ligand porphyrinogène à réduire CO₂ en formant du CO et le complexe dinucléaire de Sm(III) à ligand carbonate pontant présenté en Figure 5.¹¹ L'arrangement spatial du complexe fait que le carbonate est accessible pour permettre une éventuelle réactivité. Le mécanisme de formation de ce complexe n'a pas encore été étudié mais il est possible que son isolation résulte du fort encombrement stérique des ligands qui déstabilisent d'éventuels intermédiaires réactionnels μ_2 -O²⁻ ou μ_2 -OCCO²⁻.



Figure 5: Synthèse du complexe de Sm(III)-porphyrinogène carbonate par dismutation réductice de CO₂. Substituants méso-éthyles non représentés. Vue de côté en mode Spacefill du complexe Sm(III)-porphyrinogène carbonate ¹¹

La réduction du CO₂ par le complexe d'Yb(II) K₂[Yb(OSi(OtBu)₃)₄] a été décrite au laboratoire (Figure 6).³⁷ L'analyse du mélange réactionnel permet d'identifier la formation du complexe d'Yb(III) K[Yb(OSi(OtBu)₃)₄] et l'évolution de CO. De plus, l'addition de D₂O permet de révéler la présence de carbonate de potassium et d'oxalate de potassium dans le mélange réactionnel. Le complexe d'Yb(III) formé au cours de la réaction peut être réduit avec du potassium pour reformer le complexe d'Yb(II) initial qui réagit de nouveau avec CO₂ pour effectuer un cycle synthétique répétable quatre fois jusqu'à décomposition du complexe.



I.1.1.3 Insertion de CO_2 dans la liaison Ln-X, X = C, O, N, S, Se

L'insertion de CO₂ dans la liaison Ln-ligand est une facette importante de la réactivité des complexes de lanthanides avec CO₂.³⁸ L'insertion de CO₂ dans la liaison Ln-C_{alkyle}^{39 40} ou Ln-C_{allvle}⁴¹ permet d'accéder à des complexes carboxylates. Evans *et al.* qui ont énormément étudié la chimie des composés Ln-Cp ont reporté l'insertion de CO₂ dans la liaison Ln(III)-Cp*. ^{42 43} Arnold *et al.* se sont intéressés à l'insertion de CO₂ dans la liaison Ln-C_{carbène}. ⁴⁴ Il existe aussi des exemples très intéressants d'insertion de CO₂ dans la liaison Sc-C_{alkyle}⁴⁵ ou Sc-C_{carbène}.⁴⁶ L'insertion de CO₂ dans la liaison Ln-chalcogénide (S, Se, Te) permet d'accéder à des composés organiques contenant notamment les fragments S-CO₂ difficilement accessibles par d'autres voies de synthèse. Dans ce sens, Evans et al. ont reporté l'insertion de CO₂ dans la liaison Sm-X, X = S, Se. ⁴⁷ Il est également possible d'insérer une molécule de CO_2 dans la liaison Ln-N^{48,49} ou Ln-O. ⁵⁰ La chimie d'insertion de CO_2 dans la liaison Ln-O ou Ln-OH permet également d'isoler des clusters carbonates contenant un nombre élevé CO_{3}_{2} ⁵¹, $Ln_{3}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})$ ⁵², $La_{6}(\mu_{3}-\eta^{1}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{1}:\eta^{2}-CO_{3})_{2}$ ⁵³, $La_{7}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}:\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2})_{4}(\mu_{3}-\eta^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-Q^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-Q^{2}-CO_{3})_{4}(\mu_{3}-Q$ CO₃) ⁵⁴, La₆(μ_6 - η^1 : η^1 : η^1 : η^1 : η^2 -CO₃) ⁵⁵, La₁₈(μ_3 - η^2 : η^2 -CO₃) ⁵⁶ isolés soit par synthèse template du cluster en présence de CO₂ atmosphérique, soit par insertion de CO₂ dans les liaisons Ln-O ou Ln-OH de complexes déjà préformés.

I.1.2 Coopérativité des complexes hétéro-bimétalliques dans la réduction du CO₂

Une approche alternative pour la réduction du CO₂ consiste à utiliser les électrons stockés dans des liaisons cobalt-métal. L'exemple le plus représentatif de cette chimie a été développé par Thomas *et al.* où le complexe hétérobimétallique de Co/Zr [Co(μ -*i*-Pr₂PNMes)₃Zr(THF)] est capable de rompre une liaison C=O du CO₂ (Figure 7). ^{13 57}



Figure 7: Clivage d'une liaison C=O du CO₂ par le complexe hétérobimétallique Co/Zr [Co(μ -*i*-Pr₂PNMes)₃Zr(THF)].¹³

D'autres exemples intéressants concernent l'activation de CO₂ par une liaison Ge-Ge¹⁴ et par une liaison Zr-Ir. ⁵⁸

Floriani *et al.* avaient auparavant décrit la capacité des complexes de type [Co(salen)M] à fixer réversiblement CO_2 . ⁵⁹⁻⁶² Ces composés contiennent des sites acides et bases de Lewis sur un même complexe, ce qui permet d'assurer la coordination du CO_2 par le Co(I) riche en électrons en coopération avec le cation alcalin (Figure 8).



Figure 8: Réactivité des complexes (Co(salen^{R'})M] et [Co(^{OMe}salen)Na] avec CO₂. ⁵⁹⁻⁶² R = H pas de coordination à M, R = OMe coordination à M.

I.1.3 Réduction du CO₂ par les complexes métalliques à ligands rédox-actifs

La solution émergente pour stocker un nombre élevé d'électrons et réaliser des transferts multi-électroniques à des substrats consiste à utiliser des ligands rédox-actifs (ou noninnocents). ⁶³⁻⁶⁵ L'un des intérêts de ces ligands est qu'ils permettent d'utiliser des métaux non nobles pour effectuer des réactions rédox nécessitant plusieurs électrons. De plus, les systèmes présentés ci-dessous attestent que l'intervention des propriétés rédox du métal ne sont pas nécessaires pour effectuer la réduction du CO₂.

Gilbertson *et al.* ont développé un cycle synthétique pour la conversion du CO_2 en CO basé sur un complexe de Fe(II) à ligand ^{OMe}PDI rédox-actif et sur un accepteur d'oxygène (Figure 9). ¹⁷ Le ligand du complexe de Fe(II) [Fe(^{MeO}PDI)Cl₂] peut être réduit sous N₂ pour former le complexe [Fe(^{OMe}PDI)²⁻(N₂)] à ligand bi-radicalaire. La réaction de deux équivalents de CO₂ sur trois équivalents de ce complexe en présence d'un accepteur d'oxygène permet de former un équivalent du complexe [Fe(^{OMe}PDI)²⁻(CO)₂] et deux équivalents du complexe de départ [Fe(^{OMe}PDI)Cl₂]. L'équivalent de complexe [Fe(^{OMe}PDI)²⁻(CO)₂] formé peut être transformé facilement en complexe de départ par réaction avec HCl et libération de CO. Les électrons nécessaires à la réduction du CO₂ sont fournis par le ligand et le degré d'oxydation +II du fer est conservé tout au long du cycle. La formation de liaisons fortes Fe-O est évitée par la présence de l'accepteur d'oxygène TMS qui forme des liaisons Si-O encore plus fortes que les liaisons Fe-O.



Figure 9: Réduction de CO_2 par le complexe [Fe(^{OMe}PDI)²⁻(N₂)]. ¹⁷

Floriani *et al.* ont synthétisé les complexes $[Co_2(\mu\text{-bis-salophen})Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu\text{-bis-}^{OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$ où deux ligands salophen ou ^{OMe}salophen sont couplés ensemble par une liaison C-C dans laquelle sont stockés deux électrons. ⁶⁶ Ces électrons peuvent être restitués par rupture de la liaison C-C afin de permettre l'activation réversible du CO₂ (Figure 10). Cependant, cette réactivité est pour le moment supposée puisque toutes les caractérisations n'ont pas été effectuées. Les auteurs ne précisent pas si le CO₂ est simplement coordiné comme dans le cas des complexes [Co(salen)M(CO₂)] ou s'il est vraiment réduit. ⁶⁶



Figure 10: Réactivité des complexes $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$ avec CO_2^{66} R = H pas de coordination à Na, R = OMe coordination à Na.

Il existe d'autres exemples où le métal et le ligand coopèrent pour coordiner et réduire le CO_2 . Après avoir décrit l'activation bifonctionnelle métal/ligand de CO_2 en utilisant des complexe de Ni(II)⁶⁷ ou de Ru(II)⁶⁸ à ligand pincer PNP, Milstein *et al.* ont décrit l'activation et l'hydrogénation catalytique du CO_2 par un complexe de Re(I) à ligand PNP rédox-actif.¹⁸ D'autre part, Song *et al.* ont prouvé que le ligand 4,5-diazanfluorènide complexé au Rh(I) ou au Cu(I) est capable d'effectuer une réaction tandem d'activation du CO_2 couplée à l'activation d'une liaison C-H.⁶⁹ Cette chimie a permis de développer un exemple intéressant d'hydrogénation du CO_2 .⁷⁰ Enfin, Cummins et al. ont décrit un système à base de niobium¹⁶ et un système à base de titane⁷¹ où respectivement la réduction et la fonctionnalisation du CO_2 sont effectuées sans l'intervention des capacités rédox du métal.

I.1.3.1 Réduction électrochimique de CO₂ par des complexes de cobalt à ligands rédox-actifs

Des études électrochimiques préliminaires datant de 1992, reportent la réduction électrocatalytique du CO₂ par des complexes de cobalt à ligand bis-iminopyridine (bimpy) rédox-actifs. ^{72, 73}

Très récemment, cette chimie a été revisitée et on voit apparaître un nombre croissant d'exemples très pertinents. Dans ce registre, Peters *et al.* ont décrit un système de cobalt à ligand bimpy cyclique capable d'effectuer la réduction électrocatalytique du CO_2 en CO et H_2 en présence d' H_2O au potentiel de la vague correspondant formellement au couple $CO^{1/0}$ (Figure 11). ⁷⁴ Cependant, les auteurs précisent que les électrons utilisés pour la réduction sont plutôt localisés sur le ligand que sur le métal.



Figure 11: Réduction électrocatalytique du CO₂ par un complexe de cobalt à ligand bimpy cyclique rédox-actif.⁷⁴

Fontecave *et al.* ont très récemment reporté la réduction électrocatalytique du CO_2 par des complexes de cobalt à ligand terpyridine rédox-actif. Dans ces travaux, l'espèce active clairement identifiée est le complexe de Co(I) à ligand réduit [Co(tpy⁻⁻)].⁷⁵

Malgré le potentiel de cette chimie démontré avec le cobalt et les métaux de transition, il n'existe à l'heure actuelle aucun complexe de lanthanide à ligand rédox-actif capable d'activer le CO₂.

I.2 Objectifs

Cette thèse a pour objectif de synthétiser des complexes mono et polymétalliques de lanthanides et de cobalt hautement réactifs pour promouvoir des réductions multiélectroniques novatrices. Pour accomplir cette démarche, nous avons envisagé l'utilisation de ligands rédox-actifs. L'objectif est d'utiliser le ligand comme réservoir d'électrons pour effectuer des réductions originales de substrats tels que le CO₂. Dans notre quête de ligands adéquats, nous avons identifié les bases de Schiff polydentates comme candidats idéaux. Les ligands de la famille salen/salophen (salen = N,N'-bis(salicylidène)-éthylènediamine, salophen = N,N'-bis(salicylidène)-o-phénylènediamine) sont des ligands classiques de la chimie de coordination. ⁷⁶ Ces ligands dianioniques multidentates avec des atomes N et O donneurs ont été largement utilisés dans la chimie des métaux du bloc d pour stabiliser une large gamme de degrés d'oxydation. De plus, leur caractère rédox-actif a également été démontré avec les métaux du bloc d. Leur synthèse facile, économique et efficace les a rendus très populaires et les méthodologies employées pour leur synthèse sont très versatiles. Il suffit de modifier leur architecture pour obtenir une large gamme de ligands, incluant des versions chirales qui ont révolutionnées la catalyse asymétrique en phase homogène. 77-79 Comme leur fonctionnalisation est simple et directe, un grand nombre d'exemples sont reportés dans la littérature. Les exemples les plus courants sont présentés dans la Figure 12 mais de nombreux autres exemples peuvent être envisagés.



Figure 12: Structure des ligands base de Schiff de la famille salen et salophen. Une nomenclature implicite est couramment utilisée selon la nature du pont : salen pour un pont éthylène, salophen pour un pont *o*-phénylènediamine.

Nous allons suivre deux approches :

Dans la première partie, nous allons étudier la chimie de coordination et les propriétés rédox des complexes de lanthanides avec des ligands base de Schiff multidentates enrichis en électrons. L'interaction entre les propriétés singulières des lanthanides et le ligand rédoxactif pourrait mener à un mode de stockage des électrons tout à fait inédit. Ces études viseront à déterminer le nombre d'électrons que ces complexes sont capables de stocker et de transférer. Puis, avec l'intention d'influer sur les propriétés rédox des complexes synthétisés, nous allons étudier la modification des propriétés stériques et électroniques du ligand. Les différentes facettes de la réactivité des complexes synthétisés seront étudiées avec intérêt particulier pour l'étude préliminaire de la réactivité avec CO₂. Ce travail est résumé dans le chapitre II intitulé « Réactions multi-électroniques avec formation et rupture de liaisons C-C sur des complexes de lanthanides à ligands base de Schiff ».

Motivé par l'idée à long terme de développer un catalyseur à base de cobalt pour la réduction du CO₂, nous avons identifié les complexes de cobalt à ligands rédox-actifs comme de sérieux candidats pour effectuer des transferts multi-électroniques vers le CO2. Nous souhaitons ainsi présenter une étude fondamentale des propriétés rédox de deux systèmes, [Co(salophen)] et [Co(dophen)], dophen = bis(2-hydroxyphényl)-1,10-phénanthroline. Floriani et al. ont démontré la capacité du système [Co(salophen)] à stocker les électrons sous forme de liaisons C-C et à interagir avec CO₂ (Figure 10). Notre objectif est maintenant de comprendre quelles sont les espèces réellement mises en jeu dans la réaction avec CO₂ afin d'identifier les facteurs qui permettraient d'optimiser le système. Un des objectifs sera de comprendre l'influence du contre-ion, à la fois sur la synthèse des espèces à liaisons C-C, mais aussi sur la réactivité avec CO₂. Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus sur la chimie en réduction du cobalt avec les ligands de type ^Rsalophen (R = H, tBu, OMe). Nous nous attacherons à caractériser les différentes espèces présentes en solution à la suite des réductions mono- et bi-électroniques des complexes [Co(^Rsalophen)] par différents métaux alcalins. Une fois ces espèces caractérisées, leur réactivité avec CO₂ sera étudiée. Toujours avec l'idée de stocker des électrons sur le ligand, nous souhaitons étudier la réduction du système [Co(dophen)] qui pourrait permettre de synthétiser une espèce très réductrice. Ce travail est résumé dans le chapitre III intitulé « Stockage d'électrons sur des complexes de cobalt à ligand base de Schiff ».

CHAPITRE II

Réactions Multi-électroniques avec Formation et Rupture de Liaisons C-C sur des Complexes de Lanthanides à Ligands Base de Schiff

II.1 Bibliographie

Les lanthanides (Ln) sont les 15 éléments chimiques de la première période du bloc f, allant du lanthane (Z = 57) au lutécium (Z = 71). Ils sont caractérisés par le remplissage progressif de la couche f (Table 2). En association avec l'yttrium et le scandium qui ont des propriétés physico-chimiques proches, ils forment le groupe des terres rares.

Table 2: Eléments du bloc f. (Période supérieure) lanthanides, (période inférieure) actinides. Les éléments instables qui
n'existent pas dans la nature sont surlignés en gris.

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Ра	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mb	No	Lr

II.1.1 Historique

Les premiers minerais de terres rares furent découverts en 1787 par le lieutenant artilleur Suédois Carl Alex Arrhenius dans le village d'Ytterby proche de Stockholm. Le premier minerai noir ne fut vraiment caractérisé qu'en 1794 par Johan Gadolin qui découvrit ainsi la première terre rare: l'yttrium (Y). Ce ne fut qu'en 1842 que trois lanthanides (Yb, Tb, Er) furent isolés de ce minerai. La découverte du Prométhium (Pm), élément instable créé artificiellement par l'Homme en 1947 vint compléter la série des 15 lanthanides.⁸⁰

Le terme de « terres rares » fait référence à la faible concentration de ces espèces dans les minerais. Cependant, ce qualificatif s'avère faux si l'on considère l'abondance terrestre de ces éléments, de l'ordre de 0.08%, c'est-à-dire du même ordre que le zinc ou l'étain. Le cérium est le lanthanide le plus abondant de la croûte terrestre (~ 66 ppm), ce qui en fait le 26^{eme} élément le plus présent sur Terre. Même le plus rare des lanthanides, le thulium, présent à ~ 0.5 ppm, est plus courant que le mercure ou l'iode. Les principaux minerais de lanthanides sont la bastnasite LnFCO₃; la monazite (Ln, Th)PO₄; et la xénotime (Y, Ln)PO₄. ⁸¹

Les terres rares entrent dans la composition de nombreux composants microélectroniques, aimants et catalyseurs industriels. A l'heure actuelle, la Chine détient 96% de la production mondiale de leurs minerais. La ressource en terres rares est un des enjeux géopolitiques majeurs du XXI^{ème} siècle.

II.1.2 Configurations électroniques des lanthanides

Ces éléments métalliques donnent lieu à une chimie qui n'est pas accessible avec les métaux de transition. Leur configuration électronique caractéristique, à l'origine de leurs propriétés uniques, permet de comprendre leur chimie de coordination.

La configuration électronique des Ln(0) est majoritairement [Xe]5d⁰6s²4fⁿ⁺¹ mais certains comme le cérium, le gadolinium ou le lutétium adoptent la configuration [Xe]5d¹6s²4fⁿ (Table 3). Le lanthane, qui ne possède pas d'électrons dans la couche f est considéré par extension comme un lanthanide et adopte la configuration [Xe]5d¹6s²4f⁰. La perte de trois électrons (2s et 1f ou 2s et 1d) conduit aux ions lanthanides trivalents Ln(III). Le degré d'oxydation +III est le plus stable pour l'ensemble de la série. A l'exception du La(III) et du Lu(III), tous les Ln(III) possèdent de un à sept électrons 4f non appariés et sont donc

paramagnétiques. Cependant, certains lanthanides sont stables à d'autres degrés d'oxydation en accord avec les règles de Hund (configuration électronique stable quand la couche f est vide $4f^0$, mi-pleine $4f^7$ et pleine $4f^{14}$). Ainsi, les configurations $Eu^{2+} 4f^7$, Yb²⁺ $4f^{14}$ et Ce⁴⁺ $4f^0$, Tb⁴⁺ $4f^7$ sont stables et les degrés d'oxydation divalents et tétravalents sont accessibles pour certains lanthanides. ⁸²

			Configuration élé	Rayon (pm)				
Nom de l'élément	Symbole	Z	Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln	Ln ^{3+*}
			s., 1 s ² s 1	5				
Lanthane	La	57	[Xe]6s ² 5d ²	[Xe]5d ⁺	[Xe]4f°	_	188	116
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	[Xe]4f ⁰	183	114
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	182	113
Néodyme	Nd	60	$[Xe]4f^46s^2$	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³		181	111
Prométhium	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁴		181	109
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f⁵		180	108
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶		199	107
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷		180	105
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁷	178	104
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	177	103
Holmium	Но	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰		176	102
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹¹		175	100
Thulium	Tm	69	$[Xe]4f^{13}6s^{2}$	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²		174	99
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³		194	99
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	$[Xe]4f^{14}5d^1$	[Xe]4f ¹⁴		173	98

Table 3: Configurations électroniques des lanthanides dans leurs degrés d'oxydation fréquents.⁸³

*Rayon ionique pour un nombre de coordination de 8

Les orbitales 4f sont des orbitales de cœur situées entre le noyau atomique et les orbitales externes 5s et 5p (Figure 13), Ainsi quand le numéro atomique augmente, un électron est ajouté non pas dans les couches externes mais dans la sous couche interne 4f. Les orbitales 4f ayant une faible capacité d'écrantage, lorsque la charge atomique du noyau Z_{eff} augmente, celle-ci est plus fortement ressentie par les électrons des couches externes 5s et 5p. Ce phénomène, appelé **contraction des lanthanides** entraine une diminution du rayon ionique le long de la série, à la fois pour les atomes et pour les ions (Table 3). ⁸²



II.1.3 Propriétés originales

De par leurs tailles et leurs configurations électroniques exceptionnelles, les ions lanthanides ont des propriétés physico-chimiques totalement différentes des métaux de transition et des autres éléments chimiques. On ne discutera dans cette partie que des propriétés intrinsèques des lanthanides qui serviront à mieux appréhender leur chimie de coordination. Néanmoins, il est important de savoir que les ions lanthanides ont des propriétés de luminescence singulières. ^{84, 85} On notera également que les complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). ^{86, 87}

Les lanthanides trivalents présentent des caractéristiques chimiques originales, voici celles qui sont pertinentes pour comprendre ce travail.

Les orbitales de cœur 4f interagissent de manière négligeable avec les orbitales des ligands. Ainsi les ions lanthanides sont rarement affectés par leur environnement et les propriétés magnétiques et spectroscopiques des complexes sont souvent similaires à celles de l'ion libre. Pour cette même raison, les interactions lanthanide-ligand sont purement ioniques. De ce fait, elles sont non-directionnelles et les complexes de lanthanides sont contraints uniquement par des interactions stériques et électrostatiques. Aucune géométrie spécifique n'est imposée. Les préférences entre les différentes géométries sont dictées par la minimisation de la gêne stérique entre les ligands, offrant au chimiste de coordination la possibilité d'ajuster finement la réactivité des complexes en contrôlant les facteurs stériques.

20

Le large rayon ionique des ions lanthanides autorise la formation de complexes avec un nombre de coordination élevé, de 3 à 14, la majorité se situant entre 8 et 9. Si la sphère de coordination n'est pas satisfaite par les ligands, elle peut être complétée par une molécule de solvant. Cela rend la prédiction du nombre de coordination en solution difficile. Les géométries les plus courantes pour les ions Ln(III) sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre pour un nombre de coordination de 8, et le prisme trigonal tri-chapeauté pour un nombre de coordination de 9. En outre, leur large rayons ionique permet aux ions lanthanides de se coordiner avec des ligands à fort encombrement stérique comme les ligands phénolates encombrés ou silanolates encombrés.⁸⁸

Les lanthanides trivalents sont des acides durs selon la classification de Pearson. ⁸⁹ De ce fait ils ont une forte affinité pour les bases dures comme les fonctions alcoolates, phénolates, hydroxy et amidures. En solvant organique anhydre, les hydroxydes de lanthanide ou les composés « oxo » sont des espèces parasites qui se forment favorablement en présence de traces d'eau ou d'oxygène.

Bien que le degré d'oxydation +III soit le plus stable, certains lanthanides sont stables au degré d'oxydation +II. C'est le cas des ions Eu(II), Yb(II) et Sm(II) qui sont appelés « lanthanides divalents classiques ». Comme les potentiels de réduction sont accessibles et que plusieurs précurseurs d'europium, ytterbium et samarium divalents sont disponibles, la chimie de ces éléments à l'état divalent a été largement étudiée et il existe de nombreux exemples de complexes de coordination dans la littérature. ⁹⁰ L'iodure de samarium SmI₂ est même devenu un réducteur extrêmement utilisé en chimie organique pour la réduction de composés carbonylés et de composés nitro. ⁹¹⁻⁹³ La Table 4 présente les potentiels rédox calculés des couples Ln^{III/II} pour un électron $4f^{n/n+1}$.

Ln	potentiel (V vs. NHE)	Ln	potentiel (V vs. NHE)
Eu	-0,35	Y	-2,8
Yb	-1,15	Pr	-2,9
Sm	-1,55	Но	-2,9
Tm	-2,3	Er	-3,1
Dy	-2,5	La	-3,1
Nd	-2,6	Ce	-3,2
Pm	-2,7	Tb	-3,7
Lu	-2,7	Gd	-3,9

Table 4: Potentiels de réduction calculés des couples Ln^{III/II} et Y^{III/II}.^{94, 95}
Les composés de lanthanides divalents sont des composés extrêmement réactifs qui réagissent avec des traces d'oxygène ou d'eau. Ils doivent donc être manipulés sous atmosphère inerte d'argon car ils peuvent activer le diazote. ⁹⁶ On comprend alors pourquoi les complexes de lanthanides enrichis en électrons, qu'ils soient stockés sur le métal où sur le ligand, sont des candidats à fort potentiels pour l'activation de petites molécules.

II.1.4 Complexes de lanthanides divalents

Enrichir un complexe de lanthanide avec un électron en le stockant sur le lanthanide abouti à la synthèse d'un complexe de lanthanide divalent. L'utilisation d'un ligand avec une rigidité, une stabilité thermique et chimique suffisante est d'une haute importance pour stabiliser ce type de complexes. Lors des trente dernières années, de nombreux ligands ont prouvé qu'ils pouvaient stabiliser des ions lanthanides divalents. On peut séparer ces ligands en deux classes. Les ligands cyclopentadiènyles Cp et les ligands non Cp.

La chimie de coordination des lanthanides divalents est largement dominée par les ligands de type Cp car ils possèdent un encombrement stérique et une saturation électronique adéquate pour la formation de complexes divalents stables. Quelques exemples sont présentés dans la Figure 14. La solubilité de l'europium et de l'ytterbium métalliques dans l'ammoniac liquide a permis la synthèse de composés Cp divalents dès 1964. ⁹⁷ La synthèse du samarocène a été réalisée en 1969 par réduction chimique de SmCp₃ par le potassium. ⁹⁸ Bien que leur synthèse ait été décrite il y a plus de quarante ans, l'insolubilité notable de ces complexes les a rendus peu populaires. Par chance, les ligands Cp sont très versatiles et leur structure électronique peut être facilement modifiée par l'introduction de groupes électroattracteurs ou électrodonneurs pour moduler la densité électronique autour du métal. Par exemple, les groupements méthyles du ligand Cp*, Cp* = C₅Me₅, amènent de la densité électronique, augmentent l'encombrement stérique et augmentent la solubilité dans les solvants apolaires. Dans ce contexte, Evans *et al.* ont reporté la synthèse du décaméthylsamarocène en 1984⁹⁹ puis énormément étudié sa réactivité.





Sur la base de potentiels présentés dans le Table 4, il semblait à l'époque impossible de synthétiser et d'isoler des complexes de lanthanides divalents au-delà du samarium en raison de leur potentiel de réduction trop bas. Isoler et caractériser des composés stables de lanthanides divalents dits non classiques (Nd, Dy, Tm) ¹⁰⁰⁻¹⁰² n'a été effectué que trente ans plus tard. Par la suite, Evans isole en 2002 le premier complexe organométallique de Tm(II) [Cp''_2Tm(THF)], Cp^{''} = η^5 -C₅H₃-1,3-(SiMe₃)₂, malgré son instabilité en solution à température ambiante. ¹⁰³ Afin de rendre ce type de complexe plus stable, Nief propose en 2003 l'utilisation de ligands phospholes Dtp et Dsp, Dsp = PC₄-3,4-Me₂-2,5-(SiMe₃)₂, Dtp = PC₄-3,4-Me₂-2,5-(*t*Bu)₂ (Figure 15), pour stabiliser les lanthanides divalents grâce à leurs caractères faiblement π -donneurs. Ceci permet la synthèse des complexes [(Dsp)₂Tm(THF)] et [(Dtp)₂Tm(THF)] en solution dans le THF. ¹⁰⁴



Figure 15: Ligands phospholyl utilisé pour la synthèse de complexes de Tm(II)

La faible solubilité de Dyl₂ et Ndl₂ dans les solvants organiques a empêché la préparation de complexes moléculaires de Dy(II) et Nd(II) par échange de ligand iodure avec des ligands organiques. Par conséquent, il a fallu utiliser l'approche par réduction des composés de lanthanides trivalents. Les premiers complexes -ate de Dy(II) [Cp^{ttt}₂Dy(μ -X)K(18-c-6)], Cp^{ttt} = η^{5} -C₅H₂-1,2,4-(*t*Bu)₃ et X = I, Br, BH₄, ont été synthétisé par réduction au KC₈ du précurseur trivalent en présence d'éther couronne 18-c-6. ¹⁰⁵ Par la suite, le composé très réactif de Nd(II) [Cp^{ttt}₂Nd(μ -I)K([18]crown-6)] a pu être isolé (Figure 16). ¹⁰⁶ Enfin, ce n'est que très récemment qu'Evans *et al.* ont reporté la synthèse et l'isolation des complexes de lanthanides divalents les plus instables en utilisant la plateforme [K(2.2.2-cryptand)][Cp'₃Ln], Cp' = C₅H₄(SiMe₃), Ln = Y, Pr, Gd, Tb, Ho, Er, Lu, complétant ainsi la série (Figure 16). ¹⁰⁷





Figure 16: Synthèse du complexe [Cp^{ttt}₂Nd(μ -I)K(18-c-6)] et des complexes [K(2.2.2-cryptand)][L₃Ln]. ^{106, 107}

Bien que la chimie des lanthanides divalents soit dominée par l'utilisation de ligands Cp, de nombreux exemples reportent l'utilisation de ligands non Cp depuis le début des années 1990. Ils concernent tous la coordination de lanthanides divalents classiques (Eu, Yb, Sm) par des ligands de type alkyle, aryle, benzyle, alcényle, allyle, pentadiènyle, cyclooctatétraènyle, aza-allyle, benzamidine, pyrolyle et pyrazolyle et sont regroupés dans la revue d'Edelmann. ¹⁰⁸ D'autres ligands O et N donneurs comme les ligands alcoolates aromatiques¹⁰⁹, silanolates^{38, 110}, aminotroponiminates^{111, 112}, bisphenols amines¹¹³⁻¹¹⁶, α-iminopyridines¹¹⁷, amidines et guanidines^{118, 119}, porphyrinogens¹²⁰, polypyrroles¹²¹ et les hydrures¹²² ont été plus récemment utilisés.

L'unique complexe de lanthanide divalent non classique stable avec un ligand non Cp est un complexe de Tm(II) [TmITp(THF)] (Tp = hydro-tris(3-*t*Bu-5-Me-pyrazolyl)borate) reporté par Takats *et al.* en 2008 (Figure 17). ¹²³



Figure 17: Synthèse du complexe [TmITp(THF)]. 123

Dans le but d'activer les petites molécules, l'utilisation d'un lanthanide divalent limite les possibilités de réactivité puisqu'un complexe ne pourra effectuer qu'un transfert monoélectronique au substrat. De plus la synthèse et la manipulation des complexes de lanthanides divalents sont beaucoup plus délicates que celles de complexes de lanthanides trivalents et nécessitent parfois de travailler à basse température pour stabiliser les complexes. Ainsi, il est aussi pertinent de se focaliser sur les complexes de lanthanides à ligands rédox-actifs qui pourraient permettre de stocker plus d'électrons sur le ligand tout en conservant le degré d'oxydation trivalent du lanthanide. Ces complexes devraient permettre le transfert de plusieurs électrons à un substrat à partir d'un unique complexe.

II.1.5 Complexes de lanthanides trivalents à ligands rédox-actifs

Les ligands utilisés pour la synthèse de complexes de lanthanide à ligands rédox-actifs contiennent des fonctions qui peuvent être réduites afin d'accepter la densité électronique provenant d'un ion lanthanide divalent ou d'un réducteur extérieur. Bien que cette chimie ne soit pas extrêmement développée, il existe certains exemples notoires utilisant les ligands hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polypyridines et phénanthrolines, iminopyridines et bases de Schiff.

II.1.5.1 Ligands HAP

Evans *et al.* ont isolé et caractérisé par DRX des composés dinucléaires de Sm(III) $[[Cp*_2Sm]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-HAP)]$ où les ligands HAP ont subi une réduction bi-électronique par le décaméthylsamarocène (Figure 18). ¹²⁴ Ces complexes à ligand (HAP)²⁻ sont isolés quantitativement pour les HAP = anthracène, pyrène, 3-benzenthracène, 9méthylanthrcène, acénaphtylène, phénazine. En revanche, la réduction de l'acridine dans le même ratio Sm/HAP 2:1 conduit au complexe dinucléaire de Sm(III) [[Cp*_2Sm]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-(HAP-HAP))] contenant un ligand bis-acridine HAP-HAP formé par couplage réductif.



Figure 18: Réactivité du décaméthylsamarocène avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).¹²⁴

Lappert et al ont reporté un complexe dinucléaire de La(II) [K(18-c-6)(η^2 -C₆H₆)₂][(LaCp^{tt}₂)₂-(μ - η^6 : η^6 -C₆H₆))], Cp^{tt} = η^5 -C₅H₃-1,3-(*t*Bu)₂ où un ligand pontant benzène mono-réduit est coordiné à deux atomes de La(II). ¹²⁵ Ce complexe est synthétisé par réduction du complexe de La(III) [LaCp^{tt}₃] par un excès de potassium dans le benzène en présence d'éther couronne

à température ambiante. Notons que la réduction du complexe $[LaCp_{3}]$ dans les mêmes conditions ne permet pas d'isoler le complexe correspondant.¹²⁵

II.1.5.2 Ligands polypyridine et phénanthroline

Evans *et al.* ont été les premiers à reporter la réduction du ligand 2,2'-bipyridine (noté bipy) par un complexe de lanthanide (Figure 19). ¹²⁶ Les mesures ¹³C RMN, IR, UV-Vis et DRX du complexe [Cp*₂Sm(bpy)] montrent une oxydation du samarium et une réduction du ligand bipy.



Figure 19: Réduction de la 2,2'-bipy par le décaméthylsamarocène.¹²⁶

Le comportement de l'analogue d'Yb est plus complexe. En effet le complexe [Cp*₂Yb(bpy)] est le mieux caractérisé comme un complexe où l'électron est localisé à la fois sur l'ytterbium et sur le ligand avec un profil magnétique situé à mi-chemin entre les complexes [Cp*₂Yb(II)(bpy⁰)] et [Cp*₂Yb(III)(bpy⁻)]. ^{127, 128} Ce comportement est directement lié au caractère moins réducteur de l'Yb(II) comparé au Sm(II) (E°(Yb^{III/II}) = -1.15 V, E°(Sm^{III/II}) = -1.55 V vs. NHE). ⁹⁴ La localisation de l'électron peut être modifiée en changeant les substituants sur le ligand Cp. Par exemple l'introduction de groupements SiMe₃ légèrement attracteurs permet de favoriser la forme [Cp*₂Yb(II)(bpy⁰)] en délocalisant l'électron sur l'ytterbium alors que les substituants alkyles légèrement donneurs favorisent la forme [Cp*₂Yb(III)(bpy⁻)]. ¹²⁷ Les profils électrochimiques des complexes [Cp*₂Yb(bpy)] ainsi que du précurseur [Cp*₂Yb] et du ligand bpy, ont été déterminés dans le THF par cyclovoltamétrie. Ils indiquent que la complexation déplace très fortement les potentiels E(Yb^{III/II}) et E(tpy^{0/-}), respectivement de 1.0 V vers les potentiels plus négatifs et 1.0 V vers les potentiels plus positifs en accord avec une forte déstabilisation des orbitales f de l'ytterbium et une forte stabilisation de la LUMO du ligand bpy. ¹²⁹ Andersen *et al.* ont montré que l'équilibre entre les formes $[Cp_2Yb(II)(Me_n-bpy^0)]$ et $[Cp_2Yb(III)(Me_n-bpy^-)]$, $Me_n-bpy = bipy$ mono- ou disubstitués par des groupements méthyles à différentes positions de la bipy, était dépendant de nombreux paramètres, notamment de la température ¹³⁰ et de la position de substituants méthyle de la bipy. ¹³¹ Ces caractérisations minutieuses et complexes ont nécessité une combinaison de DRX, XANES, EXAFS, RPE et simulation théorique.

La bipy peut également être réduite par deux électrons. Bochkarev *et al.* ont reporté en 1999 le premier complexe de lanthanide avec un ligand (bipy)²⁻ anti-aromatique. Il s'agit du complexe trimérique [[Yb(μ - η^2 : η^4 -C₁₀H₈N₂)(THF)₂]₃] qui peut être synthétisé par réaction du complexe [(C₁₀H₈)Yb(THF)₂] avec la bipy neutre ou par réaction du précurseur d'Yb(II) [YbI₂(THF)₂] avec le sel de lithium du ligand. ¹³² La distance entre les deux cycles du ligand (bipy)²⁻, caractéristique du degré de réduction du ligand, est en accord avec celle précédemment mesurée dans la structure du sel de sodium [Na₂(bipy)(DME)₂]. ¹³³

La réaction du complexe dinucléaire de La(III) $[Lal_2(THF)_3]_2-(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{10}H_8)]$ (contenant un dianion $[C_{10}H_8]^{2^-}$ pontant) avec la bipy dans un rapport 1:2 en THF ou en DME permet d'isoler le complexe de La(III) $[Lal_2(bipy^-)(DME)_2]$ où le ligand bipy est réduit (Figure 20). ¹³⁴ La même réaction en présence d'un excès de bipy conduit au complexe de La(III) $[Lal_2(bipy^-)(bipy)(THF)_2]$ où un des deux ligands bipy coordinés est sous forme radicalaire alors que l'autre est sous forme neutre. Les mesures RPE effectuées permettent de détecter un échange électronique rapide entre la bipy réduite et la bipy neutre. Les auteurs précisent que les deux électrons utilisés pour réduire les ligands bipy sont fournis par l'anion $[C_{10}H_8]^-$ éliminé sous forme de naphtalène neutre.



Figure 20: Réduction de la bipy par le complexe $[Lal_2(THF)_3]_2 - (\mu - \eta^6 - C_{10}H_8)]$.¹³⁴

Plus récemment, Nocton *et al.* ont décrit la synthèse d'un complexe du complexe de Tm(III) [Tm(Dtp)(bipy⁻)₂] portant deux ligands bipy réduits par un double transfert monoélectronique entre le lanthanide et les ligands. ¹³⁵

La réaction du décaméthylytterbocène avec les ligands tridentates tpy, tpy = terpyridine, et tpp, tpp = tétra-2-pyridinylpyrazine, a permis d'isoler les complexes $[Cp*_2Yb(tpy)]$ et [Cp*₂Yb(tpp)]. ¹²⁹ Comme les complexes de bipy, ces complexes présentent une délocalisation partielle de la charge du métal sur le ligand tpy ou tpp. La caractérisation complète du complexe $[Cp_{2}Yb(tpy)]$ ainsi que celle du complexe $[Cp_{2}Yb(tpyCN)]$, tpyCN = 4'-cyanoterpyridyl, par cyclovoltamétrie, mesure du moment magnétique et spectroscopie UV-Vis a permis d'établir un isomérisme de valence dépendant de la température entre les formes $4f^{14}-\pi^{*0}$ et $4f^{13}-\pi^{*1}$ (Figure 21). De plus, le groupement électroattracteur 4'-cyano stabilise la LUMO du ligand tpyCN et favorise la délocalisation de la charge sur le ligand.¹³⁶ L'utilisation de ligands allyles substitués par des groupements encombrants à la place des ligands Cp* modifie considérablement les propriétés rédox de ces complexes. ¹³⁷ Ceci est en partie dû à l'encombrement stérique des ligands allyles qui repoussent le ligand tpy et empêche toute communication électronique entre l'ytterbium et la tpy. En revanche, l'analogue de samarium [Cp*₂Sm(tpy)] présente les mêmes caractéristiques que le complexe [Cp*₂Yb(tpy)] malgré la différence de taille causée par la contraction des lanthanides. ¹³⁸ Enfin, Kiplinger et al. se sont intéressés aux propriétés rédox de complexes hétérobimétalliques Ln/Ln¹³⁹⁻¹⁴² et Ln/Ac^{143, 144} avec des ligands tpy pontants qui présentent des caractéristiques de communication électronique très intéressantes.



Figure 21: Equilibre rédox des complexes [Cp*₂Ln(R-tpy)]. ¹³⁶

Contrairement aux complexes [Cp*₂Ln(bpy)], les complexes [Cp*₂Yb(phen)], phen = 1,10phénanthroline, ont été largement moins étudiés. Andersen *et al.* ont reporté que contrairement au complexe [Cp*₂Yb(bpy)] de valence intermédiaire, la forme $4f^{13}$ - π^{*1} du complexe [Cp*₂Yb(phen)] est beaucoup plus favorisée que la forme $4f^{14}$ - π^{*0} . Lorsque un électron est transféré d'une orbitale f vers la LUMO du ligand, cela génère un trou électronique dans l'orbitale f et de ce fait un bi-radical métal/ligand. La structure électronique de l'état fondamental est déterminée par la façon dont ces deux radicaux interagissent ensemble, soit sous forme de singulet (S=0) avec un couplage antiferromagnétique, soit sous forme de triplet (S=1) avec un couplage ferromagnétique. Andersen *et al.* ont reporté que le complexe [Cp*₂Yb(bipy)] possède un état fondamental singulet alors que le complexe [Cp*₂Yb(phen)] possède un état fondamental triplet (Figure 22).¹⁴⁵



Figure 22: Configuration de l'état fondamental des complexes [Cp*₂Yb(bipy)] et [Cp*₂Yb(phen)].¹⁴⁵

De plus, pour le complexe [Cp*₂Yb(phen)], la probabilité de présence de l'électron est plus importante sur certains atomes de la phénanthroline, notamment en positions 4 et 7, illustrée par la formation de l'espèce dimérique [Cp*₂Yb(bis-phen)YbCp*₂] (Figure 23) isolée et caractérisée par DRX. ¹⁴⁵ Dans le cas du ligand 3,8-Me₂phen, l'espèce monomérique radicalaire et l'espèce dimérique neutre sont observables et quantifiables en solution par ¹H RMN à différentes températures, ce qui permet de caractériser la thermodynamique de l'équilibre (Δ H° = -5.8 kcal/mol, Δ S° = -26 cal/mol/K).



Figure 23: Formation du complexe dimérique [Cp*₂Yb(bis-phen)YbCp*₂] par couplage radicalaire du complexe [Cp*₂Yb(phen⁻)].¹⁴⁵

Enfin, Andersen *et al.* ont prouvé la communication électronique entre l'Yb(II) et le ligand 4,5-diazafluorène en isolant le complexe $[Cp*_2Yb(4,5-diazafluorène^-)]$, et en observant l'élimination d'atomes d'hydrogène du ligand 4,5-diazafluorène. ¹⁴⁶

II.1.5.3 Ligands α-diimine

La coordination des ligands α -diimine autres que la bipy ou la phen a également été étudiée avec les lanthanides. Cloke *et al.* ont été les premiers à utiliser ce type de ligand, notamment le ligand diazabutadiène (^{tBu}DAD) tBu-N=CH-CH=N-tBu en 1995. ¹⁴⁷ La réaction de trois équivalents de sel de potassium K^{tBu}DAD avec un équivalent d'YbCl₃ à température ambiante permet de former le complexe [Yb(^{tBu}DAD)₃]. Sur la base de mesures du moment magnétique à température variable, le complexe se trouve sous la forme [Yb(II)(^{tBu}DAD⁻⁻)₂(^{tBu}DAD)] à basse température et [Yb(^{tBu}DAD⁻⁻)₃] à température ambiante. Feduchkin *et al.* ont reporté l'isomérisme rédox très intéressant du complexe dinucléaire d'ytterbium [[(dppbian)Yb(µ-Cl)(DME)₂)₂], dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-diisopropylphényl)imino]acénaphthène) avec un transfert de charge entre le métal et le ligand en modifiant la température. ^{148, 149} A haute température, un des atomes d'ytterbium est au degré d'oxydation divalent coordiné à un ligand radicalaire monoanionique alors qu'à basse température, les deux atomes d'ytterbium sont au degré d'oxydation trivalent et coordinés aux deux ligands dianioniques (Figure 24). ¹⁴⁹



> 150 K Ar = 2,6-diisopropylphényl < 150 K Figure 24: Isomérisme rédox du complexe [[(dpp-bian)Yb(μ -Cl)(DME)₂}].¹⁴⁹

II.1.5.4 Ligands iminopyridine

La réactivité des ytterbocènes avec le ligand iminopyridine (((2,6diisopropylphenyl)imino)méthyl)pyridine est très dépendante de l'encombrement stérique et du pouvoir coordinant des ligands Cp préalablement coordinés à l'ytterbium. Selon ces ligands R, R = indènyl, fluorènyl, Cp*, il peut se produire soit l'insertion de la liaison C=N du ligand dans la liaison Yb-C_{arène} (R = indènyl) et/ou la rupture oxydative d'une (R = C₅Me₅) ou deux (R = fluorènyl) liaisons Yb-C_{arène} entrainant la réduction d'un ligand iminopyridine (Figure 25). ¹⁵⁰ Dans tous les cas, l'ytterbium divalent est oxydé en ytterbium trivalent pour réduire un ligand iminopyridine. Dans le cas où un substituant encombrant, contenant un atome coordinant ou non, est introduit en α de l'atome d'azote de la partie pyridine, le complexe d'ytterbium divalent est stable et aucune réduction des ligands n'est observée. ¹⁵¹



Les ligands de type bis-iminopyridine ont largement été étudiés dans la chimie de coordination des métaux d¹⁵² notamment pour la catalyse de polymérisation de l'éthylène. ¹⁵³ Ces ligands ont la capacité de stocker jusqu'à trois électrons dans leur système π délocalisé¹⁵⁴ ce qui en fait des ligands rédox-actifs extrêmement intéressants. ¹⁵⁵ Budzelaar et al. se sont intéressés à la coordination du Nd(II) au ligand ^{lpr}bimpy, ^{lpr}bimpy = 2,6-[2,6-(i- $Pr_{2}C_{6}H_{5}NdC(Me)_{2}(C_{5}H_{3}N)$ et ont isolé le complexe de Nd(III) $[Ndl_{2}(^{lpr}bimpy^{-})(THF)]$ présentant les caractéristiques d'un ligand monoanionique ayant accepté un électron (Figure 26). ¹⁵⁶ D'autre part, le sel de lithium dianionique du ligand ^{lpr}bimpy, ^{lpr}bamipy = $[{2,6-[(2,6 (i-Pr)_2Ph)N-C=(CH_2)]_2(C_5H_3N)$ $Li(THF)][Li(THF)_4]$ peut être synthétisé par double déprotonation du ligand ^{lpr}bimpy. Il réagit avec LnCl₃, Ln = Nd, La, pour former le complexe stable de Ln(III) [Ln(^{lpr}bamipy)(THF)LiCl₂(THF)₂], dont le ligand présente toutes les caractéristiques d'un biradical, ce qui confirme que le ligand a maintenu sa charge dianionique. Les fonctions alcènes terminales de ce complexe peuvent être réduites par l'anion naphtalènide et se coupler rapidement entre elles pour former le complexe dimérique de Ln(III) [Ln(bis-^{Ipr}bamipy)] (Figure 26). ¹⁵⁶ Cet exemple est la preuve que trois électrons peuvent être stockés sur le ligand rédox-actif d'un complexe de lanthanide. Ce système à base de lanthanide et de ligand bimpy rédox-actif a été étudié plus en détail en vue de réaliser la cis-polymérisation régiosélective du butadiène. ¹⁵⁷



Figure 26: Chimie rédox du ligand ^{lpr}bimpy coordiné aux lanthanides. ¹⁵⁶

II.1.5.5 Ligands base de Schiff

Le caractère rédox-actif des ligands base de Schiff a déjà été démontré dans la chimie des métaux de transition. Les exemples présentés dans cette partie sont les seuls travaux présents dans la littérature concernant l'utilisation de ligands base de Schiff tétra ou tridentate rédox-actif avec des lanthanides et l'uranium. Ils témoignent du fort potentiel que possèdent ces ligands pour la synthèse de complexes de lanthanides riches en électrons.

Gambarotta *et al.* ont étudié la chimie rédox du samarium divalent avec un ligand pyrrolique base de Schiff tétradentate (Figure 27). ¹²¹ Le ligand a été modifié subtilement pour modifier substantiellement le comportement rédox des complexes synthétisés. Alors que le ligand avec le pont phénylène diimine permet un transfert électronique du samarium vers le ligand traduit par l'oxydation en samarium trivalent et le couplage réductif du ligand, l'introduction de deux substituants méthyles en positions 3,4 de ce même pont, entraine la dismutation du samarium divalent en samarium trivalent sans réduction du ligand. La modification du pont phénylène en pont éthylène avec protection des fonctions imines entraine un comportement rédox radicalement différent, à savoir la stabilisation du complexe de samarium divalent. Ce travail est le parfait exemple que de très faibles changements

électroniques ou stériques dans la structure du ligand, peuvent entrainer d'importantes modifications du comportement rédox des complexes.



Figure 27: Chimie rédox du samarium avec un ligand base de Schiff tétradentate pyrrole.¹²¹

Gambarotta *et al.* ont également synthétisé le complexe dinucléaire de Sm(III) [Sm₂(bis-^{tBu}salophen)] par réaction du sel de ^{tBu}salophen sodium avec un précurseur de Sm(II) dans un ratio 1:1 (Figure 28). ¹⁵⁸ Cette réaction met en évidence un transfert électronique du samarium divalent vers le ligand pour permettre la formation d'une liaison C-C intermoléculaire qui conduit à la synthèse du ligand octadentate hexaanionique bis-^{tBu}salophen⁶⁻. Le complexe [Sm₂(bis-^{tBu}salophen)] peut également être synthétisé par réduction du complexe [SmCl(^{tBu}salophen)(Et₂O)] par un excès de lithium. Les auteurs affirment que le complexe [Sm₂(bis-^{tBu}salophen)] ne peut plus être réduit malgré la présence de deux fonctions imines encore intactes. D'après cette étude, le ligand ^{tBu}salophen n'est pas capable de stabiliser le Sm(II).



Figure 28: Réduction et formation de la liaison C-C sur le ligand ^{tBu}salophen coordiné au samarium. ¹⁵⁸

La chimie de coordination de l'uranium est un sujet très vaste puisque cet élément présente un nombre élevé de degrés d'oxydation accessibles. Alors qu'il est stable en solution aqueuse au degré d'oxydation +VI, seul des conditions anhydres et anaérobiques permettent de synthétiser des espèces stables contenant des atomes d'uranium au degré d'oxydation +V, +IV et +III, les complexes d'U(V) et d'U(III) étant extrêmement réactifs. Au laboratoire le complexe dinucléaire d'U(IV) [U₂(cyclo-salophen)] a été synthétisé par réaction du sel de ligand salophen potassium avec un précurseur d'U(III) dans un ration 1:1 (Figure 29).¹⁵⁹ Cette réaction nécessite l'introduction d'un électron supplémentaire dans le système afin de former le ligand cyclo-salophen qui n'avait pas pu être obtenu dans le cas du système au samarium. Le ligand macrocyclique octadentate octaanionique cyclosalophen⁸⁻ est formé par couplage des deux fonctions imines restantes. Les quatre électrons stockés au sein des deux liaisons C-C peuvent être restitués par clivage des liaisons C-C pour réduire quatre équivalents de triflate d'argent.





Conjointement, la réduction d'un mélange de sel de salophen potassium avec un précurseur d'U(IV) dans un ratio 2:1 a permis la synthèse du complexe mononucléaire d'U(IV) Na₂[U(bis-salophen)] (Figure 30). ¹⁵⁹ Dans ces deux exemples, le degré d'oxydation de l'uranium est toujours +IV ce qui prouve que le ligand salophen n'est pas capable de stabiliser l'U(III). Le complexe Na₂[U(bis-salophen)] présente une réactivité similaire et est capable de restituer les deux électrons stockés dans la liaison C-C pour réduire deux équivalents de triflate d'argent ou un équivalent de 9,10-phénantrènequinone en diolate correspondant.



Figure 30: Synthèse et réactivité rédox du complexe [U(salophen)₂].¹⁵⁹

Le ligand anionique (^{tBu}Phquinolen)⁻ est le seul exemple de ligand rédox-actif de type base de Schiff tridentate utilisé avec les lanthanides. Il est composé d'une partie phénol avec des substituants *tert*-butyles et d'une partie quinoléine. La réaction de deux équivalents de sel de sodium Na^{tBu}Phquinolen avec le précurseur de Sm(III) [SmCl₃(THF)_n] permet de synthétiser le complexe hétéroleptique [Sm(^{tBu}Phquinolen)₂Cl]. En présence de deux équivalents de sodium, ce complexe est réduit en complexe Na₂[Sm(bis-^{tBu}Phquinolen)₃] où le ligand pentaanionique (bis-^{tBu}Phquinolen)₃)⁵⁻ est formé par couplage C_{imine}-C_{imine} et C_{imine}-C_{quinoléine} de trois ligands (Figure 31). ¹⁶⁰ Le complexe Na₂[Sm(bis-^{tBu}Phquinolen)₃] a été caractérisé par DRX, IR et analyse élémentaire et peut être isolé avec un rendement de 42%. La formation inattendue de la liaison C_{imine}-C_{quinoléine} entre le carbone de la fonction imine et l'atome de carbone en position 2 de la quinoléine résulte d'un réarrangement déjà observé dans ce type de complexes. ^{161, 162} Une autre conséquence de ce réarrangement est la migration du proton initialement en position 2 de la quinoléine vers la fonction basique amidure. Bien que l'activation de liaison C-H par des complexes organométalliques de lanthanides divalents soit déjà reportée ^{163, 164 106, 165 166}, ce genre de réactivité est très peu documentée concernant les complexes de lanthanides à ligands N,O coordinants.



Figure 31: Réduction du complexe [Sm(^{tBu}Phquinolen)₂Cl] en complexe Na₂[Sm(bis-^{tBu}Phquinolen)₃]. ¹⁶⁰

Le ligand (^{tBu}Phquinolen)⁻ a inspiré les membres du laboratoire pour concevoir un ligand plus robuste. Ainsi, la position 2 de la quinoléine a été protégée par un groupement méthyle pour empêcher l'activation de la liaison C-H et prévenir le couplage C_{imine}-C_{quinoléine} inhérent à ce type de ligand. ^{161, 162} Par la même occasion, la partie ^{tBu}phénol a été modifiée en naphtol pour accroître l'aromaticité du ligand, ce que nous pensons être un critère clé pour conserver le caractère rédox-actif d'un ligand base de Schiff. Ce nouveau ligand (^{Me}naphtquinolen)⁻ a ensuite été utilisé pour synthétiser un complexe d'uranium à ligand rédox-actif. Cette étude a été effectuée parallèlement aux travaux présentés dans cette partie et a été publiée par le laboratoire en 2013. ¹⁶⁷ Il est présenté ici car particulièrement pertinent pour comprendre notre étude. Les complexes d'U(IV) [U(^{Me}naphtquinolen)₂Cl₂] ou [U(^{Me}naphtquinolen)₂l₂] sont synthétisés par complexation de deux équivalents du sel de potassium K^{Me}naphtquinolen avec un équivalent de précurseur d'U(IV). Par la suite, ces deux complexes peuvent être réduits pour fournir le même complexe dimérique d'U(IV) à ligand réduit [U(μ -bis-^{Me}naphtquinolen)]₂ (Figure 32).



La mesure du coefficient de diffusion et l'analyse du comportement du complexe U(μ -bis-^{Me}naphtquinolen)]₂ dans différents solvants a permis de déterminer que celui-ci conserve sa nature dimérique dans les solvants non coordinants comme le toluène mais se transforme lentement et partiellement en composé monomérique [U(bis-^{Me}naphtquinolen)] dans les solvants coordinants comme le THF et la pyridine (Figure 33). ¹⁶⁷ Cet équilibre est réversible puisque le complexe dimérique [U(μ -bis-^{Me}naphtquinolen)]₂ peut être réobtenu pur si un mélange dimère/monomère est remis en solution dans le toluène.



Figure 33: Equilibre de dimérisation du complexe [U(bis-^{Me}naphtquinolen)L₂] dans la pyridine et le THF. ¹⁶⁷

Le complexe dimérique $[U(\mu-bis-^{Me}naphtquinolen)]_2$ présente une réactivité rédox riche. Les quatre électrons des deux liaisons C-C sont disponibles pour réduire deux équivalents de diiode en reformant deux équivalents du complexe original d'U(IV) $[U(^{Me}naphtquinolen)_2I_2]$. Le dimère peut également réduire deux équivalents de 9,10-phénanthrènequinone pour

former deux équivalents du complexe d'U(IV) [U(^{Me}naphtquinolen)₂(9,10phénanthrènediol)]. De manière très intéressante, ces électrons peuvent aussi être utilisés en coopération avec des électrons stockés sur le métal lors de la réduction de deux équivalents d'oxygène moléculaire pour former deux équivalents du complexe d'U(VI) oxo [UO₂(^{Me}naphtquinolen)₂], ce qui équivaut à un transfert de quatre électrons par atome d'uranium.¹⁶⁷

II.2 Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes de lanthanides à ligands base de Schiff tétradentates

Les synthèses, structures et activités catalytiques de complexes hétéroleptiques de terres rares avec des ligands base de Schiff tétradentates sont déjà présentées dans la littérature. ^{162, 168, 169} En revanche, seul un exemple de complexe homoléptique anhydre a été reporté par Evans qui a préparé le complexe bis-salen d'Y(III) en utilisant le sel de chlorure YCl₃. ¹⁷⁰ Dans notre procédure, les sels d'iodure et de triflate sont choisis pour former des complexes mononucléaires bis-ligand. L'utilisation de précurseur de lanthanides avec des anions plus coordinants comme les nitrates ou les chlorures peuvent conduire à la formation de mélanges incluant des complexes polynucléaires. ^{171, 172} L'utilisation de conditions rigoureusement anhydres est aussi essentielle pour prévenir la présence d'espèces protonnées qui pourraient biaiser l'étude du comportement rédox de ces complexes.

II.2.1 Synthèse des complexes K[Ln(^Rsalophen)₂]

Dans cette première sous partie nous allons étudier la synthèse de composés mononucléaires de lanthanides avec des ligands salophen, c'est-à-dire des réactions où le ratio lanthanide : ligand est 1:2. Les complexes homoleptiques K[Ln(^Rsalophen)₂] (Ln = Nd, Eu, Tb, Yb, ^Rsalophen = salophen, ^{Me}salophen, ^{tBu}salophen) sont synthétisés par complexation de deux équivalents de sel de ligand avec un équivalent de précurseur de lanthanide (Ln = Nd, Eu, Tb, Yb) (Figure 34). L'utilisation d'iodure ou de triflate de lanthanide ne modifie pas les synthèses, cependant quand cela est possible, [NdI₃(THF)₄] est préférentiellement utilisé car il permet d'éliminer le KI formé alors que KOTf reste soluble.



Tous les complexes K[Ln(^Rsalophen)₂] ont été préparés *in-situ* pour étudier leur réactivité rédox. Leur structure en solution a été caractérisée par spectroscopie ¹H RMN et spectrométrie de masse. Seul le complexe K[Nd(^{Me}salophen)₂] 2 a été isolé à l'état solide avec un rendement de 43%. Des monocristaux de qualité suffisante pour permettre l'analyse structurale par DRX des complexes [K(dibenzo-18-c-6)][Nd(salophen)₂], [K(dibenzo-18-c-6)][Nd(^{Me}salophen)₂], [K(dibenzo-18-c-6)(THF)₂][Nd(^{tBu}salophen)₂] ont été obtenus, respectivement par diffusion lente d'hexane dans des solutions de complexe K[Nd(salophen)₂] **1-Nd** et **2** en pyridine en présence d'éther couronne dibenzo-18-c-6 et par diffusion lente d'hexane dans une solution de complexe $K[Nd]^{tBu}$ salophen)₂] **3** en THF en présence d'éther couronne dibenzo-18-c-6. Ces structures cristallographiques consistent en des paires d'ions et les structures des anions [Nd(salophen)₂], [Nd(^{Me}salophen)₂]⁻ et [Nd(^{tBu}salophen)₂]⁻ sont présentées en Figure 35. Les distances interatomiques pertinentes sont résumées dans la Table 5.



Figure 35: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique des anions (haut gauche) [Nd(salophen)₂], (haut droite) [Nd(^{Me}salophen)₂], (bas) [Nd(^{tBu}salophen)₂]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone.

Deux types d'isomères sont reportés dans la littérature pour les complexes du type [M(salophen)₂], l'isomère méridional où les deux ligands salophen sont orientés perpendiculairement l'un à l'autre et l'isomère sandwich où les ligands sont orientés

parallèlement l'un à l'autre (Figure 36). ^{159, 170, 173, 174} Les trois anions [Nd(salophen)₂]⁻, [Nd(^{Me}salophen)₂]⁻ et [Nd(^{tBu}salophen)₂]⁻ présentent une structure sandwich où les deux ligands ^Rsalophen adoptent une conformation bateau encapsulant l'atome de néodyme entre leurs faces convexes. Les distances Nd-O et Nd-N sont dans la gamme des distances reportées pour des complexes de néodyme trivalent. ¹⁷³ Les polyèdres de coordination autour du néodyme sont le mieux décrits comme étant des antiprismes à base carrée avec l'enchainement N₂O₂ des ligands définissant les bases carrées du polyèdre. La rotation des deux ligands ^Rsalophen, respectivement 54(3)°, 39.9(1)° et 41(3)° (valeurs moyennes des angles de torsion O1O2^O22O21 et N1N2^N22N21 ou O1O2^O32O31 et N1N2^N32N31 ou O1O2^O42O41 et N1N2^N42N41) pour les anions [Nd(salophen)₂]⁻, [Nd(^{Me}salophen)₂]⁻ et [Nd(^{tBu}salophen)₂]⁻ est caractéristique de l'empilement de ces ligands. En effet ces valeurs sont dans la gamme de celle reportées pour les complexes [M(salophen)₂] (M = U(IV), Ce(IV)). ^{159, 174}



Figure 36: Représentations des deux isomères des complexes [M(salophen)₂], (gauche) méridional, (droite) sandwich.

Anion	M-N _{imino}	M-N _{amido}	M-O	C-C	C-N _{amido}	C-N _{imino}
[Nd(salophen) ₂] ⁻	2.65(4)	/	2.326(7)	/	/	1.30(1)
[Nd(^{Me} salophen) ₂] ⁻	2.64(3)	/	2.34(1)	/	/	1.28(1)
[Nd(^{tBu} salophen) ₂] ⁻	2.64(3)	/	2.329(9)	/	/	1.292(5)
[Nd(bis-salophen)] ³⁻	2.64(4)	2.45(2)	2.43(7)	1.55(1)	1.45(1)	1.29(2)
[Tb(bis-salophen)] ³⁻	2.552(4)	2.36(2)	2.36(4)	1.56(2)	1.460(8)	1.29(2)

 Table 5: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes Nd(III) et Tb(III) avec les ligands ^Rsalophen et bissalophen.

Les complexes K[Ln(^Rsalophen)₂] sont solubles et stables dans les solvants organiques courants comme le THF, l'acétonitrile et la pyridine et les spectres de masse sont en accord avec cette formulation en solution. Le spectre ¹H RMN du complexe **2** en THF-d₈ présentent deux ensembles de sept signaux dans un ratio \approx 1:2 à température ambiante en accord avec la présence des deux isomères méridional/sandwich (Figure 37, bas). Le ratio des isomères est dépendant du solvant (un ratio 1:1.4 est mesuré en acétonitrile et 1:1.8 en pyridine). Les spectres ¹H RMN en THF-d₈ des complexes **1-Nd** (Figure 175) et **3** (Figure 184) à température ambiante présentent des signaux larges à température ambiante qui suggèrent un échange dynamique entre deux espèces en solution. Alors que les signaux du complexe **3** restent larges à basse température (243 K), ceux du complexe **1-Nd** deviennent mieux résolus et présentent 14 singulets d'intensités équivalentes entre 45 et -15 ppm en accord avec la présence de deux isomères en ratio 1:1 (Figure 37, haut). La dynamique d'échange des complexes **1-Ln** varie avec la taille de l'ion Ln(III) car deux ensembles de sept signaux d'intensités équivalentes pour le complexe **1-Yb** (Figure 180) en solution dans le THF à température ambiante. Cela suggère que pour les ions de plus petite taille, une plus grande rigidité du système est obtenue à température ambiante.



Figure 37: (Haut) Spectre ¹H NMR (243 K, 400 MHz) en THF-d₈ du complexe K[Nd(salophen)₂] 1-Nd. (Bas) Spectre ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ du complexe K[Nd(^{Me}salophen)₂] 2.

Les spectres d'absorbance des complexes **1-Ln** présentent des bandes d'absorbances communes en dessous de 450 nm qui sont assignées à des transitions π - π * du ligand (Figure 43, Figure 217).

II.2.2 Synthèse des complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)]

La géométrie sandwich des composés K[Ln(^Rsalophen)₂] et les distances relativement courtes observées entre les atomes de carbone des fonctions imines des deux ligands salophen

(4.77(1) Å et 4.91(1) Å dans **1-Nd**, 4.709(5) Å et 4.718(5) Å dans **2**, 4.04(1) Å et 4.836(8) Å dans **3**) nous ont conduit à envisager le couplage C-C intramoléculaire de ces atomes.



Figure 38 : Synthèses des complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)].

La réduction du complexe **1-Nd** a été effectuée par l'addition *in-situ* de deux équivalents de potassium métal (Figure 38). La réaction change progressivement de couleur, passant du jaune au violet en moins de 12 heures. La réduction permet la formation du complexe K₃[Nd(bis-salophen)] **4-Nd** avec un rendement de 82%. Des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe en pyridine. La Figure 39 présente la structure cristallographique du complexe polymérique de Nd(III) $\{K_3[Nd(bis-salophen)]_3(py)_{11.5}\}_{\infty}$ qui contient trois complexes **4-Nd** cristallographiquement non équivalents.



Figure 39: Diagramme Mercury de la structure cristallographique de l'unité asymétrique du polymère {K₃[Nd(bissalophen)]₃(py)_{11.5}}_∞. Ellipsoïdes à 50%. Molécules de pyridines et atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (violet) potassium, (orange) liaison C-C.



Figure 40: Diagramme Mercury de la structure cristallographique de l'anion [Nd(bis-salophen)]³⁻. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (orange) liaison C-C.

Dans cette structure, les complexes sont connectés entre eux par les contre-ions potassium pontants ayant des modes de coordination différents. L'environnement dodécaédrique des atomes de néodyme est très similaire au sein des trois complexes chimiquement équivalents. Par conséquent, seule la sphère de coordination de l'atome de néodyme Nd1 est présentée en Figure 40. La non équivalence cristallographique des trois complexes est justifiée par des différences dans la sphère de coordination des neuf cations potassium pontants.

L'analyse des paramètres structuraux du complexe montre clairement que la réduction s'est produite sur le ligand et non sur le lanthanide. La réduction à 2 électrons entraine la formation d'une liaison simple C-C d'une longueur de 1.55(1) Å par couplage de deux atomes de carbone des fonctions imines. La valeur de la distance C-C est dans la gamme des distances reportées pour ce type de composé. ¹⁵⁹ Les distances C-N du nouveau ligand sont en accord avec la présence de deux fonctions amidures (C-N_{amido} = 1.45(1) Å) et deux fonctions imines (C-N_{imino} =1.29(2) Å). Ceci est également confirmé par l'analyse des distances Nd-N avec deux d'entre elles significativement raccourcies (Nd-N_{amido} =2.45(2) Å contre Nd-N_{imino} =2.64(4) Å). Enfin, le ratio K/Nd = 1:3 confirme que le degré d'oxydation +III est maintenu pour le néodyme. Par conséquent, la formulation K₃[Nd(bis-salophen)] où le ligand bis-salophen est un ligand hexa-anionique octadentate (Figure 41) construit à partir du couplage réducteur de deux ligands salophen, décrit le mieux le produit de la réduction du complexe **1-Nd**.

44



Figure 41: Dessin des ligands (gauche) salophen, (milieu) bis-salophen, (droite) cyclo-salophen.

Le polymère {K₃[Nd(bis-salophen)]₃}_{∞} est parfaitement soluble et stable dans le THF et la pyridine s'il est conservé sous atmosphère d'argon. Le spectre de masse enregistré en solution de THF supporte la présence du complexe [K₃[Nd(bis-salophen)]³⁻ avec une charge tri-anionique. Le spectre ¹H RMN du complexe en solution dans le THF-d₈ à 298 K présente un ensemble de 14 singulets paramagnétiques en accord avec une symétrie C_{2v} en solution (Figure 42, haut).



Figure 42: (Haut) Spectre ¹H NMR (298 K, 200 MHz) en THF-d₈ du complexe K₃[Nd(bis-salophen)₂] 4-Nd. (Bas) Spectre ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ du complexe K₃[Nd(bis-^{Me}salophen)₂] 5.

En accord avec le changement de couleur remarqué pendant la réduction, on note l'apparition d'une nouvelle bande à $\lambda_{max} = 570$ nm sur le spectre d'absorption UV-Vis du complexe **4-Nd** (Figure 43). Cette bande d'absorption, déjà repérée sur le spectre du complexe Na₂[U(bis-salophen)], semble caractéristique du ligand bis-salophen et peut être assignée soit à une transition π - π *, soit à un transfert de charge.



Figure 43: Spectres d'absorption UV-Visible (298 K) d'une solution à 0.5 mM en THF du complexe (bleu) K[Nd(salophen)₂] 1-Nd, (rouge) K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd.

Le complexe 4-Nd peut aussi être obtenu à partir d'un précurseur de néodyme divalent. La réaction d'un équivalent de NdI₂ avec deux équivalents de sel de ligand K₂salophen produit une solution équimolaire en complexes **4-Nd** et **1-Nd** (Figure 44) identifiée par ¹H RMN (Figure 182, haut). Après ajout d'un équivalent supplémentaire de potassium, les signaux du complexe 1-Nd disparaissent pour ne laisser place qu'aux signaux du complexe 4-Nd (Figure 182, bas). Cela signifie que l'ion Nd(II) n'est pas stabilisé par le ligand salophen et transfert un électron au ligand libre ou au ligand coordiné au Nd(II). La réduction de ligand base de Schiff a précédemment été observée par réaction avec du samarium divalent ¹⁵⁸ ou de l'uranium trivalent. ¹⁵⁹ Deux électrons par néodyme sont nécessaires pour permettre la formation d'une liaison C-C. En partant du néodyme divalent, seulement un électron par néodyme est disponible et l'ajout d'un équivalent de réducteur externe est nécessaire pour former quantitativement le complexe 4-Nd. Le fait que le complexe 4-Nd soit synthétisable à partir d'un précurseur de Nd(II) pose la question de l'implication d'un éventuel intermédiaire {Nd(II)(salophen)} hautement réactif dans la réduction du complexe 1-Nd. Les complexes moléculaires de Nd(II) ont été isolés très récemment ^{100, 106, 175} et sont extrêmement réactifs à cause du potentiel très négatif du couple Nd^{III/II} (E°(Nd^{III/II}) = -2.6 V versus NHE). Afin de tenter la stabilisation d'un intermédiaire de lanthanide divalent, nous avons étudié la réduction des complexes 1-Ln avec des ions lanthanides pour lesquels le degrés d'oxydation divalent est plus facile à stabiliser ($E^{\circ}(Yb^{III/II}) = -1.15 V$, $E^{\circ}(Eu^{III/II}) = -0.35 V vs$. NHE). Dans cette série, nous avons aussi étudié les complexes de terbium qui ne forment pas de complexes divalents stable (E°(Tb^{III/II}) = -3.7 V versus NHE). La réduction des complexes **1-Ln** (Ln = Tb, Eu, Yb) par du potassium dans le THF produit une solution violette pour tous les

lanthanides. Les spectres UV-Vis de ces solutions sont quasiment identiques à celui du complexe **4-Nd** (Figure 218) avec une bande autour de $\lambda_{max} = 570$ nm. Les spectres ¹H RMN suggèrent également que la réduction survient sur le ligand. L'analyse du spectre ¹H RMN du complexe d'ytterbium montre des signaux larges et étalés sur une grande fenêtre spectrale ce qui indique la présence d'un atome d'ytterbium trivalent 4f¹³. On peut donc conclure que la réduction des complexes **1-Ln** par le potassium produit les complexes **4-Ln**.



Figure 44: Synthèse des complexe K₃[Ln(bis-salophen)] à partir de LnI₂.

Nous avons également étudié la réaction de deux équivalents du sel de ligand K₂salophen avec un équivalent d'Eul₂ à 233 K dans le THF. Cette réaction conduit encore une fois à la formation d'une solution équimolaire de **1-Eu** et **4-Eu** comme ce qui a déjà été observé pour le néodyme (Figure 183). On aurait pu penser former un complexe d'europium divalent puisque le potentiel du couple Eu^{III/II} est largement supérieur au potentiel de réduction du ligand (E°(Eu^{III/II})= -0.98 V vs. Fc⁺/Fc, E°(ligand) = -2.85 V vs. Fc⁺/Fc¹⁷⁶). Cependant, il a été démontré par des études d'électrochimie antérieures que le potentiel de réduction de l'europium est substantiellement abaissé lorsque celui-ci est coordiné à des ligands fortement donneurs comme les polyaminescarboxylates. ¹⁷⁷ De même, la coordination de l'europium au salophen entraine une forte déstabilisation de l'état divalent et la réduction

Des monocristaux du polymère {K₃[Tb(bis-salophen)](py)₅}_∞ obtenus par Clément Camp ont permis l'analyse de la structure cristallographique de l'analogue **4-Tb**. Celle-ci est très similaire à celle du complexe de néodyme. Les complexes **4-Tb** sont connectés entre eux par des contre-ions potassium pontants ayant des géométries de coordinations différentes (Figure 233, Figure 234). L'environnement du Tb(III) est très similaire à celui du Nd(III). Les distances interatomiques (C-C, C-N_{imino} et C-N_{amido}) sont en accord avec un ligand bissalophen (Table 5). Ceci est confirmé par la dissymétrie entre les distances Tb-N_{imino} (2.552(4) Å) et Tb-N_{amido} (2.36(2) Å). Enfin, les distances Tb-N et Tb-O sont plus courtes que dans l'analogue de néodyme en accord avec le rayon ionique plus faible du terbium ($r_iNd(III)$ = 1.109 Å ; $r_iTb(III)$ = 1.040 Å). ¹⁷⁸

Après s'être intéressé à l'effet du lanthanide sur la réduction des complexes **1-Ln**, nous avons étudié la modification du ligand par des groupements avec un encombrement stérique croissant sur les phénols. Ainsi, la formation puis la réduction *in-situ* des complexes **2** et **3** a permis de former quantitativement les complexes K₃[Nd(bis-^{Me}salophen)] **5** et K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] **6**. Ces complexes ont été isolés puis caractérisés par ¹H RMN (Figure 42, bas) (Figure 65, haut), spectroscopie UV-Vis (Figure 218), spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Ils présentent tous les caractéristiques de la réduction du ligand déjà décrite précédemment. En conclusion, la modification de l'encombrement stérique sur les phénols ne modifie pas la réduction.

II.2.3 Synthèse des complexes K₂[Nd₂(cyclo-^Rsalophen)]

Dans le but de stocker plus de deux électrons sur des complexes de lanthanides, nous avons décidé d'étudier la réduction de complexes mono-salophen de lanthanides, c'est-à-dire des réactions où le ratio lanthanide:ligand est 1:1. Tout d'abord nous avons observé la formation des complexes [Nd(salophen)]I **7** et [Nd(^{Me}salophen)]I **8** par ¹H RMN par réaction équimolaire de [NdI₃(THF)₄] et K₂salophen (Figure 189) et K₂^{Me}salophen (Figure 46, haut). La réduction de ces complexes a été effectuée par l'addition *in-situ* de deux équivalents de potassium par atome de néodyme en THF (Figure 45).



Figure 45: Synthèse des complexes K₂[Nd(cyclo-^Rsalophen)].

La couleur du mélange réactionnel passe du jaune au magenta en 12 heures. Dans le cas du ligand K₂salophen, le spectre ¹H RMN en THF-d₈ de la solution à température ambiante ne

présente aucun signal. En revanche, dans le cas du ligand K_2^{Me} salophen, le spectre ¹H RMN en THF-d₈ de la solution à température ambiante présente six singulets intégrant pour 4H et un singulet intégrant pour 12H correspondant aux groupements méthyles (Figure 46, bas).



^{Me}salophen)] 10.

Les analyses élémentaires ainsi que l'analyse des structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X sont en accord avec les formulations $K_2[Nd_2(cyclo-salophen)(THF)_2]$ et $K_2[Nd_2(cyclo-^{Me}salophen)(THF)_4]$ pour ces complexes. Ils peuvent être isolés avec des rendements respectifs de 54% et 81%.



Figure 47: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique de l'anion [Nd₂(cyclo-salophen)(py)₂]²⁻ (gauche) vue de face, (droite) vue de haut. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (orange) liaison C-C.



Figure 48: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique de l'anion [Nd₂(cyclo-^{Me}salophen)(py)₄]²⁻ (gauche) vue de face, (droite) vue de haut. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (orange) liaison C-C.

La cristallisation des complexes [[K(18-c-6)]₂(py)][Nd₂(cyclo-salophen)(py)₂] et [[K(dibeno-18c-6)]₂(py)₅][Nd₂(cyclo-^{Me}salophen)(py)₄] est obtenue par diffusion lente d'hexane dans des solutions de pyridine contenant les complexes en présence d'éther couronne. Les deux structures sont centro-symmétriques et consistent en des paires d'ions séparées (Figure 47) (Figure 48). La charge globale dianionique des complexes de Nd(III) est contre balancée par deux cations [K(18-c-6)]⁺ et [K(dibenzo-18-c-6)]⁺. Les structures des deux anions présentent chacune deux atomes de néodyme coordinés aux ligands macrocycliques octadentates cyclosalophen et cyclo-^{Me}salophen, issus du couplage réducteur des fonctions imines. Ces structures montrent clairement que la réduction s'est produite sur le ligand et non sur le métal, ce qui exclut la présence d'ion néodyme divalent. Ainsi, au sein de ces complexes dinucléaires, les atomes de néodyme sont éloignés de seulement 3.543(2) Å et 3.569(4) Å respectivement pour les anions [Nd₂(cyclo-salophen)(py)₂]²⁻ et [Nd₂(cyclo-^{Me}salophen)(py)₄]²⁻ (Table 6, Figure 49).

 Table 6: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes [[K(18-c-6)]2(py)][Nd2(cyclo-salophen)(py)2]

 et [[K(dibeno-18-c-6)]2(py)5][Nd2(cyclo-^{Me}salophen)(py)4].

Anion	M-N _{amido}	M-NA _{amido}	M-O	C-C	C-N _{amido}	MM
[Nd ₂ (cyclo-salophen) ₂] ²⁻	2.416(9)	2.614(4)	2.34(1)	1.622(3)	1.459(3)	3.543(2)
[Nd ₂ (cyclo- ^{Me} salophen) ₂] ²⁻	2.406(1)	2.63(2)	2.38(2)	1.615(4)	1.465(2)	3.569(4)

Dans l'anion $[Nd_2(cyclo-salophen)(py)_2]^{2^-}$, les atomes de Nd(III) sont heptacoordinés par le ligand cyclo-salophen et une molécule de pyridine. La géométrie autour de l'atome de néodyme est prismatique trigonale chapeautée (Figure 49). Les distances Nd-N (Nd-N = 2.416(9) et Nd-NA = 2.614(4) Å, Table 6) sont plus courtes que celles trouvées habituellement dans les complexes de Nd(III) base de Schiff (de 2.5 à 2.7 Å) ¹⁷³ et les distances C-N (1.459(3) Å) sont plus longues que ce qui est attendu pour des fonctions imines (de 1.26 à 1.31 Å), en accord avec un ligand réduit. Ceci est confirmé par le caractère sp³ des atomes de carbone impliqués dans les liaisons C-C (angle dièdral moyen C(14)-C(7)-C_{phénol} = 109.5(2)°). La valeur moyenne des liaisons C-C formées (1.622(3) Å) est plus longue que dans les complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] mais est toujours dans la gamme de distances d'une liaison C-C avec un environnement stériquement encombré.

Dans l'anion $[Nd_2(cyclo-^{Me}salophen)(py)_4]^{2-}$ les atomes Nd(III) sont octacoordinés par le ligand cyclo-^{Me}salophen et deux molécules de pyridine dans une géométrie antiprismatique à base carrée distordue. Les distances sont similaires à celles l'anion $[Nd_2(cyclo-^{Me}salophen)(py)_4]^{2-}$.

Ces complexes macrocycliques sont les premiers exemples de complexes de lanthanides capables de stocker quatre électrons. L'exemple le plus proche est le complexe dinucléaire [Sm₂(bis-^{tBu}salophen)] formé par réduction au lithium du complexe [Sm(^{tBu}salophen)Cl(Et₂O)]. Ce complexe n'est capable de stocker que deux électrons dans une liaison C-C et les tentatives pour former une seconde liaison C-C afin de stocker quatre électrons.



Figure 49: Vue des sphères de coordination des anions (gauche) $[Nd_2(cyclo-salophen)_2]^{2^-}$ et (droite) $[Nd_2(cyclo-^{Me}salophen)_2]^{2^-}$.

II.2.4 Réactivité rédox des complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] et K₂[Nd(cyclo-^Rsalophen)]

Afin de déterminer si les électrons stockés dans les liaisons C-C des complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] peuvent être impliqués dans des réactions de transfert électronique, nous avons étudié leur réactivité avec quelques agents oxydants.



Les complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] (R = H ; Ln = Nd, Eu, Tb, Yb ; R = Me or *t*Bu, Ln = Nd), peuvent être oxydés chimiquement en utilisant deux équivalents de l'oxydant monoélectronique AgOTf (Figure 50). Pendant ces réactions, un précipité noir est observé, identifié comme étant de l'Ag(0). Les spectres ¹H RMN des produits de réaction présentent uniquement les signaux correspondant aux espèces K[Ln(^Rsalophen)₂] (Figure 185, Figure 186). Un comportement similaire est observé lors des réactions du complexe **4-Nd** avec la 9,10-phénanthrènequinone et le diiode qui sont des agents oxydants di-électroniques (Figure 51, Figure 187). Ce constat confirme la capacité de la liaison C-C à agir comme un réservoir d'électrons dans ces complexes de lanthanides.



Cela est extrêmement intéressant car les systèmes capables d'effectuer la formation réversible de liaison C-C sont d'un grand intérêt pour le développement de batteries

moléculaires ou d'électrocatalyseurs. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, les solutions de complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] sont extrêmement sensibles à la moindre trace d'eau ou d'air. L'exposition d'une solution du complexe **4-Nd** en THF à l'oxygène sec entraine un changement de couleur du violet au jaune vif, ce qui suggère également une oxydation. L'analyse ¹H RMN de cette solution présente les signaux correspondant au complexe **1-Nd** ainsi que ceux du ligand libre en quantité équimolaire (Figure 188). La stœchiométrie de cette réaction suggère donc la présence d'une espèce de néodyme que nous n'avons pas pu identifier mais qui pourrait être une espèce oxo.

De la même manière, le complexe K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂] **9** réagit rapidement avec AgOTf pour donner un mélange d'argent métallique et de complexe [Nd(salophen)(OTf)] identifié par ¹H RMN (Figure 52, Figure 190). Ce résultat prouve que le complexe **9** se comporte comme un réducteur à 4 électrons par clivage des liaisons C-C sans variation du degré d'oxydation des métaux. Nous avons identifié ce complexe comme le premier complexe de lanthanide capable de transférer 4 électrons.



Figure 52: Réactivité du complexe K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(py)₂] 9 avec AgOTf.

II.2.5 Réactivité acide/base du complexe K₃[Nd(bissalophen)]

Nous avons étudié une autre facette de la réactivité du complexe **4-Nd**, à savoir sa réactivité avec les protons. En chimie organique, les fonctions amidures sont des bases fortes (pKa 25-35). Ici la réaction du complexe **4-Nd** avec deux équivalents de chlorure de pyridinium à conduit à la protonation des deux fonctions amidures liées au Nd(III) pour former deux fonctions amines (Figure 53).



L'analyse ¹H RMN en pyridine-d₅ (Figure 54) ainsi que le spectre de masse de la réaction ont permis d'identifier le complexe protoné K[Nd(bis-H₂salophen)] **11**.



La diffusion d'hexane dans une solution de complexe en pyridine contenant de l'éther couronne 18-c-6 a permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour effectuer une analyse de diffraction aux rayons X. La structure du complexe **11** consiste en une paire d'ions et celle de l'anion est présentée en Figure 55.



Figure 55: Diagramme Mercury de la structure cristallographique de l'anion [Nd(bis-H₂salophen)]⁻. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène (exceptés H2 et H2A) non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (blanc) hydrogène, (orange) liaison C-C.

M-N _{imino}	M-N _{amino}	M-0	C-C	C-N _{amino}	C-N _{imino}
2.713(5)	2.676(5)	2.32(2)	1.54(1)	1.490(7)	1.300(8)

Table 7: Distances interatomiques moyennes au sein de l'anion [Nd(bis-H₂salophen)].

L'analyse des paramètres structuraux sont en accord avec la formulation K[Nd(bis-H₂salophen)]. La distance C-N_{imino} (1.300(8) Å) est dans la gamme des distances C-N reportées pour des complexes de Nd(III) coordinés à des ligands base de Schiff. De plus, elle est caractéristique d'une double liaison C=N. La distance C-N_{amino} est beaucoup plus longue (1.490(7) Å) et correspond à une simple liaison C-N. La distance Nd-N_{imino} (2.713(5) Å) est plus longue que la distance Nd-N_{amino} (2.676(5) Å) mais la dissymétrie entre ces deux types de liaison est plus faible que dans le cas du complexe **4-Nd** (Table 5 et Table 7). Ceci est en accord avec des atomes d'azote N2 et N2A de type amidure. Enfin, la charge monoanionique de l'anion [Nd(bis-H₂salophen)]⁻ est en accord avec un atome de Nd(III) coordiné à un ligand tétra-anionique amine/imine. La distance de la liaison C-C (1.54(1) Å) n'est pas affectée par la protonation et aucun transfert d'électrons n'est mis en jeu dans cette réaction.

Quand le complexe **11** est mis en présence d'une solution de pyridine contenant deux équivalents d'AgOTf ou mis en présence d'oxygène sec, aucune réaction n'est observée. Les électrons stockés dans la liaison C-C ne sont plus disponibles et le système perd ses capacités réductrices. Ceci peut être expliqué en considérant les deux atomes N_{amino} au sein du complexe **11**. En effet, ceux-ci ne sont plus conjugués au reste du ligand, ce qui empêche toute délocalisation des électrons stockés dans la liaison C-C sur l'ensemble du ligand. Cela met en avant le rôle crucial de la délocalisation de la charge dans les processus rédox de ce système.

Afin de restaurer les capacités rédox du système, nous avons cherché à déprotoner le complexe **11**. Aucune déprotonation n'est observée lorsqu'une solution de complexe **11** en THF ou en pyridine est mise en présence de triéthylamine. En revanche, lorsqu'une solution du complexe en THF est mise en présence de deux équivalents d'hydrure de potassium KH, on observe un changement de couleur du jaune au violet. L'analyse de la solution par ¹H RMN présente tous les signaux caractéristiques du complexe **4-Nd**. Après cette déprotonation, les électrons de la liaison C-C sont de nouveau disponibles. Si on envisage l'utilisation du complexe **4-Nd** comme catalyseur pour la réduction de substrats, la pollution

55

de celui-ci par des espèces protiques peut être résolue par simple déprotonation pour restaurer l'espèce active **4-Nd** (Figure 53).

II.2.6 Etude électrochimique

Afin de mieux comprendre les phénomènes rédox de ces complexes de Ln(III), nous avons effectué une étude électrochimique sur la série des complexes **1-Ln**. Les données électrochimiques sur des complexes de lanthanides en conditions anhydres sont limitées. ^{136,} ^{138, 139, 142-144} Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur le complexe **1-Nd** puis nous avons étudié indépendamment l'effet de la nature du lanthanide et l'effet de la substitution du ligand. Nous avons utilisé la cyclovoltamétrie puisque c'est est une technique parfaitement adaptée à l'étude des phénomènes rédox qu'ils soient réversibles ou irréversibles. Les mesures ont été effectuées sur des solutions de pyridine contenant les composés à des concentrations de 10 mM avec l'électrolyte [NBu₄][PF₆] à une concentration de 0.1 M. Tous les potentiels sont référencés par rapport au couple Fc⁺/Fc et sont présentés en Table 8.

Le cyclovoltammogramme du sel de ligand K₂salophen en pyridine ne présente pas de phénomènes rédox sur une fenêtre électrochimique allant de 0 V à -2.5 V en accord avec les données de la littérature (E_{pc} = -2.47 V vs. SCE en DMF soit -2.85 V vs. Fc⁺/Fc) (Figure 56). ¹⁷⁶ Le complexe 4-Nd présente une vague d'oxydation irréversible à E_{pa} = -0.97 V assignée à l'oxydation à deux électrons du ligand bis-salophen. Le nombre d'électrons mis en jeu dans cette oxydation a été déterminé par une combinaison de chronoampérométrie et d'étude au régime stationnaire en utilisant une microélectrode (Figure 170, Figure 171). La valeur trouvée est proche de 2. La vague de réduction irréversible observée à E_{pc} = -2.37 V quand le potentiel est balayé depuis -0.5 V vers les potentiels négatifs n'est pas observée quand le potentiel est balayé initialement depuis -1.7 V, ce qui permet d'attribuer cette vague à la réduction du ligand salophen. Des processus rédox sont observés à des potentiels similaires sur le cyclovoltammogramme du complexe 1-Nd qui est irréversiblement réduit à un potentiel E_{pc} = -2.50 V et oxydé à E_{pa} = -0.97 V. Le déplacement vers les potentiels positifs de la réduction du ligand salophen complexé au Nd(III) (E_{pc} = -2.50 V) par rapport au ligand libre (E_{pc} = -2.85 V) montre que la coordination à un ion lanthanide électropositif facilite la réduction du ligand. Les événements rédox observés restent irréversibles pour des vitesses de balayage allant de 10 à 5000 mV/s (Figure 228), probablement dû à la complexité des

phénomènes associés à la transformation du ligand bis-salophen qui doivent se produire avec des réarrangements électroniques et structuraux importants. De plus, on s'aperçoit que la formation de la liaison C-C stabilise la forme réduite du ligand vis-à-vis de l'oxydation, ce qui explique pourquoi le potentiel d'oxydation du complexe **4-Nd** se produit à un potentiel beaucoup plus haut que celui de la formation de la liaison C-C ($\Delta E_p = 1.6$ V).



Figure 56: Cyclovoltammogrammes de solutions à 10 mM en pyridine des composés a) K₂salophen, b) K[Nd(salophen)₂] 1-Nd, c) K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

II.2.6.1 Effet du métal

Au vue de l'important changement qu'apporte un ion Nd(III) coordiné au ligand salophen, nous avons décidé d'étudier l'influence de la nature du lanthanide sur les propriétés rédox de ce système. Comme la polarisabilité et le rayon ionique diminuent le long de la série des lanthanides, cela pourrait modifier les processus rédox. De plus, les potentiels des couples Ln^{III}/Ln^{II} varient énormément d'un lanthanide à un autre. ⁹⁴ Pour cela, nous avons sélectionné trois ions lanthanides représentatifs europium, terbium et ytterbium. Ces ions avec le néodyme couvrent pratiquement toute la gamme de rayons ioniques des lanthanides ($r_iNd(III) = 1.109$ Å, $r_iEu(III) = 1.066$ Å, $r_iTb(III) = 1.040$ Å, $r_iYb(III) = 0.985$ Å). ¹⁷⁸ De plus, les potentiels des couples $Ln^{III/II}$ varient significativement (E°($Eu^{III/II}$) = -0.35 V, E°($Yb^{III/II}$) = -1.15 V, E°($Nd^{III/II}$) = -2.6 V et E°($Tb^{III/II}$) = -3.9 vs. NHE). ⁹⁴ Alors que le degré d'oxydation divalent est facilement accessible pour l'europium et l'ytterbium, le néodyme et le terbium divalents sont extrêmement difficiles à stabiliser. Cette étude est également l'occasion d'observer la possible implication d'un intermédiaire de lanthanide divalent.
Les cyclovoltammogrammes des complexes **4-Ln** (Ln = Eu, Tb, Yb) sont présentés en Figure 57. On s'aperçoit rapidement que ces cyclovoltammogrammes sont très similaires à celui du complexe **4-Nd** avec une oxydation et une réduction irréversibles centrées respectivement à -0.94 V et -2.45 V pour tous les complexes (Figure 57, Table 8). Ces résultats suggèrent que les propriétés rédox du ligand ne sont pas affectées significativement par la polarisabilité et le rayon ionique du lanthanide qui n'a qu'un effet très modéré sur ces processus rédox centrés sur le ligand.



Figure 57: Cyclovoltammogrammes de solutions à 10 mM en pyridine des complexes a) K₃[Eu(bis-salophen)] 4-Eu b) K₃[Tb(bis-salophen)] 4-Tb, c) K₃[Yb(bis-salophen)] 4-Yb, d) K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

La similarité des cyclovoltammogrammes pour tous les lanthanides indique que dans tous les cas le ligand est réduit sans passer par un intermédiaire divalent. Il faut avouer qu'un tel comportement était attendu pour le terbium qui ne peut être réduit aux potentiels considérés ici. En revanche, un tel comportement est plus étrange pour l'europium et l'ytterbium qui forment habituellement des complexes divalents stables (E°(Eu^{III/II}) = -0.98 V, E°(Yb^{III/II}) = -1.78 V vs. Fc⁺/Fc). ^{177, 179} Cependant, comme il a déjà été précisé précédemment, les propriétés rédox des lanthanides complexés à des ligands base de Schiff sont fortement affectées par l'environnement du ligand. ¹³⁸ Si la réduction de l'europium ou du terbium se produisait avant la réduction du ligand, des cyclovoltammogrammes différents devraient être observés pour l'europium et l'ytterbium comparativement au néodyme et au terbium. De ce fait, on peut conclure qu'aucun intermédiaire divalent n'est impliqué dans la formation des complexes **4-Ln** et que la réduction du lanthanide n'est pas favorisée dans cet

environnement. Cette conclusion est identique et confirme celle issue des études par synthèse moléculaire à partir des précurseurs de lanthanide divalent. Sur cette base, le mécanisme le plus probable est une réduction directe du ligand assistée par le centre lanthanide. La faible influence de la taille du lanthanide peut être expliquée par la grande habilité du ligand bis-salophen à s'adapter à différentes tailles d'ion.

pyrialite a 10 milli, 100 millio, 5, 6		I[116], V V3.1C	/10.
Complexe	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	$\Delta E_p(V)$
K[Nd(salophen) ₂] 1-Nd	-2.50	-0.97	1.53
K[Eu(salophen) ₂] 1-Eu	-2.46	-0.98	1.48
K[Tb(salophen) ₂] 1-Tb	-2.46	-0.92	1.54
K[Yb(salophen) ₂] 1-Yb	-2.38	-0.89	1.49
K ₃ [Nd(bis-salophen)] 4-Nd	-2.37	-0.97	1.41
K ₃ [Eu(bis-salophen)] 4-Eu	-2.48	-0.97	1.52
K₃[Tb(bis-salophen)] 4-Tb	-2.46	-0.91	1.55
K₃[Yb(bis-salophen)] 4-Yb	-2.46	-0.90	1.55
K ₃ [Nd(bis- ^{Me} salophen)] 5	-2.54	-1.00	1.53
K ₃ [Nd(bis- ^{tBu} salophen)] 6	-2.68	-1.50	1.19
		-	

Table 8: Potentiels rédox des complexes K[Ln(salophen)₂] 1-Nd et K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] enregistrés en solutions de pyridine à 10 mM, 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆], V vs. Fc⁺/Fc.

II.2.6.2 Effet du ligand

Les comportements électrochimiques des complexes **5** et **6** ont également été étudiés pour montrer que l'on peut facilement modifier les propriétés électrochimiques du système en modifiant l'architecture du ligand. La présence de groupements alkyles sur le squelette du salophen devrait intuitivement déstabiliser l'espèce réduite à cause des contraintes stériques défavorisant la formation de la liaison C-C. Le caractère électrodonneur des groupements méthyles et *tert*-butyles devrait également déstabiliser l'espèce réduite et ainsi favoriser sa réactivité.

Comme pour le salophen, les ligands K_2^{Me} salophen et K_2^{tBu} salophen libres ne présentent pas d'événements rédox entre -0.5 V et -2.5 V. Deux événements rédox irréversibles sont observés pour les complexes **5** et **6** (Figure 58) : une oxydation irréversible à $E_{pa} = -1.00$ V et $E_{pa} = -1.50$ V associée respectivement à l'oxydation du ligand bis-^{Me}salophen et bis-^{tBu}salophen et une réduction irréversible à $E_{pc} = -2.54$ V et $E_{pc} = -2.68$ V associée respectivement à la réduction du ligand ^{Me}salophen et ^{tBu}salophen. Ces données montrent clairement que le ligand bis-^{tBu}salophen est plus facile à oxyder que le ligand salophen, avec une différence de 0.53 V entre les potentiels d'oxydation des complexes **6** ($E_{pa} = -1.50$ V) et **5**

 $(E_{pa} = -0.97 \text{ V})$. Le comportement du ligand bis-^{Me}salophen est intermédiaire $(E_{pa} = -1.00 \text{ V})$. Le comportement du complexe **6** est probablement dû à l'effet fortement électrodonneur des groupements *tert*-butyles associé à l'encombrement stérique. Cette observation est remarquable étant donné la similarité chimique de ces composés. Cela prouve que par un choix judicieux de la nature et de la position des substituants, les propriétés rédox des complexes de Ln(III) peuvent être fortement modifiées.



Figure 58: Cyclovoltammogrammes de solutions à 10 mM en pyridine des composés a) K₂^{Me}salophen b) K₂^{tBu}salophen, c) K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] 6, d) K₃[Nd(bis-^{Me}salophen)] 5, e) K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Dans cette étude, les ligands ont été modifiés en apportant des changements sur les groupements phénols uniquement. Un autre axe que nous avons encore très peu étudié pour le moment consiste à introduire des groupements donneurs ou attracteurs sur le cycle central o-phénylènediimine.

II.2.7 Réactivité des complexes K₃[Nd(bis-^Rsalophen)] avec CO₂

Comme il a été montré précédemment, les complexes K₃[Nd(bis-^Rsalophen] et [Nd₂(cyclo-^Rsalophen)₂] sont capables de transférer respectivement deux et quatre électrons à des substrats. De ce fait, ces complexes sont des candidats de choix pour étudier la réduction multiélectronique du CO₂. Ici, nous présentons des résultats préliminaires concernant la réactivité du complexe **6** avec CO₂. La réactivité de ce complexe a été étudiée en priorité car l'étude électrochimique présentée ci-dessus a montré qu'il possédait le potentiel d'oxydation le plus bas (donc la plus grande aptitude à transférer des électrons à des substrats) comparativement aux complexes **4-Nd** et **5**.

L'introduction de CO_2 sur une solution violette de complexe **6** en THF entraine un changement de couleur vers l'orange foncé en moins d'une heure. Le spectre ¹H RMN de cette solution présente un très grand nombre de signaux caractéristiques d'une réaction non sélective (Figure 60, bas). L'analyse de cette solution par spectrométrie de masse montre entre autre un massif isotopique à m/z = 1308.5 en mode négatif en accord avec la formation du composé K[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂K)₂)] **12** (Figure 230). Le traitement du mélange réactionnel par addition de dibenzo-18-c-6 éther couronne suivi d'un changement de solvant vers la pyridine et diffusion lente d'hexane dans la solution résultante a permis d'isoler des cristaux orange du produit [[K(dibenzo-18-c-6)]₂[[K(dibenzo-18-c-6)]₄K₆[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂)₂]₄]].(py)_{6.5}} avec un rendement inférieur à 5% (Figure 59).



+ autres produits non identifiés

Figure 59: Réactivité du complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen] 6 avec CO₂.



Figure 60: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) en pyridine-d₅ (haut) des cristaux [[K(dibenzo-18-c-6)]₂[[K(dibenzo-18-c-6)]₄K₆[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂)₂]₄]].(py)_{6.5}}, (bas) mélange réactionnel du complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen] 6 avec CO₂ (2.0 équiv).

Certains paramètres réactionnels comme la température de réaction, la concentration de la réaction, le solvant de la réaction (pyridine et toluène testés) et le nombre d'équivalents (1, 2, 4, 10 ou excès) de CO₂ ajoutés ont été modifiés indépendamment. Cependant, aucun des essais réalisés n'a permis d'obtenir une réaction plus sélective. La présence d'éther couronne n'améliore pas non plus la sélectivité de la réaction. La qualité moyenne des cristaux obtenus n'a pas permis de résoudre la structure cristallographique avec un indice R final inférieur à 16%.

La structure du composé $[K(dibenzo-18-c-6)]_2$ $[K_{10}(dibenzo-18-c-6)_4(py)[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO_2)_2)]_4].(py)_3$ est présentée en Figure 61, gauche. Le dianion $[K_{10}(dibenzo-18-c-6)_4(py)[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO_2)_2)]_4]^{2-}$ est composé de quatre unités $[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO_2)_2)]^{3-}$ liées entre elles par dix ions K^+ pontants les groupements carboxylates de sorte que les ions K^+ forment un canal linéaire interne fermé aux deux extrémités par quatre molécules d'éther couronne (Figure 61, droite). Les unités $[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO_2)_2)]^{3-}$ sont arrangées autour du canal d'ions K+ de façon tétraèdrique (Figure 61, milieu).



Figure 61: Diagramme Mercury de la structure cristallographique (gauche) du complexe [[K(dibenzo-18-c-6)]₂] [K₁₀(dibenzo-18-c-6)₄(py)[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂)₂)]₄].(py)₃, (milieu) de l'anion [K₁₀[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂)₂)]₄]²⁻, ligands (exceptés les cycles centraux des ligands ^{tBu}salophen(CO₂)₂) et les molécules d'éther couronne omises pour simplification , (droite) noyau [K₁₀(CO₂)₈]²⁺. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (violet) potasium.

Cependant, l'anion $K_{10}[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO_2)_2]_4]^{2-}$ qui constitue le cœur de la structure a pu être résolu et étudié précisément. Un des quatre complexes $K_3[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO_2)_2)]$ **12** issu de ce cœur est présenté en Figure 62.



Figure 62: Diagramme Mercury de la structure cristallographique (gauche) du complexe K₃[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂)₂)], (droite) du cycle central du ligand ^{tBu}salophen(CO₂)₂. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (violet) potassium.

Au sein de ce complexe, le Nd(III) est octacoordiné dans un environnement antiprismatique à base carré distordu par deux ligands non équivalents ^{tBu}salophen et ^{tBu}salophen(CO₂)₂. Les caractéristiques majeures de ces complexes sont qu'il ne contient plus de liaison C-C entre les deux ligands et qu'il contient deux fragments CO₂ additionnés sur un même ligand sous la forme de carboxylates. La structure de type sandwich avec les deux ligands ^{tBu}salophen et ^{tBu}salophen(CO₂)₂ encapsulant l'atome de néodyme entre leur faces convexes rappelle celle du complexe $K[Nd(^{tBu}salophen)_2]$ **3**. La rotation des ligands $^{tBu}salophen$ et $^{tBu}salophen(CO_2)_2$ est de 40(2)° (valeur moyenne des angles de torsions O81O82^O122O121 et N81N82^N122N121) et est comparable à celle du complexe 3. Les distances Nd-N et C-N sont quasiment identiques pour les deux ligands et les valeurs moyennes sont respectivement 2.65(4) Å et 1.26(4) Å en accord avec des fonctions imines. En revanche les distances C-C au sein des cycles centraux des deux ligands diffèrent radicalement. Pour le cycle du ligand ^{tBu}salophen, ces distances sont quasi identiques entre elles et ont une valeur moyenne de 1.39(2) Å (des distances identiques entre elles ayant une valeur moyenne de 1.39(2) Å est obtenue pour le complexe **3**. Pour le ligand tBu salophen(CO₂)₂, on distingue deux types de liaisons, deux liaisons C-C courtes C128-C133 (1.32(3) Å) et C130-C131 (1.32(4) Å) et quatre liaisons longues C132-C133 (1.46(8) Å), C131-C132 (1.46(0) Å), C129-C130 (1.51(4) Å) et C128-C129 (1.50(9) Å) (Figure 62). Une distribution similaire est décrite dans la littérature pour des structures de type cyclohexa-1,4-diène substituées en position 3,6. ¹⁸⁰ De plus le cycle adopte une conformation bateau avec les atomes de carbone C129 et C132 légèrement au-dessus du plan dessiné par les quatre autres atomes de carbone C128C130C131C133 avec une hauteur au plan respectivement de 0.330 Å et 0.266 Å. Enfin, les angles C128..C129..C157, C130..C129..C157 et C131..C132..C158, C133..C132..C158 ont des valeurs respectives de 114.2(9)°, 109.7(6)°, 104.8(4)° et 114.2(1)° et sont caractéristiques de l'hybridation sp³ des atomes C129 et C132. ¹⁸⁰ Les distances moyennes C_{Ar}-C_{CO2} exocycliques et C-O du carboxylates sont respectivement 1.56(3) Å et 1.25(3) Å en accord avec des carboxylates coordinés à un fragment cyclohexa-1,4-diène. ¹⁸¹ Toutes ces données sont en accord avec la perte d'aromaticité du cycle central du ligand ^{tBu}salophen(CO₂)₂ qui est transformé en cyclohexa-1,4-diène-1,2-diimine-3,6-dicarboxylate.

L'addition de fragment CO_2 entrainant la désaromatisation d'un cycle benzènique est extrêmement rare. Gambarotta et al. ont reporté la capacité du complexe polymérique de Th(II) [[(Et₈-calyx-[4]-tétrapyrrole)ThK(DME)](μ , μ' - η^4 : η^6 -C₁₀H₈)(μ -K)}_n, idéalement décrit comme un complexe de Th(II), à insérer une molécule de CO₂ dans la liaison Th-naphtalène en désaromatisant ce dernier. ¹⁸¹

La perte d'aromaticité du cycle central du ligand ^{tBu}salophen(CO₂)₂ combinée à l'absence de liaison C-C et à la présence de deux fragments CO₂ additionnés en position 3,6 permet d'affirmer que les deux électrons stockés dans la liaison C-C ont été consommés avec deux électrons supplémentaires issus du cycle *o*-phénylènediimine pour créer deux liaisons simples C-C exocycliques. Avec ces données, nous avons fait l'hypothèse d'un mécanisme en sphère externe. Comme la sphère de coordination du néodyme est saturée, les électrons de la liaison C-C sont transmis directement au CO₂ sans coordination. Le CO₂ radical anion est ensuite piégé sur le cycle central sous forme de carboxylate grâce à deux électrons du cycle aromatique. Cummins *et al.* se sont inspirés de ce processus pour piéger une molécule de CO₂ radical anion par le ligand acétonitrile rédox-actif du complexe tris-amidure de Mo(III) [Mo(NRAr)₃(CH₃CN)] (R = tBu, Ar = Ph). Cependant cet exemple ne permet de réduire et fixer qu'une seule molécule de CO₂.¹⁸²

La réactivité des complexes **4-Nd**, **5** et **10** avec CO₂ a également été étudiée. Les spectres ¹H RMN des mélanges réactionnels de ces trois complexes avec respectivement 4.0, 2.0 et 2.0 équivalents de CO₂ sont présentés en Figure 63. Le complexe **4-Nd** précipite dans le THF lorsqu'il est mis en présence de CO₂, alors que les complexes **5** et **10** restent solubles. L'analyse des spectres ¹H RMN a confirmé que ces trois complexes réagissent avec CO₂ pour former des mélanges de produits paramagnétiques. A l'heure actuelle nous n'a avons pu identifier aucun produit issu de ces réactions.



Figure 63: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) (haut) mélange réactionnel en THF-d₈ du complexe K₂[Nd(cyclo-^{Me}salophen)] 10 avec CO₂ (4.0 équiv), (milieu) mélange réactionnel en THF-d₈ du complexe K₃[Nd(bis-^{Me}salophen] 5 avec CO₂ (2.0 équiv), (bas) mélange réactionnel en pyridine-d₅ du complexe K₃[Nd(bis-salophen] 4-Nd avec CO₂ (2.0 équiv).

Bien qu'extrêmement intéressante, la réactivité du complexe **6** avec CO₂ met en avant la fragilité relative du ligand salophen au niveau du cycle aromatique central. Ceci peut être un inconvénient à l'utilisation de ce ligand dans des systèmes catalytiques où des espèces radicalaires très réactives sont mises en jeu. A partir de ce constat, deux possibilités sont envisageables. Premièrement, protéger les positions du ligand susceptibles d'être attaquées avec des substituants chimiquement inertes. Deuxièmement, faciliter l'accès au centre lanthanide pour permettre la coordination des molécules de CO₂ et rendre la réaction plus sélective.

II.2.7.1 Travail préliminaire de protection ligand

Afin de prévenir l'addition de fragment CO₂ sur le cycle central, nous avons souhaité augmenter la gêne stérique sur ce cycle. Nous avons donc synthétisé le nouveau ligand ^{tBu}salophen^{Me} avec deux groupements méthyles sur les positions 3,4 du cycle central. Ce ligand a été choisi préférentiellement à celui contenant les groupements méthyles en position 2,5 car il est beaucoup plus simple à synthétiser à partir de réactifs commerciaux. L'addition de deux équivalents de potassium à une solution de THF contenant deux équivalents de K₂^{tBu}salophen^{Me} et un équivalent de [NdI₃(THF)₄] entraine un changement de couleur du jaune vers le bleu/violet caractéristique de la formation de liaison C-C dans ce type de système (Figure 64).



L'analyse du spectre ¹H RMN de la solution présente plusieurs ensembles de signaux dont un majoritaire attribué au complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen^{Me})] **13** semblable à celui du complexe 6 (Figure 65). La formation de ce complexe est confirmée par spectrométrie de masse. Cependant, il n'a pas été possible d'isoler le complexe 13 sans traces de sous-produits.

La modification des substituants du pont central d'un ligand base de Schiff tétradentate est connu pour engendrer des modifications électroniques pouvant avoir un effet important sur les propriétés rédox du système, notamment lors de la réduction. ¹²¹ Nous avons montré précédemment que l'introduction de substituants méthyles sur les phénols entrainait peu de changement sur les propriétés rédox du système. L'introduction de ces substituants a donc beaucoup plus d'effet quand ils sont introduits sur le cycle central. Cela peut expliquer pourquoi la réduction du ligand ^{tBu}salophen^{Me} coordiné au Nd(III) est moins sélective que celle du ligand ^{tBu}salophen.



Figure 65: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ (haut) du complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] 6, (bas) du mélange réactionnel de la synthèse du complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen^{Me})] 13.

De plus, la réaction du complexe **13** (avec les sous-produits) avec CO_2 dans les mêmes conditions ne présente pas une sélectivité supérieure à celle du complexe **6**. Nous nous sommes donc tournés vers la deuxième possibilité, à savoir libérer des positions dans la sphère de coordination du lanthanide.

II.3 Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes de lanthanides à ligands base de Schiff tridentates

Dans la partie précédente, nous avons montré que les bases de Schiff tétradentates ^Rsalophen coordinées aux lanthanides trivalents se comportent comme des ligands rédoxactifs capables de stocker des électrons sous la forme d'une liaison C-C. Ceci a permis de mettre en œuvre des réactions rédox multi-électroniques à deux et à quatre électrons. Ces résultats encourageant nous ont conduit à étudier de nouveaux complexes de lanthanides avec des ligands base de Schiff tridentates. Le fait de diminuer la denticité du ligand devrait en théorie libérer deux sites de coordination sur le lanthanide qui n'étaient pas présents au sein du système K₃[Ln(bis-^Rsalophen)]. La présence de sites de coordination libres devrait permettre la coordination de molécules de substrats au lanthanide afin d'offrir un meilleur contrôle de la réactivité. Par exemple, cela pourrait favoriser le transfert des électrons stockés sur le ligand vers le substrat *via* le lanthanide.

Le ligand ^{Me}naphtquinolen a déjà été utilisé au laboratoire pour synthétiser des complexes d'uranium(IV) à ligand rédox-actif. ¹⁶⁷ Il s'est montré suffisamment résistant au couplage C_{imine}-C_{quinoléine} évoqué précédemment et capable de former sélectivement des liaisons C_{imine}-C_{imine}. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier sa chimie en réduction avec les ions lanthanides. Nous avons également sélectionné deux autres ligands tridentates : le salphenNMe₂ et le salphenN_{Pipe} plus proche de l'architecture du salophen. Le cycle central y est substitué respectivement par des groupements N,N-diméthyles et pipéridine considérés comme très stables vis-à-vis de la réduction. Les synthèses de ces deux derniers sont détaillées dans la partie expérimentale.



Figure 66: Ligands tridentates utilisés dans cette étude.

II.3.1 Synthèse des complexes [Ln(^{Me}naphtquinolen)₂]X

Les complexes $[Ln]^{Me}$ naphtquinolen)₂]X **14-Ln-X** (Ln = Nd, X= I, Ln = Eu, Yb, X = OTf) sont synthétisés par complexation de deux équivalents de sel de ligand K^{Me}naphtquinolen avec un équivalent de précurseur de lanthanide (Ln = Nd, Eu, Yb) en THF à température ambiante (Figure 67). L'analyse des mélanges réactionnels par ¹H RMN en THF deutéré indique la formation quantitative d'un produit unique pour tous les lanthanides testés. De même, le nombre de signaux est identique pour tous les complexes avec douze signaux intégrant chacun pour 2H et un singulet large intégrant pour 6H. Les déplacements chimiques des signaux sont très variables selon le lanthanide (de 61 ppm à -1 ppm pour le Nd(III) (Figure 68, haut), de 14 ppm à -57 ppm pour l'Eu(III) (Figure 191) et de 32 ppm à -53 ppm pour l'Yb(III) (Figure 192)). Le complexe [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂] **14-Nd-I** a été isolé avec un rendement de 81%. L'analyse par spectrométrie de masse des mélanges réactionnels est en accord avec la formation des produits uniques [Ln(^{Me}naphtquinolen)₂]X. Etonnamment, l'analyse par ¹H RMN des mélanges réactionnels d'un équivalent de sel de ligand avec un équivalent de précurseur de lanthanide (Ln = Nd, Eu, Yb) indique la formation de deux espèces. L'une d'elle est identifiée comme étant le complexe [Ln(^{Me}naphtguinolen)₂]X tandis que les treize signaux restants sont attribués aux complexes mono-ligand [Ln(^{Me}naphtquinolen)]X₂ (Figure 68, bas). L'explication de ce phénomène est détaillée plus bas.





(haut) deux équivalents de K^{Me}naphtquinolen (bas) un équivalent de K^{Me}naphtquinolen.

Des cristaux des complexes **14-Nd-I** et **14-Yb-OTf** ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans un solution de pyridine contenant le complexe correspondant. Les structures cristallographiques obtenues sont présentées en Figure 69 et Figure 70 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 9.



Figure 69: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂]I. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) iode.

Les structures des complexes $[Nd(^{Me}naphtquinolen)_2(py)_2]I$ et $[Yb(^{Me}naphtquinolen)_2(py)_2](OTf)$ sont similaires. Elles se composent d'un complexe cationique $[Ln(^{Me}naphtquinolen)_2(py)_2]^+$ et d'un contre-ion iodure ou triflate non coordiné.

L'atome de lanthanide est octacoordiné dans une géométrie antiprismatique carré très distordue.



Figure 70: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Yb(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂](OTf). Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) ytterbium, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (jaune) soufre, (jaune fluo) fluore.

L'agencement des ligands dans ce système est similaire pour les deux complexes. Les distances interatomiques moyennes Ln–O et Ln–N_{imino} (Table 9) sont dans la gamme des distances décrites pour des complexes de Ln(III) à ligand base de Schiff tridentate. ¹⁶² Les ligands ^{Me}naphtquinolen ne sont pas plans et présentent un angle moyen de 46(2)° et 44(4)° entre le plan quinoléine et le plan naphtol dans le complexe de Nd(III) et Yb(III) respectivement. Dans les deux complexes, les cycles quinoléine des deux ligands sont positionnés l'un au-dessus de l'autre tête bèche. Ce mode de coordination est radicalement différent de celui observé dans le complexe d'U(IV) [U(^{Me}naphtquinolen)₂Cl₂] où les ligands ^{Me}naphtquinolen sont positionnés perpendiculairement l'un à l'autre. ¹⁶⁷ L'agencement des ligands dans notre système est similaire pour les ions Nd(III) et Yb(III) qui ont des rayons ioniques assez différents (r_iNd(III)= 1.109 Å, r_iYb(III) = 0.985 Å)¹⁷⁸ alors que l'agencement est différent pour le complexe d'U(IV) [U(^{Me}naphtquinolen)₂Cl₂] qui a un rayon ionique intermédiaire ($r_i U(IV)$ = 1.00 Å) mais deux ligands anioniques X⁻ (X = I, Cl) coordinés. De même, ce mode de coordination est différent de celui observé dans le complexe $[L_2Ln(N(TMS)_2)]$ (Ln = Yb(III) ou Y(III), L = ^{tBu}Phquinolen) où les deux ligands sont positionnés quasi parallèlement l'un au-dessus de l'autre tête bèche avec les phénols au-dessus des quinoléines.¹⁶¹ Ici aussi, le complexe contient un ligand anionique supplémentaire (N(TMS)₂)⁻. En résumé, l'agencement des ligands ne semble pas être influencé par le rayon ionique du métal mais plutôt par la présence ou l'absence d'autres ligands anioniques coordinés.

Dans les complexes [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂]I et [Yb(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂](OTf), les parties quinoléines des deux ligands coordinés ne sont éloignées respectivement que de 3.4-3.5 Å et 3.2-3.3 Å. Ces distances sont assez faibles pour permettre l'interaction d'empilement π - π des cycles aromatiques quinoléines et rigidifier les complexes. ¹⁸³ Ce type d'interaction est une véritable force motrice thermodynamique pour la formation des complexes bis-ligands [Ln(^{Me}naphtquinolen)₂]X et peut expliquer la formation de tels complexes dans les mélanges réactionnels équimolaires K^{Me}naphtquinolen/LnX₃ corroborant l'analyse ¹H RMN (Figure 68).

Table 9: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes de Ln(III) avec le ligand ^{Me}naphtquinolen.

Complexe	M-N _{quino}	M-N _{imino}	M-0	C-N _{imino}
[Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂ (py) ₂]I	2.67(1)	2.574(3)	2.270(9)	1.305(4)
[Yb(^{Me} naphtquinolen) ₂ (py) ₂](OTf)	2.55(3)	2.437(2)	2.164(7)	1.296(3)

II.3.2 Réduction du complexe [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I



Figure 71: Réduction non sélective du complexe [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I 14-Nd-I en [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)] 15 et représentation du ligand trianionique ^{Me}napht-bis-quinolen³⁻.

L'analyse ¹H RMN en THF-d₈ du mélange réactionnel après réduction du complexe **14-Nd-I** par deux équivalents de potassium présente une multitude de signaux caractéristiques d'une réduction non sélective. La modification des conditions expérimentales (concentration, nombre d'équivalent de réducteur, nature du réducteur) résumée Table 10 et Figure 72, n'a dans aucun cas, permis la synthèse d'un produit de réduction unique.

Réactif de départ	Equiv. de réducteur	Concentration de Nd
[Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂]I 14-Nd-I	2,3 KC ₈	0,030 M
[Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂]I 14-Nd-I	2,3 KC ₈	0,020 M*
[Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂]I 14-Nd-I	2,0 KC ₈	0,020 M
[Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂]I 14-Nd-I	1,7 KC ₈	0,020 M
[Ndl ₃ (THF) ₄] + 2 ^{Me} naphtquinolen-K	2.0 K	0,050 M
[Ndl ₃ (THF) ₄] + 2 ^{Me} naphtquinolen-K	2.0 K	0,020 M
Eu(OTf) ₃ + 2 ^{Me} naphtquinolen-K	2.0 K	0,017 M
[Ndl₃(THF)₄] + 2 ^{Men} aphtquinolen-K	2.0 Na	0,006 M *
[Ndl ₃ (THF) ₄] + 2 ^{Me} naphtquinolen-K	2.0 K	0,003 M *

|--|

*Spectre ¹H RMN de la réaction présenté ci-dessous



Figure 72: Spectre ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ (a) mélange réactionnel d'un équivalent de [Ndl₃(THF)₄] avec deux équivalents de K^{Me}naphtquinolen réduit par (a) K (2.0 équiv), [Nd] = 0.003 M, (b) Na (2.0 équiv), [Nd] = 0.006 M, (c) KC₈ (2.3 équiv), [Nd] = 0.020 M. (d) Spectre ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ du complexe [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)(py)₂] 15 isolé.

Cependant, un produit issu du mélange réactionnel de la réduction du complexe **14-Nd-I** par 2.3 équivalents de KC₈ à une concentration initiale de 0.020 M a pu être isolé par cristallisation avec un rendement très faible (<5%). Le mélange réactionnel a été évaporé à sec puis repris dans la pyridine. Des cristaux de qualité suffisante pour permettre l'analyse par DRX du complexe [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)(py)₂] ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans la solution de pyridine. Le ligand ^{Me}napht-bis-quinolen a été formé par couplage de l'atome de carbone d'une fonction imine d'un ligand avec le carbone du substituant méthyle du noyau quinoléine de l'autre ligand (Figure 73). Les distances interatomiques sont résumées dans la Table 11. Le spectre ¹H RMN en THF-d₈ de ce composé présente un grand nombre de signaux qui se recouvrent (Figure 72, d). On s'aperçoit que le complexe [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)] **15** est présent en quantité importante dans tous les essais de réduction (Figure 72). Le spectre du complexe **15** en pyridine-d₅ présente 26 signaux mieux résolus en accord avec une espèce totalement dissymétrique (Figure 193).



Figure 73: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)(py)₂]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (orange), liaison C-C.

La structure du complexe **15** se compose d'un complexe neutre de Nd(III) coordiné au ligand trianionique ^{Me}napht-bis-quinolen. L'atome de néodyme est octacoordiné par le ligand ^{Me}napht-bis-quinolen et deux molécules de pyridine dans un environnement antiprismatique carré distordu. Les distances interatomiques moyennes Nd–O (2.293(7) Å) et Nd–N_{imino} (2.64(6) Å) (Table 12) sont proches de celle du complexe **15**. La distance Nd1-N1 (2.409(4) Å) est beaucoup plus courte que la distance Nd1-N31 (2.663(5) Å) qui elle est proche de la distance Nd-N_{imino} (2.574(3) Å) du complexe **14-Nd-I**. En conséquence, la distance N1-C11 (1.458(7) Å) est plus longue que la distance N31-C41 (1.300(8) Å) qui elle est proche de la distance C-N_{imino} (1.305(4) Å) du complexe **15**. Les distances interatomiques sont donc en accord avec un atome d'azote N1 de type amidure et une liaison simple N1-C11. Enfin, la liaison C11-C51 formée mesure 1.580(7) Å et l'atome C51 a une géométrie d'hybridation sp³ en accord avec un fragment N_{amido}-CH₂-C_{aro}.

TUDIC II . DIS	nuprit bis q					
M-N _{quino} M-N _{imino}		M-N _{amido}	M-O	C-C	C-N _{imino}	C-N _{amido}
2.64(6)	2.663(5)	2.409(4)	2.293(7)	1.580(7)	1.300(8)	1.458(7)

Table 11 : Distances interatomiques moyennes (Å) du complexe [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)] 15.

Ce type de couplage est extrêmement inattendu puisqu'il est issu de la réaction d'un groupement CH₃ supposé inerte. Il est probablement rendu réactif par le recouvrement partiel de l'orbitale σ de la liaison C-H avec le système π du cycle quinoléine (hyperconjugaison). Au cours de la réaction, un atome d'hydrogène est libéré sous forme de proton, de radical ou d'hydrure, réactif dans les trois cas, pouvant expliquer la très faible sélectivité de la réduction observée. Etant donné l'arrangement des ligands dans la structure du complexe **15**, il est possible que le couplage entre la fonction imine et le CH₃ soit favorisé par rapport au couplage des deux fonctions imines très éloignées. En effet, dans ce complexe, les atomes de carbone des fonctions imines des deux ligands sont extrêmement éloignés l'un de l'autre et chacun se situent en face du substituant méthyle du cycle quinoléine de l'autre ligand. Le rapprochement des fonctions imines nécessiterait une certaine flexibilité de la sphère de coordination afin de permettre un réarrangement propice au couplage. Ce réarrangement est énergétiquement défavorisé en raison des interactions d'empilement π - π observées entre les parties quinoléines qui maintiennent les ligands dans cette position.

L'étude électrochimique du complexe **14-Nd-I** a été effectuée afin d'obtenir plus d'informations sur les propriétés rédox de ce complexe. Le cyclovoltammogramme du complexe **14-Nd-I** est présenté en Figure 74 et présente trois vagues de réduction irréversibles à $E_{pc} = -1.22$ V, -2.05 V et -2.30 V, une vague d'oxydation irréversible à $E_{pa} = -0.69$ V ainsi qu'une vague pseudo réversible à $E_{1/2} = -2.60$ V. Ce cyclovoltammogramme présente des similitudes avec celui du complexe [U(^{Me}naphtquinolen)₂Cl₂]. Ce dernier présente deux réductions irréversibles du ligand à $E_{pc} = -1.45$ V et -1.65 V (couplages C_{imine}-C_{imine}) associées à une oxydation irréversible du ligand à $E_{pa} = -0.56$ V. ¹⁶⁷ Les potentiels des réductions sont décalés de 600 mV vers les potentiels négatifs dans le cas du néodyme. Ceci confirme que les couplages C_{imine}-C_{imine} sont énergétiquement défavorisés par les interactions π - π . Cependant, la réduction irréversible à $E_{pc} = -1.22$ V peut être attribuée à la réduction du ligand constatée par réduction chimique (couplage C_{imine}-C_{quinoléine}) puisque

cette vague n'est pas observée dans le cyclovoltammogramme du complexe [U(^{Me}naphtquinolen)₂Cl₂].



Figure 74: Cyclovoltammogramme d'une solution à 1 mM en pyridine du complexe [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I 14-Nd-I enregistré à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Les études de réductions chimiques et électrochimiques du complexe 14-Nd-I prouvent un comportement rédox différent de celui du complexe $[U(^{Me}naphtquinolen)_2Cl_2]$ avec l'impossibilité de former une liaison C_{imine} - C_{imine} sans former une liaison C_{imine} - $C_{quinoléine}$. En conclusion, la chimie rédox du ligand ^{Me}naphtquinolen coordiné aux lanthanides trivalents est complexe et met en jeu plusieurs processus de réduction. Des études plus poussées sont nécessaires afin de déterminer les paramètres qui influencent ces réductions. Quoi qu'il en soit, remplacer le groupement méthyle par un groupement *tert*-butyle devrait permettre d'empêcher définitivement la formation d'une liaison C_{imine} - $C_{quinoléine}$.

II.3.3 Synthèse des complexes [Ln(salphenNMe₂)₂]X et [Ln(salphenN_{Pipe})₂(OTf)]

Les ligands salphenNMe₂ et salphenN_{Pipe} ont un squelette carboné plus proche de celui du salophen que de celui du ^{Me}naphtquinolen puisqu'ils contiennent un cycle aromatique central et un phénol. Outre la réduction de la fonction imine, aucune autre réduction n'est attendue et on s'attend à une chimie rédox similaire à celle du salophen. Ces deux ligands ont été synthétisés quantitativement en trois étapes à partir de réactifs commerciaux et transformés quantitativement en sels de potassium.

Les complexes $[Ln(salphenNMe_2)_2]X$ **16-Ln-X** (Ln = Nd, Sm, X= I, Ln = Nd, Eu, X = OTf) sont synthétisés par complexation de deux équivalents de sel de ligand KsalphenNMe₂ avec un

équivalent de précurseur de lanthanide (Ln = Nd, Sm, Eu) dans le THF à température ambiante (Figure 75). L'analyse des mélanges réactionnels par ¹H RMN en pyridine deutérée indique la formation quantitative d'un produit unique pour tous les lanthanides testés. Le nombre de signaux est identique pour tous les complexes avec neuf signaux intégrant chacun pour 2H et deux singulets larges intégrant chacun pour 6H. Les déplacements chimiques des signaux sont très variables selon le lanthanide (54 ppm à -54 ppm pour le Nd(III) (Figure 76, haut), 11 ppm à -4 ppm pour le Sm(III) (Figure 195) et 56 ppm à -41 ppm pour l'Eu(III) (Figure 194)). Les spectres obtenus pour les complexes [Nd(salphenNMe₂)₂]I **16-Nd-I** et **16-Nd-OTf** préparés respectivement à partir de [NdI₃(THF)₄] et [Nd(OTf)₃] sont identiques. Les complexes 16-Nd-I et 16-Sm-I ont été isolés avec des rendements de 88% et 89% respectivement. L'analyse par spectrométrie de masse de tous les complexes est en accord avec la formation des produits uniques 16-Ln-X. Comme pour les complexes de ^{Me}naphtquinolen, l'analyse par ¹H RMN des mélanges réactionnels d'un équivalent de sel de ligand avec un équivalent de précurseur de lanthanide (Ln = Nd, Eu) confirme la formation de deux espèces. L'une d'elle est identifiée comme étant le complexe [Ln(salphenNMe₂)₂]X tandis que les signaux restants sont attribués aux complexes mono-ligand [Ln(salphenNMe₂)]X₂ (Figure 76, bas). Ici, ce phénomène s'explique par les interactions π - π qui existent entre les cycles phénylènediimine des deux ligands.





Figure 75: Complexation du sel de ligand KsalphenNMe₂ aux lanthanides trivalents.



Figure 76: Spectres H NMR (298K, 200 MHz) en pyridine-d₅ du melange reactionnel d'un equivalent de [Ndl₃[THF)₄] av (haut) deux équivalents de KsalphenNMe₂, (bas) un équivalent de KsalphenNMe₂.

Des cristaux de qualité suffisante pour permettre une analyse par DRX ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de complexe en pyridine. La structure à l'état solide du complexe [Nd(salphenNMe₂)₂(py)₂]I a ainsi pu être déterminée (Figure 77). Les distances interatomiques sont résumées dans la Table 12.



Figure 77: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Nd(salphenNMe₂)₂(py)₂]I. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) iode.

La structure du complexe **16-Nd-I** se compose d'un complexe $[Nd(salphenNMe_2)_2(py)_2]^+$ cationique avec un contre-ion iodure non coordiné. L'atome de néodyme est octacoordiné

par deux ligands salphenNMe₂ et deux molécules de pyridine dans un environnement antiprismatique carré distordu. Les distances interatomiques moyennes Nd–O (2.269(5) Å), Nd–N_{imino} (2.606(3) Å) (Table 12) sont dans la gamme des distances décrites pour des complexes de Nd(III) à ligand base de Schiff tridentate. ¹⁶² Les ligands salphenNMe₂ ne sont pas plans avec un angle moyen de 42.3(4)° entre le plan phénylène diazoté et le plan du cycle phénol. En revanche, les cycles phénylène diazoté des deux ligands sont quasiment coplanaires et éloignés d'une distance d'environ 3.40 Å autorisant des interactions d'empilement π - π . ¹⁸³ La rotation entre les ligands est de 26.7° (angle de torsion N2...N1^N22...N21).

Le complexe **16-Nd-I** présente un spectre UV-Vis dans la pyridine contenant une bande d'absorption intense à 394 nm (20000 L.cm⁻¹.mol⁻¹) attribuée à des transitions π - π * du ligand (Figure 90).

De la même manière, les complexes [Ln(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] (Ln = Nd, Eu, X = OTf) sont synthétisés par complexation de deux équivalents de sel de ligand KsalphenN_{Pipe} avec un équivalent de précurseur de lanthanide (Ln = Nd, Eu) dans le THF à température ambiante (Figure 78). L'analyse des solutions réactionnelles par ¹H RMN en pyridine deutérée indique la formation quantitative d'un produit unique pour les deux lanthanides testés. Le nombre de signaux est identique pour les deux complexes avec neuf signaux intégrant chacun pour 2H et un singulet large intégrant pour 20H attribué à la partie pipéridine. Les déplacements chimiques des signaux sont très variables selon le lanthanide (de 54 ppm à -15 ppm pour le Nd(III) (Figure 198) et de 16 ppm à -39 ppm pour l'Eu(III) (Figure 200)). La largeur du singulet de la partie pipéridine à température ambiante indique un échange dynamique rapide entre les conformations chaise et bateau de la pipéridine. Lorsque la température est abaissée à 243 K, on observe la décoalescence des protons de la partie pipéridine (Figure 199). Les complexes [Nd(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Nd et [Eu(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Eu n'ont pas été isolés purs à cause la présence de KOTf très soluble et impossible à séparer des complexes. Cependant l'analyse par spectrométrie de masse en accord avec la ¹H RMN confirme la formation des deux complexes.

La caractérisation finale de ces deux complexes est obtenue grâce à la structure à l'état solide.

80



Figure 78: Synthèse des complexes [Ln(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Ln.

Des cristaux de qualité suffisante pour permettre une analyse par DRX ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans des solutions des complexes **17-Nd** et **17-Eu** en pyridine. Les structures cristallographiques sont présentées en Figure 79 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 12.



Figure 79: Diagrammes Mercury des structures cristallographiques des complexes (gauche) [Nd(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Nd, (droite) Eu(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Eu. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) lanthanide, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (jaune) soufre, (jaune fluo) fluore.

Les complexes **17-Nd** et **17-Eu** sont isostructuraux. Chaque structure se compose d'un complexe neutre où le triflate est coordiné au lanthanide par l'oxygène. L'atome de néodyme est heptacoordiné dans une géométrie prismatique trigonale distordue dont une face carré est chapeautée par l'oxygène du ligand triflate. Les distances interatomiques moyennes Ln–O et Ln–N_{imino} (Table 12) sont dans la gamme de distances trouvées dans le complexe **16-Nd-I** et dans d'autres complexes de Ln(III) à ligand base de Schiff tridentate. ¹⁶² Les ligands salphenN_{Pipe} ne sont pas plans avec un angle moyen de 31(4)° et 30(3)° entre le plan phénylène diazoté et le plan du phénol respectivement pour les complexes de Nd(III) et d'Eu(III). Dans ces complexes, les cycles aromatiques ne sont pas situés les uns au-dessus des autres et la rotation entre les ligands est de 76.6(2)° et 79.5(5)°, respectivement pour les

complexes de Nd(III) (angle de torsion N2...N1^N22...N21) et d'Eu(III) (angle de torsion N1...N2^N9...N3). Les cycles pipéridine ont tous une conformation chaise.

Complexe	$M-NMe_{2/}N_{Pipe}$	M-N _{imino}	M-O	C-N _{imino}
[Nd(salphenNMe ₂) ₂ (py) ₂]I	2.73(3)	2.606(3)	2.269(5)	1.299(6)
[Nd(salphenN _{Pipe}) ₂ (OTf)]	2.76(1)	2.53(2)	2.26(2)	1.291(6)
[Eu(salphenN _{Pipe}) ₂ (OTf)]	2.73(2)	2.47(2)	2.22(2)	1.306(3)

Table 12: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes de Ln(III) avec les ligands salphenNMe₂ et salphenN_{Pipe}.

Les spectres ¹H RMN de la réduction du complexe **17-Nd** par deux équivalents de potassium à deux concentrations différentes (0.005 M et 0.05M) sont présentés en Figure 80. On distingue que l'espèce majoritaire qui se forme lors de la réduction est la même aux deux concentrations. Cependant, dans les deux cas, des sous-produits de réduction sont observés. Nous n'avons pas pu isoler l'espèce majoritaire, même en modifiant la concentration de la réduction. Cependant, le grand nombre de signaux attribués à l'espèce majoritaire montre qu'elle présente une symétrie plus faible que le complexe **17-Nd**.



Figure 80: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ du mélange réactionnel de la réduction du complexe [Nd(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Nd par le potassium (2.0 équiv) (haut) 0.050 M, (bas) 0.005 M.

II.3.4 Réduction du complexe [Nd(salphenNMe₂)₂]I en dimère [K[Nd(μ -bis-salphenNMe₂)]]₂

Contrairement au groupement méthyle du ligand ^{Me}naphtquinolen, les groupements méthyles de la fonction diméthylamine se sont montrés beaucoup plus robustes. L'ajout de deux équivalents de potassium graphite à une suspension jaune de complexe **16-Nd-I** dans le THF provoque un changement de couleur vers le marron. Le traitement de la réaction permet d'isoler le complexe [K(THF)₃[Nd(μ -bis-salphenNMe₂)]]₂ **18** avec un rendement de 69% (Figure 81).



Figure 81: Réduction du complexe [Nd(salphenNMe₂)₂(THF)₂]I 16-Nd-I en [K(THF)₃[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 et représentation du ligand tétraanionique bis-salphenNMe₂⁴⁻.

Le complexe **18** peut être recristallisé dans un mélange pyridine/hexane pour fournir en moins de 24h des cristaux de qualité suffisante pour l'analyse par DRX. La structure obtenue à partir de ces cristaux est présentée en Figure 82 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 13.

La structure à l'état solide du complexe **18** présente un complexe dimérique composé de deux atomes de néodyme, chacun coordinés à deux ligands tétraanioniques hexadentates bis-salphenNMe₂, de sorte que ces deux ligands soient pontants entre les deux atomes de néodyme. La neutralité de l'édifice est contrebalancée par deux cations potassium, chacun

tétracoordinés à trois molécules de pyridine et à un phénol. La structure cristallographique est centrosymétrique avec un centre de symétrie entre les deux atomes de néodyme.



Figure 82: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique du (gauche) dianion [[Nd(µ-bis-salphenNMe₂)]₂1^{2⁻}, vue de face, (droite) complexe [K(py)₃[Nd(µ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18, vue de dessus. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (violet) potassium, (orange) liaison C-C.

Chaque atome de néodyme est heptacoordiné dans une géométrie bipyramidale pentagonale. Chaque atome de néodyme est coordiné à quatre atomes d'azote et à trois atomes d'oxygène dont deux sont pontants. La distance moyenne Nd-N_{Me2} (2.63(2) Å) et la distance Nd-O (2.342(4) Å) sont respectivement plus courte et plus longue que dans le complexe **16-Nd-I**. L'allongement de la distance Nd-O peut s'expliquer par la coordination du phénol au potassium. La distance moyenne de l'atome de néodyme aux atomes d'oxygène des phénols pontants Nd-O_{µ-Ph} (2.35(5) Å) est du même ordre de grandeur que la distance à l'atome d'oxygène non pontant Nd-O_{Ph} (2.342(4) Å). Les distances N1-C7 (1.456(7) Å) et N21-C27 (1.495(8) Å) sont en accord avec des atomes d'azote de type amidure. ^{167, 184} Ceci est confirmé par les distances Nd1-N1 (2.406(4) Å) et Nd1-N21 (2.543(5) Å) significativement plus courtes que les distances Nd-N_{imino} du complexe **16-Nd-I**. La différence entre ces deux distances Nd-N_{amido} peut être expliquée par la forte contrainte de torsion qui règne au sein du complexe. En conséquence, la valeur moyenne des distances Nd-N_{amido} n'a pas été calculée et est notée « n.c » dans la Table 13. Enfin, la réduction du ligand est confirmée de manière certaine par la présence de deux liaisons C-C (1.580(8) Å) dans la gamme des

distances C-C reportées pour le couplage réductif de fonctions imines. ^{167, 184} Les distances interatomiques sont donc en accord avec une réduction des ligands et non du centre lanthanide. Ce complexe présente une coordination des ligands similaire à celle des ligands μ -bis-^{Me}naphtquinolen dans le dimère [U(μ -bis-^{Me}naphtquinolen)]₂ formé par réduction du complexe [U(^{Me}naphtquinolen)₂Cl₂]. ¹⁶⁷

M-N _{Me2}	M-N _{amido}	M-O _{Ph}	M-O _{µ-Ph}	C-N _{amido}	C-C
2.63(2)	n.c	2.342(4)	2.35(5)	1.48(3)	1.580(8)

Table 13: Distances interatomiques moyennes (Å) du complexe $[K(py)_3[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]_2$ 18.

La formulation [K[Nd(μ -bis-salphenNMe₂)]]₂ où le ligand μ -bis-salphenNMe₂ est un ligand hexadentate tétraanionique pontant permet une bonne description de ce dimère. Quatre électrons sont stockés au sein de deux liaisons C-C. On peut alors se poser la question du mécanisme de formation de ce dimère. Il pourrait s'agir de la formation intramoléculaire d'une liaison C-C suivie d'une dimérisation avec un réarrangement des ligands sous forme pontante ou bien directement de la formation de deux liaisons intermoléculaires entre deux complexes [Nd(salphenNMe₂)₂]I.

Le spectre ¹H RMN du complexe **18** en pyridine-d₅ présente un ensemble de vingt-deux signaux entre 100 et -50 ppm (Figure 83, haut). En revanche en THF-d₈ il présente un spectre avec des signaux larges et mal résolus (Figure 83, milieu). La différence de pouvoir coordinant de ces deux solvants peut expliquer cette différence. En effet la pyridine possède un pouvoir coordinant suffisant pour solvater totalement les deux cations potassium et les séparer du dianion $[[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]_2]^{2-}$ pour former un trio d'ion. Le pouvoir coordinant du THF est plus faible et n'est pas suffisant pour solvater totalement les cations potassium. De ce fait, le système en THF est en échange dynamique coordination/décoordination des cations potassium et présente des signaux larges. L'addition de deux équivalents de dibenzo-18-c-6 éther couronne à la solution de complexe en THF-d₈ permet d'obtenir un spectre bien résolu présentant de fortes similitudes avec le spectre obtenu en pyridine-d₅ sans éther couronne (Figure 83, bas). On constate par cette analyse que le système tend à conserver sa structure neutre dans les solvants faiblement coordinants.

85



Figure 83: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) du complexe (haut) [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 en pyridine-d₅, (milieu) [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 en THF-d₈, (bas) [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 en THF-d₈ après addition de dibenzo-18c-6 éther couronne (2.0 équiv).

Le suivi ¹H RMN dans le temps indique que le complexe **18** est stable en THF à température ambiante sous atmosphère d'argon pendant plusieurs semaines (Figure 196). Cependant, le spectre en pyridine-d₅ évolue dans le temps à température ambiante (Figure 84). Des signaux non identifiés commencent à apparaître après 24h à température ambiante indiquant la décomposition du complexe. Après 72h, les signaux du complexe **18** ont totalement disparu pour laisser place à une multitude de signaux non identifiés. L'évaporation à sec de l'échantillon pour analyse dans le THF-d₈ ne permet pas de rétablir le spectre présenté en Figure 83 (milieu). L'évaporation à sec de l'échantillon puis retour dans la pyridine-d₅ ne redonne pas non plus le spectre présenté en Figure 83 (haut) confirmant une réaction de dégradation irréversible par la pyridine et non un équilibre réversible comme le complexe [U(μ -bis-^{Me}naphtquinolen)]₂ (Figure 33).

Etant donné qu'une seule espèce est observée dans notre cas, il est justifié de se demander s'il s'agit de la forme dimérique [K[Nd(μ -bis-salphenNMe₂)]]₂ ou de la forme monomérique K[Nd(bis-salphenNMe₂)]. Premièrement, le spectre de masse d'un échantillon de complexe présente un pic unique à m/z = 1278.9 cohérent avec une formulation dimérique (Figure 231). Aucun pic pouvant être attribué à une espèce monomérique n'a été observé.



Figure 84: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) du complexe [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 en pyridine-d₅, 23 mM, après (bas) 0 hrs, (milieu) 16 hrs, (haut) 40 hrs.





Le coefficient de diffusion D d'une espèce est fonction de sa masse moléculaire M d'après la relation suivante qui a déjà été utilisée avec succès pour discriminer des architectures métallo supramoléculaires en solution. ^{167, 185, 186}

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/3}$$

La mesure des coefficients de diffusion a été réalisée par écho de spin avec gradient de champ pulsé (PFG-STE) dans la pyridine-d₅ à 298 K. Les valeurs trouvées pour les complexes

18 et **16-Nd-I** sont respectivement 3.43.10⁻¹⁰ m²/s et 4.04.10⁻¹⁰ m²/s, en accord avec une formulation dimérique pour le complexe **18** en assumant une formulation monomérique pour le complexe **16-Nd-I** (Table 26).

Les données électrochimiques obtenues par voltamètre cyclique du sel de ligand KsalphenNMe₂ et du complexe **16-Nd-I** en solution à 10 mM dans le THF sont présentées en Figure 86. Le sel de ligand présente une oxydation irréversible (E_{pa} = -0.35 V) et deux réductions irréversibles (E_{pc} = -2.92 V et -3.18 V, Δ = 260 mV). L'oxydation irréversible se situe dans la gamme de potentiel habituellement reportée pour l'oxydation de fonctions N,N diéthylamides.¹⁸⁷ Les deux réductions irréversibles sont dans la gamme de potentiel reportée pour la réduction de fonctions imines. ¹⁷⁶ Le cyclovoltammogramme du complexe **16-Nd-I** présente deux évènements rédox réversibles ($E_{1/2}$ = -2.14 V et -2.37 V, Δ = 230 mV) ainsi qu'un évènement rédox pseudo réversible ($E_{1/2} = -0.44$ V). Nous attribuons les deux réductions réversibles aux réductions des deux fonctions imines. La coordination au néodyme augmente substantiellement les potentiels des réductions du ligand comme ce qui été observé dans le cas des ligands base de Schiff tétradentates. En revanche, ces deux réductions surviennent à des potentiels beaucoup plus bas que les deux réductions irréversibles observées sur le cyclovoltammogramme du complexe [U(^{Me}naphtquinolen)₂]₂] $(E_{pc} = -1.45 \text{ V}, E_{pc} = -1.65 \text{ V})$. ¹⁶⁷ Ceci s'explique par la conjugaison plus faible des fonctions imines sur le ligand salphenNMe₂ comparativement au ligand ^{Me}naphtquinolen et donc une difficulté accrue pour introduire des électrons supplémentaires sur le squelette du ligand salphenNMe₂. Le fait que les réductions observées dans notre cas soient réversibles est tout à fait intéressant. En effet, il a été proposé que la formation du dimère $[U(\mu-bis-$ ^{Me}naphtquinolen)]₂ s'opère par réduction des fonctions imines du ligand ^{Me}naphtquinolen pour former dans un premier temps une liaison C-C intramoléculaire et de facto un complexe mononucléaire, suivi de la dimérisation avec un important réarrangement des ligands. L'irréversibilité des réductions était alors justifiée par la réversibilité très limitée des processus chimiques mis en jeu. La réversibilité des réductions observée dans notre cas nous pousse à envisager un mécanisme différent pour la formation du dimère 18 à savoir directement le couplage intermoléculaire des fonctions imines. Ceci est appuyé par le fait que l'encombrement stérique du ligand salphenNMe₂ est beaucoup plus faible que celui du ligand ^{Me}naphtquinolen, ce qui permet une proximité accrue pour la formation des liaisons

88

C-C intermoléculaires. La vague pseudo réversible à $E_{1/2}$ = -0.44 V est attribuée à l'oxydation de la N,N diméthylamine du ligand.



b) [Nd(salphenNMe₂)₂]I 16-Nd-I enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Le spectre d'absorption UV-Vis du complexe **18** dans la pyridine présente une très large bande d'absorption jusqu'à 450 nm qui explique la couleur très sombre en solution (Figure 90).

II.3.5 Réactivité rédox du complexe dimérique [K[Nd(µbis-salphenNMe₂)]]₂

Afin de déterminer si les électrons stockés dans les deux liaisons C-C du complexe **18** peuvent être impliqués dans des réactions de transfert électronique, nous avons étudié leur réactivité avec AgOTf et la 9,10-phénanthrènequinone. Le complexe **18** peut être oxydé chimiquement avec deux équivalents d'AgOTf pour former un mélange réactionnel complexe observé par ¹H RMN (Figure 88, haut), au sein duquel le complexe neutre [[Nd(salphenNMe₂)]₂(µ-bis-salphenNMe₂)] **19** a pu être cristallisé (Figure 87). Ce mélange réactionnel peut être oxydé par deux équivalents d'AgOTf supplémentaires pour donner le complexe original **16-Nd-OTf** identifié par ¹H RMN comme étant le seul produit final de cette séquence d'oxydation fractionnée (Figure 88, bas).



2 AgOTf pyridine, r.t. 2 Ag⁽⁰⁾

2 [Nd(salphenNMe₂)₂](OTf) 16-Nd-OTf Figure 87: Réactivité du complexe [K(THF)₃[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 avec AgOTf.



Figure 88: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) (haut) mélange réactionnel du complexe [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 en THF-d₈ avec AgOTf (2.0 équiv), (bas) mélange réactionnel du complexe [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 avec AgOTf (4.0 équiv) en pyridine-d₅.

Des études plus poussées seront menées pour déterminer les conditions expérimentales nécessaires à la synthèse quantitative du complexe **19** afin d'obtenir un système capable de réduire des substrats à deux ou bien à quatre électrons.

Des monocristaux de qualité suffisante pour permettre une analyse par DRX du complexe **19** ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans le mélange réactionnel en pyridine issu de

l'oxydation par deux équivalents d'AgOTf. La structure du complexe ainsi que les distances interatomiques moyennes sont présentées en Figure 89 et Table 14.



Figure 89: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique du complexe [[Nd(salphenNMe₂)]₂(μ-bissalphenNMe₂)] 19. (Gauche) vue de face. (Droite) vue de haut. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (orange) liaison C-C.

La structure à l'état solide du complexe **19** présente un complexe dimérique neutre composé de deux atomes de néodyme, chacun coordiné à un ligand monoanionique salphenNMe₂ et à un ligand tétraanionique μ -bis-salphenNMe₂ pontant entre les deux atomes de néodyme. La structure cristallographique possède un axe de symétrie C₂ perpendiculaire au plan Nd1- μ -O21- μ -O21'-Nd1'. Chaque atome de néodyme est heptacoordiné dans une géométrie prismatique trigonale dont une face du prisme est chapeautée. Chaque atome de néodyme est coordiné à quatre atomes d'azote et à trois atomes d'oxygène dont deux sont pontants. Globalement, toutes les distances qui lient le néodyme avec le ligand salphenNMe₂ sont très proches de celles trouvées dans le complexe **16-Nd-I** alors que celles qui lient le néodyme au ligand μ -bis-salphenNMe₂ sont très proches de celles trouvées dans le ligand salphenNMe₂ est largement plus courte que la distance C-N1 (1.303(11) Å) dans le ligand μ -bis-salphenNMe₂. La distance Nd1-N1 (2.543(8) Å) est plus longue que la distance Nd1-N21 (2.386(8) Å). Ainsi, les distances interatomiques sont donc en accord avec la formulation [[Nd(salphenNMe₂)]₂(μ -bis-salphenNMe₂)].

Table 14: Distances interatomiques moyennes (Å) du complexe [[Nd(salphenNMe₂)]₂(μ -bis-salphenNMe₂)] 19.

M-NMe ₂	M-N _{imino}	M-N _{amido}	M-O _{Ph}	$M-O_{\mu-Ph}$	C-N _{imino}	C-N _{amido}	C-C
2.71(5)	2.543(8)	2.386(8)	2.298(7)	2.40(4)	1.303(11)	1.479(10)	1.578(18)

Le spectre d'absorption UV-Vis du complexe totalement ré oxydé par AgOTf est similaire à celui du complexe **16-Nd-I** avec une bande d'absorption à 392 nm d'intensité similaire (20000 L.cm⁻¹.mol⁻¹).



Figure 90: Spectres d'absorption UV-Vis (298 K) de solutions à 0.5 mM en pyridine des complexes (vert) [K[Nd(μ-bissalphenNMe₂)]]₂ 18, (marron) [Nd(salphenNMe₂)₂]I 16-Nd-I, (orange) [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 avec 4 équivalents d'AgOTf.

Le complexe dimérique **18** réagit également avec deux équivalents de 9,10phénanthrènequinone dans la pyridine.



Figure 91: Réduction de la 9,10-phénanthrènequinone par le complexe $[K(THF)_3[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18.

Le produit caractérisé en solution par spectroscopie ¹H RMN à 273K en pyridine-d₅ présente un ensemble de quinze signaux paramagnétiques entre 30 ppm et -30 ppm, caractéristiques d'une espèce présentant une certaine symétrie en solution. L'analyse par spectrométrie de masse indique la formation du complexe [K(py)[Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phénanthrènediol)]] **20**. Des cristaux de qualité suffisante pour effectuer une analyse par DRX ont pu être obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de complexe en pyridine. La structure du complexe {[K(py)][Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phénanthrènediol)]}_∞ est présentée en Figure 92 accompagnée des distances interatomiques en Table 15.



Figure 92: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique (gauche) anion [Nd(salphenNMe₂)₂(9,10phénanthrènediol)]⁻, (droite) enchainement polymérique {[K(py)][Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phénanthrènediol)]}_∞. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (vert) néodyme, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (violet) potassium.

Table 15: Distances interatomiques moyennes (Å) du complexe {[K(py)][Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phénanthrènediol)]}...

	M-NMe ₂	M-N _{imino}	M-O _{Ph}	M-O _{diol}	C-N _{imino}
ſ	2.76(2)	2.63(3)	2.35(1)	2.370(8)	1.293(1)

La structure à l'état solide du complexe **20** présente un complexe polymérique où les anions [Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phénanthrènediol)]⁻ sont liés entre eux par des cations potassium pontants. Les anions adoptent deux orientations spatiales répétées alternativement Figure 92 (droite). L'atome de néodyme est coordiné à deux ligands salphenNMe₂ et au 9,10-phénanthrènediol par les deux atomes d'oxygène dans une géométrie carré antiprismatique distordue. Les deux ligands salphenNMe₂ sont positionnés tête bèche avec le phénol disposé presque parallèlement en face du cycle aromatique phénylène de l'autre ligand. Les distances inter plans dans les deux paires phénol/phénylène sont respectivement de 3.6(5) Å et 3.7(8) Å autorisant des interactions π - π .¹⁸³ Le ligand 9,10-phénanthrènediol est positionné au-dessus du néodyme dans un plan perpendiculaire à ceux définis par les ligands salphenNMe₂. Le cation potassium est coordiné à un atome d'oxygène du 9,10-phénanthrènediol et à un phénol de manière pontante. La réduction de la quinone en sa
forme catéchol est confirmée par l'analyse des distances interatomiques du ligand 9,10phénanthrènediol. La distance moyenne Nd-O_{diol} (2.370(8) Å) est relativement courte comme ce qui est attendu pour un ligand catécholate doublement chargé. Elle est du même ordre de grandeur que la distance moyenne Nd-O_{Ph} (2.35(1) Å) des ligands salphenNMe₂. Les distances C-O pour ce ligand (1.340(1) Å) sont en accord avec des liaisons C-O simples. Les distances moyennes C-N_{imino} (1.293(1) Å) et Nd-N_{imino} (2.63(3) Å) sont comparables à celles observées dans le complexe **16-Nd-I** et confirment l'oxydation du ligand. Comme pour les complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] les électrons stockés dans la liaison C-C sont disponibles pour réduire des substrats par des réactions multi-électroniques.

Puisque la sphère de coordination a été libérée de deux positions, le 9,10phénanthrènediolate de potassium a la possibilité de se coordiner au néodyme par ses deux atomes d'oxygène fortement donneurs contrairement au système K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] où il était observé à l'état libre en solution.

II.3.6 Réactivité du complexe dimérique [K[Nd(µ-bissalphenNMe₂)]]₂ avec CO₂

Il est important de préciser que le dimère $[U(\mu-bis-^{Me}naphtquinolen)]_2$, qui a une réactivité rédox similaire à celle du dimère **18**, ne réagit pas avec CO₂. L'oxydation irréversible des liaisons C-C du dimère $[[U(\mu-bis-^{Me}naphtquinolen)]_2$ est observée à $E_{pa} = -0.56$ V vs. Fc⁺/Fc alors que les oxydations réversibles du dimère **18** sont observées à $E_{1/2} = -2.14$ V et -2.37 V. Autrement dit, les liaisons C-C du dimère **18** sont beaucoup plus réactives que celle du dimère $[[U(\mu-bis-^{Me}naphtquinolen)]_2$. Ceci, additionné au fait que les électrons des liaisons C-C c sont disponibles pour réaliser des réductions de substrats, nous a fortement encouragés à étudier la réactivité du dimère **18** avec CO₂.

Lorsqu'une solution de complexe **18** en THF est mise en présence de deux équivalents de CO₂ à température ambiante, la couleur de la solution change rapidement du marron au jaune avec apparition d'un précipité blanc. L'analyse ¹H RMN de la suspension filtrée montre un signal très large centré à 7 ppm indiquant que le complexe a réagi (Figure 93). Le suivi du spectre ¹H RMN lors de l'addition progressive de CO₂ (entre 1 et 5 équivalents de CO₂, spectre entre chaque équivalent) permet d'observer l'apparition progressive du signal large en même temps que la disparition du complexe **18**.

94



Figure 93: Spectres ¹H NMR (298K, 200 MHz) en THF-d₈ du complexe [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 avec dibenzo-18-c-6 éther couronne (2.0 équiv) (haut) avant addition de ¹³CO₂, (bas) après addition de ¹³CO₂ (2 équiv).

Ce comportement est différent de celui du complexe **6** qui présentait une réactivité non sélective avec CO₂ mais avec des produits observables par ¹H RMN. La faible solubilité du complexe **18** en THF empêche de préparer un échantillon concentré. Ceci, additionné au fort paramagnétisme du complexe, fournit un spectre ¹³C RMN avec onze signaux peu intenses (Figure 94, haut). Le spectre après réaction avec ¹³CO₂ est peu informatif car il ne présente que les signaux du solvant et du ¹³CO₂ en excès à 125.8 ppm (Figure 94, bas).



Figure 94: Spectres ¹³C NMR (298K, 100 MHz) d'une solution saturée de complexe en [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18 en THF-d₈ (haut) avant addition de ¹³CO₂, (bas) après addition de ¹³CO₂ (2 équiv).

Ceci signifie que tous les produits contenant du ¹³C issus de la réaction du ¹³CO₂ ont précipité lors de la réaction. Effectivement, lorsque le mélange réactionnel est évaporé à sec et extrait au D₂O, l'analyse de la solution présente sept signaux bien définis à 179.5, 179.0, 178.4, 175.7, 175.4, 175.3 et 165.9 ppm (Figure 95). Le pic le plus intense à 165.9 ppm est attribué au $K_2^{13}CO_3$. ¹⁸⁸

Ceci a été confirmé grâce à l'augmentation de ce pic observée lors de l'addition de K₂¹³CO₃ à l'échantillon. Cependant, aucune trace de ¹³CO n'a été détectée. Les six pics restants ne correspondent ni au ligand libre, ni au complexe **18**, ni au complexe **16-Nd-I**. Ils ne correspondent pas non plus à des produits classiques de réduction du CO₂ (oxalate ¹³ $\delta \approx$ 162.2 ppm ¹⁸⁹, CO ¹³ $\delta \approx$ 184.6 ppm ¹⁹⁰, formiate ¹³ $\delta \approx$ 171.1 ppm ¹⁹¹). Cependant, leur déplacement chimique est caractéristique de fonctions carboxylates (175-180 ppm dans la littérature). En conséquence, ils sont attribués à des produits d'addition du ¹³CO₂ sur les cycles aromatiques des ligands comme ce qui a été observé pour le complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)].



(2 équiv).

La présence de carbonate de potassium dans le mélange réactionnel en tant que produit majoritaire est très prometteuse. Cependant, la présence de produits d'addition du CO₂ réduit sur le ligand est clairement le résultat du manque d'accessibilité du centre métallique auquel le CO₂ ne peut pas se coordiner. Ceci révèle donc qu'il n'est pas pertinent d'utiliser des ligands contenant des noyaux aromatiques réactifs dans cette réaction où des radicaux anions CO₂⁻⁻ sont très probablement générés. Il est important de rappeler que nous avons utilisé des ligands tridentates afin de synthétiser des complexes riches en électrons dont la sphère de coordination ne serait pas saturée et permette l'accès du substrat au métal.

Contrairement au complexe **6** qui comporte un atome de néodyme octacoordiné, le complexe **18** présente des atomes de néodyme heptacoordiné. Cependant, le caractère dimérique et l'impossibilité de se transformer en composé mononucléaire ne favorisent pas de manière idéale l'accès aux atomes de néodyme. La modification du système tétradentate en système tridentate n'a donc pas eu l'effet attendu sur la réactivité avec CO₂.

II.3.7 Autres réactivités du complexe dimérique [K[Nd(µ-bis-salphenNMe₂)]]₂

Nous présentons également des tests de réactivité préliminaires du CS_2 , du soufre élémentaire S_8 et du diazobenzène Ph-N=N-Ph pour déterminer si le complexe **18** est capable de réduire ces substrats. Les résultats présentés ci-dessous sont des tendances qu'il sera nécessaire de confirmer par la suite.

II.3.7.1 Réactivité avec CS₂

Le disulfure de carbone est un composé isoélectronique du CO₂ avec des atomes de soufre à la place des atomes d'oxygène. A température ambiante, il est liquide et plus réactif que son analogue oxygéné bien que les liaisons C=S soient moins polaires que les liaisons C=O. Comme il présente des modes de coordination et d'activation similaire, il est souvent considéré comme un bon modèle pour étudier l'activation du CO₂. La littérature sur l'activation de CS₂ par des complexes de lanthanides ne comporte que deux exemples et ceux-ci utilisent des complexes de Ln(II). Les produits de réduction formés dans ces deux cas sont du thiocarbonate CS₃^{2- 37}, du thioxoxalate [S₂CCS₂]^{2- 37} et un produit de réduction obtenu par couplage C-S [S₂CSCS]^{2-. 192} En comparaison, l'activation de CS₂ par les complexes d'uranium a été beaucoup plus étudiée. ^{193 194, 195 196, 197 198} A notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple de complexe métallique à ligand rédox-actif capable d'activer le CS₂. Il s'agit d'un complexe de Ni(I) à ligand bimpy réduit capable de transférer un seul électron à une molécule de CS₂.

L'addition de CS₂ sur le complexe **18** entraine un fort changement de couleur du marron vers le rose magenta. Le spectre ¹H RMN du mélange réactionnel indique une réaction sélective avec un nombre de signaux proche de ceux attendus pour un complexe oxydé. Cependant, aucun produit n'a pu être cristallisé.

97



Figure 96: Spectre ¹H NMR (298K, 200 MHz) en pyridine-d₅ du mélange réactionnel du complexe [K[Nd(µ-bissalphenNMe₂)]]₂ 18 avec deux équivalents de CS₂.

II.3.7.2 Réactivité avec Ph-N=N-Ph

A l'instar de CS_2 et CO_2 , le diazobenzène est un substrat modèle souvent utilisé pour étudier la réduction du diazote et le clivage des liaisons N-N. La réduction du diazobenzène par des complexes de lanthanide est très peu documentée et met en jeu des processus rédox centrés sur le lanthanide. ^{96 37}

Le complexe **18** permet la réduction de quatre équivalents de PhNNPh en radical monoanionique KPhNNPh avec un rendement de 60% (par rapport à PhNNPh). L'analyse des cristaux isolés par DRX a permis d'identifier le radical KPhNNPh sous forme de polymère 2D. La distance interatomique N-N montre que les atomes d'azote sont éloignés de 1.331(17) Å, ce qui est plus long que la distance interatomique dans le diazobenzène neutre (1.25 Å) ²⁰¹ en accord avec la présence d'une molécule de diazobenzène réduite par un électron. Le fort paramagnétisme engendré par la présence du radical KPhNNPh encore présent en solution rend la caractérisation du complexe oxydé par ¹H RMN difficile. Les efforts futurs se concentreront sur la cristallisation de ce complexe.



Figure 97: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique du composé KPhNNPh. (Gauche) unité asymétrique KPhNNPh. (Droite) enchainement polymérique {KPhNNPh}_∞. Ellipsoïdes à 50%. Code couleur : (bleu) azote, (gris) carbone, (violet) potassium.

II.3.7.3 Réactivité avec S₈

Les matériaux à liaisons Ln-chalcogènes présentent des propriétés magnétiques 202 203 et optiques ^{204 205, 206 207} très intéressantes et potentiellement applicables dans le domaine des molécules-aimants et dans le secteur de la télécommunication (fibre optique). La synthèse de tels matériaux emploie souvent des conditions expérimentales nécessitant des hautes températures. ²⁰⁸ Ainsi leur synthèse à température ambiante est un défi actuel. ²⁰⁴ D'autre part, le soufre élémentaire est un produit chimique récupéré en grande quantité lors de la désulfuration des matières fossiles. Son utilisation comme source d'atome soufré pour synthétiser des matériaux à liaison Ln-S de manière renouvelable est donc particulièrement pertinent. La littérature ne contient aucun exemples de complexes de lanthanides capables d'activer le soufre élémentaire (S₈) mais uniquement quelques exemples à base d'U(III) $^{209-212}$ et d'U(V)²¹³. En présence d'excès de soufre, les composés d'uranium peuvent former des composés polysulfures.²¹⁴ Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier l'activation du soufre par le complexe 18. La réaction d'une excès de S₈ sur une solution de complexe 18 nous a permis d'isoler des cristaux d'une espèce de soufre réduite, le composé polysulfure de potassium K₂S₆. Ce composé a déjà été identifié par DRX lors de la dégradation du soufre par le diphénylphosphine sulfure de potassium.²¹⁵ Dans notre cas, il pourrait provenir de la réduction du soufre par les électrons des liaisons C-C. Des études plus poussées seront effectuées pour déterminer le devenir du complexe de néodyme oxydé.



Figure 98: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du composé K₂S₆(THF)_{2.541}(pyridine)_{1.457}, molécules de solvant non représentées. (Gauche) K₂S₆. (Droite) enchainement polymérique {K₂S₆}_∞. Ellipsoïdes à 50%. Code couleur : (violet) potassium, (jaune) soufre.

II.4 Remarques et conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre concerne la synthèse de nouveaux complexes de lanthanides avec des ligands rédox-actifs. Des systèmes riches en électrons ont été préparés en utilisant différents ligands base de Schiff et ils ont été caractérisés par plusieurs techniques analytiques classiques de la chimie de coordination. L'étude préliminaire de leur réactivité a également été effectuée.

Ces études soulignent le potentiel des bases de Schiff à agir comme ligands rédox-actifs dans la chimie rédox des lanthanides. Ceci s'est traduit par la réduction puis le couplage des fonctions imines des bases de Schiff permettant d'accéder aux ligands amidophénolate octadentates bis-salophen et cyclo-salophen. Bien que le degré d'oxydation formel des ions lanthanides restent +III, il a été montré que ces systèmes pouvaient stocker deux et jusqu'à quatre électrons dans les liaisons C-C. De plus, l'étude de la réactivité de ces complexes a souligné leur capacité inédite à retourner dans leur état oxydé original de manière réversible. De tels complexes réduits, où le métal subsiste à son degré d'oxydation original de manière stable avec des électrons disponibles sur le ligand, sont très recherchés pour effectuer des réactions nécessitant des transferts multi-électroniques. Ceci est particulièrement intéressant pour les lanthanides qui sont connus pour effectuer des transferts mono-électroniques (+II \rightarrow +III) ou éventuellement des transferts di-électroniques s'ils sont associés dans un complexe dinucléaire. Dans ce contexte, la capacité d'un complexe de lanthanide(III) seul à effectuer des réductions multi-électroniques est un important pas en avant. On peut considérer ces complexes riches en électrons comme des équivalents synthétiques de Ln(I) qui ne sont pas accessibles par synthèse chimique.

Conjointement, nous avons montré grâce à des méthodes électrochimiques qu'une modification subtile du ligand permet de modifier considérablement les propriétés rédox des complexes. De plus, nos études ont démontrées que la formation et le clivage réversibles des liaisons C-C n'étaient pas limités au ligand salophen mais pouvaient être étendus à d'autres ligands base de Schiff de denticité inférieure.

Ainsi, nous avons identifié le ligand base de Schiff tridentate salphenNMe₂ comme ligand capable de réaliser des transferts multi-électroniques lorsqu'il est coordiné au Nd(III). La réactivité rédox de ce ligand est similaire à celle du salophen et implique la formation et le

101

clivage réversibles de liaisons C-C. Les complexes à ligand bis-salphenNMe₂ possèdent un site de coordination libre par rapport aux complexes à ligands bis-^Rsalophen, ce qui pourrait permettre de coordiner le substrat avant de lui transférer des électrons et de mieux contrôler la réactivité.

Outre la réactivité rédox avec des agents oxydants, nous étions particulièrement intéressés par la capacité de ces complexes très réactifs à réagir avec CO₂. Le complexe K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] **6** s'est montré assez réactif pour initier un transfert électronique du complexe, plus précisément du ligand, vers le CO₂. Il a également été montré que ces réactions de réduction du CO₂ n'étaient pas sélectives en l'état et qu'un travail restait à effectuer sur la conception des complexes et la compréhension de leur réactivité afin d'obtenir des systèmes avec une plus haute sélectivité.

Ce travail valide la preuve de concept et ouvre le champ d'étude de l'activation du CO₂ par des complexes de lanthanide à ligand rédox-actif. Les réactions rédox multiélectroniques centrées sur des ligands permettent d'envisager une nouvelle chimie rédox des lanthanides afin d'activer les petites molécules de manière inédite.

Etant donné le large catalogue de ligand base de Schiff disponible, de nombreuses opportunités sont envisageables pour diversifier les propriétés de ces systèmes.

CHAPITRE III

Stockage d'Electrons sur des Complexes de Cobalt à Ligands Base de Schiff

III.1 Bibliographie

Le cobalt (Co) est l'élément chimique de nombre atomique Z = 27, appartenant au bloc des métaux de transition (et donc aux métaux du bloc d) (Table 16). Son abondance dans la croûte terrestre est de 25 ppm et il est le métal le plus rare de la 4^{ème} période mis à part le scandium. ²¹⁶ La chimie de coordination du cobalt a été initiée en 1893 par Alfred Werner et ses travaux sur les complexes de Co(III)-amine [Co(NH₃)₆]Cl₃, [CoCl(NH₃)₅]Cl₂, *cis*-[CoCl₂(NH₃)₄]Cl, *trans*-[CoCl₂(NH₃)₄]Cl, [Co(H₂O)(NH₃)₅]Cl₃. ²¹⁷ Depuis ces travaux, la chimie de coordination du cobalt s'est énormément développée et tient une place importante dans le développement de catalyseurs utilisés à l'échelle industrielle. Actuellement, 11% de la production mondiale annuelle de cobalt sont utilisés pour la fabrication de catalyseurs. D'autre part, le cobalt est un élément essentiel à la vie puisqu'il est le métal au cœur du complexe cobalamine (ou vitamine B12 – complexe de Co(II) à ligand corrine) indispensable au développement du corps humain.

l'able 16: ivietaux de transition.													
21	22	23	24	25	26	27	28	29					
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu					
39	40	41	42	43	44	45	46	47					
Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag					
	72	73	74	75	76	77	78	79					
	Hf	Та	W	Re	Os	lr	Pt	Au					
	104	105	106	107	108	109	110	111					
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg					
								_					

III.1.1 Propriétés générales du cobalt

Le cobalt est présent dans la nature sous la forme d'un seul isotope ⁵⁹Co. L'isotope ⁶⁰Co créé artificiellement est celui présentant la plus grande demi-vie de tous les isotopes artificiels du cobalt (5.27 ans). Il est notamment utilisé pour la radiothérapie, la stérilisation industrielle et potentiellement comme arme nucléaire (« bombe salée »). Le cobalt possède toutes les propriétés classiques des métaux de transition et peut donc former des liaisons covalentes avec des ligands.

III.1.2 Degrés d'oxydation

Le cobalt présente plusieurs degrés d'oxydation, de –I à +V, les plus courants étant +II et +III. Seul le degré d'oxydation +II est stable en solution aqueuse à pH neutre puisque certains complexes de Co(III) sont capables d'oxyder l'eau. La géométrie des complexes de cobalt dépend de nombreux paramètres et notamment du degré d'oxydation dans lequel se trouve le cobalt.

Table 17: Configuration électronique des différents degrés d'oxydation du cobalt. Les configurations électroniques du cobalt métal et du Co(0) dans les complexes de coordination sont indiquées.

Degré d'oxydation	Co(-I)	Métal/Co(0)	Co(I)	Co(II)	Co(III)	Co(IV)	Co(V)
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰	[Ar]4s ² 3d ⁷ /[Ar]3d ⁹	[Ar]3d ⁸	[Ar]3d ⁷	[Ar]3d ⁶	[Ar]3d ⁵	[Ar]3d ⁴

III.1.2.1 Co(-I)

Le degré d'oxydation –I n'est pas commun dans la chimie de coordination du cobalt. Les exemples les plus connus restent les complexes Na[Co(CO)₄]²¹⁸ et H[Co(CO)₄]^{219, 220}, déterminés comme étant les espèces actives dans le cycle catalytique d'hydroformylation des alcènes. Cependant il existe quelques composés de Co(-I) avec des ligands phosphines²²¹

ou des ligands aromatiques, décrits comme des complexes de Co(-I) d¹⁰ où les électrons sont localisés sur le métal. ²²² Récemment, le complexe anionique [Co(anthracène)₂]⁻ a été présenté comme un précurseur idéal à la synthèse de nouvelles espèces de Co(-I). ²²³

III.1.2.2 Co(0)

Les ligands capables de stabiliser le Co(0) sont majoritairement des ligands σ -donneurs/ π accepteurs neutres comme les ligands carbonyles ou phosphines tertiaires PR₃. Un exemple très connu est l'octacarbonyle de dicobalt [Co₂(CO)₈] qui sert de précurseur à l'étude des composés de cobalt carbonyles ainsi que de catalyseur pour la réaction de Pauson-Khand.²²⁴ Le complexe trisphosphine [Co(PMe₃)₄] est le précurseur le plus utilisé pour la synthèse de complexes moléculaires de Co(0).

III.1.2.3 Co(I)

Les complexes de Co(I) possèdent en majorité des ligands π -accepteurs monodentates comme des phosphines²²⁵ ou des ligands carbonyles. Ils adoptent le plus souvent un nombre de coordination CN = 5 avec une géométrie bipyramide trigonale. ²²⁶ Leur intérêt majeur est qu'ils sont capables d'effectuer des réactions d'additions oxydantes Co(I) -> Co(III). Par conséquent, ils sont une excellente alternative au palladium pour effectuer des réactions de couplage croisé. ²²⁷ Cependant, il existe aussi des complexes de Co(I) stabilisés par des ligands multidentates N-donneurs²²⁸, bis-iminopyridines^{229, 230}, carbènes^{231, 232}, « pincers » PNP²³³, β-diketiminates²³⁴ ou bases de Schiff. ^{59, 66}

III.1.2.4 Co(II)

C'est le degré d'oxydation le plus courant et le plus stable pour le cobalt. De ce fait, les sels de Co(II) halogénures, acétates, sulfates et nitrates sont tous disponibles commercialement. Le Co(II) peut aussi bien former des complexes octaédriques, tétraédriques que des complexes pentacoordinés et plans carrés selon les ligands. La géométrie très variable des complexes de Co(II) est la conséquence d'une très faible différence entre les énergies de stabilisation des configurations octaédriques et tétraédriques. ²²⁶ Souvent pour un même complexe, les deux configurations sont reportées. A cause de leur configuration électronique d⁷, ils sont paramagnétiques et présentent des spectres ¹H RMN avec des signaux larges et une fenêtre de déplacements chimiques très large (pouvant aller de +100 à -100 ppm). Les

complexes de Co(II) sont utilisés comme précurseurs pour étudier la chimie des hauts et bas degrés d'oxydation du cobalt.

III.1.2.5 Co(III)

Ce degré d'oxydation est très répandu puisqu'un grand nombre de complexes de Co(III) sont extrêmement stables cinétiquement. ²³⁵ Ils peuvent adopter toutes les géométries avec une prédominance pour la géométrie octaédrique, souvent avec une configuration électronique d⁶ bas-spin et diamagnétique. Les complexes de Co(III) ont une forte affinité pour les ligands N-donneurs comme NH₃, NO₂ et les pont éthylènediamine ce qui explique pourquoi la chimie des complexes de Co(III) avec des ligands macrocycliques ou base de Schiff a été fortement développée. ²²⁶

III.1.2.6 Co(IV)

Mis à part quelques exemples de complexes dianioniques hexahalogénures [CoX₆]²⁻, il existe peu de complexes de Co(IV). Le premier exemple de complexe organométallique de Co(IV) a été reporté en 1986. Il s'agit d'un complexe tétraédrique d⁵ [Co(1-norbornyl)₄]. ²³⁶ Récemment, des études RPE ont démontré que des espèces de Co(IV) étaient impliquées dans l'oxydation électrochimique de l'eau par des complexes de cobalt^{237, 238}, ce qui a relancé l'intérêt pour ce degré d'oxydation. Malgré cela, très peu de complexes de Co(IV) avec des ligands base de Schiff. ^{239, 244}

III.1.2.7 Co(V)

La chimie de coordination du cobalt à très haut degré d'oxydation est extrêmement peu développée. Seulement deux exemples de complexes de Co(V) sont décrits dans la littérature. Il s'agit des complexes cyclopentadiènyl dihydrure disilane Cp*Co(H)₂(SiPh₂H)₂²⁴⁵ et trihydrure disilane avec le ligand «pincer» PSiNSiP { κ^2 -tBu₂PCH₂Me₂SiNSiMe₂CH₂tBu₂P(H)Si}Co=}(H)₃(SiH₂Ph)₂.²⁴⁶

III.1.3 Complexes de cobalt à ligands rédox-actifs

Contrairement aux lanthanides, le cobalt peut adopter un large nombre de degrés d'oxydation et effectuer des liaisons covalentes avec les ligands. On comprend alors pourquoi la chimie des complexes de cobalt à ligands rédox-actifs est beaucoup plus développée que celle des lanthanides. On peut établir une frontière naturelle pour diviser cette chimie en deux parties. D'un côté, les complexes de cobalt appauvris en électrons et de l'autre, les complexes de cobalt enrichis en électrons.

La chimie des complexes de cobalt à ligand rédox-actifs appauvris en électrons regroupe des complexes à ligands TACN-phénols, thiols et anilines²⁴⁷⁻²⁴⁹, *o*-benzènedithiolates [S,S]²⁵⁰⁻²⁵⁵, *o*-catécholates [O,O]²⁵⁶⁻²⁶¹ et *o*-phénylènediimides [N,N]^{262-266 267, 268}, [O,N] ^{263, 269-272}, [N,S] ²⁷³, bases de Schiff tridentates^{274, 275} et tétradentates²⁷⁶⁻²⁷⁹, dipyrroles bis-phénols²⁸⁰ et bipyridine bis-phénols ²⁸¹, des complexes à ligands octadentates possédant un noyau benzénique ^{282, 283}, à ligands smif ((2-py)CH)₂N] ^{284, 285}, nitrosos²⁸⁶ et nitrsoarènes.²⁸⁷

III.1.3.1 Complexes enrichis en électrons

Ces complexes sont souvent synthétisés par réduction multi-électroniques de complexe de Co(II). Elles sont génératrices de sous-produits si des conditions expérimentales strictement anhydres et anaérobiques ne sont pas employées.

Les ligands de type azaallylimine possèdent des protons acides sur le groupe méthylène en alpha des pyridines (Figure 99). Lorsque ces protons sont arrachés, les charges négatives générées sont conjuguées aux fonctions imines. Wolczanski et al. ont reporté la formation de liaisons C-C lors de la réaction du ligand ((2-py)CH₂N=C)₂CMe₂ avec le précurseur de Co(II) $[Co(N(TMS)_2)_2]$. ²⁸⁸ Les deux ligands anioniques $(N(TMS)_2)^{-1}$ jouent le rôle de base pour arracher les deux protons acides du ligand. Le complexe dinucléaire de cobalt final $[Co_2(\mu$ bis-(((2-py)CH₂N=C)₂CMe₂)] C contient trois liaisons C-C pontant deux ligands et une liaison Co-Co. Cependant, les auteurs précisent qu'il existe une incertitude sur le degré d'oxydation des deux atomes de cobalt. Il pourrait s'agir de deux atomes de Co(I) ou deux atomes de Co(II). Les deux premières liaisons C-C se formeraient par couplage radicalaire de deux fonctions imines réduites, simultanément avec une réduction des centres métalliques en Co(0) (intermédiaire A). La capacité réductrice du Co(0) permettrait ensuite de réduire une fonction imine sur chaque ligand pour former la troisième liaison C-C (intermédiaire B). Si on considère deux atomes de Co(II) dans le complexe final C, leur formation pourrait se faire par transfert d'un électron du cobalt vers le ligand. Si on considère deux atomes de Co(I), aucune réaction supplémentaire n'est nécessaire. Malgré cette ambiguïté, cet exemple très intéressant prouve le caractère rédox-actif des ligands azaallylimines coordinés au Co(II).



Figure 99: Formations de liaisons C-C lors de la réaction du [Co(N(TMS)₂)₂(THF)] avec un ligand neutre azaallylimine.²⁸⁸

Avec les ligands Cp, les α -iminopyridines sont parmi les ligands rédox-actifs qui ont été le plus étudiés dans la chimie de coordination. Ils sont capables d'accepter une forte densité électronique sur le squelette du ligand. ^{154, 155} Wieghardt *et al.* ont étudié la coordination au Co(II) et la réduction par le sodium de deux équivalents du ligand neutre L, L = 2,6-bis(1-méthyléthyl)-*N*-(2-pyridinylméthylène)phénylamine et ont isolé le complexe de Co(II) à ligands réduits [Co(L⁻)₂] (Figure 100). ^{287, 288} Les ligands prennent le dessus sur le cobalt pour stocker les électrons.



Figure 100: Non innocence des ligands α -iminopyrdine coordinés au cobalt. $^{^{289,\,290}}$

La réduction à deux électrons de ce complexe par un équivalent supplémentaire de sodium fournit le complexe de Co(II) à ligand mixte Na[Co(L⁻⁻)(L²⁻)] où le ligand (L²⁻) stocke deux électrons sous sa forme dianionique. Ainsi, trois électrons ont été stockés sur ce complexe où le degré d'oxydation du cobalt est toujours +II. Ce complexe très réduit est capable de réaliser l'addition oxydante de MeI en utilisant à la fois un électron stocké sur le ligand (L²⁻) et un électron stocké sur le métal pour former le complexe de Co(III) [Co(Me)(L⁻⁻)₂]. Ce système est un parfait exemple de la coopération métal-ligand dans la réactivité rédox des complexes de cobalt à ligands rédox-actifs.

Les ligands bis-iminopyridines (bimpy) offrent une stabilisation supérieure de la charge négative introduite grâce au squelette aromatique plus conjugué que celui des α -iminopyridines.²⁹¹ La réduction du système [Co(bimpy)Cl₂], déjà étudiée dans les années 2000, avait été identifiée comme fortement prometteuse pour effectuer la catalyse de polymérisation de l'éthylène.^{153, 292, 293} A l'époque, l'espèce mono réduite active avait été asumée comme étant un complexe de Co(I) à ligand neutre.^{294, 295} Récemment, Chirik *et al.* ont réétudié le système [Co(^{Ar}bimpy)Cl₂] où ^{Ar}bimpy = 2,6-(2,6-*i*-Pr₂-C₆H₅=CR)₂C₅H₅N, R = Me, Ph avec des substituants aromatiques sur l'azote de l'imine. Ceci dans le but de déterminer la structure électronique exacte des complexes mis en jeu dans la séquence de réductions multi-électronique (Figure 101).²²⁹



Figure 101: Réductions mono-, bi- et tri-électronique du complexe [Co(^{Ar}bimpy)Cl₂].²²⁹

Ainsi, le complexe de Co(II) [Co(^{Ar}bimpy)Cl₂] peut être mono-réduit par un excès de zinc pour former le complexe de Co(II) [Co(^{Ar}bimpy⁻)Cl]. Lors de la seconde réduction, le cobalt est réduit pour former le complexe de Co(I) [Co(^{Ar}bimpy⁻)]. Enfin, lors de la troisième réduction,

le ligand est réduit une seconde fois pour donner le complexe de Co(I) Na[Co(^{Ar}bimpy²⁻)]. Grâce à la RPE et aux mesures de moment magnétique, les auteurs ont déterminé que l'espèce mono-réduite est en fait un complexe de Co(II) à ligand radicalaire mono-réduit contrairement à une espèce de Co(I) à ligand neutre qui avait été postulée.

Le complexe mono-réduit Co(II) [Co(^{Ar}bimpy⁻)CI] présente une réactivité acide/base qui donne accès à une autre chimie rédox centrée sur le ligand (Figure 102). ²⁹⁶ Le ligand peut être déprotoné pour former un complexe de Co(II) à ligand énamide monoréduit. En présence d'agents oxydants précis comme Ph₃CCl, PhSSPh ou NO, il se produit un couplage oxydant entrainant la dimérisation du complexe énamide pour former le complexe dinucléaire de Co(II) [Co₂(μ -bis-^{Ar}bimpy⁻)X₂] où X = Cl, SPh, NO. Ce couplage est la conséquence directe de l'oxydation de la fonction ènamide en fonction imine. En présence d'agents oxydants moins encombrants, le couplage entre le complexe et l'agent oxydant est également observé. Enfin, le complexe [Co₂(μ -bis-^{Ar}bimpy⁻)X₂] peut être réduit par NaBEt₃H pour récupérer le complexe mononucléaire de départ.



Figure 102: Couplage oxydant et rupture réductrice de liaison C-C sur le complexe de cobalt [Co(^{Ar}bimpy)N₂].²⁹⁶

Dans la continuité de ces travaux, Chirik *et al.* ont étudié les complexes [Co(^{Alk}bimpy)Cl₂] où ^{Alk}bimpy = 2,6-(R=CMe)₂C₅H₃N, R = C₆H₁₁ (Cy), *i*-Pr, avec des substituants alcanes sur l'azote de l'imine. ^{230, 294}

De Bruin *et al.* ont étudié la chimie rédox du complexe bis-ligand $[CoL_2](PF_6)_2$, L = 2,6-bis[1-(4-méthoxyphénylimino)éthyl]pyridine, et ont déterminé la structure électronique des complexes synthétisés au cours de la séquence d'oxydation et de réduction. ²⁹⁷ En partant du complexe $[Co(L^0)_2]$ à ligands neutres, la première réduction entraine la réduction du métal en Co(I) puis la deuxième réduction entraine la réduction d'un ligand (Figure 103). Ce résultat contraste avec celui observé pour les complexes mono-ligand [Co(^{Ar}bimpy)Cl] et [Co(^{Alk}bimpy)Cl] où les réductions s'opèrent d'abord sur le ligand puis sur le métal. ^{229, 230, 294} Les différences entre ces trois exemples concernant les complexes de cobalt à ligand bisiminopyridine montrent clairement à quel point il est difficile de prédire le comportement de ce type de complexes lors des séquences de réduction multi-électroniques.



Dans un registre similaire, Chirik *et al.* ont prouvé le caractère rédox-actif du ligand biscarbènepyridine lors de l'étude de polymérisation catalytique du 1,1-diphényléthylène.²⁹⁸ En effet, le diphényléthylène peut s'additionner sur la position 4 de la pyridine (Figure 104). Des études spectroscopiques et structurales poussées ont permis de localiser la charge du complexe sous forme de radical en position 4 de la pyridine.²⁹⁸



Figure 104: Addition radicalaire du 1,1-diphényléthylène sur le ligand bis-carbènepyridine coordiné au cobalt.²⁹⁸

III.2 Travaux antérieurs

Le groupe de Floriani a démontré que les ligands tétradentates ONNO de type base de Schiff pouvaient être utilisés pour promouvoir une chimie rédox centrée à la fois sur le métal et sur le ligand dans des complexes de zirconium²⁹⁹, manganèse³⁰⁰, titane³⁰¹, vanadium³⁰¹ et niobium³⁰². Une partie de ses travaux porte sur les complexes de cobalt à ligands salen et salophen.

Les complexes [Co(salen^{R'})M] (R' = H, Et, *n*-Pr, M = Li, Na, K, Cs) sont synthétisés par réduction des complexes [Co(salen^{R'})] dans le THF par le métal alcalin correspondant (Figure 105). ^{59, 62} Lors de cette réduction, le cobalt est réduit de Co(II) en Co(I) et le cation alcalin M⁺ joue le rôle de contre-ion coordiné aux deux atomes d'oxygène des fonctions phénolates. Ainsi, les complexes [Co(salen^{R'})M] peuvent être vus comme des complexes bifonctionnels où le Co(I) joue le rôle d'une base de Lewis et le cation M⁺ joue le rôle d'un acide de Lewis.



Figure 105: Synthèse des complexes [Co(salen^{R'})M] et [Co(^{OMe}salen)Na]. ^{59, 66}

Un comportement similaire vis-à-vis de la réduction est observé pour le complexe $[Co(^{OMe}salen)]$ où le ligand est substitué par des groupements méthoxy en ortho de la fonction phénol. ⁶⁶ La différence majeure se situe au niveau du cation Na⁺ qui bénéficie de la coordination supplémentaire des atomes d'oxygène des groupements méthoxy. Ces complexes bifonctionnels sont des candidats idéaux pour activer les petites molécules polarisables comme le CO₂. Tous les complexes [Co(salen^{R'})M] et [Co(^{OMe}salen)Na] cités

précédemment sont capables d'effectuer une fixation réversible du CO_2 en formant les complexes [Co(salen^{R'})M(CO₂)] ^{59, 61, 62} et [Co(^{OMe}salen)Na(CO₂)] ⁶⁶ (Figure 106). Ces complexes ont été caractérisés dans les années 1970 par IR et analyse élémentaire. Une structure cristallographique obtenue par DRX présente le complexe [Co(salen^{*n*-Pr})K(CO₂)]_n⁶² comme un enchainement polymérique d'unités [Co(salen^{*n*-Pr})K(CO₂)] où le carbone électrophile du CO₂ est coordiné au cobalt tandis qu'un des atomes d'oxygène nucléophile du CO₂ est coordiné au potassium. Les distances interatomiques des deux liaisons C-O du CO₂ coordiné ont des longueurs quasi équivalentes (1.20(2) Å et 1.24(2) Å) et à peine plus longues que celle du CO₂ libre (1.155(1) Å) ³⁰³, indiquant une réduction quasiment nulle. Ceci est confirmé par le fait que la molécule de CO₂ fixée est très labile. Il suffit de mettre le composé sous un léger vide pour décoordiner la molécule de CO₂. Ainsi la quantité de CO₂ absorbée peut être mesurée à l'aide d'un appareillage adapté. ³⁰⁴ Cette labilité importante oblige la manipulation permanente de ces composés sous atmosphère de CO₂. Malgré la labilité du CO₂, ces travaux illustrent la pertinence d'utiliser les complexes bifonctionnels pour l'activation du CO₂.



Figure 106 : Réactivité des complexes (Co(salen^{R'})M] et [Co(OMe salen)Na] avec CO₂. ^{60, 62, 66} R = H pas de coordination à M, R = OMe coordination à M.



Figure 107 : Diagrammes Mercury de la structure à l'état solide de (gauche) l'anion [Co(salen^{n-Pr})(CO₂)], (droite) l'enchainement polymérique {[Co(salen^{Pr})(CO₂)K]}_∞, atomes de carbone du ligand salen^{n-Pr} non représentés. Atomes d'hydrogène non représentés. ^{60, 62}

La modification du pont de la base de Schiff autour du cobalt entraine la formation d'un produit de réduction radicalement différent. La réduction des complexes [Co(salophen)] et [Co(OMe salophen)] par le sodium dans le THF aboutit respectivement à la formation des complexes [Co₂(μ -bis-salophen)Na₂(THF)₆] et [Co₂(μ -bis- OMe salophen)Na₂(THF)₄] par couplage réductif des fonctions imines. ⁶⁶ Ainsi, une liaison C-C intermoléculaire est formée entre deux ligands base de Schiff (Figure 108). Contrairement au cas des complexes [Co(salen^{R'})] et [Co(OMe salen)], la réduction n'intervient pas sur le cobalt mais sur les ligands rédox-actifs. La formation de la liaison C-C transforme les ligands salophen tétradentates dianioniques en ligands bis-salophen octadentates hexaanioniques où deux atomes d'azote imines neutres deviennent des amidures chargés négativement. Ces deux complexes ont été caractérisés par IR, UV-Vis, analyse élémentaire et DRX mais aucune analyse RMN en solution n'a été effectuée par les auteurs.



Figure 108: Synthèse des complexes [Co₂(μ -bis-salophen)Na₂(THF)₆] et [Co₂(μ -bis-^{OMe}salophen)Na₂(THF)₄] R = H pas de coordination à Na, R = OMe coordination à Na. ⁶⁶

La réactivité des complexes $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-^{OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$ avec CO₂ proposée par les auteurs est présentée dans la Figure 10 et provoque le clivage de la liaison C-C. Cependant, aucune structure cristallographique n'a été obtenue et la présence de CO₂ au sein du produit de réaction n'a été prouvée que par analyse élémentaire et spectroscopie IR. D'après les auteurs, le clivage de la liaison C-C par réaction avec CO₂ est réversible. ⁶⁶ D'autre part, les complexes $[Co(^{OMe}salen)Na], [Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-^{OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$ peuvent effectuer l'addition oxydante du iodure de méthyle MeI et du chloroformiate de

méthyle ClC(O)OMe pour former les complexes de Co(III) $[Co(^{OMe}salen)(R)]$, [Co(salophen)(R)] et $[Co(^{OMe}salophen)(R)]$, R = Me, C(O)OMe.⁶⁶



Figure 109: Réactivité supposée des complexes $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-OME} salophen)Na_2(THF)_4]$ avec CO_2^{-66} R = H pas de coordination à Na, R = OME coordination à Na.

La similitude entre la réactivité du complexe $[Co(^{OMe}salen)(R)]$ et celle des complexes $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-^{OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$ vis-à-vis des agents oxydants laisse envisager que les électrons stockés dans la liaison C-C transitent par le cobalt.

Les études électrochimiques effectuées par Vianello et al. ont permis de comprendre plus précisément les étapes de réduction du complexe [Co(salophen)]. Le cyclovoltammogramme du [Co(salophen)] en solution dans le DMF présente cinq évènements rédox (Figure 110). Les vagues réversibles à $E_{1/2}$ = -1.12 V et -1.93 V (Figure 110, couples A/B et C/D) correspondent respectivement au couple Co^{II}/Co^{I} du [Co(salophen)] et à une première réduction du ligand. La vague cathodique irréversible observée à E_{pc} = -2.57 V (Figure 110, vague E) correspond à une deuxième réduction du ligand. L'espèce trianionique ainsi formée électrochimiquement est extrêmement basique et peut rapidement déprotoner le solvant ou l'électrolyte. La formation électro-induite de cette espèce est donc suivie d'une réaction chimique de protonation qui explique l'irréversibilité de la vague. L'épaulement anodique observé à E_{pa} = -1.65 V (Figure 110, vague F) est attribué au couple $Co^{II/I}$ de l'espèce protonée mentionnée ci-dessus. Enfin, la vague anodique observée à E_{pa} = -0.15 V (Figure 110, vague H) correspond à l'oxydation irréversible du ligand protoné qui permet de reformer le complexe [Co(salophen)]. La séquence des transferts d'électrons et de protons qui permet d'illustrer les évènements rédox est résumée dans la Figure 111.



Figure 110: Cyclovoltammogrammes de solution de [Co(salophen)] à 1.7 mM en DMF, NBu₄ClO₄ 0.1 M, 100 mV/s. ³⁰⁵



Figure 111: Transferts d'électrons et de protons sur le [Co(salophen)]. 305

Une seule référence présente la réduction électrochimique du CO_2 par le complexe [Co(salophen)]. ³⁰⁶ Cette étude a été réalisée dans l'acétonitrile avec l'électrolyte LiClO₄ à 0.1 M. Le produit de réduction observé par chromatographie en phase gazeuse est le monoxyde de carbone CO avec la précipitation de bicarbonate de lithium Li₂CO₃. Sur la base de ces observations, un cycle catalytique a été proposé (Figure 112). L'espèce active [Co(I)(salophen)]⁻ réagirait avec une molécule de CO₂ pour former le complexe Co(III)-carboxylate [Co(III)(salophen)Li(CO₂)]. Ce dernier réagirait avec une deuxième molécule de CO₂ pour former le complexe [Co(III)(salophen)Li(CO₂)] qui, après réduction et libération de Li₂CO₃, serait transformé en complexe [Co(II)(salophen)(CO)]. Une dernière réduction suivie de la libération d'une molécule de CO permettrait de régénérer le complexe de Co(I) initial. Le nombre de cycles catalytiques est faible, seulement 22 cycles avec une

efficacité de courant de 29% pour la formation de CO et 0.8% pour la formation de H₂, ce qui implique une perte de charge élevée justifiée par la destruction du complexe. De plus, l'ajout de quantités croissantes d'H₂O fait chuter considérablement la sélectivité en CO au détriment de la formation de H₂.



Figure 112: Cycle catalytique proposé pour la réduction du CO₂ par le complexe anionique [Co(salophen)]^{-, 306}

III.2.1 Remarques

Il reste plusieurs points à éclaircir au sujet de la chimie présentée par Florinai et *al.* concernant la réduction des complexes [Co(^Rsalophen)] et la réactivité avec CO₂.

Tout d'abord, le cyclovoltammogramme du complexe [Co(salophen)] présente trois réductions mono-électroniques dont les deux premières se situent clairement à des potentiels atteignables par réduction au sodium. ³⁰⁵ Or, pour synthétiser les complexes $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-^{OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$, Floriani *et al.* utilisent en moyenne deux équivalents de sodium alors qu'un seul électron est nécessaire. ⁶⁶ De plus, les auteurs n'ont pas effectué d'analyse ¹H RMN pour certifier qu'aucun sous-produit n'est formé lors des réductions. En effet, les seules techniques IR, UV-Vis, analyse élémentaire et DRX ne permettent pas d'affirmer avec certitude qu'aucun produit de sur-réduction n'est formé avec un tel excès de réducteur.

La différence de comportement en réduction entre les complexes [Co(^Rsalen)] et [Co(^Rsalophen)] est tout à fait intéressante. Cependant, nous sommes intrigués par la formation des complexes dinucléaires avec la liaison C-C et par l'éventualité d'observer le complexe mononucléaire [Co(I)(salophen)M] jamais détecté. Ceci aurait des implications

directes sur la réactivité avec CO₂. En effet, il est difficile de concevoir la reformation de la liaison C-C suite à la décoordination du CO₂. Encore une fois, des études ¹H RMN en solution pourraient permettre de mieux comprendre quelles sont les espèces réellement présentes en solution et laquelle de ces espèces est réellement impliquée dans la réaction avec CO₂.

Comme les complexes $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu-bis-OMesalophen)Na_2(THF)_4]$ ont été découverts chronologiquement après les études électrochimiques, ils n'entrent pas en compte pour l'interprétation des cyclovoltammogrammes. De plus, l'irréversibilité de certaines vagues électrochimiques pourrait être due à des impuretés provenant du solvant, notamment des traces d'eau. ³⁰⁵ De plus, l'étude catalytique présentée met en évidence la formation de H₂ alors que les expériences sont effectuées en absence de protons. ³⁰⁶ Certes détecté en faible quantité, la formation de H₂ est caractéristique de la réduction des protons, ce qui laisse encore envisager la présence de traces d'eau dans le milieu. Il faut donc rester critique vis-à-vis de cette étude électrochimique. Depuis la publication de ces résultats, cette chimie à fort potentiel n'a pas été approfondie. Les remarques présentées cidessus nous ont poussés à relancer les investigations sur ces systèmes.

III.3 Synthèse et caractérisation de complexes de cobalt à ligands base de Schiff tétradentates

III.3.1 Synthèse des complexes [Co(^Rsalophen)]

Nous avons premièrement synthétisé des complexes de Co(II) avec des sels de ligand K_2^R salophen en accord avec la procédure décrite dans la littérature (Figure 113).⁶⁶



Figure 113: Réaction de [CoCl₂(THF)] avec K₂^Rsalophen.

Le KCl et les complexes [Co(salophen)] **21** et [Co(^{OMe}salophen)] **23** précipitent partiellement lorsque les synthèses sont effectuées en THF. De plus, aucun solvant testé n'a montré une différence de solubilité suffisante pour séparer les complexes du KCl. Nous avons donc choisi de ne pas isoler ces deux espèces. D'autre part, aucune littérature ne décrit la synthèse du complexe [Co(^{tBu}salophen)] **22** dans des conditions anhydres. La synthèse la plus rigoureuse décrit la réaction du ligand protoné avec de l'acétate de Co(II) hydraté suivi d'une recristallisation dans un mélange de CH₂Cl₂/hexane pour réduire la quantité d'acide acétique et d'eau. ³⁰⁷ Cette voie de synthèse n'a pas été choisie pour notre travail car il est extrêmement difficile d'éliminer toutes les traces d'acide acétique et d'eau. Nous avons donc choisi de synthétiser le complexe **22** par la méthode utilisée pour synthétiser les complexes **21** et **23**. ⁶⁶ Cependant, le complexe **22** est soluble dans le DIPE alors que le KCl ne l'est pas, ce qui permet d'obtenir le complexe sans traces de KCl par simple filtration.

Mis à part le complexe **22** qui est soluble dans le THF, les complexes **21** et **23** sont respectivement peu et très peu solubles dans ce solvant. Ces complexes présentent des spectres ¹H RMN caractéristiques d'espèces paramagnétiques. La solubilité en THF des

123

complexes **21** et **23** permet d'enregistrer des spectres ¹H RMN en THF-d₈. Celui du complexe **21** présente six singulets larges dont cinq intègrent chacun pour 2H et un pour 4H (Figure 201). Celui du complexe **22** présente cinq singulets intégrant chacun pour 2H ainsi qu'un singulet large et un singulet fin intégrant chacun pour 18H (Figure 202). Enfin, le complexe **23** est bien soluble en DMSO et présente un spectre avec six singulets larges dont cinq intègrent chacun pour 2H et un pour 8H (Figure 203). Ces trois spectres sont cohérents avec des espèces ayant une symétrie C_{2v} en solution.

Ces trois complexes ont été caractérisés par spectroscopie de masse et spectroscopie UV-Vis (Figure 215). Ils présentent des bandes d'absorption caractéristiques de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles phénols et des liaisons C=N. ^{308, 309}

Floriani *et al.* ont montré que le complexe **21** pouvait subir jusqu'à trois réductions monoélectroniques. Nous avons donc étudié la possibilité de réduire chimiquement les complexes de Co(II) synthétisés.

III.3.2 Réduction des complexes [Co(^Rsalophen)] par des métaux alcalins

Les complexes de Co(II) sont réduits par les métaux alcalins (Na, K, Li). Par soucis de rapidité, il a été décidé de former et réduire *in-situ* les complexes de Co(II) afin de s'affranchir de toute purification laborieuse.

III.3.2.1 Réduction du [Co(salophen)] à 1 électron par le sodium



Figure 114: Synthèse et réduction *in-situ* du complexe [Co(salophen)] par le sodium.

L'addition d'un équivalent de sodium dans une suspension de complexe **21** dans le THF entraîne un changement de couleur du rouge foncé vers le vert sapin. L'analyse ¹H RMN du mélange réactionnel montre deux ensembles de signaux. Le premier ensemble est constitué de 7 signaux diamagnétiques entre 6.0 et 10.6 ppm, chacun intégrant pour 2H. (Figure 115,

marqueurs vert). Le deuxième ensemble est constitué de 14 signaux paramagnétiques allant de 50 ppm à -130 ppm, chacun intégrant pour 2H (Figure 115, marqueurs rouge).



Figure 115: Spectre ¹H RMN (298 K, 400 MHz) de la réduction du [Co(salophen)] 21 (0.504 M) avec 1 équivalent de sodium dans le THF-d₈.

Lorsqu'un échantillon de mélange réactionnel est dilué, la couleur de la solution passe du vert sapin au marron. Inversement, lorsqu'un échantillon de mélange réactionnel est concentré, il passe du marron au vert sapin. Cette observation nous a poussés à effectuer des analyses RMN à concentration variable afin d'identifier la présence d'un équilibre chimique. Les spectres ¹H RMN obtenus pour cinq échantillons distincts préparés à des concentrations croissantes ainsi qu'un tableau récapitulatif du ratio des espèces en fonction de la concentration sont présentés dans la Figure 116. La détermination du ratio est basée sur la comparaison des valeurs d'intégrales des pics diamagnétiques et paramagnétiques. Pour des concentrations inférieures à 10 mM, seuls les pics du complexe diamagnétique sont observés. Lorsque la concentration croît, on observe une augmentation de la quantité du complexe paramagnétique. Cependant, l'espèce paramagnétique n'a pas pu être obtenue sans l'espèce diamagnétique car le mélange précipite à partir d'une concentration de saturation égale à 0.504 M. Des spectres très similaires ont été obtenus en pyridine-d₅ (Figure 204). Nous avons attribué les signaux paramagnétiques à l'espèce [Co₂(μ -bissalophen)Na₂(THF)₆] **25** car cette espèce a déjà été observée par Floriani et *al.* lors de la réduction du complexe 21 par le sodium. ⁶⁶ Malheureusement, aucune mesure ¹H RMN n'a été effectuée. Pour cette espèce, on s'attend à un spectre avec des déplacements chimiques caractéristiques d'un complexe paramagnétique de Co(II) d⁷.

125



Figure 116: Spectres ¹H RMN (298 K, 400 MHz) de la réduction du [Co(salophen)] 21 avec 1 équivalent de sodium dans le THF-d₈ à concentration variable entre 53 et -34 ppm. Tableau du ratio dia. / para. en fonction de la concentration.

De plus, le nombre de 14 signaux, chacun intégrant pour 2H, est cohérent avec la symétrie C_i observée dans la structure à l'état solide de ce complexe. ⁶⁶ Par extension, nous avons attribué les signaux diamagnétiques au complexe bas-spin plan carré d⁸ de Co(I) **24**. Le nombre de signaux est cohérent avec une symétrie C_{2v} en solution. Une expérience COSY ainsi que l'analyse de la multiplicité des pics et des constantes de couplages ont permis d'attribuer chaque signal diamagnétique à un proton du complexe **24** (Figure 205). Le zoom sur les spectres ¹H RMN entre 0 et 15 ppm montre que l'environnement paramagnétique croissant créé par l'apparition progressive du complexe **25** entraîne un élargissement des signaux du complexe **24** (Figure 117). Le signal à 1.74 ppm du THF est également déplacé pour les concentrations 0.336 M et 0.504 M. Ces deux espèces ont pu être également être observées par ¹³C RMN (Figure 206).

Des monocristaux du complexe $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(1,4-dioxane)_8]$ ont été isolés par diffusion d'hexane dans une solution contenant le mélange **24/25** dans le 1,4-dioxane. La structure cristallographique n'est pas présentée car elle est identique à celle du complexe $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2(THF)_6]$ décrite par Florianie *et al.* à l'exception des solvants coordinés sur les cations sodium. Ceci confirme la présence du complexe dinucléaire de Co(II) à liaison C-C dans le mélange réactionnel de la réduction.



Figure 117: Spectres ¹H RMN (298 K, 400 MHz) de la réduction du [Co(salophen)] 21 avec 1 équivalent de sodium dans le THF-d₈ à concentration variable entre 15 et 0 ppm. Tableau du ratio dia. / para. en fonction de la concentration.

La mesure des coefficients de diffusion a été réalisée par écho de spin avec gradient de champ pulsé (PFG-STE) dans le THF-d₈ à 298 K et donne des valeurs $D_{dia} = 5.92.10^{-10}$ m²/s et $D_{para} = 5.17.10^{-10}$ m²/s respectivement pour l'espèce diamagnétique et l'espèce paramagnétique. Ces valeurs sont en accord avec la présence d'un complexe mononucléaire diamagnétique et d'un complexe dinucléaire paramagnétique en solution (Table 25).

Une étude RPE a été menée pour obtenir plus d'informations sur ce système. Le spectre RPE en solution du complexe **21** obtenu dans une mélange THF:DIPE 4:1 (Figure 118, a) est typique des complexes de Co(II) avec des environnements ONNO^{277, 281} ou porphyriniques. ^{310, 311} Il présente un signal anisotropique et un couplage hyperfin avec huit transitions provenant de l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire du cobalt ($I_{Co} = 7/2$). Un spectre RPE du mélange réactionnel de la réduction a été enregistré à 10 mM (Figure 118, b) et à une concentration de 30 mM (Figure 118, c). Le spectre du complexe **24** à 10 mM ne présente aucun signal, ce qui est attendu pour une seule espèce Co(I) d⁸ diamagnétique plan carré bas-spin S = 0. La majorité des complexes de Co(I) sont des complexes bas-spin, bien qu'il existe quelques complexes haut-spin qui présentent de ce fait des signaux RPE. ³¹² Le spectre du complexe **24** à plus forte concentration présente un signal anisotropique indiquant la présence d'une espèce paramagnétique à cette concentration en

accord avec l'étude ¹H RMN. Après recherche dans la littérature, nous n'avons trouvé qu'un seul spectre RPE pertinent pour comparer le spectre obtenu. Il s'agit du spectre du complexe de Co(II) [Co(L⁻)₂] où (L⁻) est un ligand iminopyridine réduit sous forme de radical présenté par Wieghardt *et al.* et décrit précédemment dans la partie bibliographie (Figure 100). ²⁸⁹ Le signal observé dans notre cas est assez différent de celui reporté par Wieghardt *et al.*, nous attribuons donc ce signal au complexe dinucléaire de Co(II) à ligand neutre **25**. Néanmoins, l'hypothèse que le signal provienne du complexe radicalaire [Co(II)(salophen⁻)Na] ne peut pas être écartée (voir ci-après). Néanmoins, cette étude RPE à concentration variable confirme bien la présence d'une seule espèce diamagnétique à faible concentration avec l'apparition d'une espèce paramagnétique à plus forte concentration. Le spectre RPE à l'état solide de cristaux du complexe [Co₂(μ -bis-salophen)Na₂(1,4-dioxane)₈] en suspension dans l'hexane présente un signal anisotropique très intense semblable à celui observé pour le mélange **24/25** en solution à 30 mM. Nous attribuons donc le signal observé pour le mélange **24/25** en solution à 30 mM à la seule espèce **25**.



Figure 118: Spectres RPE en bande X de solutions en THF:DIPE 4:1 (a) [Co(salophen)] 21, 10 mM, (b) [Co(salophen)Na(THF)_n] 24, 10mM, (c) [Co(salophen)Na(THF)_n] 24/[Co₂(μ-bis-salophen)Na₂(THF)₆] 25, 30 mM. (d) Spectre RPE en bande X de cristaux du complexe [Co₂(μ-bis-salophen)Na₂(1,4-dioxane)₈] en suspension dans l'hexane. Fréquence des microondes 9.64 GHz. Puissance 6.32 mW. T = 10.1 K.

Le fait de concentrer un échantillon de [Co(salophen)Na(THF)_n] puis de le diluer par le même facteur de dilution permet de revenir au même spectre ¹H RMN. Ainsi il est certain que le processus observé est réversible. Par conséquent, on peut considérer un équilibre chimique entre les complexes **24** et **25** dont les quantités sont régulées par la constante d'équilibre

 $K_{eq}(T)$ (Figure 119). Nous avons émis l'hypothèse que la formation de l'intermédiaire [Co(II)(salophen⁻)Na] soit l'étape initiale de cette dimérisation. Cela va dans le sens des données obtenues par ¹H RMN à concentration variable puisque augmenter la concentration augmente la probabilité de rencontre de deux radicaux et donc la quantité de complexe dinucléaire formé.



Figure 119: Equilibre rédox entre les complexes [Co(salophen)Na] et [Co₂(µ-bis-salophen)Na₂].

Les quantités en complexes **24** et **25** se stabilisent très rapidement après la préparation de l'échantillon. En effet, nous n'avons pas été en mesure d'observer une modification du ratio entre ces deux espèces par ¹H RMN (enregistrement du spectre 2 min, 5h, 48h après préparation de l'échantillon). Nous avons conclu que la cinétique de cet équilibre à température ambinate est très rapide.

Nous avons étudié cet équilibre par ¹H RMN en fonction de la température pour appréhender sa thermodynamique. Les spectres ¹H RMN à température variable sont présentés en Figure 120.

129


Figure 120: Spectres ¹H RMN (400 MHz) de la réduction du [Co(salophen)] 21 (0.393 M) avec 1 équivalent de sodium dans le THF-d₈ à température variable.

Lorsque la température diminue, la quantité d'espèce paramagnétique augmente. Le composé paramagnétique devient majoritaire par rapport au composé diamagnétique à partir d'une température située entre 0 et -20°C. Comme pour la concentration, la modification de la température à un effet réversible. A une température correspond un ratio des deux espèces précis qui n'est pas modifié par l'historique de température appliqué à l'échantillon. De plus on observe une modification des déplacements chimiques de l'espèce paramagnétique sur la plage de température étudiée, comme il est habituel pour une espèce paramagnétique.

Les constantes thermodynamiques de cet équilibre ont été déterminées à l'aide de la relation de Van't Hoff qui relie la constante d'équilibre de la réaction de dimérisation à la température selon l'équation:

$$Ln\left(K_{eq}(T)\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad ; \quad K_{eq} = \frac{[Co_{2}(\mu \text{-bis-salophen})Na_{2}]}{[Co(salophen)Na]^{2}} * C^{0}$$

$$C^{0}: concentration \ de \ référence = 1 \ mol. \ L^{-1}$$

Les ratios des deux espèces à différentes températures déterminés grâce à l'étude ¹H RMN à température variable a permis de calculer plusieurs valeurs de $K_{eq}(T)$ puis de tracer la droite Ln($K_{eq}(T)$) en fonction de 1/T (Figure 229). La droite obtenue présente un coefficient

directeur égal à - Δ H°/R et une ordonnée à l'origine égale à Δ S°/R. Les valeurs de Δ H° et Δ S° de cet équilibre de dimérisation sont respectivement -5.0 kcal/mol et -15.7 cal/mol/K. La valeur Δ G° est -0.32 kcal/mol ce qui signifie que la dimérisation est thermodynamiquement légèrement favorable à température ambiante. A -40°C, cette valeur diminue à -1.34 kcal/mol et augmente à 0.39 kcal/mol à 70°C. Des valeurs de Δ H° et Δ S° similaires, respectivement -5.8 kcal/mol et -26 cal/mol/K ont récemment été reportées pour l'équilibre de dimérisation en THF [YbCp*₂(3,8-Me₂phen)⁻⁻] = ½ [Yb₂(Cp*)₄(bis-3,8-Me₂phen)] (Figure 23) ¹⁴⁵ Ces valeurs sont dans la gamme de celles reportées pour les systèmes décrits dans la littérature, qu'ils soient purement organiques ³¹³⁻³¹⁹ ou basés sur des complexes de coordination ³²⁰. En accord avec celles de Nocton et al., nos valeurs prouvent que la liaison C-C formée par dimérisation de deux complexes est très faible comparée à une liaison C-C classiques (Δ H_f° ~ 70-100 kcal/mol). ^{321, 322}

III.3.2.1.1 Synthèse d'un complexe à valence mixte Co(I)/Co(II)

Le complexe [Co₂(salophen)₂Na] **26** peut être synthétisé par réaction stœchiométrique du complexe **24** avec le complexe **21** (Figure 121). Le spectre ¹H RMN du complexe **26** isolé présente des signaux caractéristiques très larges entre 0 et 11 ppm (Figure 207).

Des cristaux de qualité suffisante pour effectuer une analyse par DRX ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans le milieu réactionnel. La structure cristallographique du complexe **26** est présentée en Figure 122 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 18.

L'unité asymétrique est composé de deux unités Co(salophen) et d'un atome de sodium, ce qui, formellement, correspond à un Co(I) et un Co(II). Cependant, il n'y a aucun différence entre les deux unités Co(salophen) en termes de géométrie ou de distances interatomiques. Les atomes de cobalt ont un environnement plan carré très légèrement distordu. Les distances moyennes Co-N et Co-O sont respectivement 1.851(2) Å et 1.893(6) Å et la distance moyenne C-N des fonctions imine est de 1.309(5) Å en accord avec des liaisons doubles C=N.

131



Figure 122: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique de (gauche) unité asymétrique [Co₂(salophen)₂Na], (droite) enchaînement polymérique {[Co₂(salophen)₂Na]}. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) sodium.

Dans l'unité asymétrique, les unités Co(salophen) sont positionnées tête bêche parallèlement l'une au-dessus de l'autre et la distance Co-Co est de 2.8782(9) Å. Le cation sodium qui ponte les unités asymétriques entre elles est tétracoordiné par quatre atomes d'oxygène issu de deux ligands salophen. Au sein de la chaine polymérique, les unités asymétriques sont positionnées alternativement dans deux positions. Puisque les distances interatomiques sont quasiment identiques au sein des deux unités Co(salophen), il n'est pas possible d'attribuer un degré d'oxydation précis à chacun des atomes de cobalt. Ce composé est le mieux décrit comme un composé dinucléaire de cobalt à valence mixte Co(I)Co(II). Cette structure est proche de celle du complexe dinucléaire $[Co_2(salen)Na(THF)_2]$ obtenue par mélange équimolaire de [Co(salen)] et [Co(salen)Na]. ³²³ Ce dernier est aussi un composé à valence mixte Co(I)Co(II) mais non polymérique puisque la sphère de coordination du cation sodium entre deux molécules de Co(salen) est complété par deux molécules de THF. Les distances interatomiques dans ce complexe (Co-N = 1.850(5) Å, Co-O = 1.895(4) Å, C-N = 1.281 Å) sont du même ordre de grandeur que celles observées au sein du complexe **26**.

III.3.2.2 Réduction du [Co(salophen)] à 1 électron par le potassium

A notre connaissance, aucune réduction du complexe **21** avec des métaux alcalins autre que le sodium n'a été reportée dans la littérature.



[Co(salophen)K] 27

Figure 123: Synthèse et réduction *in-situ* des complexes de [Co(salophen)] 21 par le potassium.

L'addition d'un équivalent de potassium métallique dans une suspension de complexe **21** dans le THF entraîne un changement de couleur du rouge foncé vers le vert/marron. Le traitement de la réaction permet d'isoler le complexe [Co(salophen)K(THF)] **27** avec un rendement de 80%. Ce complexe est partiellement soluble dans le THF et présente une solubilité supérieure dans la pyridine. Le spectre ¹H RMN en solution enregistré dans le THFd₈ présente 7 signaux intégrant chacun pour 2H, tous situés entre 6.0 et 10.4 ppm. Cet ensemble de signaux est similaire à celui du complexe **24** et caractéristique d'une espèce diamagnétique Co(I) d⁸ plan carré de symétrie C_{2v} (Figure 124).



Figure 124: Spectres ¹H RMN (400 MHz, 298 K) dans le THF-d₈ des complexes (haut) [Co(salophen)K(THF)] 27 (0.090 M), (milieu) [Co(salophen)Na(THF)_n] 24 (0.020 M), (bas) [Co(salophen)Li(THF)_n] 28 (0.020 M).

Aucune autre espèce (diamagnétique ou paramagnétique) n'a été détectée lors de la réduction mono-électronique du complexe **21** par le potassium. Même à une concentration de 90 mM, là où le complexe **25** était déjà largement visible par ¹H RMN, aucune espèce dinucléaire de potassium n'a été détectée. Cela suggère que l'équilibre observé dans le cas du sodium ne se produit pas dans le cas du potassium.

Des monocristaux de qualité suffisante sont obtenus par diffusion lente de DIPE dans une solution de THF contenant le complexe. La structure cristallographique du complexe **27** est présentée en Figure 125 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 18.



Figure 125: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe polymérique {[Co(salophen)K(THF)]}_∞ (gauche) unité asymétrique, (droite) enchaînement polymérique. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) potassium.

Complexe	Co-N _{imino}	Co-N _{amido}	Co-O	C-N _{imino}	C-N _{amido}
[Co ₂ (salphen)Na ₂] 26	1.851(2)	/	1.893(6)	1.309(5)	/
{[Co(salophen)K(THF)]}∞ 27	1.829(8)	/	1.90(1)	1.303(3)	/
$[Co_2(py)_2(\mu-bis-salophen)Li_2(py)_4]$ 29	1.892(4)	1.875(4)	1.916(5)	1.298(6)	1.449(5)

Table 18 : Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes de Co avec les ligands salophen et μ -bis-salophen.

L'atome de cobalt a un environnement plan carré légèrement distordu puisque les distances moyennes Co-O et Co-N sont respectivement 1.90(1) Å et 1.829(8) Å et sont dans la même gamme de distances que celle de complexes de cobalt portant des ligands base de Schiff tétradentates ONNO. ^{307, 324, 325} Le contre-ion potassium de chaque unité asymétrique ponte un complexe adjacent pour former une chaine polymérique (Figure 125, droite). Ici le point critique est de savoir si le complexe doit être vu comme un atome de Co(I) coordiné à un ligand neutre ou bien un atome de Co(II) coordiné à un ligand réduit sous forme radicalaire.

Les distances Co-O et Co-N ne sont pas de bons indicateurs pour déterminer le degré d'oxydation du cobalt car elles varient peu en fonction du degré d'oxydation du cobalt. ³²³ En revanche, les distances C-N sont de bons indicateurs. Elles mesurent 1.300(10) Å et 1.306(10) Å et sont en accord avec la présence de deux doubles liaisons C=N³²⁴ alors que la liaison simple C-N dans le complexe **25** mesure autour de 1.464(7) Å. ⁶⁶ Par conséquent, l'analyse des distances de la structure cristallographique est en accord avec la présence d'un atome de Co(I) coordiné à un ligand salophen neutre.

Le spectre RPE du complexe **27** enregistré à 30 mM ne présente aucun signal et est similaire à celui du complexe **24** enregistré à 10 mM (Figure 126). Ceci confirme bien que l'équilibre n'existe pas dans le cas du potassium et que le complexe **27** est un complexe de Co(I) d⁸ diamagnétique plan carré en solution.



Figure 126: Spectre RPE en bande X d'une solution en THF:DIPE 4:1 à une concentration de 30 mM en complexe [Co(salophen)K(THF)] 27. Fréquence des microondes 9.6473 GHz. Puissance 6.33 mW. T = 10.1 K.



III.3.2.3 Réduction du [Co(salophen)] à 1 électron par le lithium

[Co₂(THF)₂(µ-bis-salophen)Li₂(THF)₄] 29

Figure 127: Réduction du [Co(salophen)] par un équivalent de lithium dans le THF.

L'addition d'un équivalent de lithium métallique dans une suspension de complexe **21** dans le THF entraine un changement de couleur du rouge foncé vers le vert sapin. L'analyse ¹H RMN du mélange réactionnel montre deux ensembles de signaux comme dans le cas de la

réduction au sodium. Le premier ensemble est constitué de 7 signaux diamagnétiques, chacun intégrant pour 2H, quasiment identiques aux signaux présents dans le spectre de **27** et **24** et pouvant être attribués au complexe **28** (Figure 124, marqueurs bleus). Le deuxième ensemble est constitué de 14 signaux paramagnétiques allant de 50 ppm à -130 ppm, chacun intégrant pour 2H (Figure 128, marqueurs rouge). Cet ensemble de signaux est attribué au complexe [$Co_2(THF)_2(\mu$ -bis-salophen)Li_2(THF)_4] **29** en considérant une symétrie C_i en solution. Comme pour le complexe **25**, la concentration d'une solution de THF-d₈ conditionne la quantité de complexe **29**. Plus la concentration augmente, plus la quantité en complexe **29** augmente (Figure 128).



Figure 128: Spectres ¹H RMN (298 K, 400 MHz) de la réduction du [Co(salophen)] 21 avec 1 équivalent de lithium dans le THF-d8 à concentration variable. Tableau du ratio dia. / para. en fonction de la concentration.

Des monocristaux de qualité suffisante sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de mélange réactionnel en pyridine après avoir vérifié par ¹H RMN que les deux espèces étaient aussi présentes dans ce solvant. La structure cristallographique du complexe **29** est présentée en Figure 129 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 18.



Figure 129: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Co₂(py)₂(μ-bis-salophen)Li₂(py)₄]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (rose) lithium, (orange) liaison C-C.

La structure se compose de deux unités de Co(py)(salophen)Li(py)₂ liées entre elles par une liaison C-C. La structure comporte un centre de symétrie au milieu de la liaison C-C. Au sein de chaque unité, le cobalt possède un environnement pyramidal à base carrée. Les positions du plan équatorial sont occupées par les atomes d'oxygène et d'azote du ligand salophen et la position axiale est occupée par un atome d'azote d'un solvant pyridine. Le lithium est tétracoordiné en environnement tétraédrique par les deux atomes d'oxygène du ligand salophen et par deux atomes d'azote des solvants pyridine. La distance moyenne Co-O autour du cobalt est de 1.916(5) Å. Les deux distances Co-N ne sont pas très différentes, respectivement Co1-N1 = 1.892(4) Å et Co1-N2 1.875(4) Å pour l'imine et l'amidure, ce qui peut être expliqué par la contrainte imposée par le ligand tétracoordinant. En revanche, la différence est plus appréciable sur les distances C-N avec C7-N1 = 1.298(6) Å et C14-N2 = 1.449(5) Å respectivement pour l'imine et l'amidure, en accord avec une double et une simple liaison. La distance C-C est de 1.581(8) Å. Toutes ces distances sont du même ordre de grandeur que celles observées sur le complexe **25** et permettent de formuler le complexe **29** comme un complexe de Co(II) avec un ligand réduit.

III.3.2.4 Spectres UV-Vis des complexes [Co(salophen)M(THF)_n], M = Li, Na, K

Les spectres UV-Vis des complexes [Co(salophen)M(THF)_n], M = Li, Na, K ont été enregistrés en solutions diluées dans le THF (2.10^{-4} M). Pour les trois complexes, les spectres sont quasiment identiques (Figure 130).



Figure 130: Spectres UV-Vis enregistrés dans le THF, concentration 0.2 mM, chemin optique 1 mm, (bleu) [Co(salophen)K(THF)] 27, (rouge) [Co(salophen)Li] 28, (vert) [Co(salophen)Na] 24.

La similarité entre les trois spectres UV-Vis vient confirmer le fait qu'à faible concentration, seul l'espèce mononucléaire est présente en solution. La bande de faible intensité ($\epsilon \approx 1000$ M⁻¹. cm⁻¹) autour de 575 nm observée pour chacun des trois complexes est caractéristique des transitions d-d dans les complexes de Co(I). ^{232, 234, 326} On distingue un faible déplacement bathochrome lorsque l'on passe du lithium vers le sodium puis vers le potassium pour les longueurs d'onde situées avant 500 nm. Cet effet est totalement dissipé sur la bande à 575 nm. Les bandes entre 250 nm et 450 nm étant attribuées à des transferts de type MLCT et la bande autour de 575 nm à une transition d-d, il est attendu que la modification du cation qui est plus proche du ligand que du métal, ait plus d'influence sur les transferts MLCT que sur la transition d-d.

Dans le cas du sodium et du lithium, des spectres à plus fortes concentrations pourraient permettre de détecter la présence des espèces **25** et **29**. Cependant, la réponse de l'instrument sature largement avant d'avoir atteint la concentration où ces espèces sont détectées par ¹H RMN. Avant cette concentration limite, aucune nouvelle bande n'est visible sur les spectres UV-Vis (Figure 216).

III.3.2.5 Réduction du [Co(salophen)] à 2 électrons et plus



Figure 131: Synthèse et réduction in-situ des complexes de [Co(salophen)] 21 par le potassium ou le potassium graphite.

La réduction du complexe **21** par une quantité de réducteur (potassium, potassium graphite ou sodium) supérieure ou égale à 2 équivalents entraine un changement de couleur du rouge vers le vert sapin. Les spectres ¹H RMN obtenus sont présentés en Figure 132. De manière assez intéressante, les spectres obtenus pour des réductions à deux équivalents de KC₈ ou de Na sont assez similaires alors que le comportement à l'issu de la réduction monoélectronique était différent. Le nombre de signaux indique une symétrie en solution plus faible que celle des complexes [Co(salophen)M(THF)_n]. Malheureusement, aucune espèce n'a pas pu être cristallisée.



de réducteurs dans le THF-d₈.

Cette série d'expériences montre bien que la réduction par un excès de réducteur entraine une réactivité différente des réductions avec un seul équivalent de réducteur et justifie la raison pour laquelle il faut reconsidérer les résultats reportés par Florinai *et al.* ⁶⁶

III.3.2.6 Réduction du [Co(^{OMe}salophen)] à 1 électron par le potassium

La réduction du complexe [Co(^{OMe}salophen)] **23** par le sodium en excès présentée par Floriani *et al.*, conduit à la formation du complexe [Co₂(μ -bis-^{OMe}salophen)Na₂(THF)₄]. Les résultats obtenus ci-dessus montrent que la nature du cation joue un rôle important sur la structure du composé final. Nous avons voulu déterminer l'effet du cation avec le ligand

^{OMe}salophen qui possède deux sites de coordination supplémentaires pour coordiner le cation. L'addition d'un équivalent de potassium à une suspension de complexe **23** dans le THF entraîne un changement de couleur du rouge foncé vers le marron. Le traitement de la réaction permet d'isoler le complexe $[Co(^{OMe}salophen)K(THF)]$ **30**. Ce complexe est très peu soluble dans le THF et dans la pyridine. Le spectre ¹H RMN en THF-d₈ comporte sept signaux entre 3.6 et 10.3 ppm (Figure 134). Six signaux intègrent chacun pour 2H tandis que le signal à 3.6 ppm est confondu avec un des signaux du THF et intègre pour environ 6H. Cet ensemble de signaux est caractéristique d'une espèce diamagnétique Co(I) d⁸ plan carré de symétrie C_{2ν}.



Figure 133: Synthèse et réduction *in-situ* des complexes de [Co(^{OMe}salophen)] 23 par le potassium.



Figure 134: Spectre ¹H RMN (298 K, 200 MHz) du complexe [Co(^{OMe}salophen)K(THF)] 30 dans le THF-d₈.



Figure 135: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Co(^{OMe}salophen)K(THF)]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) potassium.

Des monocristaux du complexe **30** sont obtenus par diffusion lente de DIPE dans une solution de THF contenant le complexe. La structure cristallographique du complexe **30** est présentée en Figure 135 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 19.

L'atome de cobalt possède un environnement plan carré légèrement distordu. Les distances moyennes Co-O et Co-N sont respectivement 1.884(8) Å et 1.833(6) Å et sont dans la même gamme de distances que celles du complexe **27**. Les deux distances C7-N1 et C14-N2, respectivement 1.329(2) Å et 1.324(2) Å, sont en accord avec la présence de deux doubles liaisons C=N. ³²⁴ Le contre-ion potassium est situé dans la poche dessinée par les quatre atomes d'oxygène du ligand ^{OMe}salophen. Cependant, il est situé légèrement au-dessous du plan défini par les atomes O1O2O3O4 à une distance de 0.64(1) Å. Sa sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène d'une molécule de THF. Contrairement à ce qui est observé au sein du complexe polymérique {[Co(salophen)K(THF)]}_∞, la coordination accrue du cation potassium du complexe **30** le maintien plus près du complexe et l'empêche de ponter d'autres complexes.

 Complexe
 Co-N_{imino}
 Co-O
 C-N_{imino}

 [Co(^{OMe}salophen)K(THF)]
 30 1.833(6)
 1.884(8)
 1.327(3)

Table 19 : Distances interatomiques (Å) du complexe [Co(^{OMe}salophen)K(THF)] 30.

En combinant les spectres ¹H RMN et la structure à l'état solide du complexe **30** et en les comparant aux données obtenues précédemment pour le complexe **27**, on peut affirmer que le comportement rédox de ces deux complexes est identique. En conclusion, la modification du ligand par ajout de bras méthoxy ne semble pas créer de modification lors de la réduction mono-électronique par le potassium.

III.3.2.7 Réduction du [Co(^{OMe}salophen)] à 1 électron par le sodium

Il faut rester critique sur les résultats obtenus par Floriani *et al.* car cette réaction est décrite avec un excès de réducteur (2.36 équivalents de sodium par équivalent de complexe **23**⁶⁶ alors qu'il a été démontré que plusieurs réductions successives avec des potentiels accessibles étaient possibles pour ces systèmes. ³⁰⁵ De plus, aucune donnée ¹H RMN n'est disponible pour vérifier les espèces présentes en solution dans le mélange réactionnel. Nous avons donc décidé de réaliser des réductions avec des quantités croissantes de réducteur

(entre 1 équivalent et un fort excès) et d'analyser les différents mélanges réactionnels par ¹H RMN.



Figure 136: Synthèse et réduction *in-situ* des complexes de [Co(^{OMe}salophen)] 23 par le sodium.

Une suspension rouge de complexe **23** peut être réduite par un équivalent de sodium pour former une suspension marron. L'espèce formée présente un spectre ¹H RMN très proche de celui du complexe **30** avec sept signaux, six d'entre eux intégrant pour 2H et un singulet intégrant pour 6H (Figure 137). Ces signaux sont donc assignés au complexe [Co(^{OMe}salophen)Na(THF)] **31**. Lorsque la suspension est réduite avec une quantité comprise entre 1 et 1.5 équivalents de sodium (1.0, 1.1 et 1.5 équivalents), le spectre ¹H RMN évolue progressivement.



dans le THF avec différents équivalents de sodium. Au-delà de 1.5 équivalents et jusqu'à 2.5 équivalents de sodium (2.2 et 2.5 équivalents), la

Au-dela de 1.5 equivalents et jusqu'à 2.5 equivalents de sodium (2.2 et 2.5 equivalents), la couleur du mélange prends une teinte vert sapin et un nouveau spectre ¹H RMN est observé (Figure 208). Pour 2.0 équivalents de sodium, ce spectre est le plus propre et présente 28 signaux regroupés entre 20 et -30 ppm qui sont assignés à une espèce unique totalement dissymétrique (Figure 139). Obtenir des monocristaux de cette espèce est un objectif en

cours. Ce produit pourrait être le complexe dinucléaire de Co(I) $[Co_2(\mu-bis-O^{Me}salophen)Na_4(THF)_n]$ où les deux atomes de Co(II) ont été réduits en Co(I).

Au-delà de 2.5 équivalents, la couleur du mélange devient marron foncé. Un nouveau spectre RMN composé d'un unique signal extrêmement large entre -5 et 15 ppm est observé (Figure 209). Le complexe $[Co_3(\mu-tris-^{OMe}salophen)Na_6(THF)_8]$ a pu être cristalisé depuis le mélange réactionnel et identifié par DRX cependant la qualité moyenne des cristaux n'a pas permie une analyse fine des distances interatomiques. La structure du complexe $[Co_3(\mu-tris-^{OMe}salophen)Na_6(THF)_8]$ est présentée en Figure 138.



Figure 138: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Co₃(μ-tris-^{OMe}salophen)Na₆(THF)₈]. Ellipsoïdes à 50%. Molécules de solvants et atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) sodium.

Il s'agit d'un complexe trinucléaire où les trois ions cobalt sont coordinés aux ligands décaanionique pontant tris-salophen. Ce ligand est issu du couplage de trois ligands salophen par deux liaisons C-C. Le calcul de la charge formel du complexe induit la présence de deux ions Co(I) et un ion Co(II).

La comparaison du spectre ¹H RMN du mélange réactionnel et de celui des cristaux dissouts en THF-d₈ a permis détablir que le complexe [Co₃(μ -tris-^{OMe}salophen)Na₆(THF)₈] est l'unique produit de réaction.



Figure 139: Spectres ¹H RMN (298 K, 200 MHz) en THF-d₈ du complexe [Co₃(μ-tris-^{OMe}salophen)Na₆(THF)₈].

Au-delà de 3.5 équivalents, le sodium n'est plus consommé par la réaction et reste en suspension dans le mélange réactionnel.

III.3.2.8 Discussion

Les résultats présentés précédemment montrent clairement la coexistence de deux espèces mononucléaires et dinucléaires lorsque la réduction du [Co(salophen)] 21 est effectuée par du sodium ou du lithium, alors que pour la réduction au potassium, seule l'espèce mononucléaire est observée. Il y a donc une forte influence de la nature du cation. Ces cations diffèrent principalement par leur rayon ionique r (r_{K+} = 1.37 Å> r_{Na+} = 0.99 Å > r_{Li+} = 0.49 Å)¹⁷⁸ On voit clairement sur les représentations « Spacefill » que le rayon ionique de l'ion K⁺ ne lui permet pas d'être encapsulé dans le plan des phénols, alors que le rayon ionique plus faible des cations Na⁺ et Li⁺ le leur permet (Figure 140). De plus, l'espèce dinucléaire n'est présente qu'à des concentrations élevées et nous avons montré que le [Co(salophen)K(THF)] 27 soluble complexe était moins que les complexes [Co(salophen)Na(THF)_n] 24 et [Co(salophen)Li(THF)_n] 28. Il est possible que dans le cas du potassium, le complexe ne soit pas assez soluble pour être présent en solution à une concentration suffisante pour permettre la dimérisation. Cet argument pourrait expliquer pourquoi la dimérisation ne se produit pas dans le cas du potassium.

Concernant la réduction du [Co(^{OMe}salophen)] **23**, aucune espèce paramagnétique dinucléaire n'a été observée pour la première réduction, que ce soit en réduisant avec un équivalent de potassium ou avec un équivalent du sodium. Ces résultats contrastent avec ceux présentés par Floriani *et al.* Cependant, il est possible que l'espèce diamagnétique

observée par ¹H RMN (assumée [Co(^{OMe}salophen)Na(THF)_n] **31**) cristallise sous la forme [Co₂(μ -bis-^{OMe}salophen)Na₂(THF)_n].



Figure 140: Diagrammes Mercury Spacefill des complexes (gauche) [Co(salophen)K(THF)], (milieu) [Co₂(μ -bis-salophen)Na₂(THF)₆]²¹, (droite) [Co₂(py)₂(μ -bis-salophen)Li₂(py)₄]. Atomes d'hydrogène et molécules de solvant non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) potassium, sodium, lithium.

III.3.3 Etude de la réactivité des complexes [Co(^Rsalophen)M] avec CO₂

Les résultats publiés par Floriani *et al.*, notamment la réactivité vis à vis du CO₂, ne tenaient pas compte de la présence simultanée des espèces mononucléaires et dinucléaires. ⁶⁶ Il était assumé que seules les espèces dinucléaires $[Co_2(\mu\text{-bis-salophen})Na_2(THF)_6]$ et $[Co_2(\mu\text{-bis-}^{OMe}salophen)Na_2(THF)_4]$ étaient présentes en solution lors de la réaction avec CO₂ et que les électrons stockés dans les liaisons C-C des complexes étaient partiellement transférés au CO₂ de manière réversible (Figure 109, Figure 10). Par conséquent, nous avons décidé d'étudier comparativement la réactivité du complexe **27** et celle des mélanges **24/25** et **28/29**pour déterminer laquelle de l'espèce mononucléaire ou dinucléaire réagit avec CO₂ et de quelle manière.

III.3.3.1 [Co(salophen)K(THF)]

Nous avons commencé par étudier la réactivité du complexe 27 avec CO₂.



Figure 141: Fixation réversible de CO₂ sur le complexe [Co(salophen)K(THF)] 27.

Lorsque du CO₂ gazeux est mis à diffuser lentement sur une solution marron de complexe 27 dans le THF, on observe la formation lente d'un précipité marron après quelques heures. Lorsque la solution de complexe est mise rapidement sous atmosphère de CO₂, le précipité apparaît en guelgues minutes. Ce précipité peut être solubilisé dans le THF-d₈ pour enregistrer un spectre ¹H RMN. Celui-ci présente six signaux entre 5 et 10 ppm, cinq d'entre eux intégrant pour 2H et un pour 4H. Ce spectre présente de fortes similitudes avec celui du complexe **27** (Figure 210). Lorsque la réaction est effectuée avec du ¹³CO₂ marqué, le spectre ¹³C RMN du précipité dissout dans le THF-d₈ présente un signal unique à 125.8 ppm (Figure 211). Aucune référence n'a été trouvée pour la ¹³C RMN d'une molécule de CO₂ coordinée à un complexe de Co(I). Cependant on trouve une grande diversité de déplacements chimiques pour les atomes de carbone des molécules de CO₂ coordinées à des centres métalliques selon le mode de coordination η^{1} -**C**OO, η^{2} -**CO**O ou η^{1} -**O**CO. ³²⁷ Le déplacement chimique observé ici est extrêmement proche de celui de la molécule de CO₂ libre. En sachant que le précipité a été isolé et séché avant d'enregistrer les spectres ¹H et ¹³C RMN, ce signal provient du ¹³CO₂ relargué dans la solution. Ceci permet d'affirmer que le complexe 27 fixe le CO₂ et précipite dans le THF puis relargue facilement le CO₂ lorsque le précipité est dissout dans du THF pur. Le complexe 27 est donc capable de fixer réversiblement le CO₂ à la manière des complexes [Co(salen^{R'})M] (R' = H, Et, Pr, M = K, Na, Li, Cs) et [Co(^{OMe}salen)Na]. 59, 62, 66

III.3.3.2 [Co(salophen)Na(THF)_n]/[Co₂(μ -bis-salophen)Na₂(THF)_n]

Un mélange **24/25** dans le THF-d₈ à une concentration globale de 0.200 M a été mis en présence de 1 bar de CO₂. La comparaison des spectres ¹H RMN avant et après exposition au CO₂ montre clairement la disparition du complexe **24** alors que le complexe **25** est toujours présent (Figure 142). On note l'apparition de cinq nouveaux signaux assez larges entre 5 et 8 ppm correspondant à l'apparition du complexe [Co(salophen)Na(CO₂)(THF)_n]. La comparaison des intégrales des signaux de l'espèce **25** par rapport au solvant et à l'étalon interne (hexane) avant et après introduction CO₂ indique que la quantité en complexe **25** a nettement diminué. Ce spectre ¹H RMN intermédiaire indique que le complexe mononucléaire **24** réagit prioritairement avec CO₂ par rapport au complexe **25**. En ajoutant du CO₂, on observe la disparition des signaux du complexe **25**.



Figure 142: Spectres ¹H RMN (298 K, 400 MHz) entre -18 et 20 ppm de (bas) [Co(salophen)Na(THF)_n] 24/[Co₂(μ-bis-salophen)Na₂(THF)_n] 25 dans le THF-d₈, 0.200 M, (haut) même échantillon, 1h après introduction de 1 bar de CO₂.

Gardant à l'esprit l'équilibre dynamique entre les complexes **24** et **25**, on en déduit que lorsque le complexe **24** est consommé par la réaction avec CO_2 , le complexe **25** se transforme en complexe **24** pour continuer la réaction avec CO_2 (Figure 143). Ainsi, le complexe **25** agit comme une réserve de complexe **24**. Les tentatives pour faire croître des monocristaux du produit de réaction avec CO_2 n'ont pas fonctionné.



Figure 143: Succession d'équilibres menant du complexe [Co₂(µ-bis-salophen)Na₂(THF)_n] 25 au complexe [Co(salophen)Na(CO₂)(THF)_n].

III.3.4 Etude électrochimique

Afin de mieux comprendre les propriétés rédox de ces complexes de cobalt, des études électrochimiques ont été réalisées. Les données obtenues par cyclovoltamétrie sont

présentées pour les complexes **21**, **22** et **23** en solution dans le THF à 1 mM avec différents électrolytes. Le K[BAr^F] a été utilisé car K[PF₆] est insoluble en THF. Tous les potentiels sont référencés par rapport au couple Fc^+/Fc .

III.3.4.1 Etude électrochimique des complexes de Co(II)

Le cyclovoltammogramme enregistré pour le sel de potassium du ligand salophen en THF ne présente aucun processus rédox entre 0 et -2.5 V Ceci est en accord avec le potentiel de réduction observé pour la forme déprotonée du ligand salophen (-2.47 V vs. SCE, ie. -2.85 vs. Fc^+/Fc dans le DMF). ¹⁷⁶ Le complexe **21** présente deux événements rédox réversibles à $E_{1/2}$ = -1.65 V et $E_{1/2}$ = -2.51 V, un épaulement anodique à E_{pa} = -2.32 V et une réduction irréversible à E_{pc} = -3.36 V (Figure 144). Un cyclovoltammogramme similaire est observé pour le complexe **21** en solution dans le DMF (Figure 110, 1.7 mM, [NBu₄][ClO₄] 0.1 M, 100 mV/s). 305 Dans cette étude, les potentiels observés sont $E_{1/2}$ = -1.50 V, $E_{1/2}$ = -2.31 V, E_{pa} = -2.18 pour l'épaulement anodique et E_{pc} = -3.35 V pour la réduction irréversible vs. Fc⁺/Fc en utilisant une conversion d'électrode de référence adaptée. 328 Dans notre cas, un déplacement de 150-200 mV vers les potentiels négatifs est observé et peut être expliqué par la différence de solvants utilisés. En effet les potentiels rédox dans les complexes de base de Schiff sont très dépendants de l'environnement du cobalt et notamment du solvant s'il est coordinant. ^{329, 330} Par analogie à cette étude, les vagues que nous observons peuvent donc être respectivement attribuées aux couples Co^{II/I}, première puis deuxième réduction du ligand. Le complexe 22 présente un cyclovoltammogramme similaire avec trois vagues rédox réversibles à $E_{1/2}$ = -0.08 V, $E_{1/2}$ = -1.78 V et $E_{1/2}$ = -2.53 V, attribuées respectivement aux couples Co^{III/II}, Co^{II/I} et à la première réduction du ligand (Figure 144). Enfin, le complexe 23 présente lui aussi deux vagues rédox réversibles à $E_{1/2} = -1.65$ V et $E_{1/2} = -2.44$ V. Le couple Co^{III/II} n'est pas visible sur le cyclovoltammogramme en raison de la très faible solubilité de l'espèce [Co(^{OMe}salophen)]⁺. Ces potentiels sont résumés dans la Table 20.

Tous les potentiels du complexe **22** sont déplacés vers les potentiels négatifs comparés à ceux du complexe **21** en cohérence avec l'effet électrodonneur des groupements *tert*-butyles qui augmentent la densité électronique sur le complexe et rendent les réductions plus difficiles. Les groupements méthoxy n'ont aucun effet sur le potentiel du couple Co^{II/I} mais abaissent respectivement de 70 mV et 44 mV les potentiels de la première et de la deuxième réduction du ligand.

148



Figure 144: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en THF des complexes a) [Co(salophen)] 21, b) [Co(^{t8u}salophen)] 22, c) [Co(^{OMe}salophen)] 23 enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Table 20: Potentiels rédox des complexes [Co(^ĸ salophen)] en solutions dans le THF, 1 mM, 100 mV/s avec différen
électrolytes, V vs. Fc⁺/Fc.

		E _{1/2} (Co ^{III/II})	E _{1/2} (Co ^{III/II})	E _{1/2} (ligand)
[NBu ₄][PF ₆]	[Co(salophen)] 21	0.00	-1.65	-2.51
	[Co(^{tBu} salophen)] 22	-0.08	-1.78	-2.53
	[Co(^{OMe} salophen)] 23	n.d.	-1.65	-2.44
K[BAr ^F]	[Co(salophen)] 21	-0.03	-1.62	-2.34
Li[PF ₆]	[Co(salophen)] 21	$E_{pa} = -0.06; E_{pc} = -0.39$	-1.45	-2.37
	[Co(^{tBu} salophen)] 22	$E_{pa} = -0.09; E_{pc} = -0.24$	-1.80	-2.50
	[Co(^{OMe} salophen)] 23	n.d.	-1.70	-2.68

Comme les études de réduction moléculaire ont mis en avant le rôle du cation, nous avons souhaité étudier son rôle par cyclovoltamétrie. En présence d'électrolyte Li[PF₆], les cyclovoltammogrammes des complexes **21**, **22** et **23** conservent la même allure mais les potentiels des vagues sont déplacés. Le complexe **21** présente trois événements rédox : une vague pseudo-réversible avec une contribution anodique à $E_{pa} = -0.06$ V et une contribution cathodique à $E_{pc} = -0.39$ V attribuée au couple Co^{III/II}, une vague réversible à $E_{1/2} = -1.45$ V attribuée au couple Co^{III/II} et une vague réversible à $E_{1/2} = -2.37$ V correspondant à la réduction du ligand (Figure 221). De même, le complexe **22** présente trois événements rédox : une contribution cathodique à $E_{pc} = -0.24$ V attribuée au couple Co^{III/II}, une vague réversible à $E_{1/2} = -2.50$ V correspondant à la $E_{1/2} = -1.80$ V attribuée au couple Co^{III/I} et une vague réversible à $E_{1/2} = -2.50$ V correspondant à la première réduction du ligand. Enfin, le complexe **23** présente deux événements rédox réversibles à $E_{1/2} = -1.70$ V attribués au couple Co^{III/I} et à $E_{1/2} = -2.68$ V correspondant à la

première réduction du ligand. Le cyclovoltammogramme enregistré pour le complexe **21** avec l'électrolyte K[BAr^F] présente trois vagues réversibles à $E_{1/2} = -0.03$ V, $E_{1/2} = -1.62$ V et $E_{1/2} = -2.34$ V (Figure 146, a). Ces potentiels sont résumés dans la Table 20. Le mur de la réduction du THF intervient à un potentiel plus bas avec [NBu₄][PF₆] (-3.5 V) comparé à K[PF₆] (-3.3 V) et Li[PF₆] (-3.2 V) ce qui empêche les études à très bas potentiels pour les deux derniers électrolytes.

Concernant le complexe **21**, le changement du cation de l'électrolyte de [NBu₄]⁺ vers K⁺ abaisse uniquement le potentiel de réduction du ligand de 170 mV. Le cation Li⁺ abaisse les potentiels du couple Co^{II/I} et de la réduction du ligand, respectivement de 200 mV et 140 mV. Un tel effet confirme la forte interaction entre les espèces anioniques de Co(I) et le contre-ion alcalin déjà observée dans les structures cristallographiques présentées précédemment. Cet effet est également observé par Isse *et al.*³⁰⁵

III.3.4.2 Etudes électrochimiques en présence de CO₂

Afin de compléter les études de réactivité chimique avec CO₂, des études électrochimiques en THF en présence de CO₂ ont été effectuées sur les complexes **21** et **22**. Comme il a été prouvé que le cation joue un rôle important dans la réduction chimique et dans la réactivité avec CO₂, il nous a semblé important de vérifier ce paramètre dans les études électrochimiques en présence de CO₂. Trois électrolytes ont donc été testés, [NBu₄][PF₆], K[BAr^F] et Li[PF₆]. Dans chaque cas de figure, le cyclovoltammogramme obtenu en présence de CO₂ sera comparé à celui obtenu sous atmosphère d'argon.

La Figure 145 présente les cyclovoltammogrammes du complexe **21** avec l'électrolyte [NBu₄][PF₆]. Lorsque le complexe **21** est exposé au CO₂ avec un potentiel appliqué supérieur à -2.0 V, la vague rédox à $E_{1/2}$ = -1.65 V correspondant au couple Co^{II/I} n'est pas modifiée (Figure 145, a et b). Ceci prouve que le complexe de Co(I) ne réagit pas à l'échelle de temps de la cyclovoltamétrie avec CO₂. Cette observation va dans le même sens que le comportement observé par Isse *et al.* (complexe **21**, 1.32 mM en acétonitrile, Li[ClO₄] 0.1 M). ³⁰⁶ En revanche, lorsque le potentiel est balayé jusqu'à -3.2 V, on note une forte augmentation du courant cathodique de la vague correspondant à la première réduction du ligand (Figure 145, c). De plus, on observe la perte de réversibilité de ce processus rédox, ce qui est la preuve d'une réaction stœchiométrique entre l'espèce générée électrochimiquement et CO₂. De plus, une nouvelle vague anodique apparaît à E_{pa} = -1.32 V.

Elle pourrait correspondre à l'oxydation du produit formé par réaction avec CO₂. En revanche, aucune contribution cathodique n'a pu être observée pour cette vague pour des vitesses de balayage allant de 5 à 500 mV/s. Enfin, l'intensité de la contribution anodique de la vague Co^{II/I} diminue légèrement en accord avec une diminution de la réversibilité du couple Co^{II/I}. Lorsque le potentiel est balayé jusqu'à -3.6 V, la vague attribuée à la deuxième réduction du ligand n'est plus observée, ce qui est en accord avec la réaction rapide de l'espèce à ligand réduit avec CO₂. En effet, comme elle réagit avec CO₂, cette espèce n'est plus disponible pour subir une deuxième réduction.



Figure 145: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en THF du complexe [Co(salophen)] 21 a) sous argon, b) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -2.0 V, c) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -3.2 V, d) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -3.6 V enregistrés à 100 mV/s, 0.2 M en [NBu₄][PF₆].

La Figure 146 présente les cyclovoltammogrammes du complexe **21** avec l'électrolyte K[BAr^F]. Lorsque le complexe **21** est exposé au CO₂ avec un potentiel appliqué supérieur à - 2.0 V, la vague rédox à $E_{1/2} = -1.62$ V correspondant au couple Co^{II/I} n'est pas modifiée (Figure 145, a et b). Par conséquent, substituer le cation [NBu₄]⁺ par le cation K⁺ n'a pas d'effet sur la réactivité électrochimique du Co(I). En revanche, lorsque le potentiel est poussé jusqu'à -2.3 V, on note l'apparition d'une nouvelle vague cathodique irréversible à $E_{pc} = -2.25$ V (Figure 146, c). Cette nouvelle vague cathodique a déjà été observée par Floriani *et al.* dans des conditions similaires mais avec un cation Li⁺ et a été attribuée à la réduction du produit [Co(salophen)Li(CO₂)]. ³⁰⁶ Il est important de préciser que cette vague n'apparaît pas lorsque le cation est [NBu₄]⁺, ce qui confirme la nécessité d'avoir un cation coordinant pour permettre la coordination bifonctionnelle du CO₂. Plus le potentiel est balayé vers les potentiels négatifs, plus la contribution anodique du couple Co^{II/I} se déplace vers les haut

potentiels. Cette perte de réversibilité progressive est en accord avec la consommation du complexe par réaction avec CO₂.



Figure 146: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en THF du complexe [Co(salophen)] 21 a) sous argon, b) avec CO₂ depuis -0.5 V jusqu'à -2.0 V, c) avec CO₂ depuis -0.5 V jusqu'à -2.3 V, d) avec CO₂ depuis -0.5 V jusqu'à -2.4 V, d) avec CO₂ depuis -0.5 V jusqu'à -2.5 V enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en K[BAr^F].

La Figure 147 présente les cyclovoltammogrammes du complexe **22** avec l'électrolyte $[NBu_4][PF_6]$. Lorsque le complexe **22** est exposé au CO₂ avec un potentiel appliqué supérieur à -2.0 V, la vague rédox à -1.78 V correspondant au couple Co^{II/I} n'est pas modifiée (Figure 147, a et b). Lorsque le potentiel est balayé jusqu'à -2.8 V, on note la perte de la réversibilité de la vague à -2.53 V (Figure 147, c), signe d'une réaction stœchiométrique avec CO₂. En revanche, l'allure de la vague Co^{II/I} n'est pas modifiée, ce qui signifie que le Co(I) est régénéré après la réaction de l'espèce à ligand réduit avec CO₂.



Figure 147: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en THF du complexe [Co(^{tBu}salophen)] 22 a) sous argon, b) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -2.0 V, c) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -2.8 V enregistrés à 100 mV/s, 0.2 M en [NBu₄][PF₆].

La Figure 148 présente les cyclovoltammogrammes du complexe **22** avec l'électrolyte Li[PF₆]. Lorsque le complexe **22** est exposé au CO₂ avec un potentiel appliqué supérieur à -2.2 V, la vague rédox à -1.80 V correspondant au couple Co^{II/I} n'est pas modifiée (Figure 148, a et b). Lorsque le potentiel est poussé jusqu'à -2.9 V, on note plusieurs phénomènes (Figure 148, c). Tout d'abord, on observe un épaulement cathodique à $E_{pc} = -2.25$ V suivi d'une forte augmentation de l'intensité cathodique. Sur le balayage retour, aucune vague anodique n'est observée, ni autour de -2.25 V, ni autour de -1.80 V. La forte augmentation de courant cathodique observée entre -2.5 et -2.9 V entraîne un dépôt sur l'électrode qui empêche le passage du courant et l'observation d'une éventuelle réversibilité des phénomènes électrochimiques sur le balayage retour. Le cyclovoltammogramme obtenu après ponçage de l'électrode présente de nouveau la réversibilité de la vague à -1.80 V (Figure 148, d).



Figure 148: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en THF du complexe [Co(^{tBu}salophen)] 22 a) sous argon, b) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -2.25 V, c) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -2.9 V, d) avec CO₂ depuis -1.0 V jusqu'à -2.4 V après ponçage de l'électrode de travail. Enregistrés à 100 mV/s, 0.2 M en Li[PF₆].

Ces quatre séries de cyclovoltammogrammes montrent clairement l'influence du cation en présence de CO₂. En présence de cation non coordinant [NBu₄]⁺, les espèces à ligand réduit générées électrochimiquement à partir des complexes **21** et **22** réagissent de manière stœchiométrique avec CO₂. En présence de cation coordinant K⁺ ou Li⁺, le comportement est différent. La nouvelle vague de réduction qui apparaît pour les deux complexes pourrait être due à la réduction d'une espèce [Co(^Rsalophen)(CO₂)M] comme ce qui a été postulé par Floriani *et al.*

III.4 Synthèse et réactivité de complexes de cobalt à ligands phénanthroline bisphénols

Nous avons vu précédemment que les complexes de cobalt à ligand salophen présentaient une chimie rédox très riche, notamment grâce à la formation de liaisons C-C intermoléculaires entre les atomes de carbone des fonctions imine. L'objectif de cette partie est d'étudier la chimie de coordination d'un nouveau complexe de cobalt portant un ligand rédox-actif tétradentate ONNO. Contrairement aux complexes de cobalt à ligand salophen, le but ici est de stabiliser une espèce de type radical anion. Une fois ce complexe riche en électron synthétisé, nous pourrons étudier sa réactivité, notamment dans le but d'activer les petites molécules.

Pour isoler un complexe radicalaire, il faut stabiliser l'électron apporté en lui offrant la possibilité de se délocaliser sur l'ensemble du ligand. Le meilleur moyen est de synthétiser un ligand polydentate totalement aromatique. Il faut également que le ligand soit assez robuste pour ne pas être réduit par l'électron apporté. Gambarotta *et al.* ont montré qu'un ligand avec une fonction imine substituée par un groupement méthyle était capable de stabiliser un ion samarium divalent très réducteur sans être lui-même réduit. ¹²¹ Toutes ces caractéristiques nous ont conduits vers la famille des ligands 1,10-phénanthroline bis-phénol où les atomes de carbone des fonctions imine font partie du noyau phénanthroline, ce qui empêche toute possibilité de dimérisation comme c'est le cas pour le ligand salophen (Figure 149).



Figure 149: (gauche) ligand dophen, (droite) ligand ^{tBu}dophen.

Deux ligands ont été synthétisés, le dophen et le ^{tBu}dophen. La synthèse, inspirée de la littérature^{331, 332}, se déroule en cinq étapes à partir du 2-bromoanisole correspondant et de

la 1,10-phénanthroline (Figure 172). Le rendement global de la synthèse avoisine 50% pour le dophen et 17% pour le ^{tBu}dophen.

Le rendement de la synthèse du ligand dophen est très dépendant de la stoechiométrie des réactifs utilisés et doit repsecter srupuleusement les quantitées indiquées dans la partie expériementle. Il est impératif que les réactifs soit exempts de toutes traces d'eau et précisement dosés (*n*-butyllithium). Les deux premières étapes de la synthèse doivent être réalisées en conditions anhydres et sous atmosphère inerte pour éviter une réoxydation non desirée. Un mauvais dosage des réactifs ou un mauvais respect des conditions anhydres entrainent la formation des produits ne contenant qu'un seul bras phénol ou contenants plus de deux bras phénols. Un très leger exces (1.1 eq) de *n*-butyllithium est utilisé pour former le 2-lithioanisole. Le rapport 2-lithioanisole:1,10-phénanthroline 3:1 est le meilleur pour obtenir le plus haut rendement en ligand dophen final. L'ajout du 2-lithioanisole sur la 1,10-phénanthroline ne doit pas être trop rapide (goutte à goutte lent) pour favoriser la formation du produit avec uniquement deux bras phénols.

Les recommandations pour obtenir le rendement le plus haute en ligand ^{tBu}dophen sont sensiblement identiques. Cependant le rapport 2-lithio-3,5-*tert*-butyl-anisole:1,10phénanthroline 5:1 est le meilleur pour obtenir le plus haut rendement en ligand ^{tBu}dophen en raison des groupements *tert*-butyles qui rendent l'addition sur la 1,10-phénanthroline plus difficile.

III.4.1 Synthèse des complexes [Co(^Rdophen)]

Les complexes de Co(II) sont synthétisés à partir des sels de ligands ^RdophenK₂, R = H, tBu en suivant une procédure similaire à celle de la synthèse du complexe **21** (Figure 150).



Ces deux complexes sont totalement insolubles dans l'acétonitrile anhydre et sont solubles dans la pyridine. Cependant, seul le complexe **33** est soluble dans le THF. Le spectre ¹H RMN du complexe **32** dans la pyridine-d₅ présente sept singulets entre 0 et 64 ppm chacun intégrant pour 2H (Figure 212). Celui du complexe **33** en THF-d₈ présente sept signaux entre 0 et 24 ppm dont cinq singulets intégrant chacun pour 2H, un singulet très large intégrant pour 18H et un singulet fin intégrant également pour 18H (Figure 213). Ces spectres sont caractéristiques d'espèces paramagnétiques avec une symétrie C_{2v} en solution.

Des monocristaux de qualité suffisante pour effectuer une analyse par DRX ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans des solutions des complexes en pyridine. L'unité asymétrique du complexe **32** contient les complexes [Co(dophen)(py)] et [Co(dophen)(py)₂]. Leur structure cristallographique ainsi que celle du complexe **33** sont présentées en Figure 151. Les distances interatomiques moyennes sont résumées dans la Table 21. Au sein du complexe [Co(dophen)(py)], l'atome de cobalt est coordiné dans le plan équatorial par le ligand dophen et la position axiale est occupée par un solvant pyridine dans une géométrie pyramidale à base carrée distordue. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 1.929(6) Å et 1.889(7) Å.



Figure 151: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique des complexes (haut) [Co(dophen)(py)] et [Co(dophen)(py)₂]. (Bas) [Co(^{tBu}dophen)]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone.

Au sein du complexe [Co(dophen)(py)₂], l'atome de cobalt est coordiné dans le plan équatorial par le ligand dophen et les deux positions axiales sont occupées par deux solvants pyridine dans une géométrie octaédrique très distordue. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 2.118(8) Å et 1.98(2) Å. Les différences de distances interatomiques non négligeables qui existent entre ces deux complexes sont attribuées à la présence de la molécule de pyridine supplémentaire dans le complexe [Co(dophen)(py)₂] qui augmente la densité électronique sur le cobalt. ²⁸¹ La structure cristallographique du complexe **33** présente un atome de cobalt avec un environnement plan carré distordu non solvaté. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 1.834(1) Å et 1.319(1) Å. Elles sont comparables à celles du complexe [Co(^{tBu}dobpy)(py)] décrit par Thomas *et al.* où un ion Co(II) est coordiné au ligand ^{tBu}dobpy = 2,2'-[2,2']bipyridinyl-6-yl-bis-4,6-di-tertbutylphénolate dans le plan équatorial et où une position axiale est occupée par un solvant pyridine. ²⁸¹

Complexe	Co-N _{phen}	Co-O	Co-N _{py}
[Co(dophen)(py) ₂]	2.118(8)	1.98(2)	2.24(5)
[Co(dophen)(py)]	1.929(6)	1.889(7)	2.1392(14)
[Co(^{tBu} dophen)]	1.834(1)	1.319(1)	/

Table 21: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes de Co(II) avec les ligands dophen et ^{tBu}dophen.

Le comportement électrochimique des complexes **32** et **33** a été étudié dans le THF avec l'électrolyte [NBu₄][PF₆] (Figure 152).



Figure 152: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en THF des complexes (haut) [Co(dophen)] 32, (bas) [Co(^{tBu}dophen)] 33, enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Le cyclovoltammogramme du complexe **32** présente deux vagues réversibles à $E_{1/2}$ = -1.63 V et $E_{1/2}$ = -2.68 V et une oxydation irréversible à E_{pa} = -0.43 V. Celui du complexe **33** présente trois vagues réversibles à $E_{1/2}$ = 0.04 V, $E_{1/2}$ = -1.60 V et $E_{1/2}$ = -2.54 V. Concernant le complexe **33**, la vague réversible à $E_{1/2} = 0.04$ V est attribuée au couple Co^{III/II} en accord avec les potentiels décrits dans la littérature.²⁸¹ Dans le cas du complexe **32**, la vague anodique à E_{pa} = -0.43 V n'est pas réversible à cause de la faible solubilité des complexes [Co(dophen)] et [Co(dophen)]⁺. En effet, dans des solvants comme la pyridine ou le DMSO où ces complexes sont parfaitement solubles, cette vague est réversible (Figure 225). Les vagues réversibles situées à $E_{1/2}$ = -1.63 V et $E_{1/2}$ = -1.60 V, respectivement pour le complexe **32** et le complexe **33**, sont attribuées au couple Co^{II/I} alors que les vagues réversibles situées à $E_{1/2} = -$ 2.68 V et $E_{1/2}$ = -2.54 V, respectivement pour le complexe 32 et le complexe 33, sont attribuées à la réduction réversible du ligand. Cette vague de réduction du ligand est observée à un potentiel $E_{1/2}$ = -2.45 V dans le DMF et $E_{1/2}$ = -2.40 V dans le DMSO vs. Fc^+/Fc pour le complexe [Fe(dophen)(N-MeIm)₂]ClO₄. ³³³ Le solvant dans lequel est réalisé le cyclovoltammogramme à un effet non négligeable sur la valeur des potentiels rédox (Table 22, Figure 222). Par exemple, le potentiel de la vague Co^{II/I} varie de 250 mV entre la pyridine et le DMSO. La modification du cation de l'électrolyte ([NBu₄]⁺ ou K⁺) ne modifie pas les potentiels des vagues du complexe 32 (Figure 223).

		E _{1/2} (Co ^{111/11})	E _{1/2} (Co ^{11/1})	E _{1/2} (ligand)
pyridine	[Co(dophen)] 32	-0,82	-1,75	-2,53
тыс	[Co(dophen)] 32	E _{pa} = -0,43	-1,63	-2,68
	[Co(^{tBu} dophen)] 33	0,04	-1,60	-2,54
DMSO	[Co(dophen)] 32	-0,39	-1,50	-2,41

 Table 22: Potentiels rédox des complexes [Co(^Rdophen)] en solution dans différents solvants, 1 mM, 100 mV/s, 0.1 M

 [NBu₄][PF₆], V vs. Fc⁺/Fc.

III.4.2 Réactivité du complexe [Co(dophen)]

La présence de trois évènements rédox sur les cyclovoltammogrammes du complexe **32** nous ont conduits à étudier la réactivité chimique rédox de ce système afin de caractériser les espèces formées en réduction et en oxydation. Nous avons entrepris de réduire le complexe **32** avec trois réducteurs différents, le potassium (E°(K^{+/0}) \approx -2.9 V vs. Fc⁺/Fc), le cobaltocène (E°[Co^{II/I}Cp₂] \approx -1.3 V vs. Fc⁺/Fc) et le décaméthylcobaltocène (E°[Co^{II/I}Cp^{*}₂] \approx -

1.9 V vs. Fc⁺/Fc) et de l'oxyder avec deux agents oxydants AgOTf (E°(Ag^{1/0}) \approx 0.41 V vs. Fc⁺/Fc) et I₂ (E°(I₂/I⁻) \approx -0.14 V vs. Fc⁺/Fc). ³³⁴

III.4.2.1 Réduction mono-électronique

La synthèse et la réduction *in-situ* par un équivalent de KC₈ d'une suspension rouge de complexe **32** dans le THF conduit après traitement de la réaction, au complexe [Co(dophen)K(THF)] **34** isolé avec un rendement supérieur à 90% (Figure 153). Ce complexe est faiblement soluble dans le THF et a une bonne solubilité dans la pyridine. Le spectre ¹H RMN du complexe **34** en THF-d₈ présente sept signaux entre 6 et 10 ppm caractéristiques d'une espèce diamagnétique de symétrie C_{2v} en solution (Figure 154). Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de DIPE dans une solution de complexe en THF. La structure cristallographique du complexe **34** est présentée en Figure 155. Les distances interatomiques sont résumées dans la Table 23.







Figure 155: Diagrammes Mercury de la structure cristallographique du complexe polymérique {[Co(dophen)K(THF)]}... (Gauche) unité asymétrique [Co(dophen)K(THF)], molécule de THF non représentée, (droite) enchainement polymérique. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) potassium.

Au sein du complexe, l'atome de cobalt a un environnement plan carré légèrement distordu. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 1.842(0) Å et 1.871(8) Å. Ces distances sont dans la même gamme de distances que celles du complexe 34 et d'autres complexes de cobalt portant des ligands base de Schiff tétradentates ONNO.^{108, 121, 122} Le contre-ion potassium de chaque unité asymétrique ponte un complexe adjacent pour former une chaîne polymérique (Figure 155, droite). On peut se demander si l'électron apporté se situe sur le métal ou sur le ligand. Cette question est d'autant plus légitime que Nocton et al. ont récemment reporté le caractère rédox-actif de la famille de ligands 1,10-phénanthroline coordiné à l'Yb(II). ¹⁴⁵ De plus, les potentiels E°(Yb^{III/II}) et E°(Co^{II/I}) sont assez proches $(E^{\circ}(Yb^{|||/||}) = -1.15 V vs. NHE, soit -1.78 V vs. Fc^{+}/Fc et E^{\circ}(Co^{||/|}) = -1.63 V vs. Fc^{+}/Fc).$ Cependant, ils ont également démontré que l'analyse des distances interatomiques au sein du noyau phénanthroline n'est pas un moyen significatif de déterminer si le ligand phénanthroline est réduit ou non. En effet, celui-ci est très rigide et peu enclin à la déformation. De plus, l'électron ajouté vient peupler conjointement la LUMO liante et la LUMO+1 antiliante d'énergies très proches, résultant en une altération complexe des distances aromatiques. Le rétrécissement de la distance Co-N_{phen} moyenne par rapport aux complexes $[Co(dophen)(py)_2]$ et [Co(dophen)(py)] est majoritairement attribué à l'absence de solvant dans la sphère de coordination du complexe 34. Ce raisonnement est appliqué aux autres complexes de Co(I) présentés par la suite.

Complexe	Co-N _{phen}	Co-O	
[Co(dophen)K(THF)] 34	1.842(0)	1.871(8)	
[Co(dophen)K(dibenzo-18-c-6)]	1.851(6)	1.869(3)	
[CoCp* ₂][Co(dophen)] 35	1.845(1)	1.856(4)	

Table 23: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes de Co(I) avec le ligand dophen.

Le spectre RPE du complexe **34** dans un mélange THF/DIPE à température ambiante est présenté en (Figure 161, a) et il ne présente aucun signal en accord avec un complexe de Co(I) bas-spin plan carré.

Il est possible de rompre le polymère de coordination {[Co(dophen)K(THF)]}∞ en saturant la sphère de coordination du K⁺. Des monocristaux sont obtenus par diffusion lente de DIPE dans une solution de complexe contenant un équivalent d'éther couronne dibenzo-18-c-6 en THF. La structure cristallographique du complexe [Co(dophen)K(dibenzo-18-c-6)] est présentée en Figure 156. Les distances interatomiques sont résumées dans la Table 23. Au sein de ce complexe mononucléaire, l'atome de cobalt a un environnement plan carré légèrement distordu. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 1.851(6) Å et 1.869(3) Å et sont dans la même gamme de distances que celles du complexe **34**. L'atome de potassium est octacoordiné par les six atomes d'oxygène de l'éther couronne et les deux atomes d'oxygène du ligand dophen. De ce fait, il n'a pas l'espace nécessaire dans sa sphère de coordination pour ponter un second complexe.



Figure 156: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [Co(dophen)K(dibenzo-18-c-6)]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (mauve) potassium.

Nous étions intéressés par la réduction du complexe **32** par d'autres réducteurs que le potassium, notamment des réducteurs qui ne formeraient pas de cations coordinants. Lorsqu'une solution de cobaltocène est mélangée à une suspension de complexe **32** dans le

THF, aucune réaction ne se produit. En revanche, lorsque la réaction est effectuée avec du décamethylcobaltocène, le spectre ¹H RMN dans la pyridine-d₅ du complexe formé présente des signaux larges non informatifs à température ambiante. A basse température, il présente un ensemble de sept signaux diamagnétiques entre 0 et 10 ppm chacun intégrant pour 2H et un singulet large intégrant pour 30H (Figure 158).



[Co(dophen)][CoCp*₂] 35

Figure 157: Synthèse et réduction *in-situ* du complexe [Co(dophen)] 32 par le décaméthylcobaltocène.



Figure 158: Spectre ¹H RMN (223 K, 200 MHz) du complexe [CoCp*₂][Co(dophen)] 35 en pyridine-d₅.

Des monocristaux sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de complexe en pyridine. La structure cristallographique a permis d'attribuer ces signaux au complexe [CoCp*₂][Co(dophen)] **35** (Figure 159). Les distances interatomiques sont résumées dans la Table 23.



Figure 159: Diagramme Mercury de la structure cristallographique du complexe [CoCp*₂][Co(dophen)]. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone.

L'unité asymétrique du complexe est composée d'une paire d'ion [Co(dophen)]⁻ et décaméthylcobaltocénium. La distance moyenne Co2-C au sein du décamethylcobaltocénium est de 2.051(5) Å ce qui est plus proche des distances reportées pour l'ion [Co(III)Cp*₂]^{+ 335} que pour le complexe [Co(II)Cp*₂]. ³³⁶ Au sein du fragment [Co(dophen)]⁻, le cobalt possède un environnement plan carré légèrement distordu. Les distances moyennes Co1-N_{phen} et Co1-O sont respectivement 1.845(1) Å et 1.856(4) Å et sont dans la gamme de distances de celles du complexe **34**. Le fait que les atomes d'oxygène ne soient pas coordinés à un cation alcalin n'influe pas sur les distances Co-O.

Le comportement du cobaltocène et du décaméthylcobaltocène sont en accord avec leur potentiel rédox, respectivement E°[Co^{II/I}Cp₂] \approx -1.3 V et E°[Co^{II/I}Cp₂] \approx -1.9 V vs. Fc⁺/Fc. Par conséquent, le cobaltocène n'est pas assez réducteur pour réduire le complexe **32**. Ceci permet, grâce à une étude de réactivité avec deux réducteurs à potentiels rédox différents, de confirmer que la vague à E_{1/2} = -1.63 V est bien celle du couple [Co^{II/I}(dophen)].

III.4.2.2 Réduction bi-électronique

Après s'être focalisé sur la première réduction électronique, nous étions intéressés par la caractérisation moléculaire de l'espèce réduite par deux électrons. Etant donné le potentiel extrêmement bas de la réduction du ligand ($E_{1/2}$ (ligand) = -2.68 V dans le THF), un réducteur puissant est nécessaire et le choix se limite au KC₈ ou à l'anion radicalaire aromatique K[naphtalène]. Les meilleurs résultats ont été obtenus lors des réductions avec du KC₈.



Figure 160: Synthèse et réduction bi-électronique in-situ du complexe [Co(dophen)] 32.

La réduction par deux équivalents de KC₈ d'une suspension de complexe **32** fournit une solution marron foncée depuis laquelle il est possible de faire croître des cristaux marron par diffusion lente d'hexane. Malheureusement, ces cristaux ne sont pas de qualité suffisante pour permettre une analyse par DRX. Leur analyse élémentaire est en accord avec le complexe K₂[Co(dophen)] **36**. Ils sont solubles dans le THF-d₈ cependant le spectre ¹H RMN présente un signal large et peu informatif entre 20 et 30 ppm (Figure 214). Le spectre RPE

enregistré en solution dans un mélange THF/DIPE à température ambiante (Figure 161, b) présente un signal isotropique large à g = 1.96 en accord avec la présence d'un électron non apparié. La largeur du signal peut être attribuée à un couplage entre l'électron non apparié et le centre métallique. La possibilité de localisation de l'électron sur le cobalt qui donnerait un complexe de Co(0) est ici écartée en raison du ligand non adapté pour stabiliser ce type de degré d'oxydation. De plus les complexes de Co(0) ont majoritairement des spectres RPE qui présentent des signaux anisotropiques à température ambiante.³³⁷⁻³³⁹



Figure 161 : Spectres RPE en bande X de solutions en THF:DIPE 4:1 (a) [Co(dophen)K(THF)] 34, 10 mM, T = 293.4 K, (b) K₂[Co(dophen)] 36, 10mM, T = 293.4 K, zoom avec échelle en g. Fréquence des microondes 9.64 GHz. Puissance 6.32 mW.

III.4.2.3 Oxydation mono-électronique



Figure 162: Synthèse et oxydation du complexe [Co(dophen)] 32.

L'oxydation in-situ du complexe 32 par un équivalent de triflate d'argent ou un demi équivalent de diiode conduit à la formation respective des complexes [Co(dophen)]OTf 37-OTf ou [Co(dophen)]I. La synthèse du complexe 37-OTf s'accompagne de la formation d'une poudre métallique identifiée comme étant de l'Ag(0). Le spectre ¹H RMN du complexe 37-
OTf en pyridine-d₅ présente sept signaux diamagnétiques entre 6 et 9 ppm caractéristiques d'une espèce de symétrie C_{2v} en solution (Figure 163).



Figure 163: Spectre ¹H RMN (298 K, 200 MHz) du complexe [Co(dophen)(OTf)] 37-OTf en pyridine-d₅.

Des monocristaux de qualité suffisante pour permettre l'analyse par DRX des complexes **37**-**OTf** et **37-I** n'ont pas pu être obtenus. Cependant, des monocristaux de qualité suffisante ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de pyridine contenant les complexes **37-OTf** ou **37-I**, respectivement en présence d'un très faible excès (0.1 équiv) de AgOTf ou de I₂. Les structures cristallographiques des complexes [Co(dophen)(py)₂Ag(OTf)₂] et [Co(dophen)(py)₂]I₃ sont présentées en Figure 164 et les distances interatomiques sont résumées dans la Table 24. Au sein du complexe [Co(dophen)(py)₂Ag(OTf)₂], l'atome de cobalt possède un environnement plan carré légèrement distordu. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 1.900(3) Å et 1.877(6) Å tandis que les distances C1-O1 et C24-O2 sont respectivement 1.334(6) Å et 1.326(6) Å.



Figure 164: Diagrammes Mercury des structures cristallographiques des complexes (gauche) [Co(dophen)(py)₂Ag(OTf)₂]. (Droite) [Co(dophen)(py)₂]I₃. Ellipsoïdes à 50%. Atomes d'hydrogène non représentés. Code couleur : (violet) cobalt, (rouge) oxygène, (bleu) azote, (gris) carbone, (vert) argent, (jaune) fluore, (pourpre) iode.

Le raccourcissement significatif des distances Co-N (-0.21 Å) et Co-O (-0.10 Å) autour du cobalt comparativement au complexe de Co(II) $[Co(dophen)(py)_2]$ met en évidence un

changement d'état d'oxydation du cobalt. L'examen des distances C1-O1 et C24-O2 est un bon indicateur de l'état d'oxydation des phénols qui peuvent s'oxyder en radicaux phénoxyles. ²⁷⁷ Or, elles ne montrent qu'un très faible agrandissement (+0.03 Å) ce qui indique que le ligand n'est pas affecté par l'oxydation.

Au sein du complexe [Co(dophen)(py)₂]I₃, l'atome de cobalt possède un environnement plan carré légèrement distordu. Les distances moyennes Co-N_{phen} et Co-O sont respectivement 1.914(2) Å et 1.861(0) Å tandis que les distances Co1-O1 et Co1-O2 sont identiques à 1.861(5) Å. On peut effectuer le même raisonnement que pour le complexe [Co(dophen)(py)₂Ag(OTf)₂] avec un raccourcissement significatif des distances Co-N (-0.20 Å) et Co-O (-0.12 Å) autour du cobalt comparativement au complexe de Co(II) [Co(dophen)(py)₂]. L'examen des distances C1-O1 et C24-O2 ne montre qu'un très faible agrandissement (+0.01 Å) ce qui indique que le ligand n'est pas affecté par l'oxydation.

Les deux complexes $[Co(dophen)(py)_2Ag(OTf)_2]$ et $[Co(dophen)(py)_2]I_3$ sont donc le mieux décrits comme des complexes de Co(III) d⁶ bas-spin diamagnétique avec un ligand dophen neutre. De plus, il semble qu'AgOTf et I₂ ne soient pas des oxydants assez puissant pour oxyder le phénol en phénoxyle comme le témoigne la présence de fragments AgOTf et I₂ intacts dans les contre-ions $[Ag(OTf)_2]^-$ et $[I_3]^-$ des complexes de Co(III). Ceci est en accord avec le comportement électrochimique du complexe $[Co(^{tBu}dobpy)]$ décrit par Thomas *et al.*²⁸¹. Le cyclovoltammogramme de ce complexe présente trois vagues d'oxydation réversibles à $E_{1/2} = -0.01$ V, $E_{1/2} = 0.51$ V et $E_{1/2} = 0.72$ V vs. Fc⁺/Fc. La première vague est attribuée au couple Co^{III/II} tandis que les deux vagues suivantes sont attribuées à l'oxydation du premier puis du deuxième phénol. On voit ainsi qu'AgOTf et I₂ n'ont pas des potentiels d'oxydation assez hauts pour oxyder les phénols.

Complexe	Co-N _{phen}	Co-O	Co-N _{py}
[Co(dophen)(py) ₂][Ag(OTf) ₂]	1.900(3)	1.877(6)	1.96(3)
[Co(dophen)(py) ₂][I ₃]	1.914(2)	1.861(0)	1.967(8)

Table 24: Distances interatomiques moyennes (Å) des complexes de Co(III) avec le ligand dophen.

III.4.3 Réactivité électrochimique des complexes [Co(^Rdophen)] en présence de CO₂

Le potentiel très réducteur de l'espèce **36** nous a encouragé à effectuer des expériences de réactivité électrochimique en présence de CO₂. Pour s'affranchir des problèmes

d'insolubilité, nous avons décidé d'effectuer cette étude en DMSO. Lorsque le potentiel d'une solution de complexe **32** en DMSO avec l'électrolyte [NBu₄][PF₆] est balayé vers les potentiels négatifs, la vague correspondant au couple Co^{II/I} n'est pas modifiée (Figure 165). Ceci est en accord avec ce qui a déjà été montré dans la littérature et dans la partie précédente sur le [Co(salophen)], à savoir que les complexes de Co(I) ne réagissent pas avec CO_2 à l'échelle des temps de la cyclovoltamétrie. ³⁰⁶ En revanche, la vague correspondant à la réduction du ligand devient irréversible et l'intensité du courant cathodique augmente, ce qui est caractéristique d'une réaction stœchiométrique avec CO_2 .



Figure 165: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en DMSO du complexe (haut) [Co(dophen)] 32, (bas) [Co(dophen)] 32 avec CO₂, enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Nous nous sommes également intéressés à la réduction électrochimique du CO₂ en présence d'un acide de Lewis. Le cyclovoltammogramme du complexe **32** en présence de 5% de H₂O ne présente pas de modification particulière par rapport au cyclovoltammogramme sans H₂O (Figure 166). En revanche, lorsque le CO₂ est ajouté, l'intensité du courant cathodique de la vague de réduction du ligand augmente d'un facteur cinq, synonyme d'une réaction catalytique.



Figure 166: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en DMSO du complexe (haut) [Co(dophen)] 32, (milieu) [Co(dophen)] 32 + 5% H₂O, (bas) [Co(dophen)] 32 + 5% H₂O avec CO₂, enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en [NBu₄][PF₆].

Afin de confirmer si le complexe **32** permet la réduction électrocatalytique du CO_2 , nous avons essayé de détecter la formation éventuelle de CO par CPG lors d'une électrolyse en THF à -2.4 V en présence de [NBu₄][PF₆] et de 5% d'H₂O sous atmosphère de CO₂. Les résultats préliminaires qui ne seront pas détaillés ici ont montré que le complexe **32** n'est pas actif comme électrocatalyseur pour la réduction de CO₂ en présence de H₂O, le seul produit de réduction observé lors des tests étant H₂.

Dès lors, nous avons décidé d'utiliser un autre acide de Lewis qui ne puisse pas être réduit. Pour cela, nous avons choisi le cation alcalin K⁺ car il a été prouvé qu'il jouait un rôle dans l'activation bifonctionnelle du CO₂ par les complexes de cobalt à ligands base de Schiff.^{59, ⁶⁶ Le cyclovoltammogramme d'une solution de complexe **32** dans le DMSO avec l'électrolyte K[PF₆] en présence de CO₂ présente un profil différent par rapport à celui enregistré en présence de [NBu₄][PF₆] (Figure 167). Lors du premier scan, lorsque le potentiel est balayé vers les potentiels négatifs, on observe bien la réduction du couple Co^{II/I}. Une forte intensité cathodique est également observée à Epc = -2.5 V, potentiel de la réduction du ligand. Lorsque le potentiel est balayé sur le retour, aucune vague d'oxydation n'est observée jusqu'à 0 V. De plus, lors du deuxième scan, plus aucune vague de réduction n'est observée (Figure 167). Le ponçage de l'électrode permet de retrouver un cyclovoltammogramme similaire à celui du premier scan. Or, dès le second scan après le ponçage, les vagues disparaissent de nouveau. Ceci est cohérent avec la formation d'un précipité à l'électrode de travail lorsque le potentiel atteint -2.5 V.}



Figure 167: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en DMSO du complexe (haut) [Co(dophen)] 32, (bas) [Co(dophen)] 32 avec CO₂, 1^{er} et 2nd scan, enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en K[PF₆].

Lorsque la cellule électrochimique est laissée sous une atmosphère d'argon pendant au moins une heure, le cyclovoltammogramme obtenu est semblable à celui obtenu initialement en l'absence de CO₂ (Figure 168). Lorsqu'on réintroduit du CO₂ dans la cellule électrochimique, un cyclovoltammogramme similaire à celui obtenu lors de la première introduction de CO₂ est obtenu. Celui-ci comporte encore une fois un premier scan avec la réduction du couple Co^{II/I} et une vague de réduction à $E_{pc} = -2.5$ V avec une forte augmentation de l'intensité cathodique. Puis au second scan, on note de nouveau la disparition de toutes les vagues. Ceci démontre très clairement que les phénomènes observés sont dus au CO₂.

En résumé, cette série d'expériences montre que le CO_2 n'a pas d'interaction à l'échelle des temps de la voltammétrie cyclique avec le complexe **34**. Elle montre aussi que la présence d'un acide de Lewis permet de modifier la réactivité électrochimique vis-à-vis de CO_2 . Cependant, les potentiels relativement bas qu'il est nécessaire d'imposer empêchent l'utilisation de protons. Cependant d'autres acides de Lewis comme les cations alcalins permettent de résoudre ce problème. L'espèce formée lors de la réduction à $E_{pc} = -2.5$ V montre clairement une réactivité catalytique avec le CO_2 conduisant à la formation d'un précipité lorsque l'électrolyte est K[PF₆]. Ce précipité n'a pas été caractérisé mais il pourrait être un produit de réduction du CO_2 comme du carbonate de potassium K₂CO₃ ou de l'oxalate de potassium K₂C₂O₄ déjà observés lors de la réduction électrocatalytique du CO_2 par des complexes de cobalt et de cuivre.^{189, 306}



Figure 168: Cyclovoltammogrammes de solutions à 1 mM en DMSO du complexe (haut) [Co(dophen)] 32, CO₂ évaporé après 1heure, (bas) [Co(dophen)] 32 avec CO₂ remis, 1^{er} et 2nd scan, enregistrés à 100 mV/s, 0.1 M en K[PF₆].

III.5 Conclusions

Le travail présenté dans ce chapitre concerne l'étude de complexes de cobalt portant des ligands rédox actif de type ^Rsalophen et phénanthroline bis-phénol.

Le ligand aromatique base de Schiff salophen coordiné au cobalt présente une chimie rédox riche que nous avons choisi d'étudier en combinant une approche de synthèse moléculaire combinée à différentes techniques de caractérisation. Cette étude a permis d'améliorer la connaissance de la chimie en réduction du système [Co(salophen)] brièvement étudiée dans les années 1990. Elle met en lumière le rôle fondamental du contre-ion dans la synthèse du produit de réduction mono-électronique du [Co(salophen)] **21**. Ainsi, selon le cation choisi, la réduction permet la synthèse du produit unique [Co(salophen)K] **27** ou le mélange des deux produits [Co(salophen)Na] **24** et [Co₂(μ -bis-salophen)Na₂] **25**. Ces deux comportements illustrent deux moyens de stockage d'électrons ; sur le cobalt à basse valence ou sur le ligand sous forme de liaison C-C. De plus, nous avons observé un équilibre d'isomérie rédox entre les deux produits [Co(salophen)Na] **24** et [Co₂(μ -bis-salophen)Na₂] **25**. Ce type d'équilibre est très peu décrit dans la littérature, ce qui nous a encouragés à l'étudier de manière approfondie pour déterminer ses constantes thermodynamiques. Ainsi, nous avons pu déterminer que la liaison C-C formée est extrêmement faible et que cette forme de stockage électronique n'est favorisée qu'à basse température.

Les nouvelles données obtenues sur l'équilibre rédox nous ont permis de revisiter la réactivité du système [Co(salophen)] mono-réduit vis-à-vis de CO₂. Nous avons ainsi pu démontrer que l'espèce [Co (salophen)Na] **24** est l'espèce active et que la forme dinucléaire $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2]$ **25** agit comme une réserve capable de redonner le complexe mononucléaire grâce à l'équilibre dynamique. En conclusion, le complexe [Co(salophen)M] est capable de fixer réversiblement CO₂ bien que le transfert électronique vers le CO₂ soit limité.

Dans le but d'établir un véritable transfert électronique vers la molécule de CO₂ nous nous sommes intéressés aux espèces issues des réductions bi-électroniques des complexes [Co(^Rsalophen)]. La cyclovoltamétrie en présence de CO₂ pour ces trois complexes a montré dans tous les cas une réactivité stoéchimétrique de cette espèce doublement réduite avec

CO₂. Cependant, l'utilisation d'acides de Lewis a permis d'observer un comportement électrochimique différent.

La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude de la réactivité d'un nouveau complexe de cobalt avec un ligand phénanthroline bis-phénol, le complexe [Co(dophen)] **32**. Les études de réactivité moléculaire ont montré qu'il était possible d'oxyder et de réduire le cobalt, respectivement en Co(III) et en Co(I) sans modifier l'état rédox du ligand. En revanche, la réduction bi-électronique a conduit à la formation d'un complexe radical anion. Les études électrochimiques ont également prouvé que ce complexe très réactif était capable de réagir de manière stœchiométrique avec CO_2 . Les études futures doivent également se concentrer sur la modification du ligand afin de permettre la synthèse électrochimique de ce complexe à un potentiel plus haut. Cela pourrait permettre d'utiliser les protons comme acides de Lewis pour rendre la réaction avec CO_2 catalytique.

Cette série de travaux montrent que les complexes de cobalt à ligand rédox-actif présentent une chimie rédox inédite avec différentes possibilités de stockage des électrons, soit sur le métal, soit sur le ligand. Ils sont également capables d'effectuer des transferts électroniques vers le CO₂ dans leur forme la plus réduite. Ces résultats sont d'une importance majeure vers l'utilisation de ces systèmes dans des dispositifs de réduction catalytique du CO₂.

CHAPITRE IV Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser et de caractériser des nouveaux complexes de lanthanides et de cobalt pour observer leur capacité à stocker et restituer des électrons afin de réduire des substrats. Pour cela, nous avons synthétisé des complexes enrichis en électrons et étudié leur réactivité. Ce travail a apporté une meilleure compréhension sur les propriétés rédox des complexes de lanthanides et de cobalt à ligands rédox-actifs.

Premièrement, nous avons établi une chimie rédox innovante mettant en jeu plusieurs électrons sur des complexes de lanthanides grâce à l'utilisation de ligands rédox-actifs de type base de Schiff. Nous avons utilisé la capacité de ces ligands pour stocker et restituer ces électrons via la formation et le clivage réversibles de liaisons C-C afin d'effectuer des réductions à deux et quatre électrons. D'autre part, nous avons prouvé que le caractère rédox-actif des ligands base de Schiff n'était pas restreint au salophen tétradentate, mais aussi observable avec des ligands ayant une denticité plus faible. Dans ce sens, nous avons utilisé des ligands tridentates pour libérer de l'espace dans la sphère de coordination des lanthanides et obtenir un meilleur contrôle de la réduction du substrat coordiné. En conséquence, les complexes synthétisés agissent comme des équivalents synthétiques de

Ln(I) qui ne sont pas accessibles chimiquement. Même si des modifications sont nécessaires afin d'obtenir une réduction sélective du CO₂, les complexes que nous avons synthétisés ont d'ores et déjà démontré leur capacité à activer ce substrat très peu réactif.

L'association des propriétés uniques des ions lanthanides avec un réservoir d'électrons indépendant au sein de la même molécule offre des perspectives attrayantes pour la conception de nouveaux réducteurs moléculaires. La possibilité de synthétiser une large gamme de systèmes analogues en utilisant la bibliothèque de ligands base de Schiff disponible dans la littérature est particulièrement prometteuse pour modifier la réactivité des complexes. Cette approche pourrait aboutir à la synthèse d'espèces capables de promouvoir de nouveaux modes de réactivité dans la chimie des lanthanides.

De plus, le stockage réversible d'électrons pourrait être utilisé pour développer des matériaux moléculaires avec des propriétés électroniques innovantes ou pour façonner des moteurs moléculaires à base de lanthanides. ³⁴⁰ Enfin, les systèmes qui peuvent effectuer la formation réversible de liaisons C-C intramoléculaires sont très convoités pour la fabrication d'interrupteurs moléculaires. En marge du travail présenté, nous avons utilisé les formes oxydées et réduites de nos complexes pour construire un interrupteur de luminescence « on-off ».

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons approfondi l'étude de réduction multiélectronique des complexes de cobalt à ligands salophen rédox-actifs. Nous avons observé que la forme de stockage de ces électrons était dépendante de la nature du cation utilisé pour la réduction et de l'architecture du ligand. Ainsi, nous avons observé un isomérisme rédox dynamique entre deux formes mono-réduites, l'une ou l'électron est localisé sur le métal sous forme de Co(I), et l'autre où l'électron est stocké sur le ligand sous forme de liaison C-C entre deux complexes de Co(II). Ces données qui n'avaient pas été obtenues lors de l'étude préliminaire de ce système sont fondamentales pour comprendre la réactivité avec CO₂. Gardant en tête ces nouvelles informations, nous avons réétudié la réactivité chimique de ce système avec CO₂. Cela nous a permis de déterminer qu'une espèce agissait activement dans la réaction alors que l'autre servait de réservoir à la première espèce.

Les études électrochimiques nous ont également permis d'observer les formes bi- et triréduites de ces complexes. Nous avons observé que ces espèces très riches en électrons

étaient capables de réagir avec CO_2 et que la présence de cation alcalin coordinant modifiait substantiellement la réactivité de ces complexes.

D'autre part, nous avons prouvé que la modification de l'architecture du ligand permet de modifier les propriétés des complexes synthétisés. L'association des propriétés rédox du cobalt avec celles des ligands base de Schiff tétradentates a mis en lumière différentes formes de stockage des électrons (centre métallique à basse valence, liaison C-C, complexe à ligand radicalaire). Nous envisageons que de telles différences aient une implication directe dans la réactivité rédox avec CO₂.

Ces données pourront servir de base à la conception de nouveaux électrocatalyseurs à base de complexes de cobalt contenants des ligands rédox-actifs pour la réduction multi-électronique du CO₂.

CHAPITRE V Experimental Section

V.1 General Considerations

Unless otherwise noted, all manipulations were carried out at ambient temperature under an inert argon atmosphere using Schlenk techniques and an MBraun glovebox equipped with a purifier unit. The water and oxygen level were always kept at less than 0.1 ppm. Glassware was systematically dried in oven overnight at 130°C followed by 3 vacuum/argon cycles before use. Reductions were performed using glass-covered stirring bars.

Starting materials. Unless otherwise noted, reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification. Molecular sieves were activated upon heating at 200°C under high vacuum. The solvents were purchased from Aldrich in their anhydrous form, conditioned under argon and vacuum distilled from K/benzophenone (diisopropyl ether, toluene, pyridine and THF) or sodium dispersion (hexane) or CaH₂ (acetonitrile) and degassed by three freeze-pump-thaw cycles. The deuterated solvents were purchased from Eurisotop and prepared identically, except pyridine-d₅ which was degassed by three freeze-pumpthaw cycles and further dried over 3 Å molecular sieves. All reagents were dried under high-vacuum (10⁻⁷ mbar) for 5 days prior to use. The [NBu₄][PF₆] electrolyte, 9,10-phenanthrenequinone and dibenzo-18-c-6 were purified by recrystallization in toluene and dried under high vacuum prior to use. I₂ was sublimed prior to use. CS₂ was stored over molecular sieve, CO₂ (99.99 %) was purchased from Air Liquide and used without further purification. Dry dioxygen was prepared upon storing an O2 atmosphere upon P4O10 for one week prior to use.

CoCp*₂ was recrystallized from hexane. [NBu₄][PF₆] was recrystallized from ethanol. K[BAr^F] was synthetized by a procedure adapted from literature³⁴¹. Anhydrous Ndl₂ and Eul₂ were purchased from Aldrich and used without further purification. [Ndl₃(THF)₄] was obtained ^{342 343} by hot extraction of commercial anhydrous Ndl₃ with anhydrous THF under argon. A pale blue microcrystalline solid was isolated in 71% yield. Anal. Calcd for [Ndl₃(THF)₄]: C₁₆H₃₂l₃O₄Nd: C, 23.63; H, 3.97; N, 0.00; I, 46.81. Found: C, 23.40; H, 4.06; N, <0.1, I, 47.40. [CoCl₂(THF)] was obtained by hot extraction of commercial anhydrous CoCl₂ with anhydrous THF under argon. A bright blue microcrystalline solid was isolated in 79% yield. The quantity of remaining THF was determined by ¹H NMR using naphthalene as internal standard.

V.2 Characterizations

Elemental analyses were performed under argon by Analytische Laboratorien GMBH at Lindlar, Germany.

UV-visible measurements were carried out with an Agilent Cary 60 spectrophotometer in quartz cells (optical path lengths: 1 mm) adapted with Young valves.

EPR spectra at X-band were recorded under unsaturated conditions with an EMX Bruker spectrometer fitted with an OXFORD Instrument ESR900 cryostat.

Mass spectra were acquired on a LXQ-linear ion trap (Thermo Scientific, San Jose, CA,USA), equipped with an electrospray source in a THF solution which was prepared and filtered on microporous filters in the glove-box and maintained under argon until injection in the spectrometer. Electrospray full scan spectra, in the range of m/z 50-3000 amu, were obtained by infusion through fused silica tubing at 2-10 µL min⁻¹. The LXQ calibration (m/z 50-2000) was achieved according to the standard calibration procedure from the manufacturer (mixture of caffeine/MRFA and Ultramark 1621). The LXQ calibration (m/z 2000-4000) was performed with ES tuning mix (Agilent). The temperature of the heated capillary of the LXQ was set to the range of 180-220 °C, the ion spray voltage was in the range of 1-3 kV with an injection time of 5-100 ms. The experimental isotopic profile was compared in each case to the theoretical one. For lanthanide complexes, the value reported is the one for the lightest peak of the isotopic profile.

NMR experiments were carried out using NMR tubes adapted with J. Young valves. ¹H NMR spectra were recorded on Bruker 200 MHz and Varian Mercury 400 MHz spectrometers, at various temperatures. NMR chemical shifts are reported in ppm with solvent as internal reference.

Abbreviations used for describing multiplicity and shape of the NMR signals are: s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet) and br (broad). In some spectra, benzene impurity can be observed coming from the mineral oil of potassium chunks used for distillation. Diffusion coefficients measurements were performed by NMR using a Pulsed-Field Gradient STimulated Echo (PFGSTE) sequence (Figure 169), using bipolar Gradients, at 298 K and no spinning was applied to the NMR tube. ^{344, 345} The following BPP-LED (Bipolar Pulse Pair – Longitudinal Eddy-current Delay) pulse sequence was applied:



Figure 169: PFGSTE sequence; δ = 2 ms. τ = 0.5 ms. Diffusion times T were optimized at 100 ms.

The coefficient diffusion D is a function of the molecular weight M and can been conveniently used for discriminating metallosupramolecular architectures in solution. The values of the measured coefficient diffusion can be used to estimate the solution molecular weight using the following equation: ¹⁸⁵ ¹⁸⁶ ¹⁶⁷

$$\frac{D_A}{D_B} = \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Complexes	M (g/mol)	D (m²/s)			
[Co(salophen)Na] 24	396.26	5.92.10 ⁻¹⁰			
$[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2]$ 25	792.52	5.17.10 ⁻¹⁰			
$D_{25}/D_{24} = 0.87; (M_{24}/M_{25})^{1/3} = 0.80$					

Table 25: Diffusion coefficient / Mass correlation for cobalt complexes

Table 26: Diffusion coefficient / Mass correlation for neodymium complexes

Complexes	M (g/mol)	D (m²/s)			
[Nd(salphenNMe ₂) ₂]I 16-Nd-I	749.73	4.04.10 ⁻¹⁰			
$[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18	1323.85	3.43.10 ⁻¹⁰			
$D_{18}/D_{16} = 0.85; (M_{16}/M_{18})^{1/3} = 0.83$					

Electrochemical Methods. Cyclic voltammetry data were carried out at room temperature in an argon-filled glovebox described above. Data were collected using a Princeton Applied Research Model 273 potentiostat or a Biologic SP-300 potentiostat connected to a personal computer. All samples were 2 to 10 mM in complex with 0.1 or 0.2 M [NBu₄][PF₆], K[PF₆], Li[PF₆] or K[BAr^F] supporting electrolyte in pyridine, THF or DMSO solution. The experiments were carried out with a platinum disk (d = 5 mm or d = 1 mm) or a glassy carbon disk (d = 1 mm) working electrode, a platinum wire counterelectrode and an Ag/AgCl reference electrode. The experiments were repeated on independently synthesized samples in order to assess the reproducibility of the measurement. Potential calibration was performed at the end of each data collection cycle using the ferrocene/ferrocenium [(C_5H_5)₂Fe]^{+/0} couple as an internal standard. CO₂ experiments were carried out using saturated CO₂ solutions of THF or DMSO.

Determination of the number of electrons associated to the redox events in K₃[Nd(bis-salophen)] – Experiments performed by Clément Camp

The number of electrons exchanged during the oxidation of complex K_3 [Nd(bis-salophen)] **4-Nd** was determined by the combination of a chronoamperometry experiment and a study of the stationary regime obtained at a platinum microelectrode. A solution of **4-Nd** and a solution of ferrocene (20 mM in complex with 0.1 M [NBu₄][PF₆] supporting electrolyte in pyridine) were prepared. A chronoamperometry study was carried out on both solutions using exactly the same experimental conditions (platinum disk (d = 5 mm) working electrode, platinum wire counter electrode and Ag/AgCl reference electrode). The plot of the current i versus t^{-1/2} obbey the Cottrell equation ³⁴⁶:

$$i = kt^{-1/2}$$
 with $k = nFACD^{1/2}\pi^{1/2}$

where i is the current, n the number of electrons, F the Farraday constant, A the electroactive area of the electrode, D the diffusion coefficient of the species and t the time. As the concentration of the ferrocene solution is equal to the one of the **4-Nd** complex solution, and as the number of electrons involved in the oxidation of ferrocene is 1, the ratio of the director coefficient k of the plot measured for the ferrocene and the **4-Nd** complex solutions is :

$$\frac{k_{Nd}}{k_{Fc}} = \frac{nD^{1/2}}{D'^{1/2}}$$

where D' is the diffusion coefficient for ferrocene, D is the diffusion coefficient for **4-Nd** complex and n is the number of electrons involved in the oxidation of **4-Nd** complex.



Figure 170: i vs t^{-1/2} plot of the chronoamperometry data obtained from a 20 mM ferrocene solution (blue diamonds) and a 20 mM K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd (red diamonds) in a 0.1 M [NBu₄][PF₆] pyridine solution.

In parallel, the intensity of the current at a microelectrode in stationary regime was measured for both solutions. The value of the current is given by the following relation:

where i is the current, n the number of electrons, F the Farraday constant, D the diffusion coefficient of the species, r the radius of the platinum microdisk and C the concentration of the complex in the bulk solution. Similarly, the ratio of the limit intensities measured for the ferrocene and the **4-Nd** complex solutions is :

$$\frac{i_{Nd}^{lim}}{i_{Fc}^{lim}} = \frac{nD}{D'}$$

where D' is the diffusion coefficient for ferrocene, D is the diffusion coefficient for **4-Nd** complex and n is the number of electrons involved in the oxidation of **4-Nd** complex.



Figure 171: i vs E plot of a 20 mM ferrocene solution (blue curve) and a 20 mM K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd (red curve) in a 0.1 M [NBu₄][PF₆] pyridine solution obtained in stationnary regime at a platinum microdisk (0,5 mV/s scan rate).

The number of electrons exchanged during the oxidation of **4-Nd** complex is then given by:

$$n = \frac{(k_{Nd}/k_{Fc})^2}{i_{Nd}^{lim}/i_{Fc}^{lim}}$$

From our data we find $n = 1,90 \pm 0.1$. Accordingly, the process observed by electrochemistry for the oxidation of the bis-salophen ligand involves a **transfer of 2 electrons**.

k _{Nd} (mA.s ^{1/2})	K_{Fc} (mA.s ^{1/2})	i ^{lim} _{Nd} (μΑ)	i ^{lim} _{Fc} (μΑ)	n
0,099	0,092	0,65	1,44	1,90

X-ray Diffraction data were taken using an Oxford-Diffraction XCallibur S kappa geometry diffractometer (Mo-K α radiation, graphite monochromator, λ = 0.71073 A). To prevent evaporation of co-crystallized solvent molecules the crystals were coated with light hydrocarbon oil and the data were collected at 150 K. The cell parameters were obtained with intensities detected on three batches of 5 frames. The crystal-detector distance was 4.5 cm. The number of settings and frames has been established taking in consideration the Laue symmetry of the cell by CrysAlisPro Oxforddiffraction software. The data were collected for 1° increments in ω with a different exposure time for each crystal depending on the intensities measured during the first three batches of 5 frames. Unique intensities detected on all frames using the Oxford-diffraction CrysalisPro Red program were used to refine the values of the cell parameters. The substantial redundancy in data allows empirical absorption corrections to be applied using multiple measurements of equivalent reflections with the ABSPACK Oxford-diffraction program. The structures were solved by direct methods using the SHELXTL 6.14 or Superflip ³⁴⁷ package and refined using SHELXTL 6.14 or OLEX2 ³⁴⁸. Figure graphics were generated using MERCURY 2.3 supplied with Cambridge Structural Database. ³⁴⁹ All nonhydrogen atoms were found by difference Fourier syntheses and refined on F2. Hydrogen atoms were fixed in the ideal position except for $[K(18-c-6)]_2(py)][Nd_2(cyclo-salophen)(py)_2]$, [Nd(salphenNMe₂)₂(py)₂]I.(py)₂, [K(py)][Nd(salphenNMe₂)2(9,10phenanthrenediol)], dophenH₂. [Co(dophen)(py)₂][Co(dophen)(py)].(py), $(CHCl_3),$ [Co(dophen)K(dibenzo-18-c-6)].(py), $[CoCp*_2][Co(dophen)].(py)_2$, $[Co(dophen) (py)_2]I_3$. For $[K(dibenzo-18-c-6)(py)][Nd(^{Me}salophen)_2].(py)_2$ and [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂]I.(py)_{3.5}, hydrogen atoms were found by Fourier synthesis and refined except for methyl groups and coordinated solvent molecules which were fixed in ideal positions. For [Co(^{OMe}salophen)K(THF)] hydrogen atoms were found by Fourier synthesis and refined except for hydrogen atoms of the THF molecule which were fixed in ideal positions. Details of the data collection and crystal parameters are given in bellow.

V.3 Syntheses

V.3.1 Ligands

Tetradentate Schiff base ligands were prepared by the condensation of 1,2-phenylenediamine (salophen, ^{OMe}salophen, ^{tBu}salophen) or 4,5-dimethyl-1,2-phenylenediamine (^{tBu}salophen^{Me}) with the corresponding salicylaldehyde derivatives (1:2 stoichiometric ratio) in ethanol under reflux according to earlier procedures. ³⁵⁰ Tridentate ^{Me}naphtquinolen ligand was prepared by the condensation by condensation between the 2-methylquinolin-8-amine and the 3-hydroxy-2-naphtaldehyde according to a published procedure. ¹⁶⁷

dophenMe₂



Figure 172: Synthesis of dophenMe₂.

n-Butyllithium (solution in hexanes) (23.1 mL, 36.9 mmol, 3.1 equiv) was added dropwise at 243 K under argon to a anhydrous diethyl ether solution (20 mL) of **2-bromoanisole** (6.68 g, 35.7 mmol, 3 equiv). After 3 hours stirring at room temperature the pale yellow solution was slowly added to a warm solution (323 K) of **1,10 phenanthroline** (2.15 g, 11.9 mmol, 1 equiv) in 50 mL of anhydrous toluene. Immediately, a red colour was obtained. The solution was maintained at 323 K for 48 h and then cooled to 273 K and hydrolysed slowly with H₂O (60 mL). The mixture was extracted twice with dichloromethane (60 mL). The combined organic layers were washed with distilled water (60 mL) and dried over Na₂SO₄, filtrated and evaporated to dryness with a rotary evaporator. The brown residue was solubilised in dichloromethane (30 mL) and MnO₂ (6g) was added. The black suspension was stirred for 24 h at room temperature then filtered through Celite[®] and the resulting solution was evaporated to dryness with a rotary evaporator. The brown oil obtained was purified by flash column chromatography over activated alumina (hexane:dichloromethane 1:1) affording a pale yellow solid as the expected product (3.05 g, 65%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 8.30 (dd, J = 7.6, J = 1.8,

2H, C₆H₄), 8.24 (s, 4H, phen), 7.80 (s, 2H, phen), 7.43 (t, J = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄), 7.18 (t, J = 7.6 Hz, 2H, C₆H₄), 7.04 (d, J = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄), 3.91 (s, 6H, OMe); ES-MS : m/z = 393.3 [M-H]⁺.

dophen

A suspension of **dophenMe**₂ (2.00 g, 5.1 mmol) in 48% bromohydric acid (30 mL) was refluxed for 24hrs. After cooling to 273 K, 300 mL of distilled water were added and resulting suspension was neutralized to pH=7 with Na₂CO₃. Then chloroform was added (100 mL) and the layers were separated. The organic layer was washed with distilled water (100 mL), dried over Na₂SO₄ and filtrated. The organic phase was evaporated to 40 mL and a yellow precipitate appeared overnight which was collected by filtration and dried under vacuum (1.42 g, 76%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 14.68 (s, 2H, OH), 8.36 (d, J = 8.3 Hz, 2H, phen), 8.24 (d, 8.3 Hz, 2H, phen), 7.96 (dd, J= 8.0 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.79 (s, 2H, phen), 7.37-7.45 (m, 2H, C₆H₄), 7.26-7.31 (m, 2H, C₆H₄), 6.95-7.03 (m, 2H, C₆H₄); ES-MS : m/z = 365.3 [M-H]⁺. Single crystals of **dophen** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a chloroform solution of **dophen**.

2-bromo-4,6-di-tert-butylanisole

2-bromo-4,6-di-tert-butylanisole was synthesized from 2-bromo-4,6-di-*tert*-butylphenol and methyl iodide by an adapted procedure inspired from literature.^{351 1}H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 7.42 (d, 1H), 7.30 (d, 1H), 3.93 (s, 3H), 1.41 (s, 9H), 1.31 (s, 9H); ES-MS : m/z = 298.2 [M-H]⁺.

^{tBu}dophenMe₂

n-Butyllithium (solution in hexanes) (8.6 mL, 13.7 mmol, 5 equiv) was added dropwise at 243 K under argon to a anhydrous diethyl ether solution (5 mL) of 2-bromo-4,6-di-tert-butylanisole (4.09 g, 13.7 mmol, 5 equiv). After 3 hours stirring at room temperature the pale yellow solution was slowly added to a warm solution (323 K) of 1,10-phenanthroline (493.8 mg, 2.7 mmol, 1 equiv) in 15 mL in anhydrous toluene. Immediately, a red colour was obtained. The solution was maintained at 323 K for 72 h and then cooled to 273 K and hydrolysed slowly with H₂O (75 mL). Layers were separated and the aqueous layer was extracted twice with Et₂O (2*50 mL). The combined organic layers were washed with distilled water (60 mL) and dried over Na₂SO₄, filtrated and evaporated to dryness with a rotary evaporator. The brown residue was solubilised in dichloromethane (70 mL) and MnO₂ (6g) was added. The black suspension was stirred for 24 h at room temperature then filtered through Celite® and the resulting solution was evaporated to dryness with a rotary evaporator. The brown oil obtained was purified by flash column chromatography over silica (hexane:EtOAc 7:1) affording a pale yellow solid as the expected product (303 mg, 18%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 8.22 (dd, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.40 (d, 2H), 3.36 (s, 6H, OMe), 1.46 (s, 18H), 1.39 (s, 18H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 158.76, 156.01, 146.77, 145.65, 141.95, 135.85, 134.10, 127.90, 127.64, 126.26, 124.94, 124.77, 61.89, 35.47, 34.81, 31.84, 31.20, m/z = 617.4 [M-H]⁺.

^{tBu}dophen

In a solution of ^{tBu}**dophenMe**₂ (300 mg, 0.50 mmol, 1 equiv) in toluene (5mL) was added tetrabutyl ammonium bromide (16.1 mg, 0.05 mmol, 0.1 equiv) and 48% bromohydric acid (5 mL). The reaction mixture was refluxed for 48hrs. After cooling to 273 K, 50 mL of distilled water and 50 mL of toluene were added and the resulting suspension was neutralized to pH=7 with Na₂CO₃. The organic layer was washed with distilled water (2*50 mL), dried over Na₂SO₄, filtrated and evaporated to dryness to afford a yellow solid (270 mg, 94%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 14.68 (s, 2H), 8.28 (dd, 4H), 7.82 (s, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 1.60 (s, 18H), 1.42 (s, 18H); ES-MS : *m/z* = 587.3 [M-H]⁺.

salphenNMe₂



Figure 173: Synthesis of salphenNMe₂.

1-fluoro-2-nitrobenzene (2.0 g, 14.1 mmol, 1 equiv) was dissolved in DMSO (20 mL) and then K₂CO₃ (2.3 g, 16.9 mmol, 1.2 equiv) was added. A solution of Me₂NH (40% in water, 1.9 g, 16.9 mmol, 1.2 equiv) was added slowly under stirring to the above solution. After the addition finished, the solution was heated at 50 °C overnight. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and distilled water (50 mL) was added. The organic phase was extracted with ethyl acetate (3 *30 mL), and then washed with brine (2*30 mL). It was then dried over Na₂SO₄, filtered, and evaporated under vacuum to give the product in a pure form (2.2 g, 94%). At this stage, the quantitative formation of **N,N-dimethyl-2-nitroaniline** was controlled by ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.8 (dd, 1H), 7.4 (td, 1H), 7.0 (t, 1H), 6.8 (t, 1H), 2.9 (s, 6H). The NMR data are identical to the literature values. ³⁵² N,N-dimethyl-2-nitroaniline (2.2 g, 13.2 mmol, 1 equiv) was dissolved in methanol (35 mL) in an hydrogenation reactor and 100 mg of Pd/C (5% of Pd) was added. The reactor was degassed and flushed with hydrogen twice and stirred under hydrogen (1.5 bar) at r.t for 24 hrs. After the orange colour of the starting material disappeared, the reaction mixture was filtrated over Celite to give a black solution (2-amino-N,N-dimethylaniline is supposed to react reversibly with O₂ to give a black compound). The volume of the solution was reduced to 100 mL and salicylaldehyde (1.61 g, 13.2 mmol, 1 equiv) was added. The solution was stirred for 10 hrs at room temperature. The solution was then dried over Na₂SO₄, filtrated and evaporated to dryness. The dark brown residue was dissolved in toluene and dark brown crystals of salphenNMe₂ were obtained by cooling the solution to -30°C. (1.74 g, 55%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 13.8 (s, 1H), 8.7 (s, 1H), 7.4-7.3 (m, 2H), 7.3-7.2 (m, 2H), 7.2-6.9 (m, 4H), 2.8 (s, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 161.7, 161.1, 148.1,

141.4, 133.2, 132.3, 127.9, 122.3, 119.9, 119.6, 119.2, 118.8, 117.6, 44.4. Anal. Calcd for salphenNMe₂ $C_{15}H_{16}N_2O$: C, 74.97; H, 6.71; N, 11.66. Found: : C, 75.16; H, 6.50; N, 11.69. ES-MS : m/z = 241.1 [M-H⁺].

salphenN_{Pipe}



Figure 174: Synthesis of salphenNPipe

1-(2-nitrophenyl)piperidine (2.0 g, 9.7 mmol, 1 equiv) was dissolved in methanol (60 mL) then 48% HCl (10 mL) and SnCl₂ (2.76 g, 14.5 mmol, 1.5 equiv) were added and the resulting solution was stirred for 30 hrs at room temperature. The mixture was gently neutralized to pH=7 with Na₂CO₃ and AcOEt (60 mL) was added. Layers were separated and the aqueous phase was extracted with AcOEt (60 mL).Organic layers were combined and washed with 2*60 mL of distilled water, dried with Na₂SO₄ and evaporated to dryness to give a pale yellow oil. At this stage, the quantitative formation of **1-(2-aminophenyl)piperidine** was controlled by ¹H NMR): δ = 7.0-6.8 (m, 2H), 6.8-6.7 (m, 2H), 4.0 (bs, 2H), 2.8 (m, 4H), 1.7 (m, 4H), 1.6 (m, 2H). Then the pale yellow oil was dissolved in absolute ethanol (10 mL) and **salicylaldehyde** (1.18 g, 9.6 mmol, 1 equiv) was added. A fast colour change to bright yellow was observed and the solution was refluxed overnight. The solution was cooled down to room temperature, dried with Na₂SO₄, filtrated and evaporated to dryness to give **salphenN**_{Pipe} as an orange oil (1.84 g, 68%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 13.8 (s, 1H), 8.7 (s, 1H), 7.5-7.0 (m, 8H), 3.0(m, 4H), 1.8 (m, 4H), 1.6 (m, 2H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 160.5, 159.8, 147.2, 140.6, 131.8, 130.9, 126.7, 121.7, 118.6, 118.4, 117.9, 117.8, 116.3, 52.5, 25.3, 23.3. ES-MS : m/z = 281.3 [M-H⁺].

V.3.2 Ligand salts

The potassium salts of the Schiff base ligands were prepared as previously described ³⁵³ ¹⁶⁷ by addition of KH to a THF solution of the corresponding Schiff base. The resulting **K**₂**salophen** (yellow), **K**₂^{Me}**salophen** (yellow), **K**₂^{Me}**salophen** (orange), **K**^{Me}**naphtquinolen** (orange) salts were obtained in 70-95% yield.

K₂**salophen.** ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 8.4 (s, 2H), 7.2 (s, 2H), 7.1 (s, 2H), 7.0 (s, 2H), 6.8 (s, 2H), 6.4 (s, 2H), 6.1 (s, 2H).

Na₂salophen. ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 8.6 (s, 2H), 7.4 (d, 2H), 6.9-7.3 (m, 8H), 6.5 (t, 2H).

K₂^{Me}salophen. ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 8.6 (s, 2H), 7.3–7.1 (m, 8H), 6.5 (t, 2H), 2.3 (s, 6H).

K₂^{tBu}**salophen.** ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 8.6 (s, 2H), 7.6 (s, 2H), 7.3-7.1 (m, 6H), 1.7 (s, 18H), 1.5 (s, 18H).

K₂^{tBu}**salophen**^{Me}. ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 8.7 (s, 2H), 7.6 (d, 2H), 7.3 (d, 2H), 7.1 (s, 2H), 2.2 (s, 6H), 1.7 (s, 18H), 1.5 (s, 18H).

K₂^{OMe}**salophen.** ¹H NMR (200 MHz, dmso-d₆, 298 K): δ = 8.5 (s, 2H), 7.0-6.9 (m, 4H), 6.7 (t, 2H), 6.4 (d, 2H), 5.7 (t, 2H), 3.6 (s, 6H).

Na₂^{OMe}**salophen.** ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 8.6 (s, 2H), 7.3 (s, 4H), 7.1 (d, 2H), 6.6 (d, 2H), 6.4 (t, 2H), 3.3 (s, 6H).

K^{Me}**naphtquinolen.** ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 9.7 (s, 1H), 8.6 (d, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.7 (m, 2H), 7.5-7.7 (m, 3H), 7.3-7.0 (m, 4H), 2.5 (s, 3H).

K₂dophen

To a stirring suspension of **dophen** (370.0 g, 1.0 mmol, 1.0 equiv) in anhydrous THF (4 mL) was added portion wise potassium hydride (84.2 mg, 2.1 mmol, 2.1 equiv). A strong H₂ bubbling was observed and the yellow suspension turned into a dark yellow solution. After 24 hours stirring, the excess KH was filtered off and the volume was reduced to 2 mL. Addition of hexane (5 mL) gave a yellow precipitate which was filtered and dried under vacuum to afford a yellow solid identified as **K₂dophen** (344.4 mg, 78%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K) δ : 8.09 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.64-7.78 (m, 4H), 7.55 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.95-7.10 (m, 2H), 6.59 (sl, 2H), 6.48 (t, J = 7.2 Hz, 2H).

K₂^{tBu}dophen

To a stirring suspension of ^{tBu}dophen (270.0 g, 0.5 mmol, 1.0 equiv) in anhydrous THF (10 mL) was added portion wise potassium hydride (38.6 mg, 1.0 mmol, 2.1 equiv). A strong H₂ bubbling was observed and the yellow suspension turned into a dark yellow solution. After 24 hours stirring, the excess KH was filtered off and the volume was reduced to 2 mL. Addition of hexane (5 mL) gave a yellow precipitate which was filtered off, washed with 0.5 mL THF and dried under vacuum to afford a yellow solid identified as K_2^{tBu} dophen (291 mg, 88%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K) δ : 8.18 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.14 (d, 2H), 1.52 (s, 18H), 1.28 (s, 18H).

KsalphenNMe₂

salphenNMe₂ (885.0 mg, 3.7 mmol, 1 equiv) was dissolved in THF (15 mL) then KH (147.7 mg, 3.7 mmol, 1 equiv) was added dropwise. A strong bubbling of H₂ was observed. The resulting yellow suspension was stirred for 10 hours. A pale yellow solid was collected by filtration and dried under vacuum (970 mg, 95%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 8.7 (s, 1H), 7.8 (dd, 1H), 7.4 (td, 1H), 7.1-6.9 (m, 5H), 6.6 (t, 1H), 2.7 (s, 6H).

KsalphenN_{Pipe}

salphenN_{Pipe} (1.45 g, 5.2 mmol, 1 equiv) was dissolved in THF (10 mL) then KH (209.0 mg, 5.2 mmol, 1 equiv) was added dropwise. A strong bubbling of H₂ was observed. The resulting orange suspension was stirred for 10 hours. A pale yellow solid was collected by filtration and dried under vacuum (1.20g, 74%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 8.8 (s, 1H), 7.8 (dd, 1H), 7.3-6.9 (m, 6H), 6.5 (t, 1H), 2.8 (m, 4H), 1.5 (m, 4H), 1.3 (m, 2H).

V.3.3 Complexes

K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd from [NdI₃(THF)₄]

A solution of K₂salophen (37.3 mg, 0,095 mmol, 2 equiv) in THF (4 mL) was added to [Ndl₃(THF)₄] (39.0 mg, 0,048 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording a yellow suspension which was filtered to remove KI. Intermediate data for K[Nd(salophen)₂] were obtained by removal of the solvent from the resulting yellow solution : ES-MS : m/z= 810.3 ($[M+H]^+$), 848.3 ($[M+K]^+$). ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 243 K): δ = 39.4 (s, 2H), 22.2 (s, 2H), 20.6 (s, 2H), 20.2 (s, 2H), 16.1 (s, 2H), 15.7 (s, 2H), 8.1 (s, 2H), 7.1 (s, 2H), 5.2 (s, 2H), 3.7 (s, 2H), 2.2 (s, 2H), -2.0 (s, 2H), -12.8 (s, 2H), -13.7 (s, 2H). The yellow THF solution (4 mL) of K[Nd(salophen)₂] was added onto potassium chunks (3.7 mg, 0,095 mmol, 2 equiv). The mixture was stirred overnight, affording a dark purple suspension. The mixture was filtered to remove KI, and the THF volume of the filtrate was reduced to 0.5 mL. Addition of hexane (6mL) gave a deep purple precipitate which was filtered and dried under vacuum to afford a purple solid. (34.7 mg, 82% yield). ES-MS : m/z= 850.1 $([M+2H-K]^+)$. ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 30.5 (s, 2H), 18.0 (s, 2H), 14.7 (s, 2H), 12.9 (s, 2H), 9.6 (s, 2H), 9.4 (s, 2H), 8.9 (s, 2H), 8.2 (m, 4H), 7.8 (s, 2H), 5.1 (s, 2H), 4.3 (s, 2H), 1.3 (s, 2H), -2.6 (s, 2H). Anal. Calcd for K₃[Nd(bis-salophen)]: NdC₄₀H₂₈O₄N₄K₃: C, 53.97; H, 3.17; N, 6.29. Found: C, 53.83; H, 3.31; N, 6.48. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of the complex.

K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd from Ndl₂

A cold (-40°C) solution of NdI_2 (10.0 mg, 0,025 mmol, 1 equiv) in THF (1.5 mL) wad added onto a cold solution of **K₂salophen** (19.6 mg, 0,050 mmol, 2 equiv) in THF (1.5 mL) and the reaction mixture was

stirred at -40°C for one day. The resulting dark brown suspension was filtered at room temperature and the filtrate was dried under vacuum to afford a dark brown solid. ¹H NMR spectrum shows that an equimolar mixture of $K[Nd(salophen)_2]$ and $K_3[Nd(bis-salophen)]$ is obtained. The brown solid was dissolved into THF (2 mL) and a potassium chunk (1.0 mg, 0,025 mmol, 1 equiv) was added to the solution. After one day stirring, a deep purple suspension was obtained which was filtered to remove KI. Hexane (6 mL) was added to the resulting solution to afford a deep purple solid which was collected and dried under vacuum. The ¹H NMR and ES/MS spectra of the solid were consistent with the formation of $K_3[Nd(bis-salophen)]$.

K₃[Ln(bis-salophen)] 4-Ln

Complexes were prepared for Ln = Nd, Eu, Yb, Tb from available $Ln(OTf)_3$ salts for cyclic voltammetry studies. Since the separation of the final complex from KOTf salts proved difficult, elemental analyses were not performed on all complexes and they were only characterized by mass spectrometry, ¹H NMR and UV/visible spectroscopy. The presence of KOTf has no impact on cyclic voltammetry experiments. Since the preparations of these complexes are essentially identical, a general procedure is given. A solution of K_2 salophen (62.6 mg, 0.157 mmol, 2 equiv) in THF (6 mL) was added to $Ln(OTf)_3$ (0.079 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording a yellow solution. Intermediate data for K[Ln(salophen)]: Ln = Nd : 1 H NMR (400 MHz, THF-d₈, 243 K): δ = 40.9 (s, 2H), 22.6 (s, 2H), 20.7 (s, 2H), 18.1 (s, 2H), 16.4 (s, 2H), 15.9 (s, 2H), 7.0 (s, 2H), 6.7 (s, 2H), 4.6 (s, 2H), 3.1 (s, 2H), 2.2 (s, 2H), -2.0 (s, 2H), -14.1 (s, 2H), -14.3 (s, 2H). Ln = Eu : ES-MS : m/z= 857.1 ([M+K]⁺). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 293 K): δ = 21.1 (s, 2H), 20.6 (s, 2H), 12.6 (s, 2H), 10.0 (s, 2H), 8.4 (s, 2H), 7.3 (m, 4H), 5.1 (s, 2H), 2.7 (s, 2H), 2.2 (s, 2H), -2.2 (s, 2H), -10.2 (s, 2H), -13.7 (s, 2H), -16.5 (s, 2H). Ln = Yb : ES-MS : m/z= 800.2 ([M-K+2H]⁺), 837.1 ([M+H]⁺), 876.1 ([M+K]⁺). ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 39.2 (s, 2H), 34.7 (s, 2H), 21.1 (s, 2H), 14.6 (s, 2H), 14.1 (m, 4H), 6.3 (s, 2H), 5.8 (s, 2H), 4.9 (s, 2H), 2.4 (s, 2H), -6.2 (s, 2H), -8.5 (s, 2H), -12.7 (s, 2H), -40.0 (s, 2H). Ln = Tb : ES-MS : m/z= 827.3 ([M+H]⁺), 865.3 ([M+K]⁺). ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 170.2 (s, 2H), 74.6 (s, 2H), 68.1 (s, 2H), 66.4 (s, 2H), 51.7 (s, 2H), 50.2 (s, 2H), 34.1 (s, 2H), 23.5 (s, 2H), -16.1 (s, 2H), -21.5 (s, 2H), -60.0 (s, 2H), -116.6 (s, 2H), -122.4 (s, 2H), -133.8 (s, 2H). The next day, the crude mixture was added onto potassium chunks (6.2 mg, 0.157 mmol, 2 equiv). The mixture was stirred overnight, affording a dark purple suspension. The mixture was filtered and the solvent volume was reduced to 1 mL. Addition of 10 mL of hexane to this solution gave a purple solid which was colected and dried under vacuum. Re-crystallization of this solid by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of the complex afforded purple single crystals suitable for X-ray diffraction. Data for K₃[Ln(bis-salophen)] complexes : Ln = Eu : ES-MS : m/z= 859.1 ($[M+2H-K]^+$). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 293 K): δ = 18.8 (s, 2H), 11.0 (t, 2H), 7.8 (m, 4H), 6.7 (s, 2H), 5.2 (s, 2H), 3.9 (s, 2H), 3.8 (m, 4H), 2.3 (s, 2H), 0.9 (s, 2H), 0.1 (s, 2H), -4.5 (s, 2H), -27.1 (s, 2H). Ln = Tb : ES-MS : m/z= 867.1 ([M+2H-K]⁺). ¹H NMR (400 MHz, THF- d₈, 298 K): δ = 226.1 (s, 2H), 162.4 (s, 2H), 108.7 (s, 2H), 77.7 (s, 2H), 66.6 (s, 2H), 54.5 (s, 2H), 42.6 (s, 2H), 11.5 (s, 2H), -38.3 (s, 2H), -46.3 (s, 2H), -78.5 (s, 2H), -165.9 (s, 2H), -175.3 (s, 2H). Ln = Yb : ES-MS : m/z= 878.1 ($[M+2H-K]^+$), m/z= 844.1 ($[M+3H-2K]^+$). ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 50.3 (m, 4H), 25.3 (s, 2H), 17.8 (s, 2H), 5.9 (s, 2H), 4.6 (s, 2H), 0.4 (s, 2H), -3.7 (s, 2H), -4.2 (s, 2H), -5.1 (s, 2H), -10.6 (s, 2H), -17.7 (s, 2H), -30.9 (s, 2H), -52.3 (s, 2H). Anal. Calcd for K₃[Yb(bissalophen)].(THF)₁.(KOTf)₂ : C₄₆H₃₆N₄O₁₁F₆S₂K₅Yb: C, 40.40; H, 2.65; N, 4.10; S, 4.69. Found: C: 40.17; H, 3.04; N, 4.40; S, 4.25.

K₃[Eu(bis-salophen)] 4-Eu from Eul₂

A cold solution (-40°C) of EuI₂ (9.9 mg, 0.024 mmol, 1 equiv) in THF (1.0 mL) was added dropwise to a cold suspension of **K₂salophen** (20.0 mg, 0,049 mmol, 2 equiv) in THF (1.0 mL). Immediately, the reaction mixture turned from yellow to dark brown. The reaction mixture was stirred at -40°C for two hours, giving a dark brown/purple suspension. ¹H NMR spectrum of this solution showed that an equimolar mixture of **K[Eu(salophen)₂]** and **K₃[Eu(bis-salophen)]** is obtained. Then a potassium chunk (1.0 mg, 0.024 mmol, 1 equiv) was added to the solution, and the mixture was stirred overnight at -40°C, affording a deep purple suspension. The ¹H NMR spectrum of this solution recorded in THF-d₈ showed that **K₃[Eu(bis-salophen)]** was obtained as a unique species.

K[Nd(^{Me}salophen)₂] 2

A solution of K_2^{Me} salophen (67.7 mg, 0,161 mmol, 2 equiv) in THF (8 mL) was added to $[NdI_3(THF)_4]$ (65.4 mg, 0,080 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording a yellow suspension. The mixture was filtered and the solid was washed three times with 1 mL THF. The filtrate was dried under vacuum to give a yellow solid (30.0 mg, 43% yield) $K[Nd(^{Me}salophen)_2].(KI)_{0.1}$. ES-MS :m/z= 866.5 ($[M+H]^+$), 888.5 ($[M+Na]^+$), 904.4 ($[M+K]^+$). ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): isomer A: δ = 20.2 (s, 2H), 13.0 (s, 2H), 12.0 (s, 2H), 10.0 (s, 2H), 3.4 (s, 6H), 0.5 (s, 2H), -2.2 (s, 2H). isomer B: δ = 16.1 (s, 2H), 13.9 (s, 2H), 10.2 (s, 2H), 9.7 (s, 2H), 5.4 (s, 2H), 4.0 (s, 2H), 3.4 (s, 6H). Ratio isomer A / isomer B : 2/1. Anal. Calcd for $K[Nd(^{Me}salophen)_2].(KI)_{0.1}$: NdC₄₄H₃₆O₄N₄K_{1.1}I_{0.1}: C, 59.73; H, 4.10; N, 6.33. Found: C, 59.89; H, 4.37; N, 6.40.

K₃[Nd(bis-^{Me}salophen)] 5

A solution of K_2^{Me} salophen (155.2 mg, 0,369 mmol, 2 equiv) in THF (12 mL) was added to $[NdI_3(THF)_4]$ (150.0 mg, 0,184 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording a yellow suspension. The mixture was added onto potassium chunks (14.4 mg, 0.369 mmol, 2 equiv). After one night stirring, a dark purple suspension was obtained. The mixture was filtered to remove KI, and the THF volume of the filtrate was reduced to 3 mL. Addition of hexane (10 mL) gave a deep purple solid which was collected and dried under vacuum. (134.3 mg, 72% yield) $K_3[Nd(bis-Mesalophen)].(KI)_{0.4}$. ES-MS : m/z= 828.0 ([M-3K+2H]⁻). ¹H NMR (200 MHz, THF-

d₈, 298 K): δ = 33.4 (s, 2H), 15.7 (s, 2H), 13.7 (s, 2H), 10.5 (m, 8H), 9.5 (s, 2H), 9.1 (m, 4H), 8.1 (m, 4H), 5.2 (s, 2H), 1.1 (s, 2H), -1.1 (s, 6H), -3.3 (s, 2H). ¹H NMR (200 MHz, py-d₅, 298 K): δ = 33.9 (s, 2H), 16.2 (s, 2H), 14.0 (s, 2H), 11.2 (s, 2H), 10.3 (s, 6H), 10.0 (s, 2H), 9.8 (s, 2H), 9.5 (s, 2H), 8.1 (s, 2H), 5.7 (s, 2H), 2.3 (s, 2H), 1.5 (s, 2H), -1.6 (s, 6H), -2.9 (s, 2H). Anal. Calcd for **K**₃[Nd(bis-^{Me}salophen)].(0.4KI) : NdC₄₄H₃₆O₄N₄K_{3.4}I_{0.4}: C, 52.19; H, 3.58; N, 5.53. Found: C, 52.18; H, 3.98; N, 5.56.

K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] 6

A solution of K_2^{tBu} salophen (16.0 mg, 0,02 mmol, 2 equiv) in THF (4 mL) was added to [NdI₃(THF)₄] (10.6 mg, 0,01 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording an orange suspension. Intermediate data for K[Nd(^{tBu}salophen)₂]: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) was hardly attributable as broad signals were observed on the spectra on the temperature range [223K – 313K]. ES-MS : m/z= 1218.6 ([M-K]⁻). The resulting orange suspension was added onto potassium chunks (1.0 mg, 0.02 mmol, 2 equiv). The mixture was stirred overnight, affording a dark purple solution with white precipitate. The mixture was filtered to remove KI, and filtrate was evaporated under vacuum, giving a purple solid (10.9 mg, 82% yield) K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)]. ES-MS : m/z= 1220.4 ([M+2H-3K]⁻). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 29.7 (s, 2H), 14.5 (s, 2H), 12.2 (s, 2H), 10.3 (s, 2H), 9.2 (s, 2H), 6.7 (m, 4H), 5.6 (s, 2H), 5.5 (s, 18H), 2.6 (s, 18H), 2.4 (s, 18H), -2.2 (s, 2H), -3.9 (m, 2H), -6.6 (s, 18H). Anal. Calcd for K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)]: C₇₂H₉₂N₄O₄K₃Nd: C, 64.58; H, 6.93; N, 4.18. Found: C: 64.28; H, 7.05; N, 4.31.

K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen^{Me})] 13

A solution of K_2^{tBu} salophen^{Me} (311.4 mg, 0,48 mmol, 2 equiv) in THF (30 mL) was added to [Ndl₃(THF)₄] (196.2 mg, 0,24 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording an orange suspension. Intermediate data for K[Nd(^{tBu}salophen^{Me})₂]: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) was hardly attributable as broad signals were observed on the spectra on the temperature range [223K – 313K]. The resulting orange suspension was added onto potassium chunks (18.9 mg, 0.48 mmol, 2 equiv). The mixture was stirred overnight, affording a dark purple solution with white precipitate. The mixture was filtered to remove KI, and filtrate was evaporated under vacuum, giving a blue solid (321.2 mg). ES-MS : m/z= 1276.4 ([M+2H-3K]⁻). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 30.0 (s, 2H), 14.6 (s, 2H), 12.1 (s, 2H), 10.1 (s, 2H), 9.8 (s, 2H), 7.1 (s, 2H), 6.7 (s, 2H), 6.0 (s, 2H), 5.1 (s, 18H), 2.7 (s, 18H), 2.5 (s, 18H), 0.8 (s, 6H), -1.0 (s, 6H), -4.3 (m, 2H), -6.8 (s, 18H) + by-products.

K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂] 9

A solution of K_2 salophen (74.4 mg, 0,189 mmol, 1 equiv) in THF (16 mL) was added to $[NdI_3(THF)_4]$ (154.1 mg, 0,189 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. This gave a yellow suspension. Intermediate data for $[Nd(salophen)]I 7: {}^{1}H$ NMR (200

MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 28.2 (s, 2H), 27.9 (s, 2H), 18.9 (s, 2H), 17.6 (s, 2H), 14.4 (s, 2H), 1.3 (s, 2H), 0.9 (s, 2H). ¹H NMR (200 MHz, py-d₅, 298 K): δ = 49.6 (s, 2H), 33.9 (s, 2H), 26.7 (s, 2H), 23.8 (s, 2H), 19.9 (s, 2H), 3.0 (s, 2H), 0.6 (s, 2H). To this reaction mixture were added potassium chunks (14.8 mg, 0.379 mmol, 2 equiv). The resulting mixture was stirred overnight, affording a dark lilac suspension. The mixture was filtered to remove KI, and the THF volume of the filtrate was reduced to 1 mL. Addition of hexane (20 mL) gave a purple solid which was collected and dried under vacuum. (58 mg, 54% yield). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂] in the presence of two equivalents of 18-c-6. ¹H NMR was uninformative as no signal was observed at room temperature for this complex in THF. Anal. Calcd for K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂] : C₄₈H₄₄N₄O₆K₂Nd₂: C, 50.59; H, 3.89; N, 4.92. Found: C: 50.33; H, 3.93; N, 4.96.

K₂[Nd₂(cyclo-^{Me}salophen)(THF)₂] 10

A solution of K_2^{Me} salophen (270.0 mg, 0,642 mmol, 1 equiv) in THF (30 mL) was added to $[NdI_3(THF)_4]$ (521.9 mg, 0,642 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. This gave a yellow suspension. Intermediate data for $[Nd(^{Me}salophen)]I 8: {}^{1}H NMR$ (200 MHz, THF-d₈, 298 K): $\delta = 27.6$ (s, 2H), 16.6 (s, 2H), 15.8 (s, 2H), 12.6 (s, 2H), 8.2 (s, 6H), 1.0 (s, 2H), 0.7 (s, 2H). To this reaction mixture were added potassium chunks (48.1 mg, 1.284 mmol, 2 equiv). The resulting mixture was stirred overnight, affording a dark magenta suspension. The mixture was filtered to remove KI, and the THF volume of the filtrate was reduced to 5 mL. Addition of hexane (20 mL) gave a purple solid which was collected and dried under vacuum. (544 mg, 81% yield). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): $\delta = 39.5$ (s, 4H), 14.1 (s, 4H), 9.7 (s, 4H), 8.6 (s, 4H), 7.6 (s, 12H), -2.3 (s, 4H), -6.0 (s, 4H). Anal. Calcd for $K_2[Nd_2(cyclo-^{Me}salophen)].(KI)_{0.9} : C_{44}H_{36}N_4O_4K_{2.25}Nd_2I_{0.25}$: C, 49.39; H, 3.39; N, 5.24. Found: C: 49.41; H, 3.44; N, 5.24. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of $K_2[Nd_2(cyclo-^{Me}salophen)(py)_4]$ in the presence of two equivalents of dibenzo-18-c-6.

General procedure for reactivity of K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] 4-Ln and K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂] 9 with silver triflate

A THF-d₈ (0.5 mL) solution of complexes K₃[Ln(bis-^Rsalophen)] (1 equiv) was prepared and poured onto AgOTf (2 equiv). Immediately a black precipitate of metallic silver forms and the deep purple solution turns yellow/orange. The mixture was stirred 10 minutes before filtration and NMR analysis. The ¹H NMR spectrum (400 MHz, THF-d₈) showed that the original oxidized complexes were quantitatively restored. The same procedure was followed for complex K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂], but in this case, 4 equivalents of AgOTf were used.

Reactivity of K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd with 9,10-phenanthrenequinone

A THF (0.5 mL) solution of 9,10-phenanthrenequinone (1.2 mg, 0.006 mmol, 1 equiv) was added dropwise to a solution of $K_3[Nd(bis-salophen)]$ (5.0 mg, 0,006 mmol, 1 equiv) in THF (0.5 mL) under stirring. The deep purple solution turned red. The ES-MS analysis of this solution showed the presence of a unique neodymium species at m/z= 848.2 ([K[Nd(salophen)₂] + K]⁺). The ¹H NMR spectrum (400 MHz, 243K, THF-d₈) showed the resonances of complex K[Nd(salophen)₂] as well as diamagnetic resonances in the aromatic region attributed to the dianionic reduced form of 9,10-phenanthrenequinone.

Reactivity of K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd with iodine

A THF (0.5 mL) solution of I_2 (2.9 mg, 0.011 mmol, 1 equiv) was added dropwise to a solution of K_3 [Nd(bis-salophen)] (10.0 mg, 0,011 mmol, 1 equiv) in THF (0.5 mL) under stirring. The deep purple solution turned yellow and a white precipitate (KI) formed. The solution was filtered before analysis. The ¹H NMR spectrum (400 MHz, 243K, THF-d₈) recorded for this solution showed the resonances of complex K[Nd(salophen)₂].

Reactivity of K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd with dry dioxygen

Exposure of a deep purple THF (0.5 mL) solution of K_3 [Nd(bis-salophen)] (2.0 mg, 0,002 mmol) to excess dry O₂ resulted in a color change of the solution from deep purple to yellow in 5 minutes. The ¹H NMR spectrum (400 MHz, 243K, THF-d₈) showed the formation of an equimolar solution of K[Nd(salophen)₂] and K₂salophen.

K[Nd(bis-H₂salophen)] 11

A pyridine solution (4 mL) of complex K₃[Nd(bis-salophen)] (60.6 mg, 0,068 mmol, 1 equiv) was added onto pyridinium hydrochloride (15.7 mg, 0,136 mmol, 2 equiv). In few minutes, the deep purple solution turned yellow. The mixture was stirred overnight. The resulting yellow suspension was filtered and the filtrate was evaporated under vacuum to give a yellow solid. This solid was extracted with 10 x 1mL THF and the resulting solution was evaporated to give K[Nd(bis-H₂salophen)] as a yellow solid (31.1 mg, 56%yield). Single crystals of K[Nd(bis-H₂salophen)] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of K[Nd(bis-H₂salophen)] with one equivalent of 18-c-6. ES-MS : m/z= 850.1 ([M+K]⁺). ¹H NMR (200 MHz, py-d₅, 298 K): δ = 19.2 (s, 2H), 16.5 (m, 2H), 15.9 (s, 2H), 12.7 (br s, 2H), 12.0 (m, 2H), 11.7 (d, 2H), 11.0 (m, 2H), 9.4 (t, 2H), 8.7 (t, 2H), 7.2 (m, 2H), 6.6 (d, 2H), 4.5 (d, 2H), 2.7 (t, 2H), -0.2 (t, 2H), -9.9 (d, 2H). To a 15 mM solution of K[Nd(bis-H₂salophen)] in pyridine-d₅ were added two equivalents of AgOTf. After 1 h stirring, no color change was observed. ¹H NMR analysis of this solution showed that no reaction had occurred. Similarly, when a 10 mM solution of K[Nd(bis-H₂salophen)] in pyridine-d₅ was exposed to dry O_2 and stirred for 1 hour, no color change was observed. ¹H NMR analysis of this solution showed that no reaction had occurred.

Reactivity of K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] 6 with carbon dioxide

Two equivalents of CO2 (0.090 mmol, 2 equiv) were condensed on a degassed liquid nitrogen frozen solution of complex $K_3[Nd(bis-^{tBu}salophen)]$ (60.0 mg, 0,045 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL). While the purple solution was allowed to warm up at room temperature under stirring, a color change to dark orange was observed. The reaction was stirred at room temperature over 15 h. ES-MS : m/z= 1308.5 ([M-3K+2H]⁻). The solvent was evaporated to dryness, and the resulting solid was dissolved in a pyridine solution (10 mL) of dibenzo-18-c-6 crown ether (48.7 mg, 0,135 mmol, 3 equiv). The resulting solution was slowly diffused with hexane affording few orange diamond shape crystals of [K(dibenzo-18-c-6)]₂[[K(dibenzo-18-c-6)]₄K₆[Nd(^{tBu}salophen)(^{tBu}salophen(CO₂)₂]₄].(py)_{6.5} suitable for XRD studies.

[Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I 14-Nd-I

A solution of **K**^{Me}**naphtquinolen** (57.0 mg, 0,158 mmol, 2 equiv) in THF (4 mL) was added to $[NdI_3(THF)_4]$ (64.4 mg, 0,079 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour, affording an orange solution with white precipitate. The mixture was filtered to remove KI. Hexane (1mL) was slowly added and orange crystals precipitated overnight (57.4 mg, 81%). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 60.9 (s, 2H), 23.9 (s, 2H), 22.0 (s, 2H), 17.3 (s, 2H), 16.7 (s, 2H), 14.0 (s, 2H), 13.8 (d, 2H), 11.9 (t, 2H), 8.6 (s, 2H), 4.2 (d, 4H), 3.3 (s, 2H), 3.2 (s, 2H), -0.5 (s, 6H). Anal. Calcd for [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I C₄₂H₃₀N₄O₂NdI: C, 56.43; H, 3.38; N, 6.27; I, 14.20. Found: C, 55.94; H, 3.50; N, 6.17; I, 14.11. ES-MS: m/z = 764.2 [M-I⁻]⁺. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I.

Reactivity of Eu(OTf)₃ with K^{Me}naphtquinolen

A solution of **K**^{Me}**naphtquinolen** (15.0 mg, 0,040 mmol, 2 equiv) in THF (2 mL) was added to Eu(OTf)₃ (12.5 mg, 0,020 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording an orange solution which was evaporated to dryness (KOTf inside impossible to separate, no yield). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 14.9 (s, 6H), 8.0 (d, 2H), 7.6 (d, 2H), 5.5 (s, 2H), 3.8 (t, 2H), 3.6 (s, 2H), 2.1 (t, 2H), 1.7 (s, 2H), -3.8 (s, 2H), -4.1 (d, 2H), -8.2 (s, 2H), -8.9 (s, 2H), -56.2 (s, 2H). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of [Eu(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂]OTf.

Reactivity of Yb(OTf)₃ with K^{Me}naphtquinolen

A solution of K^{Me} naphtquinolen (30 mg, 0,082mol, 2 equiv) in THF (2 mL) was added to Yb(OTf)₃ (25.36, 0.41mol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight,

affording an orange solution which was evaporated to dryness (KOTf inside impossible to separate, no yield). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 31,9 (s, 6H), 14,3 (s, 2H), 9,5 (s, 2H), 2.7 (s, 2H), -1,9 (s, 2H), -4,2 (m, 6H), -10,1 (s, 2H), -21,1 (s, 2H), -30,2 (s, 2H), -38,3 (s, 2H), -52,6 (s, 2H). ES-MS: m/z = 792.3 [M-OTf]⁺. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of [Yb(^{Me}naphtquinolen)₂(py)₂]OTf.

Reduction of [Nd(^{Me}naphtquinolen)₂]I 14-Nd-I

The reduction of $[Nd(^{Me}naphtquinolen)_2]I$ has not been achieved selectively. On a solution of $[Nd(^{Me}naphtquinolen)_2]I$ (172.2 mg, 0,157 mmol, 1 equiv) in THF (8 mL) was added KC₈ (49.0 mg, 0,361 mmol, 2.3 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour, affording a deep red with suspension. ¹H NMR analysis of this solution reveals a lot of signals typical of non-selective reduction. The mixture was centrifuged to remove KI and graphite and the solution was evaporated to dryness and dissolved in pyridine (8 mL). Layering dropwise the solution with hexane (15 mL) afforded few deep red crystals (less than 5% yield). ¹H NMR of the crystals (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 65.4 (s, 1H), 36.9 (s, 1H), 34.1 (s, 1H), 29.7 (s, 1H), 27.7 (s, 1H) 21.5 (s, 1H), 20.1 (s, 1H), 16.0 (s, 1H), 14.8 (d, 1H), 14.5 (s, 1H), 14.0 (s, 1H), 12.0 (bs, 3H), 11.3 (t, 1H), 10.9 (t, 1H), 10.8 (t, 1H), 10.2 (d, 1H), 7.7 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 5.7 (s, 1H), 2.0 (d, 1H), 0.7 (s, 1H), 0.6 (s, 1H), -2.0 (d, 1H), -3.0 (bs, 2H), -6.2 (s, 1H). Single crystals of **[Nd(^Menapht-bis-quinolen)]** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of the reaction mixture.

[Nd(salphenNMe₂)₂]I 16-Nd-I

On a suspension of **KsalphenNMe**₂ (200.0 mg, 0,700 mmol, 2 equiv) in THF (25 mL) was added [NdI₃(THF)₄] (284.7 mg, 0,350 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording a pale yellow suspension with white precipitate. The mixture was filtered to remove KI and the volume of the solution was reduced to 6 mL affording yellow crystals overnight. The crystals were collected by filtration, washed with THF (1mL) then dried under vacuum for 5 hours (230.3 mg, 88%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 53.8 (s, 2H), 42.2 (s, 2H), 31.6 (s, 2H), 30.9 (s, 2H), 24.8 (s, 2H), 12.4 (s, 6H), -1.8 (s, 2H), -3.7 (s, 2H), -5.7 (s, 2H), -7.9 (d, 2H), -54.3 (s, 6H). Anal. Calcd for [Nd(salphenNMe₂)₂]I C₃₀H₃₀N₄O₂NdI: C, 48.06; H, 4.03; N, 7.47; I, 16.93. Found: C, 47.86; H, 4.17; N, 7.21; I, 17.60. ES-MS : m/z = 620.2 [M-I⁻]⁺. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of [Nd(salphenNMe₂)₂]I. Diffusion coefficient in pyridine D = 4.04.10⁻¹⁰ m².s⁻¹.

[Sm(salphenNMe₂)₂]I 16-Sm-I

On a suspension of **KsalphenNMe₂** (200.0 mg, 0,692 mmol, 2 equiv) in THF (10 mL) was added $SmI_3(THF)_{3.7}$ (276.0 mg, 0,346 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room

temperature for 30 min, affording a pale yellow suspension with white precipitate. The mixture was filtered to remove KI and the volume of the solution was reduced to 6 mL affording yellow crystals overnight. The crystals were collected by filtration, washed with THF (1mL) then dried under vacuum for 5 hours (214.3 mg, 89%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 10.3 (d, 2H), 9.2 (d, 2H), 8.7 (t, 2H), 8.4 (s, 2H), 8.1 (t, 2H), 6.8 (m, 6H), 6.0 (d, 2H), 1.0 (bs, 6H), -4.2 (s, 6H). Anal. Calcd for [Sm(salphenNMe₂)₂]I C₃₀H₃₀N₄O₂SmI: C, 47.67; H, 4.00; N, 7.41; I, 16.79. Found: C, 47.37; H, 4.23; N, 7.48; I, 16.83. ES-MS: m/z = 622.2 [M-I⁻]⁺.

[Eu(salphenNMe₂)₂]OTf 16-Eu-OTf

A solution of **KsalphenNMe₂** (110.3 mg, 0,386 mmol, 2 equiv) in THF (8 mL) was added to Eu(OTf)₃ (115.7 mg, 0.193 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording an orange solution with a colourless trouble. The mixture was filtered to remove some KOTf and the volume of the solution was reduced to 3-4 mL affording orange crystals overnight. The crystals are collected by filtration then dried under vacuum for 5 hours (110.7 mg, 74%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 55.6 (s, 6H), 15.3 (s, 2H), 9.9 (s, 2H), 9.2 (s, 2H), 8.5 (s, 2H), 4.3 (s, 6H), -2.4 (s, 2H), -7.8 (s, 2H), -9.1 (s, 2H), -22.2 (s, 2H), -40.9 (s, 2H). Anal. Calcd for **[Eu(salphenNMe₂)₂](OTf)** C₃₁H₃₀N₂O₅EuF₃S: C, 47.76; H, 3.88; N, 7.19; S, 4.11. Found: C, 47.84; H, 4.08; N, 6.85; S, 4.02. ES-MS: m/z = 629.1 [M-(OTf)⁻]⁺.

Reactivity of Nd(OTf)₃ with KsalphenN_{Pipe}

A solution of **KsalphenN**_{Pipe} (385.0 mg, 1.18 mmol, 2 equiv) in THF (20 mL) was added to $[Nd(OTf)_3]$ (349.3 mg, 0.590 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h, affording a yellow solution with a colourless trouble. The mixture was filtered to remove some KOTf and the volume of the solution was reduced to 7-8 mL affording yellow crystals overnight. The crystals are collected by filtration then dried under vacuum for 5 hours (307.1 mg, no yield KOTf inside). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 54.2 (s, 2H), 34.6 (s, 2H), 29.3 (s, 2H), 26.5 (s, 2H), 22.0 (s, 2H), 0.6 (s, 2H), -2.0 (m, 4H), -9.7 (s, 2H), -15.1 (bs, 20H). ES-MS: m/z = 700.2 [M-(OTf)⁻]⁺. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of **[Nd(salphenN**_{Pipe})₂(OTf)].

Reactivity of Nd(OTf)₃ with KsalphenN_{Pipe}

A solution of **KsalphenN**_{Pipe} (152.0 mg, 0,466 mmol, 2 equiv) in THF (6 mL) was added to Eu(OTf)₃ (139.9 mg, 0.233 mmol, 1 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, affording a yellow solution with a colourless trouble. The mixture was filtered to remove some KOTf and the volume of the solution was reduced to 3-4 mL affording orange crystals overnight. The crystals are collected by filtration then dried under vacuum for 5 hours (181.4 mg, no yield KOTf inside). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 16.1 (bs, 20H), 13.3 (s, 2H), 11.4 (s, 2H),

9.2 (s, 4H), -1.7 (s, 2H), -6.5 (s, 2H), -9.5 (s, 2H), -24.1 (s, 2H), -38.4 (s, 2H). ES-MS: m/z = 709.2 [M- $(OTf)^{-1}^+$. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of [Eu(salphenN_{Pipe})₂(OTf)].

[K[Nd(µ-bis-salphenNMe₂)]]₂18

On a suspension of [Nd(salphenNMe2)2]I (150.0 mg, 0,200 mmol, 1 equiv) in THF (12 mL) was added KC₈ (54.1 mg, 0,400 mmol, 2 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour, affording a green suspension with black precipitate. The mixture was centrifuged to remove KI and graphite and the solution was concentrated to 2 mL. Layering dropwise the solution with hexane (6 mL) afforded a pale green precipitate which was collected by filtration and dried under vacuum (115.9 mg, 44%). Extra complex (65.9 mg, 69% overall) has been collected from washing graphite with THF for 12 hours. ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 94.9 (s, 2H), 67.5 (s, 2H), 42.0 (s, 2H), 39.0 (s, 2H), 37.2 (s, 2H) 26.7 (s, 2H), 21.7 (s, 2H), 21.2 (s, 2H), 18.6 (s, 2H), 14.7 (s, 2H), 14.0 (d, 2H), 6.7 (s, 2H), 2.7 (s, 2H), 1.3 (s, 2H), -3.7 (s, 2H), -11.8 (s, 2H), -13.2 (s, 6H), -18.5 (s, 2H), -33.7 (s, 6H), -35.8 (s, 2H), -38.1 (s, 6H), -42.4 (s, 6H). Anal. Calcd for [K[Nd(µ-bis-salphenNMe₂)]]₂.(KI)_{0.15} C₆₀H₆₀N₈O₄Nd₂K_{2.15}I_{0.15}: C, 53.43; H, 4.48; N, 8.31; I, 1.41. Found: C, 53.40; H, 4.61; N, 8.28; I, 1.58. ES-MS: $m/z = 1278.9 [M-K^+]^-$. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$. Diffusion coefficient in pyridine D = $3.43.10^{-10}$ m².s⁻¹. Addition of dibenzo-18-c-6 crown ether (2 equiv) on a solution of complex in THF d_8 gives sharp signals ¹H NMR (200 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 97.0 (s, 2H), 63.5 (s, 2H), 41.9 (s, 2H), 40.5 (s, 2H), 35.8 (s, 2H), 24.3 (s, 2H), 22.9 (s, 2H), 20.7 (s, 2H), 18.9 (s, 2H), 13.8 (s, 2H), 13.6 (d, 2H), 7.2 (s, 8H), 6.8 (s, 8H), 5.4 (s, 16H), 4.9 (s, 16H), 0.4 (s, 2H), -5.6 (s, 2H), -12.9 (s, 2H), -16.3 (s, 6H), -20.7 (s, 2H), -32.3 (s, 6H), -36.6 (s, 6H), -39.0 (s, 2H), -44.6 (s, 6H).

Reactivity of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18 with silver triflate

A pyridine-d₅ (0.5 mL) solution of complexes [K[Nd(μ -bis-salphenNMe₂)]]₂ (30.0 mg, 0.023 mmol, 1 equiv) was prepared and poured onto AgOTf (11.7 mg, 0.045 mmol, 2 equiv). Immediately a black precipitate of metallic silver forms and the deep green solution turns brown. The mixture was stirred 10 minutes before filtration and NMR analysis. The ¹H NMR intermediate spectrum (200 MHz, pyridine-d₅) showed a complex mixture of products. At this point, the pyridine-d₅ solution can be slowly layered with hexane to obtain suitable crystals of [[Nd(salphenNMe₂)]₂(μ -bis-salphenNMe₂)] for XRD diffraction studies. Additionnal amount of AgOTf (11.7 mg, 0.045 mmol, 2 equiv) was added to afford a yellow solution with more black precipitate of metallic silver. The mixture was stirred 10 minutes before filtration and NMR analysis. The ¹H NMR spectrum (200 MHz, pyridine-d₅) showed that the original [Nd(salphenNMe₂)₂](OTf) complex was restored.
K[Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phenanthrenediol)] 20

On a solution of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)_2]]_2$ (51.3 mg, 0,039 mmol, 1 equiv) in pyridine (2 mL) was added 9,10 phenanthrenequinone (16.2 mg, 0,078 mmol, 2 equiv) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 10 hours, affording an orange suspension. An orange precipitate was collected by filtration, washed with pyridine (1 mL) and dried under vacuum (42.9 mg, 63.2%). ¹H NMR (400 MHz, pyridine-d₅, 273 K): δ = 28.7 (s, 2H), 14.6 (s, 2H), 13.8 (s, 2H), 13.4 (s, 2H), 12.9 (s, 2H) 11.2 (m, 4H), 10.3 (s, 2H), 9.6 (s, 2H), 9.4 (s, 2H), 7.4 (s, 2H), 3.4 (d, 2H), -7.5 (s, 2H), -21.3 (s, 6H), -30.4 K[Nd(salphenNMe2)₂(9,10-phenanthrenediol)].(KI)_{0.15} (s, 6H). Anal. Calcd for C₄₄H₃₈N₄O₄NdK_{1.15}I_{0.15}: C, 59.05; H, 4.28; N, 6.26. Found: C, 59.30; H, 4.51; N, 6.50. ES-MS: m/z = 828.1 $[M-K^{\dagger}]^{-}$. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of K[Nd(salphenNMe₂)₂(9,10-phenanthrenediol)].

Reactivity of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18 with carbon dioxide

Two equivalents of ¹³CO₂ (0.090 mmol, 2 equiv) were condensed on a degassed liquid nitrogen frozen solution of complex [K[Nd(μ -bis-salphenNMe₂)₂]]₂ (60.0 mg, 0,045 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL). While the brown solution was allowed to warm up at room temperature under stirring, a color change to yellow was observed with apparition of a white precipitate. The reaction was stirred at room temperature over 15 h. Uninformative broad ¹H and ¹³C NMR. The solvent was evaporated to dryness, and the resulting yellow solid was extracted with D₂O (1 mL). The resulting aqueous solution was analyzed by ¹H (uninformative) and ¹³C NMR (100 MHz, D₂O, 298 K): δ = 179.5, 179.0, 178.4, 175.7, 175.4, 175.3, 165.9 (K₂¹³CO₃).

Reactivity of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]_2$ 18 with carbon disulfide

¹³CS2 (4.6 μL, 0.076 mmol, 2 equiv) dissolved in pyridine was added on a brown solution of complex [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)₂]]₂ (50.0 mg, 0,038 mmol, 1 equiv) in pyridine (10 mL) at room temperature. Immediately the color of the solution turned to bright magenta. The reaction was stirred at room temperature over 15 h. The solvent was evaporated to dryness and the resulting reddish/pink solid was dissolved in pyridine-d₅ (0.5 mL). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 33.7, 22.4, 21.7, 17.6, 16.8, 15.5, 11.6, 10.8, 5.7, 1, 3, -1.9, -6.8, -20.0. ¹³C NMR (100 MHz, pyridine-d₅, 298 K): δ = 243.5, 257.8, 231.2. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 246.1, 247.3, 230.5. ¹³C NMR (100 MHz, D₂O, 298 K): δ = 270.5, 269.0 (K₂¹³CS₃), 266.2 (K₂S₂¹³C¹³CS₂), 254.0, 253.2, 251.5, 250.6, 250.2, 244.1, 214.6, 209.0, 172.0, 161.5, 143.0.

Reactivity of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18 with diazobenzene

Diazobenzene (7.6 mg, 0.040 mmol, 4 equiv) was added on a brown suspension of complex $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)_2]]_2$ (15.0 mg, 0,010 mmol, 1 equiv) in THF-d₈ (1 mL) at room temperature. Immediately the color of the solution turned to brownish yellow and the reaction was stirred at room temperature over 15 h. ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K) showed a forest of peak. Single crystals of **K[Ph-N=N-Ph]** (5.3 mg, 60%) **s**uitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into the reaction mixture.

Reactivity of $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18 with elemental sulfur

Elemental sulfur (5.2 mg, 0.020 mmol, 2 equiv of S_8) was added on a brown solution of complex $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)_2]]_2$ (15.0 mg, 0,010 mmol, 1 equiv) in THF-d₈ (1 mL) at room temperature. Immediately the color of the solution turned to brownish yellow and the reaction was stirred at room temperature over 15 h with apparition of a yellow precipitate. ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K) showed a forest of peak. Single crystals of $[K_4S_{12}]$ suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into the reaction mixture

[Co(salophen)] 21

[CoCl₂(THF)] (979.0 mg, 4.8 mmol, 1 equiv) was added on a suspension of **K**₂salophen (1.904 g, 4.8 mmol, 1 equiv) in THF (25 mL) and the red suspension was stirred for 15 hrs at room temperature. The suspension was evaporated to dryness and extracted with hot THF. The obtained red suspension was filtered and the resulting red solution was evaporated to dryness to afford a red residue which was dried under vacuum (769 mg, 42%). ¹H NMR dosage with naphtalene: [Co(salophen)].(KCl)_{0.15}. ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 34.7 (s, 2H), 26.7 (s, 2H), 16.8 (s, 4H), 16.1 (s, 2H), 11.2 (s, 2H), - 10.6 (s, 2H). ES-MS: m/z = 412.4 [M+K⁺]⁺. UV-Vis (THF, 2.0 × 10⁻⁴ M), λ (nm) : 286, 339, 386, 425, 527.

[Co(^{tBu}salophen)] 22

[CoCl₂(THF)] (120.0 mg, 0.6 mmol, 1 equiv) was added on a solution of K₂^{tBu}salophen (366.7 mg, 0.6 mmol, 1 equiv) in THF (15 mL) and the red solution was stirred for 15 hrs at room temperature. The solution was evaporated to dryness and suspended in DIPE (20 mL). KCl was removed by filtration and the red filtrate was evaporated to dryness to afford the desired product (317.8 mg, 89%). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 25.5 (s, 2H), 18.3 (bs, 18H), 14.2 (s, 4H), 9.0 (s, 2H), -0.8 (bs, 18H), -33.1 (bs, 2H). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 25.5 (s, 2H), 18.3 (bs, 18H), 18.3 (bs, 18H), 14.1 (s, 4H), 8.9 (s, 2H), -0.8 (s, 18H), -32.1 (bs, 2H). ES-MS: m/z = 636.8 [M+K⁺]⁺. UV-Vis (THF, 2.0 × 10⁻⁴ M), λ (nm) : 297, 310, 346, 395.

Reactivity of [CoCl₂(THF)] with K₂^{OMe}salophen

[CoCl₂(THF)] (42.4 mg, 0.2 mmol, 1 equiv) was added on a suspension of K_2^{OMe} salophen (95.0 g, 0.2 mmol, 1 equiv) in THF (10mL) and the brown suspension was refluxed for 15 hrs at room temperature. The suspension was filtrated and the brown precipitate was washed with THF and dried under vacuum (65.8 mg, 76%). ¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆, 243 K): δ = 20.7 (s, 2H), 19.0 (s, 2H), 15.9 (s, 2H), 11.7 (s, 2H), 8.7 (s, 8H), -3.5 (s, 2H). UV-Vis (THF, 2.0 × 10⁻⁴ M), λ (nm) : 310, 367, 347, 417.

[Co(salophen)K] 27

[CoCl₂(THF)] (551.0 mg, 2.7 mmol, 1 equiv) is added on a suspension of **K**₂salophen (1.071 g, 2.7 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) and the red suspension was stirred for 5 hrs at room temperature. Then potassium chunks (106.7 mg, 2.7 mmol, 1 equiv) were added. The mixture was stirred for 24 hrs affording a brown suspension. A brown precipitate was collected by filtration and dried under vacuum (945.1 mg, 80%). ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 10.4 (s, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.4 (t, 2H), 7.2 (m, 2H), 6.5 (m, 2H), 6.1 (s, 2H), 5.9 (s, 2H). Anal. Calcd for **[Co(salophen)]K.(KCl)**_{0.33} C₂₀H₁₄N₂O₂CoK_{1.33}Cl_{0.33}: C, 54.97; H, 3.23; N, 6.41, Cl, 2.68. Found: C, 55.14; H, 3.55; N, 6.61; Cl, 4.33. ES-MS: m/z = 373.2 [M-K⁺]⁻. Single crystals of **[Co(salophen)K(THF)]** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of diisopropylether into a THF solution **of complex**. UV-Vis (THF, 2.0 × 10⁻⁴ M), λ (nm) : 321, 390, 420, 442, 575.

[Co(salophen)Na(THF)_n] 24/[Co₂(µ-bis-salophen)Na₂(THF)₆] 25

[CoCl₂(THF)] (415.4 mg, 2.0 mmol, 1 equiv) is added on a solution of Na₂salophen (741.3 mg, 2.0 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) and the red suspension was stirred for 5 hrs at room temperature. Then sodium chunks (46.0 mg, 2.0 mmol, 1 equiv) were added. The mixture was stirred for 24 hrs affording a green suspension. The mixture was filtered to remove NaCl and the THF volume of the filtrate was reduced to 3 mL. Slow layering with diisopropylether gave a brown precipitate which was collected by filtration and dried under vacuum (720 mg, 87%). ¹H NMR depends on the concentration. Diluted (0.010 M) ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 10.6 (s, 2H), 7.9 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.4 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 7.3 Hz), 7.2 (dd, 2H, ${}^{3}J$ = 3.3 Hz, ${}^{3}J$ = 5.9 Hz), 6.6 (dd, 2H, ${}^{3}J$ = 3.3 Hz, ${}^{3}J$ = 5.9 Hz), 6.1 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.3$ Hz), 6.0 (d, 2H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz). Concentrated (0.336 M): apparition of paramagnetic signals ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 48.6 (s, 2H), 29.8 (d, 2H), 18.1 (s, 2H), 13.9 (s, 2H), 4.9 (s, 2H), 1.8 (s, 2H), 0.9 (s, 2H), -3.3 (s, 2H), -5.6 (s, 2H), -8.8 (s, 2H), -16.1 (s, 2H), -28.8 (s, 2H), -59.1(s, 2H), -124.8 (s, 2H). ES-MS : m/z = 373.2 [Co(salophen)]⁻,769.5 [Co₂(bis-salophen)Na]⁻. Anal. Calcd for [Co(salophen)Na].(NaCl)_{0.30} C₂₀H₁₄N₂O₂CoNa_{1.30}Cl_{0.30} C, 58.05; H, 3.41; N, 6.77. Found: C, 58.11; H, 3.82; N, 6.29. UV-Vis (THF, 2.0 × 10⁻⁴ M), λ (nm): 318, 388, 418, 439, 575. Single crystals of **[Co₂(μ-bis**salophen)Na₂(THF)₆] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a 1,4-dioxane solution of the reduction reaction mixture.

Reactivity of [Co(salophen)Na] with [Co(salophen)]

[Co(salophen)] (18.6 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) is added on a solution of **[Co(salophen)Na]** (20.0 mg, 0.05 mmol, 1 equiv). The reaction is stirred for 5 hrs then filtrated. Drops of hexane allow the cristalization of dark brown single crystals of **[Co₂(salophen)₂Na]** (22.1 mg, 57%). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): too large to integrate δ = 10.4 (bs), 9.8 (bs), 9.2 (bs), 8.3 (bs), 7.4 (bs), 2.8 (bs).

[Co(salophen)Li(THF)_n] 28/[Co₂(µ-bis-salophen)Li₂(THF)_n] 29

Lithium chunks (3.5 mg, 0.5 mmol, 1 equiv) were added on a solution of **[Co(salophen)]** (186.6 mg, 0.5 mmol, 1 equiv). The mixture was stirred for 24 hrs affording a brownish green suspension. The mixture was filtered and the filtrate was evaporated to dryness to afford a dark brown residue (170 mg, 70%). ¹H NMR depends on the concentration. Diluted (0.02 M) ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): $\delta = 10.4$ (s, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.3 (m, 4H), 6.7 (s, 2H), 6.1 (m, 4H). Concentrated (0.34 M) apparition of paramagnetic signals ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): $\delta = 50.8$ (s, 2H), 32.8 (s, 2H), 17.9 (s, 2H), 12.6 (s, 2H), 7.5 (s, 2H), 7.0 (s, 2H), 2.4 (s, 2H), -3.5 (s, 2H), -5.6 (s, 2H), -13.0 (s, 2H), -14.0 (s, 2H), -30.0 (s, 2H), -56.9 (s, 2H), -131.5(s, 2H). Anal. Calcd for **[Co(salophen)Li]** C₂₀H₁₄N₂O₂CoLi C, 63.18; H, 3.71; N, 7.37. Found: sended to Germany. Single crystals of **[Co₂(py)₂(µ-bis-salophen)Li₂(py)₄]** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of **[Co(salophen)Li]/[Co₂(bis-salophen)Li₂]** mixture. UV-Vis (THF, 2.0 × 10⁻⁴ M), λ (nm) : 313, 385, 415, 434, 563.

[Co(^{OMe}salophen)K] 30

[CoCl₂(THF)] (42.4 mg, 0.2 mmol, 1 equiv) is added on a suspension of K_2^{OMe} salophen (95.0 g, 0.2 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) and the red suspension was stirred for 5 hrs at room temperature. Then potassium chunks (8.2 mg, 0.2 mmol, 1 equiv) were added. The mixture was stirred for 24 hrs affording a brown suspension. A brown precipitate was collected by filtration and dried under vacuum (95.8 mg). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 10.3 (s, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.2 (s, 2H), 7.0 (s, 2H), 6.6 (s, 2H), 6.0 (s, 2H), 3.6 (s, 6H). Anal. Calcd for [Co(^{OMe}salophen)K] C₂₂H₁₈N₂O₄CoK C, 60.02; H, 4.12; N, 6.36. Found: sended to Germany. Single crystals of [Co(^{OMe}salophen)K(THF)] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of diisopropylether into a THF solution of complex.

Reduction of [Co(^{OMe}salophen)] with Na (1.0 equiv, 1.1 equiv, 1.5 equiv)

[CoCl₂(THF)] (9.6 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) is added on a suspension of Na_2^{OMe} salophen (20.0 g, 0.05 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) and the red suspension was stirred for 5 hrs at 323 K. Then sodium chunks (1.1 mg, 0.05 mmol, 1 equiv or the corresponding quantity) were added. The brown suspension was stirred for 15 hrs at room temperature then taken to dryness and dissolved in THF-d₈. The ¹H NMR spectrum (200 MHz, THF-d8, 298 K) recorded for the crude reaction mixture showed: $\delta = 10.4$ (s, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.4 (s, 2H), 7.3 (s, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.1 (s, 2H), 3.6 (s, 6H) (Figure 137).

Reduction of [Co(^{OMe}salophen)] with Na (2.0 equiv, 2.1 equiv, 2.5 equiv)

[CoCl₂(THF)] (9.6 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) is added on a suspension of Na_2^{OMe} salophen (20.0 g, 0.05 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) and the red suspension was stirred for 5 hrs at 323 K. Then sodium chunks (2.2 mg, 0.10 mmol, 2 equiv or the corresponding quantity) were added. The green solution was stirred for 15 hrs at room temperature then taken to dryness and dissolved in THF-d₈. The ¹H

NMR spectrum (200 MHz, THF-d8, 298 K) recorded for the crude reaction mixture showed more than 25 signals between 0 and 15 ppm (Figure 208).

Reduction of [Co(^{OMe}salophen)] with Na (3.0 equiv, excess)

[CoCl₂(THF)] (9.6 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) is added on a suspension of Na_2^{OMe} salophen (20.0 g, 0.05 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) and the red suspension was stirred for 5 hrs at 323 K. Then sodium chunks (3.3 mg, 0.15 mmol, 3 equiv or the corresponding quantity) were added. The brown solution was stirred for 15 hrs at room temperature then taken to dryness and dissolved in THF-d₈. In the case of the reduction with excess sodium, the sodium chunks were removed and weighted (3.5 equiv consumed). The ¹H NMR spectrum (200 MHz, THF-d8, 298 K) recorded for the crude reaction mixture showed a very large singlet between -5 and 15 ppm (Figure 209).

Reaction of [Co(salophen)K(THF)] with carbon dioxide

[Co(salophen)K].(KCl)_{0.33} (100.0 mg, 0.2 mmol) was dissolved in THF (8 mL) in a J.Young flask under argon. The solution was degassed and an excess of CO₂ (1 bar) was applied on the solution. A brown precipitate slowly appeared after 1 hour of stirring. The brown precipitate was collected by filtration and dried under vacuum to recover 82 mg of the assumed **[Co(salophen)K(CO₂)]**. The ¹H NMR spectrum (400 MHz, THF-d8, 298 K) recorded for the brown solid dissolved in THF-d₈ showed: δ = 9.8 (s, 2H), 8.0 (s, 2H), 7.5 (s, 4H), 6.7 (s, 2H), 6.1 (s, 2H), 5.8 (s, 2H). ¹³C NMR (400 MHz, THF-d₈, 298 K): δ = 125.8.

Reactivity of [CoCl₂(THF)] with K₂dophen

To a solution of **K**₂**dophen** (264.0 mg, 0.6 mmol, 1 equiv) in anhydrous THF (10 mL) was added [CoCl₂(THF)] (121.0 mg, 0.6 mmol, 1 equiv). A reddish brown precipitate appeared within a minute. The suspension was stirred for 20 hours and the solid was collected by filtration, washed with anhydrous THF (4 mL) and dried under vacuum for 5 hours to afford a reddish brown solid identified as [**Co(dophen)]** (290 mg). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K) δ : 59.28 (s, 2H), 34.62 (s, 2H), 30.37 (s, 4H), 24.85 (s, 2H), 20.03 (s, 2H), 1.93 (s, 2H). ES-MS : m/z = 421.3 [Co(III)(dophen)]⁺, oxidation during analysis. Suitable crystals of [**Co(dophen)(py)**₂] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of at room temperature.

[Co(dophen)K(THF)] 34

To a solution of K_2 dophen (50.0 mg, 0.1 mmol, 1 equiv) in anhydrous THF (4 mL) was added [CoCl₂(THF)] (22.9 mg, 0.1 mmol, 1 equiv). The reddish brown suspension was stirred for 1 hour. To this suspension was added dropwise a suspension of KC₈ (15.3 mg, 0.1 mmol, 1 equiv) in THF (2 mL) to make a deep green suspension. Graphite was removed by centrifugation and a deep green solution was obtained and evaporated to dryness. The deep green residue was identified as

[Co(dophen)K] (50.2 mg, 96%). ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K) δ : 9.4 (d, 2H), 8.8 (d, 2H), 8.7 (d, 2H), 7.4 (s, 2H), 7.3 (t, 2H), 6.8-6.7 (m, 4H). ES-MS : m/z = 420.9 [M-K]⁻. Anal. Calcd for **[Co(dophen)K]** C₂₄H₁₄N₂O₂CoK: C, 62.61; H, 3.06; N, 6.08. Found: C, 61.97; H, 3.38; N, 5.95. Suitable crystals of **[Co(dophen)K(THF)]** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of DIPE into a THF solution of the complex at room temperature. Suitable crystals of **[Co(dophen)K(dibenzo-18-c-6)]** suitable for X-ray diffraction were also obtained by slow diffusion of DIPE into a pyridine solution of the complex at room temperature of a slow diffusion of DIPE into a pyridine solution of the complex at room temperature of one equivalent of dibenzo 18-c-6 crown ether.

Reactivity of [Co(dophen)] with CoCp*2

To a solution of K₂dophen (22.1 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) in anhydrous pyridine (4 mL) was added $[CoCl_2(THF)]$ (10.1 mg, 0.05 mmol, 1 equiv). The reddish brown suspension was stirred for 1 hour then $[CoCp*_2]$ (16.4 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) was added. The resulted dark yellow solution was stirred overnight and evaporated to dryness to give a dark brown precipitate which was washed with 2 mL of hexane and dried under vacuum. ¹H NMR (400 MHz, pyridine-d₅, 223 K) δ : 9.54 (m, 2H), 9.24 (m, 2H), 9.04 (m, 2H), 7.64 (s, 4H), 7.46 (s, 2H), 7.06 (s, 2H), 1.21 (bs, 30H, CoCp*₂). Single crystals of **[CoCp*₂][Co(dophen)K(THF)]** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of the complex at room temperature.

Reactivity of [Co(dophen)] with silver triflate

To a solution of **K₂dophen** (100.0 mg, 0.23 mmol, 1 equiv) in anhydrous pyridine (6 mL) was added $[CoCl_2(THF)]$ (45.8 mg, 0.23 mmol, 1 equiv). The reddish brown solution was stirred for 1 hour then AgOTf (64.2 mg, 0.25 mmol, 1.1 equiv) was added and a colour change to dark yellow with apparition of a grey precipitate was observed. After 12 hours of stirring, Ag⁰ was filtrated over microporous filter and the volume of the solution was reduced to 2 mL. The pyridine solution was layered with hexane and dark brown microcrystalline product was collected (109.3 mg, 83%). ¹H NMR (200 MHz, pyridine-d₅, 298 K) δ : 8.8 (q, 4H), 8.2 (d, 2H), 8.1 (s, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.4 (t, 2H), 6.8 (t, 2H). ES-MS : m/z = 421.3 [M-(OTf)⁻]⁺. Single crystals of **[Co(dophen)][Ag(OTf)₂]** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a pyridine solution of **[Co(dophen)](OTf)** at room temperature with a small excess of AgOTf to help crystallisation.

K₂[Co(dophen)] 36

To a solution of K_2 dophen (94.7 mg, 0.21 mmol, 1 equiv) in anhydrous THF (6 mL) was added [CoCl₂(THF)] (43.4 mg, 0.21 mmol, 1 equiv). The reddish brown suspension was stirred for 1 hour. To this suspension was added dropwise a suspension of KC₈ (72.6 mg, 0.54 mmol, 2.5 equiv) in THF (2 mL) to make a deep brown suspension which was stirred for 10 hours. Graphite was removed by centrifugation and a deep brown solution was obtained, concentrated to 2 mL and layered with hexane. Deep brown microcrystals of K_2 [Co(dophen)] appeared after 15 hours (97.0 mg, 92%). ¹H

NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K) δ : broad and uninformative. Anal. Calcd for K₂[Co(dophen)] C₂₄H₁₄N₂O₂CoK₂: C, 57.71; H, 2.83; N, 5.61. Found: C, 57.83; H, 3.01; N, 5.45.

Reactivity of [CoCl₂(THF)] with K₂^{tBu}dophen

To a solution of K_2^{tBu} dophen (67.0 mg, 0.1 mmol, 1 equiv) in anhydrous THF (10 mL) was added [CoCl₂(THF)] (20.2 mg, 0.1 mmol, 1 equiv). The reddish brown solution was stirred for 20 hours at room temperature and evaporated to dryness to afford a reddish brown residue which was washed with CH₃CN. The remaining reddish brown precipitate was dried under vacuum. ¹H NMR (200 MHz, THF-d₈, 298 K) δ : 23.5 (s, 2H), 22.6 (s, 2H), 19.0 (bs, 18H), 16.2 (s, 2H), 15.7 (s, 2H), 12.9 (s, 2H), 1.3 (s, 18H). Single crystals of [Co(^{tBu}dophen)] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a THF solution of the complex at room temperature.

CHAPITRE VI Références

- 1. Tolman, W. B., *Activation of small molecules*. Wiley VCH: Weinheim, Germany, 2006.
- 2. Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365-2387.
- 3. Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510-8537.
- 4. Finn, C.; Schnittger, S.; Yellowlees, L. J.; Love, J. B., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1392-1399.
- 5. Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Saveant, J. M., *Science* **2012**, *338*, 90-4.
- Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M., *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*, 89-99.
- Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; Kerfeld, C. A.; Morris, R. H.; Peden, C. H. F.; Portis, A. R.; Ragsdale, S. W.; Rauchfuss, T. B.; Reek, J. N. H.; Seefeldt, L. C.; Thauer, R. K.; Waldrop, G. L., *Chem. Rev.* 2013, *113*, 6621-6658.
- 8. Bryan, J. C.; Geib, S. J.; Rheingold, A. L.; Mayer, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2826-2828.
- 9. Fachinetti, G.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C., J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 1767-1775.
- 10. Evans, W. J.; Seibel, C. A.; Ziller, J. W., Inorg. Chem. 1998, 37, 770-776.
- 11. Davies, N. W.; Frey, A. S. P.; Gardiner, M. G.; Wang, J., Chem. Commun. 2006, 4853-4855.
- 12. Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11242-11243.
- 13. Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14582-14585.
- 14. Li, J.; Hermann, M.; Frenking, G.; Jones, C., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 8611-8614.
- 15. Ballmann, J.; Pick, F.; Castro, L.; Fryzuk, M. D.; Maron, L., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1685-1687.
- 16. Silvia, J. S.; Cummins, C. C., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2169-2171.

- 17. Thammavongsy, Z.; Seda, T.; Zakharov, L. N.; Kaminsky, W.; Gilbertson, J. D., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9168-9170.
- 18. Vogt, M.; Nerush, A.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2043-2051.
- 19. Thammavongsy, Z.; Seda, T.; Zakharov, L. N.; Kaminsky, W.; Gilbertson, J. D., *Inorg Chem* **2012**, *51*, 9168-70.
- 20. Vidyaratne, I.; Scott, J.; Gambarotta, S.; Budzelaar, P. H. M., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7040-7049.
- 21. Bianchini, C.; Meli, A., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 2698-2699.
- 22. Fujita, E.; Creutz, C.; Sutin, N.; Szalda, D. J., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 343-353.
- 23. Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L., Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1974-1982.
- 24. Costentin, C.; Robert, M.; Saveant, J. M., Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 2423-36.
- 25. Schneider, J.; Jia, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2036-2051.
- 26. Fujita, E., Coord. Chem. Rev. 1999, 185–186, 373-384.
- 27. Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E., Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1983-1994.
- 28. Evans, W. J.; Seibel, C. A.; Ziller, J. W., Inorg. Chem. 1998, 37, 770-776.
- 29. Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Brady, J. C.; Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5204-5212.
- 30. Castro, L.; Labouille, S.; Kindra, D. R.; Ziller, J. W.; Nief, F.; Evans, W. J.; Maron, L., *Chemistry* **2012**, *18*, 7886-95.
- 31. Evans, W. J.; Lorenz, S. E.; Ziller, J. W., Inorg. Chem. 2009, 48, 2001-2009.
- 32. Fang, M.; Farnaby, J. H.; Ziller, J. W.; Bates, J. E.; Furche, F.; Evans, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6064-7.
- 33. Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K., *Science* **2004**, *305*, 1757-9.
- 34. Mascetti, J., Metal Coordination of CO2. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2011.
- 35. Phull, H.; Alberti, D.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Budzelaar, P. H. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5331-5334.
- 36. Whited, M. T.; Kosanovich, A. J.; Janzen, D. E., *Organometallics* **2014**, *33*, 1416-1422.
- 37. Andrez, J.; Pécaut, J.; Bayle, P.-A.; Mazzanti, M., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, n/a-n/a.
- 38. Zhou, X.; Zhu, M., J. Organomet. Chem. **2002,** 647, 28-49.
- 39. Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Dietrich, A.; Görlitz, F. H., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 299-315.
- 40. Nakajima, Y.; Okuda, J., Organometallics **2007**, *26*, 1270-1278.
- 41. Evans, W. J.; Seibel, C. A.; Ziller, J. W.; Doedens, R. J., *Organometallics* **1998**, *17*, 2103-2112.
- 42. Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Champagne, T. M.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Fujimoto, C. H.; Clark, R. D.; Johnston, M. A.; Ziller, J. W., *Organometallics* **2005**, *24*, 3916-3931.
- 43. Evans, W. J.; Rego, D. B.; Ziller, J. W.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L., *Organometallics* **2007**, *26*, 4737-4745.
- 44. Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Germeroth, A. I.; Casely, I. J.; Nichol, G. S.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P., *Dalton. Trans.* **2013**, *42*, 1333-1337.
- 45. LeBlanc, F. A.; Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M., Organometallics **2012**, *31*, 810-818.

- 46. Arnold, P. L.; Marr, I. A.; Zlatogorsky, S.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P., *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 34-37.
- 47. Evans, W. J.; Miller, K. A.; Ziller, J. W., Inorg. Chem. 2005, 45, 424-429.
- 48. Baisch, U.; Belli Dell'Amico, D.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Merigo, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1219-1224.
- 49. Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Marchetti, F.; Perego, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1103-1105.
- 50. Steele, L. A. M.; Boyle, T. J.; Kemp, R. A.; Moore, C., *Polyhedron* **2012**, *42*, 258-264.
- 51. Ke, H.; Zhao, L.; Xu, G.-F.; Guo, Y.-N.; Tang, J.; Zhang, X.-Y.; Zhang, H.-J., *Dalton. Trans.* **2009**, 10609-10613.
- 52. Bag, P.; Dutta, S.; Biswas, P.; Maji, S. K.; Florke, U.; Nag, K., *Dalton. Trans.* **2012**, *41*, 3414-3423.
- 53. Natrajan, L.; Pecaut, J.; Mazzanti, M., *Dalton. Trans.* **2006**, 1002-1005.
- 54. Tang, X.-L.; Wang, W.-H.; Dou, W.; Jiang, J.; Liu, W.-S.; Qin, W.-W.; Zhang, G.-L.; Zhang, H.-R.; Yu, K.-B.; Zheng, L.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3499-3502.
- 55. Andrews, P. C.; Beck, T.; Forsyth, C. M.; Fraser, B. H.; Junk, P. C.; Massi, M.; Roesky, P. W., *Dalton. Trans.* **2007**, 5651-5654.
- 56. Jeong, K. S.; Kim, Y. S.; Kim, Y. J.; Lee, E.; Yoon, J. H.; Park, W. H.; Park, Y. W.; Jeon, S.-J.; Kim, Z. H.; Kim, J.; Jeong, N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8134-8138.
- 57. Krogman, J. P.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3022-3031.
- 58. Hanna, T. A.; Baranger, A. M.; Bergman, R. G., J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 11363-11364.
- 59. Floriani, C.; Fachinetti, G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 615-616.
- 60. Fachinetti, G.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F., J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 7405-7407.
- 61. Fachinetti, G.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F.; Zanzari, A. R., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3469-3475.
- 62. Gambarotta, S.; Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5082-5092.
- 63. Chirik, P. J.; Wieghardt, K., *Science* **2010**, *327*, 794-795.
- 64. Dzik, W. I.; van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N.; de Bruin, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356-8.
- 65. Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B., ACS Catal. **2012**, *2*, 270-279.
- 66. DeAngelis, S.; Solari, E.; Gallo, E.; Floriani, C.; ChiesiVilla, A.; Rizzoli, C., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5995-6003.
- 67. Vogt, M.; Rivada-Wheelaghan, O.; Iron, M. A.; Leitus, G.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Organometallics* **2012**, *32*, 300-308.
- 68. Vogt, M.; Gargir, M.; Iron, M. A.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9194-9197.
- 69. Annibale, V. T.; Dalessandro, D. A.; Song, D., J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 16175-16183.
- 70. Annibale, V. T.; Song, D., *Organometallics* **2014**, *33*, 2776-2783.
- 71. Silvia, J. S.; Cummins, C. C., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1474-1479.
- 72. Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz-K, M.; Potts, K. T.; Abruna, H. D., *Inorg. Chem.* **1992,** *31*, 3680-3682.
- 73. Chiericato Jr, G.; Arana, C. R.; Casado, C.; Cuadrado, I.; Abruña, H. D., *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 32-42.
- 74. Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C., Inorg. Chem. 2014, 53, 4980-4988.

- 75. Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Artero, V.; Fontecave, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13635-13644.
- 76. Cozzi, P. G., Chem. Soc. Rev. **2004,** 33, 410-421.
- 77. Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N., *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.
- 78. Mihara, H.; Xu, Y.; Shepherd, N. E.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M., J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 8384-8385.
- 79. Yoshino, T.; Morimoto, H.; Lu, G.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17082-17083.
- 80. Aspinall, H. C., *Chemistry of the F-Block Elements*. CRC Press, 2001.
- 81. Cotton, S., *Lanthanides and actinides*. Macmillan Education Company Ltd, 1991.
- 82. Huang, C. H., *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- 83. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*. Essex England: Pearson, 2005.
- 84. Bunzli, J.-C. G., Chem. Rev. 2010, 110, 2729-2755.
- 85. Bunzli, J.-C. G.; Piguet, C., Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 1048-1077.
- 86. Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293-2352.
- 87. Merbach, A.; Helm, L.; Toth, E., *The Chemistry Of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging: Second Edition*. John Wiley & Sons, 2013.
- 88. Boyle, T. J.; Ottley, L. A. M., Chem. Rev. 2008, 108, 1896-1917.
- 89. Pearson, R. G., J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533-3539.
- 90. Evans, W. J., Coord. Chem. Rev. 2000, 206–207, 263-283.
- 91. Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B., J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 2693-2698.
- 92. Molander, G. A., Chem. Rev. 1992, 92, 29-68.
- 93. Kagan, H. B., *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351-10372.
- 94. Morss, L. R., Chem. Rev. 1976, 76, 827-841.
- 95. Nikolai, B. M.; Auerman, L. N.; Igor, A. R.; Alla, N. K.; Kazakevich, M. Z., *Russ. Chem. Rev.* **1992**, *61*, 990.
- 96. Gardiner, M. G.; Stringer, D. N., *Materials* **2010**, *3*, 841-862.
- 97. Fischer, E. O.; Fischer, H., Angew. Chem. Int. Ed. **1964**, *3*, 132-133.
- 98. Watt, G. W.; Gillow, E. W., J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 775-776.
- 99. Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4270-4272.
- 100. Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Dechert, S.; Fagin, A. A.; Schumann, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176-3178.
- 101. Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11749-11750.
- 102. Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Fagin, A. A.; Petrovskaya, T. V.; Ziller, J. W.; Broomhall-Dillard, R. N. R.; Evans, W. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 133-135.
- 103. Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W., Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 114, 369-371.
- 104. Turcitu, D.; Nief, F.; Ricard, L., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4916-4923.
- 105. Jaroschik, F.; Nief, F.; Le Goff, X.-F., *Polyhedron* **2009**, *28*, 2744-2748.
- 106. Jaroschik, F.; Momin, A.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Deacon, G. B.; Junk, P. C., Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 1117-1121.
- 107. MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857-68.
- 108. Edelmann, F. T.; Freckmann, D. M. M.; Schumann, H., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851-1896.
- 109. Hou, Z.; Fujita, A.; Yoshimura, T.; Jesorka, A.; Zhang, Y.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7190-7195.

- 110. Duncalf, D. J.; Hitchcock, P. B.; Lawless, G. A., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 347-349.
- 111. Datta, S.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W., Organometallics 2008, 27, 1207-1213.
- 112. Roesky, P. W., Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 335-345.
- 113. Binda, P. I.; Delbridge, E. E., *Dalton. Trans.* **2007**, 4685-92.
- 114. Binda, P. I.; Delbridge, E. E.; Abrahamson, H. B.; Skelton, B. W., *Dalton. Trans.* **2009**, 2777-87.
- 115. Delbridge, E. E.; Dugah, D. T.; Nelson, C. R.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Dalton. Trans.* **2007**, 143-53.
- 116. Dugah, D. T.; Skelton, B. W.; Delbridge, E. E., Dalton. Trans. 2009, 1436.
- 117. Trifonov, A. A.; Gudilenkov, I. D.; Larionova, J.; Luna, C.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Poddel'sky, A. I.; Druzhkov, N. O., *Organometallics* **2009**, *28*, 6707-6713.
- 118. Edelmann, F. T., Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 2253-2268.
- 119. Edelmann, F. T., Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 7657-7672.
- 120. Wang, J.; Dick, Andrew K. J.; Gardiner, Michael G.; Yates, Brian F.; Peacock, Evan J.; Skelton, Brian W.; White, Allan H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1992-1995.
- 121. Bérubé, C. D.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Cozzi, P. G., *Organometallics* **2003**, *22*, 434-439.
- 122. Konkol, M.; Okuda, J., Coord. Chem. Rev. 2008, 252, 1577-1591.
- 123. Cheng, J.; Takats, J.; Ferguson, M. J.; McDonald, R., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1544-1545.
- 124. Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Ziller, J. W., J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 2600-2608.
- 125. Cassani, M. C.; Duncalf, D. J.; Lappert, M. F., J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 12958-12959.
- 126. Evans, W. J.; Drummond, D. K., J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3329-3335.
- 127. Schultz, M.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Tilley, T. D.; Andersen, R. A., *Organometallics* **2002**, *21*, 460-472.
- 128. Booth, C. H.; Walter, M. D.; Kazhdan, D.; Hu, Y.-J.; Lukens, W. W.; Bauer, E. D.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6480-6491.
- 129. Kuehl, C. J.; Da Re, R. E.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; John, K. D., *Chem. Commun.* **2003**, 2336-2337.
- Booth, C. H.; Kazhdan, D.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Lukens, W. W.; Bauer, E. D.; Hu, Y.-J.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Head-Gordon, M.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 17537-17549.
- 131. Nocton, G.; Booth, C. H.; Maron, L.; Andersen, R. A., *Organometallics* **2013**, *32*, 5305-5312.
- 132. Fedushkin, I. L.; Petrovskaya, T. V.; Girgsdies, F.; Köhn, R. D.; Bochkarev, M. N.; Schumann, H., Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 2262-2264.
- 133. Bock, H.; Lehn, J.-M.; Pauls, J.; Holl, S.; Krenzel, V., Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 952-955.
- 134. Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Nevodchikov, V. I.; Cherkasov, V. K.; Schumann, H.; Hemling, H.; Weimann, R., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 125-131.
- 135. Jacquot, L.; Xémard, M.; Clavaguéra, C.; Nocton, G., Organometallics 2014.
- 136. Veauthier, J. M.; Schelter, E. J.; Kuehl, C. J.; Clark, A. E.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Martin, R. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; John, K. D., *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5911-5920.
- 137. White, R. E.; Carlson, C. N.; Veauthier, J. M.; Simpson, C. K.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; Hanusa, T. P.; John, K. D., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7004-7009.

- 138. Veauthier, J. M.; Schelter, E. J.; Carlson, C. N.; Scott, B. L.; Da Re, R. E.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; John, K. D., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5841-5849.
- Carlson, C. N.; Kuehl, C. J.; Da Re, R. E.; Veauthier, J. M.; Schelter, E. J.; Milligan, A. E.; Scott, B. L.; Bauer, E. D.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; John, K. D., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 7230-7241.
- 140. Carlson, C. N.; Kuehl, C. J.; Ogallo, L.; Shultz, D. A.; Thompson, J. D.; Kirk, M. L.; Martin, R. L.; John, K. D.; Morris, D. E., *Organometallics* **2007**, *26*, 4234-4242.
- 141. Carlson, C. N.; Scott, B. L.; Martin, R. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; John, K. D., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5013-5022.
- 142. Carlson, C. N.; Veauthier, J. M.; John, K. D.; Morris, D. E., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 422-431.
- 143. Schelter, E. J.; Veauthier, J. M.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2198-2199.
- 144. Schelter, E. J.; Wu, R.; Veauthier, J. M.; Bauer, E. D.; Booth, C. H.; Thomson, R. K.; Graves, C. R.; John, K. D.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1995-2007.
- 145. Nocton, G.; Lukens, W. W.; Booth, C. H.; Rozenel, S. S.; Medling, S. A.; Maron, L.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8626-8641.
- 146. Nocton, G.; Booth, C. H.; Maron, L.; Andersen, R. A., *Organometallics* **2012**, *32*, 1150-1158.
- 147. Bochkarev, M. N.; Trifonov, A. A.; N. Cloke, F. G.; Dalby, C. I.; Matsunaga, P. T.; Andersen, R. A.; Schumann, H.; Loebel, J.; Hemling, H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 177-182.
- 148. Fedushkin, I. L.; Maslova, O. V.; Baranov, E. V.; Shavyrin, A. S., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2355-2357.
- 149. Fedushkin, I. L.; Maslova, O. V.; Morozov, A. G.; Dechert, S.; Demeshko, S.; Meyer, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012,** *51*, 10584-10587.
- 150. Trifonov, A. A.; Fedorova, E. A.; Borovkov, I. A.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Larionova, J.; Druzhkov, N. O., *Organometallics* **2007**, *26*, 2488-2491.
- 151. Trifonov, A. A.; Shestakov, B. G.; Gudilenkov, I. D.; Fukin, G. K.; Giambastiani, G.; Bianchini, C.; Rossin, A.; Luconi, L.; Filippi, J.; Sorace, L., *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 10568-10575.
- 152. Hanton, M. J.; Tenza, K., Organometallics 2008, 27, 5712-5716.
- 153. Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050.
- 154. Enright, D.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Budzelaar, P. H. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3873-3876.
- 155. Budzelaar, P. H. M., Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 2012, 530-534.
- 156. Sugiyama, H.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Möller, A.; Budzelaar, P. H. M., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5771-5779.
- 157. Sugiyama, H.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Wilson, D. R.; Thiele, S. K. H., *Organometallics* **2004**, *23*, 5054-5061.
- 158. Dubé, T.; Gambarotta, S.; Yap, G., Organometallics **1998**, *17*, 3967-3973.
- 159. Camp, C.; Mougel, V.; Horeglad, P.; Pecaut, J.; Mazzanti, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17374-17377.
- 160. Li, B.-Y.; Yao, Y.-M.; Wang, Y.-R.; Zhang, Y.; Shen, Q., *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 349-352.
- 161. Han, F.; Li, B.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Shen, Q., Organometallics **2010**, *29*, 3467-3470.

- 162. Han, F.; Teng, Q.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Shen, Q., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2634-2643.
- 163. Watson, P. L., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 276-277.
- 164. Watson, P. L.; Parshall, G. W., Acc. Chem. Res. 1985, 18, 51-56.
- 165. Evans, W. J.; Davis, B. L.; Champagne, T. M.; Ziller, J. W., PNAS **2006**, *103*, 12678-12683.
- 166. Arnold, P. L.; Liddle, S. T., Chem. Commun. 2005, 5638-5640.
- 167. Camp, C.; Andrez, J.; Pecaut, J.; Mazzanti, M., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7078-86.
- 168. Meermann, C.; Toernroos, K. W.; Anwander, R., Inorg. Chem. 2009, 48, 2561-2570.
- 169. Schuetz, S. A.; Day, V. W.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Belot, J. A., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5292-5295.
- 170. Evans, W. J.; Fujimoto, C. H.; Ziller, J. W., Chem. Commun. **1999**, 311-312.
- 171. Yang, X.; Jones, R. A.; Wong, W.-K., *Dalton. Trans.* **2008**, 1676-1678.
- 172. Yang, X. P.; Jones, R. A., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7686-7687.
- 173. Uh, H.; Badger, P. D.; Geib, S. J.; Petoud, S., Helv. Chim. Acta 2009, 92, 2313-2329.
- 174. Terzis, A.; Mentzafos, D.; Tajmirriahi, H. A., Inorg. Chim. Acta 1984, 84, 187-193.
- 175. Nief, F., Dalton. Trans. 2010, 39, 6589-6598.
- 176. Isse, A. A.; Gennaro, A.; Vianello, E., *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2065-2071.
- 177. Seibig, S.; Toth, E.; Merbach, A. E., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5822-5830.
- 178. Shannon, R. D., Acta Crystallogr. Sect. A **1976**, *32*, 751-767.
- 179. Evans, W. J.; Davis, B. L., Chem. Rev. 2002, 102, 2119-2136.
- 180. Liebich, B. W.; Yvon, K.; Magaretha, P., Acta Crystallogr. Sect. B 1976, 32, 269-271.
- 181. Korobkov, I.; Gambarotta, S., *Organometallics* **2004**, *23*, 5379-5381.
- 182. Mendiratta, A.; Cummins, C. C., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7319-7321.
- 183. Martinez, C. R.; Iverson, B. L., *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
- 184. Camp, C.; Guidal, V.; Biswas, B.; Pecaut, J.; Dubois, L.; Mazzanti, M., *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2433-2448.
- 185. Allouche, L.; Marquis, A.; Lehn, J.-M., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7520-7525.
- 186. Bozoklu, G.; Gateau, C.; Imbert, D.; Pécaut, J.; Robeyns, K.; Filinchuk, Y.; Memon, F.; Muller, G.; Mazzanti, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8372-8375.
- 187. Masui, M.; Sayo, H.; Tsuda, Y., J. Chem. Soc. B 1968, 973-976.
- 188. Kim, Y.; Choi, J.; Nam, S.; Jeong, S.; Yoon, Y., Energy Fuels 2011, 26, 1449-1458.
- Angamuthu, R.; Byers, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E., Science 2010, 327, 313 5.
- 190. Kalodimos, C. G.; Gerothanassis, I. P.; Pierattelli, R.; Ancian, B., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4283-4293.
- 191. Pulidindi, I. N.; Kimchi, B. B.; Gedanken, A., Journal of CO2 Utilization **2014**, *7*, 19-22.
- 192. Heitmann, D.; Jones, C.; Mills, D. P.; Stasch, A., Dalton. Trans. 2010, 39, 1877-1882.
- 193. Brennan, J. G.; Andersen, R. A.; Zalkin, A., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1756-1760.
- 194. Lam, O. P.; Castro, L.; Kosog, B.; Heinemann, F. W.; Maron, L.; Meyer, K., *Inorg. Chem.* **2011**, *51*, 781-783.
- 195. Lam, O. P.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5965-5968.
- 196. Mougel, V.; Camp, C.; Pecaut, J.; Coperet, C.; Maron, L.; Kefalidis, C. E.; Mazzanti, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12280-12284.
- 197. Cooper, O.; Camp, C.; Pécaut, J.; Kefalidis, C. E.; Maron, L.; Gambarelli, S.; Mazzanti, M., J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 6716-6723.
- 198. Matson, E. M.; Forrest, W. P.; Fanwick, P. E.; Bart, S. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4948-4954.

199.	Bheemaraju, A.; Beattie, J. W.; Lord, R. L.; Martin, P. D.; Groysman, S., Chem.
	Commun. 2012, 48, 9595-9597.
200.	Bheemaraju, A.; Beattie, J. W.; Tabasan, E. G.; Martin, P. D.; Lord, R. L.; Groysman, S.,
	Organometallics 2013, 32, 2952-2962.
201.	Allmann, R., The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. New York, 1975.
202.	Regulacio, M. D.; Bussmann, K.; Lewis, B.; Stoll, S. L., J. Am. Chem. Soc. 2006, 128,
	11173-11179.
203.	Selinsky, R. S.; Han, J. H.; Morales Pérez, E. A.; Guzei, I. A.; Jin, S., J. Am. Chem. Soc.
	2010, <i>132,</i> 15997-16005.
204.	Melman, J. H.; Fitzgerald, M.; Freedman, D.; Emge, T. J.; Brennan, J. G., J. Am. Chem.
	<i>Soc.</i> 1999, <i>121,</i> 10247-10248.
205.	Kornienko, A.; Moore, B. F.; Kumar, G. A.; Tan, MC.; Riman, R. E.; Brik, M. G.; Emge,
	T. J.; Brennan, J. G., <i>Inorg. Chem.</i> 2011, <i>50</i> , 9184-9190.
206.	Moore, B. F.; Kumar, G. A.; Tan, MC.; Kohl, J.; Riman, R. E.; Brik, M. G.; Emge, T. J.;
	Brennan, J. G., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010, <i>133</i> , 373-378.
207.	Kornienko, A.; Emge, T. J.; Kumar, G. A.; Riman, R. E.; Brennan, J. G., J. Am. Chem. Soc.
	2005, <i>127</i> , 3501-3505.
208.	Herle, P. S.; Corbett, J. D., <i>Inorg. Chem.</i> 2001, <i>40</i> , 1858-1864.
209.	Brown, J. L.; Wu, G.; Hayton, T. W., <i>Organometallics</i> 2012, <i>32</i> , 1193-1198.
210.	Lam, O. P.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2011, <i>2</i> , 1538-1547.
211.	Brown, J. L.; Fortier, S.; Lewis, R. A.; Wu, G.; Hayton, T. W., J. Am. Chem. Soc. 2012,
	<i>134,</i> 15468-15475.
212.	Camp, C.; Antunes, M. A.; García, G.; Ciofini, I.; Santos, I. C.; Pécaut, J.; Almeida, M.;
	Marcalo, J.; Mazzanti, M., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i> , 841.
213.	Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., Inorg. Chem. 2009,
213.	Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009 , <i>48</i> , 11615-11623.
213. 214.	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950.
213. 214. 215.	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 100
213. 214. 215.	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428.
213.214.215.216.	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285.
213.214.215.216.217.	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN
213.214.215.216.217.	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic</i>
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 222. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., Inorg. Chem. 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., Chem. Sci. 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., Geochim. Cosmochim. Acta 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In Werner Centennial, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In Ullmann's
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, <i>48</i>, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, <i>28</i>, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, <i>48</i>, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, <i>28</i>, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., <i>Organometallics</i> 1987, <i>6</i>, 10214 1245
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., Inorg. Chem. 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., Chem. Sci. 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., Geochim. Cosmochim. Acta 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In Werner Centennial, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., Organometallics 1987, 6, 1341-1345.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 222. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., Inorg. Chem. 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., Chem. Sci. 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., Geochim. Cosmochim. Acta 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In Werner Centennial, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., Organometallics 1987, 6, 1341-1345. Ellis, J. E., Inorg. Chem. 2006, 45, 3167-3186.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 223. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, 99, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., <i>Organometallics</i> 1987, 6, 1341-1345. Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2006, 45, 3167-3186. Brennessel, W. W.; Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2012, 51, 9076-94.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., Inorg. Chem. 2009, 48, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., Chem. Sci. 2014, 5, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 425-428. Taylor, S. R., Geochim. Cosmochim. Acta 1964, 28, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In Werner Centennial, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., Organometallics 1987, 6, 1341-1345. Ellis, J. E., Inorg. Chem. 2006, 45, 3167-3186. Brennessel, W. W.; Ellis, J. E., Inorg. Chem. 2012, 51, 9076-94. Sugihara, T.; Yamaguchi, M.; Nishizawa, M., Chem. Eur. J. 2001, 7, 1589-1595.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, <i>48</i>, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, <i>28</i>, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., <i>Organometallics</i> 1987, <i>6</i>, 1341-1345. Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2006, <i>45</i>, 3167-3186. Brennessel, W. W.; Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2012, <i>51</i>, 9076-94. Sugihara, T.; Yamaguchi, M.; Nishizawa, M., <i>Chem. Eur. J.</i> 2001, <i>7</i>, 1589-1595. Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H., <i>Organometallics</i> 2012, <i>31</i>, 1588-1590.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, <i>48</i>, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, <i>28</i>, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., <i>Organometallics</i> 1987, <i>6</i>, 1341-1345. Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2006, <i>45</i>, 3167-3186. Brennessel, W. W.; Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2012, <i>51</i>, 9076-94. Sugihara, T.; Yamaguchi, M.; Nishizawa, M., <i>Chem. Eur. J.</i> 2001, <i>7</i>, 1589-1595. Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H., <i>Organometallics</i> 2012, <i>31</i>, 1588-1590. Cotton, A. F.; Wilkinson, G., <i>Advanced Inorganic Chemistry: Fifth edition.</i> John Wiley & Sons: 1988.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, <i>48</i>, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, <i>28</i>, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., <i>Organometallics</i> 1987, <i>6</i>, 1341-1345. Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2006, <i>45</i>, 3167-3186. Brennessel, W. W.; Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2012, <i>51</i>, 9076-94. Sugihara, T.; Yamaguchi, M.; Nishizawa, M., <i>Chem. Eur. J.</i> 2001, <i>7</i>, 1589-1595. Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H., <i>Organometallics</i> 2012, <i>31</i>, 1588-1590. Cotton, A. F.; Wilkinson, G., <i>Advanced Inorganic Chemistry: Fifth edition.</i> John Wiley & Sons: 1988. Cahiez, G.; Moyeux, A., <i>Chem. Rev.</i> 2010, <i>110</i>, 1435-1462.
 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 	 Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M., <i>Inorg. Chem.</i> 2009, <i>48</i>, 11615-11623. Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., <i>Chem. Sci.</i> 2014, <i>5</i>, 942-950. Dornhaus, F.; Bolte, M.; Wagner, M.; Lerner, HW., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2007, <i>633</i>, 425-428. Taylor, S. R., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 1964, <i>28</i>, 1273-1285. Morral F, R., Alfred Werner and Cobalt Complexes. In <i>Werner Centennial</i>, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, pp 70-77. Kerr, W. J., Sodium Tetracarbonylcobaltate. In <i>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, John Wiley & Sons, Ltd: 2001. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1977, <i>99</i>, 6243-6249. Donaldson, J. D.; Beyersmann, D., Cobalt and Cobalt Compounds. In <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i>, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000. Klein, H. F.; Koenig, H.; Koppert, S.; Ellrich, K.; Riede, J., <i>Organometallics</i> 1987, <i>6</i>, 1341-1345. Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2006, <i>45</i>, 3167-3186. Brennessel, W. W.; Ellis, J. E., <i>Inorg. Chem.</i> 2012, <i>51</i>, 9076-94. Sugihara, T.; Yamaguchi, M.; Nishizawa, M., <i>Chem. Eur. J.</i> 2001, <i>7</i>, 1589-1595. Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H., <i>Organometallics</i> 2012, <i>31</i>, 1588-1590. Cotton, A. F.; Wilkinson, G., <i>Advanced Inorganic Chemistry: Fifth edition</i>. John Wiley & Sons: 1988. Cahiez, G.; Moyeux, A., <i>Chem. Rev.</i> 2010, <i>110</i>, 1435-1462. King, E. R.; Sazama, G. T.; Betley, T. A., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, <i>134</i>, 17858-17861.

- 229. Bowman, A. C.; Milsmann, C.; Atienza, C. C. H.; Lobkovsky, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J., J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 1676-1684.
- 230. Bowman, A. C.; Milsmann, C.; Bill, E.; Lobkovsky, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6110-23.
- 231. Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 13464-13473.
- 232. Mo, Z.; Li, Y.; Lee, H. K.; Deng, L., Organometallics 2011, 30, 4687-4694.
- 233. Semproni, S. P.; Hojilla Atienza, C. C.; Chirik, P. J., Chem. Sci. 2014, 5, 1956.
- 234. Marlier, E. E.; Ulrich, B. A.; McNeill, K., Inorg. Chem. **2012**, *51*, 2079-85.
- 235. Levason, W.; McAuliffe, C. A., Coord. Chem. Rev. 1974, 12, 151-184.
- 236. Byrne, E. K.; Richeson, D. S.; Theopold, K. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1491-1492.
- 237. Kanan, M. W.; Nocera, D. G., Science 2008, 321, 1072-1075.
- 238. McAlpin, J. G.; Surendranath, Y.; Dincă, M.; Stich, T. A.; Stoian, S. A.; Casey, W. H.; Nocera, D. G.; Britt, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6882-6883.
- 239. Anson, F. C.; Collins, T. J.; Coots, R. J.; Gipson, S. L.; Richmond, T. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5037-5038.
- 240. Byrne, E. K.; Theopold, K. H., J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3887-3896.
- 241. Collins, T. J.; Powell, R. D.; Slebodnick, C.; Uffelman, E. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8419-8425.
- 242. Lewis, R. A.; George, S. P.; Chapovetsky, A.; Wu, G.; Figueroa, J. S.; Hayton, T. W., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2888-2890.
- 243. Will, S.; Lex, J.; Vogel, E.; Adamian, V. A.; Van Caemelbecke, E.; Kadish, K. M., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5577-5583.
- 244. Vol'pin, M. E.; Levitin, I. Y.; Sigan, A. L.; Nikitaev, A. T., J. Organomet. Chem. **1985**, 279, 263-280.
- 245. Brookhart, M.; Grant, B. E.; Lenges, C. P.; Prosenc, M. H.; White, P. S., Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 1676-1679.
- 246. Ingleson, M.; Fan, H.; Pink, M.; Tomaszewski, J.; Caulton, K. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804-1805.
- 247. Sokolowski, A.; Adam, B.; Weyhermüller, T.; Kikuchi, A.; Hildenbrand, K.; Schnepf, R.; Hildebrandt, P.; Bill, E.; Wieghardt, K., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3702-3710.
- 248. Penkert, F. N.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lecomte, S.; Wieghardt, K., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9663-9673.
- 249. Kimura, S.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6025-6039.
- 250. Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213-2223.
- 251. McCleverty, J. A., Metal 1,2-Dithiolene and Related Complexes. In *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007; pp 49-221.
- 252. Balch, A. L.; Dance, I. G.; Holm, R. H., J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1139-1145.
- 253. Milsmann, C.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6211-21.
- 254. Gray, H. B.; Williams, R.; Bernal, I.; Billig, E., J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3596-3597.
- 255. Eisenberg, R.; Gray, H. B., Inorg. Chem. 2011, 50, 9741-9751.
- 256. Pierpont, C. G., Coord. Chem. Rev. 2001, 216–217, 99-125.
- 257. Pierpont, C. G., Coord. Chem. Rev. 2001, 219–221, 415-433.
- 258. Pierpont, C. G.; Buchanan, R. M., Coord. Chem. Rev. 1981, 38, 45-87.

259.	Spikes, G. H.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2973-2977.
260.	Spikes, G. H.; Milsmann, C.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., <i>Inorg. Chem.</i> 2008 , <i>47</i> , 11745-11754.
261.	Mulyana, Y.; Alley, K. G.; Davies, K. M.; Abrahams, B. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Boskovic, C., <i>Dalton. Trans.</i> 2014 , <i>43</i> , 2499-2511.
262.	Balch, A. L.; Holm, R. H., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1966, 88, 5201-5209.
263.	Bill, E.; Bothe, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, K.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K., <i>Chem. Eur. J.</i> 2005 , <i>11</i> , 204-224.
264.	Chłopek, K.; Bothe, E.; Neese, F.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., <i>Inorg. Chem.</i> 2006 , <i>45</i> , 6298-6307.
265.	Khusniyarov, M. M.; Harms, K.; Burghaus, O.; Sundermeyer, J.; Sarkar, B.; Kaim, W.; van Slageren, J.; Duboc, C.; Fiedler, J., <i>Dalton. Trans.</i> 2008 , 1355-1365.
266.	van der Meer, M.; Rechkemmer, Y.; Peremykin, I.; Hohloch, S.; van Slageren, J.; Sarkar, B., <i>Chem. Commun.</i> 2014 .
267.	McNamara, W. R.; Han, Z.; Alperin, P. J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011 , <i>133</i> , 15368-15371.
268.	McNamara, W. R.; Han, Z.; Yin, CJ.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R., PNAS 2012.
269.	Poddel'sky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Fukin, G. K.; Bubnov, M. P.; Abakumova, L. G.; Abakumov, G. A., <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2004 , <i>357</i> , 3632-3640.
270.	Herebian, D.; Ghosh, P.; Chun, H.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., <i>Eur. J.</i> <i>Inorg. Chem.</i> 2002 , 2002, 1957-1967.
2/1.	Smith, A. L.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010 , <i>132</i> , 14358-14360.
272.	Lu, C. C.; Bill, E.; Weyhermueller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K., <i>Inorg. Chem.</i> 2007 , <i>46</i> , 7880-7889.
273.	Sproules, S.; Kapre, R. R.; Roy, N.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2010 , <i>363</i> , 2702-2714.
274.	2009, 2655-2663.
275.	Cador, O.; Chabre, F.; Dei, A.; Sangregorio, C.; Slageren, J. V.; Vaz, M. G. F., <i>Inorg.</i> <i>Chem.</i> 2003 , <i>42</i> , 6432-6440.
276.	1100mas, F.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O., <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2010 , <i>363</i> , 3122- 3130.
277.	Luneau, D.; Orio, M.; Thomas, F., <i>Inorg. Chem.</i> 2012 , <i>51</i> , 10557-10571.
278.	Kochem, A.; Thomas, F.; Jarjayes, O.; Gellon, G.; Philouze, C.; Weynermuller, T.; Neese, F.; van Gastel, M., <i>Inorg. Chem.</i> 2013 , <i>52</i> , 14428-14438.
279.	Thomas, F., Chem. Commun. 2014 , <i>50</i> , 4924-4926.
280.	Kochem, A.; Chiang, L.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Leconte, N.; Jarjayes, O.; Storr, T.; Thomas, F., <i>Chem. Eur. J.</i> 2012 , <i>18</i> , 14590-14593.
281.	Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Thomas, F., <i>Dalton. Trans.</i> 2010 , <i>39</i> , 10088-98.
282.	Beckmann, U.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., <i>Inorg. Chem.</i> 2003 , <i>42</i> , 1045-1056.
283.	Gordon-Wylie, S. W.; Claus, B. L.; Horwitz, C. P.; Leychkis, Y.; Workman, J. M.; Marzec, A. J.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Conklin, B. J.; Sellers, S.; Yee, G. T.; Collins, T. J., <i>Chem. Eur. J.</i> 1998 , <i>4</i> , 2173-2181.

- 284. Frazier, B. A.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B.; Cundari, T. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3428-3429.
- Frazier, B. A.; Bartholomew, E. R.; Wolczanski, P. T.; DeBeer, S.; Santiago-Berrios, M. E.; Abruña, H. D.; Lobkovsky, E. B.; Bart, S. C.; Mossin, S.; Meyer, K.; Cundari, T. R., *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 12414-12436.
- Tomson, N. C.; Crimmin, M. R.; Petrenko, T.; Rosebrugh, L. E.; Sproules, S.; Boyd, W. C.; Bergman, R. G.; DeBeer, S.; Toste, F. D.; Wieghardt, K., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18785-18801.
- 287. Tomson, N. C.; Labios, L. A.; Weyhermuller, T.; Figueroa, J. S.; Wieghardt, K., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5763-5776.
- 288. Hulley, E. B.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18058-18061.
- 289. Lu, C. C.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3181-3197.
- 290. Lu, C. C.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Wieghardt, K., Inorg. Chem. 2009, 48, 6055-6064.
- 291. Zhu, D.; Thapa, I.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Budzelaar, P. H., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9879-87.
- Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-8740.
- 293. Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J., *Chem. Eur. J.* 2000, *6*, 2221-2231.
- 294. Knijnenburg, Q.; Hetterscheid, D.; Kooistra, T. M.; Budzelaar, Peter H. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1204-1211.
- 295. Gibson, V. C.; Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Chem. Commun.* **2001**, 2252-2253.
- 296. Atienza, C. C.; Milsmann, C.; Semproni, S. P.; Turner, Z. R.; Chirik, P. J., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5403-17.
- 297. de Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936-2947.
- 298. Yu, R. P.; Darmon, J. M.; Milsmann, C.; Margulieux, G. W.; Stieber, S. C. E.; DeBeer, S.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13168-13184.
- 299. Solari, E.; Maltese, C.; Franceschi, F.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2903-2910.
- 300. Rosi, M.; Sgamellotti, A.; Franceschi, F.; Floriani, C., Chem. Eur. J. 1999, 5, 2914-2920.
- 301. Franceschi, F.; Solari, E.; Floriani, C.; Rosi, M.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C., *Chem. Eur. J.* **1999,** *5*, 708-721.
- 302. Floriani, C.; Solari, E.; Franceschi, F.; Scopelliti, R.; Belanzoni, P.; Rosi, M., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3052-3061.
- 303. Simon, A.; Peters, K., Acta Crystallogr. Sect. B 1980, 36, 2750-2751.
- 304. Calderazzo, F.; Cotton, F. A., Inorg. Chem. **1962**, *1*, 30-36.
- 305. Isse, A. A.; Gennaro, A.; Vianello, E., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993, 2091-2096.
- 306. Isse, A. A.; Gennaro, A.; Vianello, E.; Floriani, C., J. Mol. Catal. 1991, 70, 197-208.
- 307. Peretti, K. L.; Ajiro, H.; Cohen, C. T.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11566-11567.
- 308. Ortiz, B.; Park, S.-M., Bull. Korean. Chem. Soc. 2000, 21, 405-410.

- 309. Shokrollahi, A.; Ghaedi, M.; Montazerozohori, M.; Kianfar, A. H.; Ghaedi, H.; Khanjari, N.; Noshadi, S.; Joybar, S., *e-Journal of Chemistry* **2011**, *8*, 495-506.
- 310. Collman, J. P.; Berg, K. E.; Sunderland, C. J.; Aukauloo, A.; Vance, M. A.; Solomon, E. I., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6583-6596.
- 311. Collman, J. P.; Yan, Y.-L.; Eberspacher, T.; Xie, X.; Solomon, E. I., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9628-9630.
- 312. Krzystek, J.; Ozarowski, A.; Zvyagin, S. A.; Telser, J., Inorg. Chem. 2012, 51, 4954-4964.
- 313. Gomberg, M., Chem. Rev. **1924**, *1*, 91-141.
- 314. McBride, J. M.; Vary, M. W., *Tetrahedron* **1982**, *38*, 765-775.
- 315. Neumann, W. P.; Uzick, W.; Zarkadis, A. K., J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 3762-3770.
- 316. Small, D.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K.; Head-Gordon, M., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11261-11267.
- 317. Zaitsev, V.; Rosokha, S. V.; Head-Gordon, M.; Kochi, J. K., *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 520-526.
- 318. Zheng, Q.; Jung, B. J.; Sun, J.; Katz, H. E., J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 5394-5404.
- 319. Wittman, J. M.; Hayoun, R.; Kaminsky, W.; Coggins, M. K.; Mayer, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12956-12959.
- 320. Dugan, T. R.; Bill, E.; MacLeod, K. C.; Christian, G. J.; Cowley, R. E.; Brennessel, W. W.; Ye, S.; Neese, F.; Holland, P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20352-20364.
- 321. Kerr, J. A., Chem. Rev. 1966, 66, 465-500.
- 322. Cottrel, T. L., *The Strengths of Chemical Bonds, 2d ed.* Butterworth, London, 1958.
- 323. Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 183-184.
- 324. Pahor, N. B.; Calligaris, M.; Delise, P.; Dodic, G.; Nardin, G.; Randaccio, L., J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2478-2483.
- 325. Holt, S. L.; Delasi, R.; Post, B., Inorg. Chem. 1971, 10, 1498-1500.
- 326. Mishra, V.; Mishra, H.; Mukherjee, R., Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 2009, 2973-2980.
- 327. Aresta, M., Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. John Wiley & Sons, 2010.
- 328. Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W., Inorg. Chim. Acta 2000, 298, 97-102.
- 329. Rohrbach, D. F.; Heineman, W. R.; Deutsch, E., Inorg. Chem. 1979, 18, 2536-2542.
- 330. Tait, A. M.; Lovecchio, F. V.; Busch, D. H., Inorg. Chem. 1977, 16, 2206-2212.
- 331. Burger, P.; Baumeister, J., J. Organomet. Chem. 1999, 575, 214-222.
- 332. Lam, F.; Feng, M.; Chan, K. S., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8377-8384.
- 333. Pun, S.-N.; Chung, W.-H.; Lam, K.-M.; Guo, P.; Chan, P.-H.; Wong, K.-Y.; Che, C.-M.; Chen, T.-Y.; Peng, S.-M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 575-583.
- 334. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- 335. Merola, J. S.; Ngo, M.; Karpin, G. W., Acta Crystallogr. Sect. E 2013, 69, m504.
- 336. Clark, M. M.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L., *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m391.
- 337. Deblon, S.; Liesum, L.; Harmer, J.; Schönberg, H.; Schweiger, A.; Grützmacher, H., *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 601-611.
- 338. Pietrzyk, P.; Sojka, Z., Chem. Commun. 2007, 1930-1932.
- 339. Connelly, N. G.; Geiger, W. E.; Lane, G. A.; Raven, S. J.; Rieger, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6219-6224.
- 340. Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F., Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 72-191.
- 341. Yakelis, N. A.; Bergman, R. G., Organometallics **2005**, *24*, 3579-3581.
- 342. Izod, K.; Liddle, S. T.; Clegg, W., *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 214-218.
- 343. Karmazin, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Gateau, C.; Pécaut, J., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5147-5158.

- 344. Tanner, J. E., J. Chem. Phys. 1970, 52, 2523-2526.
- 345. Johnson Jr, C. S., Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1999, 34, 203-256.
- 346. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,* 2nd Edition. John Wiley, New York, 2001.
- 347. Palatinus, L.; Chapuis, G., J. Appl. Crystallogr. 2007, 40, 786-790.
- 348. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- 349. CCDC : <u>http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx</u>. Cambridge, U.K., 2004-2009.
- 350. Chen, H.; Cronin, J. A.; Archer, R. D., Inorg. Chem. 1995, 34, 2306-2315.
- 351. Nakano, K.; Kobayashi, K.; Nozaki, K., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10720-10723.
- 352. Ren, P.; Vechorkin, O.; Csok, Z.; Salihu, I.; Scopelliti, R.; Hu, X., *Dalton. Trans.* **2011,** *40*, 8906-8911.
- 353. Gambarotta, S.; Mazzanti, M.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2308-2314.

APPENDIX

I.NMR spectra



Figure 175: ¹H NMR spectrum (298 K, 400 MHz) in THF-d8 of a ~5 mM solution of K₂salophen and [Nd(OTf)₃] in a 2:1 ratio affording K[Nd(salophen)₂] 1-Nd.

















Figure 183: ¹H NMR spectrum (298K, 400 MHz) in THF-d₈ of the reaction mixture of Eul₂ with 2 equivalents of K₂salophen.



Figure 184: ¹H NMR spectrum (298K, 400 MHz) in THF-d₈ of the complex K[Nd(^{tBu}salophen)₂] 3.



Figure 185: ¹H NMR spectrum (243K, 400 MHz) in THF-d₈ of K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd after reaction with two equivalents of AgOTf affording K[Nd(salophen)₂] 1-Nd.



Figure 186: ¹H NMR spectrum (298K, 400 MHz) in THF-d₈ of K₃[Tb(bis-salophen)] 4-Tb after reaction with two equivalents of AgOTf affording K[Tb(salophen)₂] 1-Tb.



Figure 187: ¹H NMR spectrum (243K, 400 MHz) in THF-d₈ of K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd after reaction with one equivalent of 9,10-phenanthrenequinone affording K[Nd(salophen)₂] 1-Nd.



Figure 188: ¹H NMR spectrum (243K, 400 MHz) in THF-d₈ of K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd after reaction with dry oxygen affording K[Nd(salophen)₂] 1-Nd and K₂salophen.



Figure 189: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the crude reaction of 1 equivalent of K₂salophen with [Ndl₃(THF)₄]. The same spectrum is obtained when the reaction is performed with [Nd(OTf)₃].



Figure 190: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the crude mixture of the reaction of complex [Nd₂(cyclosalophen)] 9 with four equivalents of AgOTf affording [Nd(salophen)]OTf.



Figure 191: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in THF-d₈ of the complex [Eu(^{Me}naphtquinolen)₂(OTf)] 14-Eu-OTf.



Figure 192: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in THF-d₈ of the complex [Yb(^{Me}naphtquinolen)₂(OTf)] 14-Yb-OTf.



Figure 193: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the complex [Nd(^{Me}napht-bis-quinolen)(py)₂] 15.



Figure 194: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the complex [Eu(salphenNMe₂)₂(OTf)] 16-Eu-OTf.







Figure 196: ¹H NMR spectra (298K, 200 MHz) in THF-d₈ of the complex [K[Nd(μ-bis-salphenNMe₂)]]₂ 18, 30 mM, after (bas) 0 hrs, (milieu) 24 hrs, (haut) 96 hrs.



Figure 197: ¹H NMR spectrum (273K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the complex {[K(py)[Nd(salphenNMe₂)₂(9,10phénanthrènediol)]]}_∞ 20.



Figure 198: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the complex [Nd(salphenN_{Pipe})₂](OTf) 17-Nd.



Figure 199: ¹H NMR spectrum (243K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the complex [Nd(salphenN_{Pipe})₂](OTf) 17-Nd.



Figure 200: ¹H NMR spectrum (298K, 200 MHz) in pyridine-d₅ of the complex [Eu(salphenN_{Pipe})₂(OTf)] 17-Eu.



equivalent of sodium in THF.





igure 206: ¹³C NMR spectra (298K, 100 MHz) in THF-d₈ of the reduction of [Co(salophen)] 21 with 1 equivalent of sodium in THF, (top) 0.010M, (bottom) 0.504 M.



[Co(salophen)Na] 24.



Figure 208: ¹H NMR spectra (298K, 200 MHz) in THF-d₈ of the reduction of [Co(^{OMe}salophen)] 23 with various equivalents of sodium in THF.



Figure 210: ¹H NMR spectrum (298K, 400 MHz) in THF-d₈ of (bottom) [Co(salophen)K(THF)] 27 before CO₂ addition, (top) solubilisation of the precipitate formed upon CO₂ addition on [Co(salophen)K(THF)] 24.



Figure 211: ¹³C NMR spectrum (298K, 100 MHz) of the solubilisation in THF-d₈ of the precipitate formed upon CO₂ addition on [Co(salophen)K(THF)] 24.





II.UV-Vis Spectra



Figure 215: UV-Vis spectra (298 K) of 0.2 mM THF solutions of cobalt complexes.



Figure 216: UV-Vis spectra (298 K) of complex [Co(salophen)Na] 24 in THF at several concentrations.



Figure 217: UV-Vis spectra (298 K) of 0.5 mM THF solutions of lanthanides complexes


Figure 218: UV-Vis spectra (298 K) of 0.5 mM THF solutions of lanthanides complexes.



Figure 219: UV-Vis spectrum (298 K) of a 0.5 mM THF solution of complex K₂[Nd₂(cyclo-salophen)(THF)₂] 9.



Figure 220: UV-Vis cells containing 0.5 mM THF solutions of (left) K₃[Nd(bis-salophen)] 4-Nd, (right) K[Nd(salophen)₂] 1-Nd.

III.Electrochemistry



Figure 221: Cyclic voltammograms of 1 mM THF solutions of complexes a) [Co(salophen)] 21, b) [Co(^{tBu}salophen)] 22, c) [Co(^{OMe}salophen)] 23 recorded at 100 mV/s, 0.1 M in Li[PF₆].



Figure 222: Cyclic voltammograms of [Co(dophen)] 32, 1 mM solutions in (top) pyridine, (middle) THF, (bottom) DMSO, recorded at 100 mV/s, 0.1 M in [NBu₄][PF₆].



Figure 223: Cyclic voltammograms of [Co(dophen)] 32, 1 mM solutions in DMSO, 0.1 M (top) [NBu₄][PF₆], (bottom) K[PF₆], recorded at 100 mV/s.



Figure 224: Cyclic voltammogram of (top) [Co(dophen)] 32, (bottom) [Co(dophen)K(THF)] 34, 1 mM solutions in pyridine recorded at 100 mV/s, 0.1 M in [NBu₄][PF₆].



Figure 225: Cyclic voltammograms of [Co(dophen)] 32, 1 mM solution in DMSO at different scan rates, 0.1 M in [NBu₄][PF₆] between 0 V and -1 V. Insight: Plot of the peak currents versus the square-root of the scan-rate (v^{1/2}) (v = 10 to 200 mV/s). The linearity is in agreement with the Randles-Sevcik equation.



Figure 226: Cyclic voltammograms of [Co(dophen)] 32, 1 mM solution in DMSO at different scan rates, 0.1 M in [NBu₄][PF₆] between -1 V and -2 V. Insight: Plot of the peak currents versus the square-root of the scan-rate (v^{1/2}) (v = 20 to 800 mV/s). The linearity is in agreement with the Randles-Sevcik equation.



Figure 227: Cyclic voltammograms of [Co(dophen)] 32, 1 mM solution in DMSO at different scan-rates, 0.1 M in [NBu₄][PF₆] between -2 V and -3 V. Insight: Plot of the peak currents versus the square-root of the scan-rate (v^{1/2}) (v = 20 to 500 mV/s). The linearity is in agreement with the Randles-Sevcik equation.



Figure 228: Cyclic voltammograms of K_3 [Nd(bis^{Me}salophen)] 4-Nd, 10 mM solution in pyridine at different scan-rates (10mV/s (blue) to 2000 mV/s (light orange)), 0.1 M in [NBu₄][PF₆]. Insight: Plot of the anodic peak current (i_{pA}) versus the square-root of the scan-rate ($v^{1/2}$) (v = 10 to 5000 mV/s). The linearity is in agreement with the Randles-Sevcik equation.

IV.Thermodynamics



Figure 229: Van't Hoff plot of the equilibrium 2 [Co(salophen)Na] 24 = $[Co_2(\mu-bis-salophen)Na_2]$ 25 in THF.

V.Mass Spectra



Figure 230: ESI mass spectrum (negative ionisation mode) of the reaction mixture of K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen)] 6 with CO₂.



Figure 231: ESI mass spectrum (negative ionisation mode) of the complex $[K[Nd(\mu-bis-salphenNMe_2)]]_2$ 18.

VI.X-Ray Structural Informations



Figure 232: Mercury diagram of the solid-state structure of dophen.CHCl₃. Ellipsoïds at 50% probability. Color code: nitrogen (blue), oxygen (red) carbon (grey), chlorine (green), hydrogen (white).



Figure 233: Mercury diagram of the solid-state structure of {[K₃Tb(bis-salophen)](py)₅}_∞. Ellipsoïds at 50% probability. Hydrogen atoms and solvent molecules omitted for clarity. Color code: terbium (green), potassium (purple), nitrogen (blue), oxygen (red) carbon (grey), C-C bond (yellow).



Figure 234: Detail of the solid-state molecular structure of [Tb(bis-salophen)]³⁻ anion. Ellipsoïds at 50% probability. Hydrogen atoms omitted for clarity. Color code: terbium (green), nitrogen (blue), oxygen (red), carbon (grey), C-C bond (yellow).

Compound	[K(dibenzo-18-c-6)] ₂ [Nd(salophen) ₂] ₂ . (py) ₅ .(hexane)	[K(dibenzo-18-c-6)(py)] [Nd(^{Me} salophen) ₂].(py) ₂	$[K(dibenzo-18-c-6)(THF)_2]$ $[Nd(^{tBu}salophen)_2].(hex)_{1.35}$
Formula	$\begin{array}{c} C_{151}H_{143}K_{2}N_{13}Nd_{2} \\ O_{20} \end{array}$	C ₇₉ H ₇₅ N ₇ O ₁₀ K Nd	C _{108.1} H _{150.89} N ₄ O ₁₂ K Nd
Crystal size (mm)	0.28 x 0.15 x 0.04	0.66 x 0.11 x 0.05	0.52 x 0.16 x 0.04
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c	P -1
a (Å)	23.1336(11)	14.7976(3)	16.1709(13)
b (Å)	25.1441(11)	23.2598(5)	17.5403(13)
c (Å)	23.4655(12)	20.8144(4)	19.5362(15)
α (deg)	90	90	90.671(6)
β (deg)	93.979(5)	92.145(2)	113.704(7)
γ (deg)	90	90	96.867(6)
Volume (ų)	13616.4(11)	7159.1(3)	5026.5(7)
Z	4	4	2
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.888	0.847	0.619
F(000)	5832	3028	2005
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	20	100	80
Total no. reflections	88224	73989	28488
Unique reflections [R(int)]	27717 [0.2130]	17732 [0.0789]	28488 [0.076 twin1 ; 0.086 twin2]
Final R indices [I > 2σ (I)]	0.0802	0.0469	0.0706
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	1.310 and -1.562	1.139 and -0.647	2.407 and -0.879
GOF	1.000	1.021	0.963

Compound	[K ₃ [Nd(bis- salophen)]] ₃ .(py) _{11.5}	K₃[Tb(bis- salophen)].(py)₅	[[K(18-c- 6)] ₂ 1][Nd(bis- H ₂ salophen)]
Formula	$\begin{array}{c} C_{177.50} \: H_{141.50} \: N_{23.50} \: O_{12} \: K_{9} \\ Nd_{3} \end{array}$	C ₆₅ H ₅₃ N ₉ O ₄ K ₃ Tb	C ₆₄ H ₇₈ N ₄ O ₁₆ K ₂ I Nd
Crystal size (mm)	0.28 x 0.22 x 0.17	0.41 x 0.25 x 0.14	0.97 x 0.19 x 0.09
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁	P 2 ₁ /c	P 2/n
a (Å)	15.6191(5)	14.5693(13)	14.0578(5)
b (Å)	27.7932(8)	30.262(3)	12.1559(4)
c (Å)	19.0450(6)	14.6011(13)	19.0780(7)
α (deg)	90	90	90
β (deg)	97.395(3)	108.494(9)	89.466(4)
γ (deg)	90	90	90
Volume (ų)	8189.8(4)	6105.1(10)	3260.0(2)
Z	2	4	2
Absorption coefficient (mm ⁻ ¹)	1.233	1.418	1.467
F(000)	3636	2640	1538
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	30	5	10
Total no. reflections	83596	21589	15573
Unique reflections [R(int)]	40613 [0.0594]	10290 [0.0757]	8058 [0.0489]
Final R indices $[I > 2 \sigma (I)]$	0.0626	0.1004	0.0654
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	2.026 and -1.830	2.590 and -2.363	2.314 and -4.005
GOF	1.054	1.055	1.074

Compound	1/2 [[[K(18-c-6)] ₂ (py)][Nd ₂ (cyclo- salophen)(py) ₂]]	1/2 [[[K(dibenzo- 18-c-6)]₂(py)₅][Nd₂ (cyclo- ^{Me} salophen)(py)₄].(py)₂]	$[K(dibenzo-18-c-6)]_2[[K(dibenzo-18-c-6)]_4K_6[Nd(tBusalophen)(CO_2)_2]_4].(py)_{6.5}$
Formula	C _{39.50} H _{45.50} N _{3.50} O ₈ K Nd	$C_{69.50} \; H_{69.50} \; K \; N_{7.50} \; Nd \; O_8$	$C_{448.50} \: H_{544.50} \: K_{12} \: N_{22.50} \: Nd_4 \: O_{68}$
Crystal size (mm)	0.48 x 0.10 x 0.02	0.33 x 0.27 x 0.14	0.35 x 0.13 x 0.10
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P -1	P 2 ₁ /c
a (Å)	13.3718(3)	14.2298(2)	25.5635(13)
b (Å)	15.0596(3)	16.3549(3)	43.757(2)
c (Å)	19.3034(4)	16.5572(2)	47.469(4)
α (deg)	90	66.2325(15)	90
β (deg)	102.603(2)	83.3988(12)	99.973(6)
γ (deg)	90	64.8039(15)	90
Volume (Å ³)	3796.53(14)	3183.52(8)	52296(5)
Z	4	2	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.535	0.942	0.547
F(000)	1800	1364	17620
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	220	60	100
Total no. reflections	33205	67284	184711
Unique reflections [R(int)]	9288 [0.0561]	19411 [0.0461]	74542 [0.3484]
Final R indices [I > 2 σ (I)]	0.0384	0.0408	0.1621
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	1.158 and -0.683	1.825 and -1.066	2.436 and -0.869
GOF	1.036	1.084	1.034

Compound	[Nd(^{Me} naphtquinolen) ₂ (py) ₂]I. (py) _{3.5}	[Yb(^{Me} naphtquinolen) ₂ (py) ₂] OTf.(py) ₃	[Nd(^{Me} napht-bis- quinolen)(py) ₂].(py) _{1.5}
Formula	$C_{69.50} \: H_{57.50} \: I \: N_{9.50} \: Nd \: O_2$	$C_{68} H_{55} F_3 N_9 O_5 S Yb$	$C_{59.50} \: H_{46.50} \: N_{7.50} \: Nd \: O_2$
Crystal size (mm)	0.89 x 0.34 x 0.21 mm	0.60 x 0.26 x 0.10 mm	0.66 x 0.11 x 0.05 mm
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P -1	P -1	P -1
a (Å)	14.4798(3)	13.1200(6)	10.7531(8)
b (Å)	18.2151(6)	15.5801(7)	13.8447(8)
c (Å)	23.9501	16.4588(6)	16.8949(9)
α (deg)	72.971(3)	72.971(3)	104.725(5)
β (deg)	87.982(2)	77.022(4)	94.296(5)
γ (deg)	89.379(2)	66.742(4)	97.480(6)
Volume (Å ³)	6036.2(3)	3001.3(2)	2396.6(3)
Z	4	2	2
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.426	1.662	1.137
F(000)	2680	1358	1064
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	3	10	15
Total no. reflections	73174	35970	28734
Unique reflections [R(int)]	36442 [0.0387]	18202 [0.0513]	14580 [0.0573]
Final R indices [I > 2 σ (I)]	0.0446	0.0528	0.0975
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	1.939 and -2.008	3.392 and -0.957	1.872 and -2.812
GOF	1.035	1.071	1.260

Compound	[Nd(salphenNMe ₂) ₂ (py) ₂]I.(py) ₂	[Nd(salphenN _{Pipe}) ₂ (OTf)]	[Eu(salphenN _{Pipe}) ₂ (OTf)]
Formula	C_{50} H $_{50}$ I N $_8$ Nd O $_2$	$C_{37}H_{38}F_3N_4NdO_5S$	C ₃₇ H ₃₈ Eu F ₃ N ₄ O ₅ S
Crystal size (mm)	0.43 x 0.13 x 0.07 mm	0.70 x 0.17 x 0.10 mm	0.31 x 0.07 x 0.05 mm
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Space group	Pbca	P 2 ₁ /n	P -1
a (Å)	16.3559(4)	8.6111(3)	8.6044(3)
b (Å)	16.3559(4)	19.4351(10)	19.3427(17)
c (Å)	25.8316(7)	21.2850(15)	21.2095(17)
α (deg)	90	90	89.092(7)
β (deg)	90	95.854(4)	84.115(5)
γ (deg)	90	90	89.535(5)
Volume (Å ³)	9522.8(4)	3543.6(3)	3510.8(4)
Z	8	4	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.786	1.589	1.911
F(000)	4280	1724	1736
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	30	15	30
Total no. reflections	35143	25815	22074
Unique reflections [R(int)]	14477 [0.0550]	8791 [0.0579]	22074 [macled]
Final R indices $[I > 2 \sigma (I)]$	0.0461	0.0680	0.0616
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	1.089 and -1.254	0.989 and -2.399	3.663 and -4.396
GOF	1.024	1.261	0.877

Compound	1/2 [[K(py) ₃][Nd(µ-bis- salphenNMe ₂)] ₂ .(py) ₄]	$[[Nd(salphenNMe_2)]_2$ (μ -bis-salphenNMe_2)]	[K(py)][Nd(salphenNMe ₂) ₂ (9,10phenanthrenediol)]
Formula	C_{55} H_{55} K N_9 Nd O_2	$C_{60} H_{60} N_8 O_4 Nd_2$	C_{49} H_{43} K N_5 Nd O_4
Crystal size (mm)	0.14 x 0.09 x 0.07 mm	0.100 x 0.030 x 0.010 mm	0.5071 x 0.2731 x 0.0633 mm
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	C 2/c	la
a (Å)	13.9781(4)	22.309(3)	12.05272(17)
b (Å)	18.2887(7)	10.7727(7)	12.05272(17)
c (Å)	19.1103(9)	24.4981(19)	14.3279
α (deg)	90	90	90
β (deg)	91.929(4)	116.383(12)	100.8934(13)
γ (deg)	90	90	90
Volume (Å ³)	4882.6(3)	5274.3(10)	4274.84(10)
Z	4	4	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.201	2.003	1,363
F(000)	2172	2512	1932
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	120	300	10
Total no. reflections	29086	11760	51203
Unique reflections [R(int)]	14748 [0.1139]	4874 [0.1297]	13028 [0.0319]
Final R indices [I > 2 σ (I)]	0.0715	0.0666	0.0237
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	2.485 and -1.122	1.359 and -1.007	0.618 and -0.294
GOF	0.901	0.883	1.020

Compound	[K ₄ S ₁₂].(THF) _{2.541} .(py) _{1.457}	KPhNNPh
Formula	$C_{17.46} \: H_{27.63} \: K_4 \: N_{1.46} \: O_{2.54} \: S_{12}$	$C_{12} H_{10} K N_2$
Crystal size (mm)	0.392 x 0.365 x 0.220	0.22 x 0.08 x 0.01
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	Pca2 ₁	Pbca
a (Å)	23.0271(6)	6.5686(6)
b (Å)	9.07955(18)	7.0512(11)
c (Å)	17.3324(3)	22.049(5)
α (deg)	90	90
β (deg)	90	90
γ (deg)	90	90
Volume (Å ³)	3623.78(14)	1021.3(3)
Z	4	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.205	0.483
F(000)	1724	460
Temp (K)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	2	200
Total no. reflections	22087	3506
Unique reflections [R(int)]	10788 [0.0382]	1553 [0.1163]
Final R indices $[I > 2 \sigma (I)]$	0.0472	0.0730
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	0.425 and -0.426	0.319 and -0.328
GOF	1.031	0.939

Compound	[Co(salophen)K(THF)]	[Co ₂ (salophen) ₂ Na]	[Co ₂ (py) ₂ (µ-bis- salophen)Li ₂ (py) ₄]	[Co(^{OMe} salophen)K(THF)]
Formula	$C_{24} H_{22} Co K N_2 O_3$	C ₄₀ H ₂₈ Co ₂ N ₄ Na O ₄	C ₇₀ H ₅₈ Co ₂ Li ₂ N ₁₀ O ₄	$C_{26} H_{26} Co K N_2 O_5$
Crystal size (mm)	0.16 x 0.12 x 0.08	0.290 x 0.209 x 0.057	0.2343 x 0.1551 x 0.0313	0.601 x 0.442 x 0.315
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Сс	P c a 2 ₁	P 2 ₁ /n	P 21/c
a (Å)	18.650(2)	16.0142(5)	11.9653(8)	13.0057(3)
b (Å)	15.4996(18)	11.2695(4)	13.6748(9)	15.1594(3)
c (Å)	7.5174(9)	17.7582(5)	17.7417(15)	12.1103(2)
α (deg)	90	90	90	90
β (deg)	93.098(11)	90	99.374(7)	99.971(2)
γ (deg)	90	90	90	90
Volume (ų)	2169.9(4)	3204.85(17)	2864.2(4)	2351.59(9)
Z	4	4	2	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.011	1.101	0.642	0.949
F(000)	1000	1572	1280	1128
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	30	20	90	2
Total no. reflections	11150	12365	13162	28218
Unique reflections [R(int)]	4981 [0.0677]	7052 [0.0498]	5840 [0.0618]	7171 [0.0392]
Final R indices [I > 2 σ (I)]	0.0802	0.0515	0.0714	0.0373
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	2.188 and -0.594	0.592 and -0.489	1.502 and -0.455	0.536 and -0.528
GOF	1.087	1.012	1.101	1.031

Compound	dophenH ₂ .(CHCl ₃)	$[Co(dophen)(py)_2]$ [Co(dophen)(py)].(py)	[Co(^{tBu} dophen)]. (THF)	[Co(dophen)K(THF)]. (THF)
Formula	C ₂₅ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₆₈ H ₄₈ Co ₂ N ₈ O ₄	C ₄₄ H ₅₄ Co N ₂ O ₃	C ₃₂ H ₃₀ Co K N ₂ O ₄
Crystal size (mm)	0.53 x 0.10 x 0.05	0.98 x 0.66 x 0.57	0.25 x 0.23 x 0.13	0.89 x 0.34 x 0.04
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P -1	C 2/c	C 2/c
a (Å)	16.1182(8)	12.274(3)	29.1377(8)	47.657(2)
b (Å)	7.5028(4)	12.593(4)	18.8597(5)	15.1489(6)
c (Å)	17.8756(10)	17.318(2)	28.4398(8)	7.5920(4)
α (deg)	90	84.029(17)	90	90
β (deg)	97.666(5)	76.566(16)	102.535(3)	93.971(4)
γ (deg)	90	87.53(2)	90	90
Volume (Å ³)	2142.40(19)	2588.9(11)	15255.9(7)	5467.9(4)
Z	4	2	16	8
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.455	0.704	0.491	0.822
F(000)	992	1196	6128	2512
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	60	1.5	60	10
Total no. reflections	9189	100831	70692	28130
Unique reflections [R(int)]	4384 [0.0522]	25082 [0.0468]	18898 [0.0633]	6787 [0.0323]
Final R indices $[I > 2 \sigma (I)]$	0.0638	0.0508	0.0550	0.0599
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	0.442 and -0.339	0.773 and -0.694	0.832 and -0.476	0.9647 and 0.5297
GOF	1,025	1.016	1.033	1.122

Compound	[Co(dophen)K (dibenzo-18-c-6)]. (py)	[CoCp* ₂][Co(dophen)] .(py) ₂	[Co(dophen)(py) ₂ Ag (OTf) ₂].(THF)	[Co(dophen)(py) ₂]I ₃
Formula	C ₄₉ H ₄₃ Co K N ₃ O ₈	$C_{54} H_{54} Co_2 N_4 O_2$	$\begin{array}{c} {\sf C}_{40}{\sf H}_{32}{\sf Ag}{\sf Co}{\sf F}_6{\sf N}_4\\ {\sf O}_9{\sf S}_2 \end{array}$	$C_{34} H_{24} Co I_3 N_4 O_2$
Crystal size (mm)	0.93 x 0.05 x 0.02	0.85 x 0.41 x 0.40	0.43 x 0.09 x 0.07	0.66 x 0.11 x 0.05
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	Рbса	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P c a 2 ₁
a (Å)	9.9214(8)	10.6350(2)	10.6251(4)	17.3796(12)
b (Å)	27.8468(14)	17.6586(4)	22.0796(8)	9.9521(5)
c (Å)	29.555(3)	23.6241(6)	16.9654(6)	18.5893(15)
α (deg)	90	90	90	90
β (deg)	90	99.304(2)	91.732(3)	90
γ (deg)	90	90	90	90
Volume (Å ³)	8165.5(11)	4378.21(16)	3978.2(3)	3215.3(4)
Z	8	4	4	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.585	0.806	1.105	3.452
F(000)	3744	1904	2128	1832
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Exposure time (s)	300	1.5	60	3
Total no. reflections	14872	26887	19748	17094
Unique reflections [R(int)]	5827 [0.1393]	13269 [0.0350]	8131 [0.0605]	6542 [0.0436]
Final R indices [I > 2 σ (I)]	0.0645	0.0460	0.0603	0.0494
Largest diff. peak and hole (e.A ⁻³)	0.9896 and 0.6120	0.439 and -0.409	0.674 and -1.079	1.441 and -1.618
GOF	0.904	1.024	1.051	1.074

VII.Abréviations

Ac	actinide
bimpy	bisiminopyridine
bipy	2,2'-bipyridine
Bu	butyl
Ср	cyclipentadiènyl
Cp*	pentamétylcyclopentadiènyl
d	doublet
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
DIPE	diisopropyléther
DME	diméthoxyéthane
DMSO	diméthylsulfoxide
DRX	diffraction des rayons X
équiv/equiv	équivalents
ESI-MS	electrospray ionization – mass spectrometry
Et	éthyl
EXAFS	extended X-Ray absorption fine structure
НАР	hydrocarbures aromatiques polycycliques
Hz	Hertz
ⁱ Pr	isopropyl
IR	infra-rouge
Ln	lanthanide
m	multiplet
Mes	mésityl (1.3.5-triméthylbenzyl)
MLCT	metal-to-ligand charge-transfer
NMR	nuclear magnetic resonance
OTf	triflate ($CE_2SO_2^{-1}$)
Ph	nhényl
nhen	1 10-phénanthroline
nnm	nartie par million
ppin	pyridine
P) RPF	résonance naramagnétique électronique
rt	température ambiante
c.	singulat
salen	N N'-his(salicylidène)-éthylènediamine
salonhen	N N'-bis(salicylidène)-a-nhénylènediamine
SCIB	Service de Chimie Inorganique et Biologique
t	trinlet
tacn	triazacyclononane
tBu	tertiohutyl
THE	tétrabydrofurane
TMS	triméthylsilyl
tpy	ternyridine
	ultra-violet
Vis	visihle
vis	Versils
VANES	Versus Versu absorption poor edge structure
AANEJ	Ariay absolution near eage structure

VIII.Liste des composés



K₃[Nd(bis-^{tBu}salophen^{Me})] 13









[Co(^{OMe}salophen)K]

30

Me

Мe



34

Co

37-X

Ò

Х-

[Co(^{OMe}salophen)Na]

31

O⁻ Me

Мe















[Co(salophen)Li]

28

Résumé

La capacité des complexes de lanthanides divalents à promouvoir des réductions inhabituelles suscite actuellement un grand intérêt, tout particulièrement leur aptitude à activer des petites molécules telles CO2 et N2 dans des conditions douces. Les ions lanthanides, de par leurs propriétés de coordination tout à fait uniques pourraient offrir une alternative aux métaux de transition couramment utilisés pour la conception de catalyseurs. Cependant, comparativement aux métaux du bloc d, la chimie de coordination des lanthanides est exclusivement dominée par des transferts mono-électroniques qui impliquent uniquement les capacités rédox du centre lanthanide. C'est pourquoi le développement de nouveaux complexes de lanthanides capables de réaliser des réductions poly-électroniques est particulièrement intéressant. Dans un premier temps, nous avons utilisé des ligands rédox-actifs de type base de Schiff π -conjuguées pour étudier la chimie des ions lanthanides en réduction. Cela nous a permis d'isoler des complexes dans lesquels deux ou quatre électrons sont stockés sur le ligand via la formation de liaisons C-C. Ces mêmes liaisons sont rompues en présence d'agents oxydants et les électrons sont libérés pour réaliser des transformations multi-électroniques. Ce procédé a été observé pour des bases de Schiff tridentates et tétradentates, ce qui nous a permis de moduler les propriétés rédox des composés. La réactivité avec CO₂ des complexes synthétisés a également été étudiée et nous avons identifié des complexes de néodyme capables de réduire le CO₂. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de complexes de cobalt contenant des ligands rédox-actifs de type base de Schiff π -conjuguées capables de stocker des électrons sous forme de liaisons C-C. Ce système, déjà étudié dans les années 1990, avait démontré sa capacité à activer le CO₂. Avec l'intention de déterminer l'espèce active dans la réaction avec CO₂, nous avons revisité ce système et mis en lumière un équilibre d'isomérie rédox entre un complexe de Co(I) et un complexe de Co(II) où un électron peut être localisé sur le métal ou sur le ligand. Nous nous sommes également intéressés aux paramètres qui régissent cet équilibre. En particulier, nous avons étudié l'influence de l'architecture du ligand sur les propriétés rédox des complexes de cobalt. Ces études offrent de nouvelles perspectives pour le développement de complexes capables d'effectuer la réduction électrocatalytique du CO₂.

Mots-clés

Lanthanides; cobalt; ligand redox-actif; base de Schiff ; dioxyde de carbone ; réduction Discipline Chimie Inorganique Laboratoire Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination Service de Chimie Inorganique et Biologique, UMR-E3 CEA-UJF Institut Nanosciences et Cryogenie, CEA Grenoble 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex, France