



**HAL**  
open science

# Etude de la relation structure-activité de complexes bio-inspirés de la réductase de l'oxyde nitreux

Charlène Esmieu

► **To cite this version:**

Charlène Esmieu. Etude de la relation structure-activité de complexes bio-inspirés de la réductase de l'oxyde nitreux. Bioclimatologie. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENV044 . tel-01553445

**HAL Id: tel-01553445**

**<https://theses.hal.science/tel-01553445>**

Submitted on 3 Jul 2017

**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.

## 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

**Charlène ESMIEU**

Thèse dirigée par **Stéphane MENAGE**

Co-encadrée par **Stéphane TORELLI**

préparée au sein du **Laboratoire de chimie et biologie des métaux** dans l'**École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant**

## Etude de la relation structure-activité de complexes bio-inspirés de la réductase de l'oxyde nitreux

Thèse soutenue publiquement le **13 novembre 2014**, devant le jury composé de :

**Mme Christelle HUREAU,**

Chargée de recherche, LCC, Toulouse, Rapporteur

**Mme Olivia REINAUD,**

Professeur, LCBPT, Université Paris Descartes, Rapporteur

**Mme Pascale DELANGLE,**

Chercheur CEA, INAC, Grenoble Examineur

**M. Marc FONTECAVE,**

Professeur Collège de France, Président du jury

**M. Stéphane TORELLI,**

Chargé de recherche, LCBM, Grenoble Co-encadrant de thèse

**M. Stéphane MENAGE,**

Directeur de recherche, LCBM, Grenoble, Directeur de thèse

**Mme Maylis Orio**

Chargée de Recherche, LASIR, Lille, Membre invitée





# Remerciements

---

*« I feel a very unusual sensation – if it's not indigestion, I think it must be gratitude! »*

**de Benjamin Disraeli**

J'ai passé trois années formidables au sein du laboratoire de chimie et biologie des métaux, tant d'un point de vue personnel que professionnel. J'ai pu m'enrichir auprès de tous ces membres que je remercie vivement. Je tiens dans un premier temps à remercier Stéphane M. pour son accueil dans son laboratoire et son équipe. Je tiens à te remercier de m'avoir renouvelé ta confiance après mon stage de master 2. Je t'exprime dans un second temps toute ma reconnaissance pour l'encadrement de ma thèse. Tu as toujours fait preuve d'une grande disponibilité, ton investissement dans tous les projets du laboratoire est remarquable. J'ai vraiment apprécié nos discussions scientifiques. Comment ne pas évoquer ton humour, comment dire ... caustique, pour confidence, il me manque déjà !

J'adresse tous mes remerciements à Steph. T. qui m'a encadré pendant ces trois années et appris énormément en matière de chimie de coordination et tant d'autres choses. J'ai vraiment apprécié ton encadrement, toujours présent en cas de problème mais sans une présence oppressante. Tu m'as toujours soutenu dans les bons comme dans les mauvais moments. J'ai également apprécié toutes nos sorties extra-professionnelles, notamment le fameux blind test du mardi soir.

Je réserve un remerciement chaleureux à tous les membres permanents du groupe BioCe. Carro, tu m'as fait confiance et permis d'intégrer le laboratoire. Le mot qui me vient quand je pense à toi c'est générosité, merci. Je souhaite également remercier Laurent, j'admire ta rigueur scientifique, Olive, Yves et bien sûr Adeline. J'exprime également ma gratitude à toutes les personnes de l'équipe BioCat avec lesquelles j'ai pu travailler et échanger sur des sujets scientifiques et moins scientifiques, n'est-ce pas Hamid.

Je remercie toutes les personnes non permanentes qui ont contribué à rendre ces trois années meilleures. Mes collègues de bureau Lulu, Lolo et Wiss, mais je n'oublie pas Jean-jean, Julien, le grand Nico et Ulrika. J'ai fait de très belles rencontres humaines que je n'oublierais jamais. Lolo je te remercie particulièrement pour ta gentillesse, ton thé et tes chewing gum.

Mention particulière à Nico pour ton soutien pendant la rédaction, pour la relecture et la correction du manuscrit. Sans toi tout aurait été différent... J'admire ta ténacité et ton optimisme (parfois bien caché), merci de m'en faire profiter.

Je remercie également ma famille pour son soutien sans faille.

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible, c'est-à-dire les collaborateurs Maylis Orio, Jacques Pécaut, Colette Lebrun, Florian Molton et Lionel Dubois.

Je désire finalement exprimer ma profonde gratitude à Christelle Hureau, Olivia Reinaud, Pascale Delangle et Marc Fontecave pour avoir examiné et évalué mon travail à travers leur participation à mon jury de soutenance et à la lecture de mon manuscrit.

<b>Abréviations et symboles</b> .....	7
<b>Introduction générale</b> .....	11
<b>Introduction bibliographique</b> .....	17
I. L'oxyde nitreux, un gaz inerte impliqué dans de nombreux processus .....	17
A. Un rôle environnemental majeur .....	17
B. Quelques propriétés de l'oxyde nitreux .....	20
II. Etat de l'art sur l'activation de N <sub>2</sub> O .....	21
A. Milieu hétérogène .....	22
B. Milieu homogène .....	23
1. Cas des paires frustrées de Lewis : .....	23
2. Cas des carbènes N-hétérocycliques .....	24
a. Coupure de la liaison N-O .....	25
b. Coupure de la liaison N-N .....	25
3. Cas des paires frustrées de Lewis incluant un carbène N-hétérocyclique .....	26
4. Complexes de métaux de transition et lanthanides .....	26
a. Voie A - Formation de complexes stables incorporant N <sub>2</sub> O comme ligand .....	28
b. Voie B - Coupure de la liaison N-N .....	29
c. Coupure de la liaison N-O .....	32
i. Voie C .....	32
ii. Voie D .....	37
III. La réductase de l'oxyde nitreux (N <sub>2</sub> OR) : une métalloenzyme à cuivre .....	42
A. Les métalloenzymes à cuivre .....	42
B. Propriétés de la réductase de l'oxyde nitreux .....	45
1. Le centre CuA .....	46
2. Le centre CuZ .....	47
a. Le centre CuZ - [2Cu <sup>2+</sup> -2Cu <sup>+</sup> ] .....	48
b. Le centre CuZ* - [1Cu <sup>2+</sup> -3Cu <sup>+</sup> ] .....	50
3. Mécanisme proposé de réduction de N <sub>2</sub> O .....	52
IV. Complexes bio-inspirés de l'activité N <sub>2</sub> O réductase .....	54

A.	Développement de l'approche bio-inspirée pour le centre CuZ .....	56
B.	Approche choisie au laboratoire.....	56
V.	Références bibliographiques .....	59
<b>Synthèse, caractérisation, spéciation en solution et réactivité d'un complexe dinucléaire de cuivre bio-inspiré de la réductase de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>OR) .....</b>		
I.	Synthèse du ligand L <sup>Me</sup> MAM <sup>S-S</sup> et du complexe de cuivre correspondant .....	68
II.	Caractérisation du complexe.....	70
A.	Structure cristallographique et études théoriques.....	70
B.	Etude en solution.....	73
1.	Spectrophotométrie UV-visible et proche infrarouge.....	74
2.	RPE.....	77
3.	Electrochimie.....	79
C.	Mise en évidence de la nature des ligands exogènes.....	80
1.	Résonance magnétique nucléaire du <sup>19</sup> F.....	80
2.	Titration acide-base .....	83
a.	UV-visible.....	83
b.	RPE.....	85
D.	Mise en évidence de la labilité des ligands exogènes .....	87
1.	Electrochimie.....	87
2.	UV-visible, RPE.....	88
E.	Etude théorique de la stabilité relative de tous les différents systèmes : [Cu <sub>2</sub> (L <sup>Me</sup> MAM <sup>S</sup> )(H <sub>2</sub> O)(OTf)](OTf), [Cu <sub>2</sub> (L <sup>Me</sup> MAM <sup>S</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> et [Cu <sub>2</sub> (L <sup>Me</sup> MAM <sup>S</sup> )(OTf) <sub>2</sub> ].....	89
III.	Réactivité vis-à-vis de la réduction de N <sub>2</sub> O.....	91
A.	Evaluation de la réactivité.....	91
B.	Etude mécanistique .....	97
C.	Calcul du mode fixation de N <sub>2</sub> O.....	100
D.	Cinétique.....	101
IV.	Conclusion .....	104
V.	Références bibliographiques.....	106

<b>Effet de la nature des ligands exogènes du cuivre sur les propriétés spectroscopiques et la réactivité vis-à-vis de N<sub>2</sub>O</b> .....	111
I. Synthèse du complexe de cuivre sans contre-ion coordinant .....	111
II. Caractérisation du complexe .....	111
A. Structure cristallographique et études théoriques.....	111
B. Etude en solution .....	113
1. Spectrométrie de masse.....	114
2. RPE.....	114
3. UV-visible.....	118
a. Effet du solvant d'étude .....	118
b. Titrage.....	121
c. Discussion .....	123
i. Cas de l'acétone .....	123
ii. Cas de l'acétonitrile .....	125
4. Propriétés électroniques des complexes à valence mixte : .....	127
a. Classe I .....	127
b. Classe II .....	128
c. Classe III .....	129
d- Détermination expérimentale du paramètre de couplage électronique $V_{AB}$ dans les systèmes de classe II ou III. ....	129
5. Electrochimie.....	131
III. Réduction de N <sub>2</sub> O .....	133
IV. Conclusion .....	139
V. Références bibliographiques .....	140
<b>Etude de la stabilité de liaisons disulfures en présence d'un sel cuivrique</b> .....	143
I. Cas du ligand disulfure <b>L<sup>Me</sup>Pipe<sup>S-S</sup></b> .....	146
A. Synthèse.....	146
B. Structure cristallographique .....	147
C. Propriétés spectroscopiques .....	148

D.	Etude mécanistique .....	150
II.	Cas du ligand $L^{Me}MAM^{S-S}$ .....	151
III.	Cas du ligand $L^{Me}BPA^{S-S}$ .....	154
A.	Synthèse.....	154
B.	Description et caractérisation des complexes .....	155
1.	Complexe $[Cu_4(L^{Me}BPA^{S-S})](OTf)_8$ .....	155
a.	Structure cristallographique.....	155
b.	Propriétés spectroscopiques.....	157
2.	Caractérisation des complexes de type $[Cu_2(L^{Me}BPA^{SO_2})]^{3+}$ (1), (2) et (3).....	158
a.	Structures cristallographiques.....	158
b.	Propriétés spectroscopiques des complexes sulfinato .....	161
3.	Caractérisation du complexe $[Cu_2(L^{Me}BPA^{SO_3})]^{3+}$ .....	163
C.	Etude mécanistique .....	164
1.	En milieu anhydre et anaérobie .....	167
2.	En présence d'eau en milieu anaérobie .....	168
3.	En condition aérobie et anhydre.....	171
4.	En présence d'eau en milieu aérobie .....	173
D.	Discussion .....	175
IV.	Conclusion .....	178
V.	Références bibliographiques.....	179
	<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>185</b>
	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>191</b>
I.	Généralités .....	191
A.	Chromatographie.....	191
1.	Analytique .....	191
2.	Séparative.....	191
B.	Spectrophotométrie UV-visible et proche infrarouge .....	191
C.	RPE .....	192
D.	RMN .....	192

E. Spectrométrie de masse .....	193
F. Diffraction des RX .....	193
G. Electrochimie .....	193
H. Analyses élémentaires .....	193
I. Expérience type de réduction de N <sub>2</sub> O.....	193
J. Expériences de GC-MS.....	194
K. Mesures de cinétique : .....	194
L. Calculs théoriques.....	195
II. Synthèse des ligands et complexes .....	196
III. Références bibliographiques .....	211
<b>Annexe : données cristallographiques</b> .....	<b>215</b>
<b>Publication</b> .....	<b>274</b>



# Abréviations et symboles

---

CCM	Chromatographie sur couche mince
DFT	Density Functional Theory/ théorie de la fonctionnelle de la densité
eq.	Equivalent
ESI	Spectrométrie de masse en mode électrospray
FLP	Paire frustrée de Lewis
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HSAB	Hard and Soft Acid Base theory
IVTC	Transfert de charge d'intervalence
LMCT	Transfert de charge du ligand vers le métal
MLCT	Transfert de charge du métal vers le ligand
M	Mol.L <sup>-1</sup>
mol.	Molaire
MS	Spectrométrie de masse
NBO	Natural Bond Order analysis
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NIR	Proche infrarouge
NPA	Natural Population Analysis
N <sub>2</sub> O	Oxyde nitreux
N <sub>2</sub> OR	Réductase de l'oxyde nitreux
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Réf	Référence
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RX	Rayons-X
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital/Orbitale moléculaire simplement occupée
TD-DFT	Time-dependant- Density functional theory
UV	UltraViolet
Vis	Visible
vs	<i>Versus</i>
λ	Longueur d'onde
δ	Déplacement chimique (ppm)
ε	Coefficient d'extinction molaire (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Δ	Chauffage
ΔE	Différence de potentiel
hν	Irradiation
Å	Angström
TA	Température ambiante
Atm	Atmosphère
 <u>Réactifs et solvants :</u>	
DABCO	1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane
MnO <sub>2</sub>	Dioxyde de manganèse
THF	Tétrahydrofurane
CH <sub>3</sub> CN	Acétonitrile
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme
Ac	Acétone
MeOH	Méthanol

## Abréviations et symboles

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichlorométhane
$\text{Et}_2\text{O}$	Ether diéthylique
DMF	Diméthylformamide
$\text{LiAlH}_4$	Tétrahydroaluminat de lithium
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfate de sodium
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Carbonate de potassium
$\text{SOCl}_2$	Chlorure de thionyle
$\text{BF}_3\text{-EtO}$	Complexe de trifluoroborate étherate
Triflate, OTf	Anion trifluorométhanesulfonate
NaOTf	Sodium de Trifluorométhanesulfonate
$\text{BF}_4^-$	Anion tétrafluoroborate
DIEPA	N,N-Diméthyl-1-propanamine
HCl	Acide chlorhydrique
$\text{Et}_3\text{N}$	Triéthylamine
$(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$	Dichloroéthane
$(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$	Perchlorate de tétrabutylammonium
Cy	Cyclohexyle
-OMe	Groupe méthoxy

---

# Introduction générale

---



# Introduction générale

---

L'activation de petites molécules gazeuses constitue un processus essentiel du monde du vivant et de la chimie. Impliquée dans les mécanismes biologiques de la respiration cellulaire ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) ou de la dénitrification ( $N_2O$ ), elle représente aujourd'hui un enjeu majeur de la chimie moderne.

L'oxyde nitreux est un gaz responsable d'environ 8 % de l'effet de serre et participe à la destruction de la couche d'ozone *via* des processus photochimiques complexes. Sa concentration atmosphérique est en constante augmentation depuis les débuts de l'industrialisation moderne. Il devient donc urgent de s'intéresser à des moyens de remédiation afin d'inverser la tendance. Si des solutions à l'échelle industrielle existent, elles ne sont pas transposables à toutes les sources de  $N_2O$  et font appel à des conditions dures.

L'activation et la réduction de  $N_2O$  en milieu homogène n'est pas facile à réaliser, comme le peu d'exemples répertoriés le prouve. Cependant, il existe dans des systèmes bactériens une métalloenzyme capable de réaliser la réduction à deux électrons de  $N_2O$  dans des conditions douces. Cette réaction conduit à la libération de produits non-nocifs pour l'environnement, à savoir  $N_2$  et  $H_2O$ . La structure cristallographique de cette enzyme, la réductase de l'oxyde nitreux ( $N_2OR$ ), est maintenant connue depuis une quinzaine d'années. Son site actif, le centre CuZ, qui constitue le siège de la réduction de  $N_2O$ , possède un unique cluster inorganique composé de quatre atomes de cuivre pontés par un ion sulfure. La sphère de coordination des ions cuivre est complétée par des histidines de la poche protéique. Le développement de complexes métalliques s'inspirant de cette sphère de coordination semble constituer une approche intéressante. La démarche consiste, dans un premier temps, à comprendre les paramètres structuraux affectant et contrôlant l'activité enzymatique en synthétisant des objets modèles. Une fois la réactivité reproduite, le mécanisme d'action est exploré et vérifié par des variations structurales au sein de ce modèle. Enfin, la mise au point de systèmes catalytiques est ciblée. Ici, ce parti-pris bio-inspiré présente le double avantage de permettre la reproduction de l'activité du centre CuZ de la  $N_2OR$  d'une part, et d'apporter des informations à même d'étayer ou de réfuter les mécanismes proposés jusqu'ici pour le fonctionnement de cette enzyme d'autre part. Qui plus est, elle pourrait permettre de valoriser l'atome d'oxygène de  $N_2O$  en l'incorporant sur un substrat *via* une catalyse d'oxydation.

Depuis quelques années, le laboratoire poursuit cette approche originale consistant à élaborer des complexes dinucléaires de cuivre modélisant le centre CuZ. Cette « simplification » du système se base sur des études théoriques et spectroscopiques qui suggèrent que seul le motif

$\{Cu_2(\mu-S)\}$  est indispensable à la réactivité de la  $N_2OR$ .<sup>1</sup> Des études préliminaires ont conduit à la synthèse d'un complexe dinucléaire de cuivre valence mixte possédant le motif requis  $\{Cu_2(\mu-S)\}$ . Ce dernier, basé sur un ligand thiophénolate disubstitué en position *ortho* par une bis(2-pyridylméthyl)amine (BPA), présente un atome de soufre pontant les deux ions cuivre et des atomes d'azote complétant la sphère de coordination. La synthèse de l'entité thiophénolate est réalisée *via* la coupure réductrice de la liaison disulfure du ligand par du  $Cu^I$ . Ce complexe s'est malheureusement révélé inactif vis-à-vis de la réduction de  $N_2O$ .

Le projet a donc été principalement axé sur la synthèse et la caractérisation de complexes polynucléaires de cuivre, modèles du site actif  $CuZ$  de la  $N_2OR$ . Au cours de ce travail de thèse, nous avons décidé de nous appuyer sur le complexe développé précédemment au laboratoire, en lui apportant des modifications structurales afin de permettre la réduction de  $N_2O$ . Une réflexion sur le mécanisme pouvant être mis en jeu au cours de cette réduction nous a conduit à revoir la denticité du ligand (Schéma 1). L'inactivité du complexe pouvant en effet venir de l'impossibilité de  $N_2O$  à déplacer l'un des bras pyridiniques du ligand, il a donc été décidé de le modifier afin de mieux contrôler les paramètres structure-activité permettant l'activation du substrat. L'un des bras pyridiniques du ligand a donc été remplacé par un simple groupement méthyle. Il a également été envisagé de modifier la nature des ligands azotés coordonnant les ions cuivre. L'effet de l'introduction d'atomes d'azote plus riches en électron a été exploré, en remplaçant les cycles pyridiniques par des cycles de type pipérazines. De surcroît, la structure de ces ligands est propice à la stabilisation de complexes tétranucléaires possédant une fonction disulfure. Le contrôle de la réduction de cette liaison pourrait permettre de synthétiser des modèles structuraux du centre  $CuZ$  de la  $N_2OR$ .

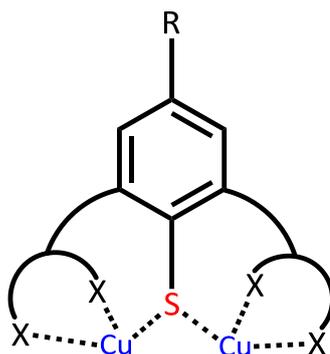


Schéma 1. Architecture proposée pour l'élaboration de modèles du site actif de la  $N_2OR$ .

Au cours d'une première partie, les principaux systèmes capables de réduire ou fixer  $N_2O$  sont exposés et regroupés selon leur mode d'action. Les centres métalliques de la  $N_2OR$ , impliqués dans la réduction biologique de  $N_2O$ , y sont également décrits en détail.

Dans une seconde partie, la préparation d'un nouveau complexe dinucléaire de cuivre valence mixte possédant des positions éventuellement labiles est décrite. Ses caractérisations spectroscopiques et électrochimiques y sont présentées. Une attention toute particulière a été apportée au comportement de ce composé en solution. Sa réactivité envers la réduction de  $N_2O$  a ensuite pu être mise en évidence et des études cinétiques et théoriques nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel.

Une troisième partie a permis l'évaluation du rôle de la nature des ligands exogènes ( $H_2O$ ,  $OTf$ ,  $CH_3CN$ ) sur la réactivité. L'utilisation d'un contre-ion non coordonnant ( $BF_4^-$ ) en lieu et place du contre-ion triflate a conduit à la synthèse d'une nouvelle entité. Son comportement a pu être étudié dans divers solvants, les espèces formées *in situ* faisant alors l'objet d'expériences permettant notamment de déterminer le degré de délocalisation de la valence entre les deux ions cuivre. Les résultats de l'activité de ces complexes vis-à-vis de la réduction de  $N_2O$  y seront finalement exposés.

La quatrième partie est consacrée à une étude de la stabilité de la liaison disulfure au sein des différents ligands synthétisés en présence de sel cuivrique. Cette étude, en marge des précédentes, décrit une réactivité originale de la liaison disulfure, pouvant s'oxyder en milieu aqueux, en l'absence d'oxydant « fort ». La réactivité de ces liaisons est cependant très dépendante de leur environnement.

Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives de travail seront exposées.

(1) Holm, R. H.; Solomon, E. I., *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 4039-4040.



---

# Chapitre I :

## Introduction bibliographique

---



# Introduction bibliographique

---

## I. L'oxyde nitreux, un gaz inerte impliqué dans de nombreux processus

### A. Un rôle environnemental majeur

L'oxyde nitreux ( $N_2O$ ) est un gaz inodore et incolore découvert en 1772 par Joseph Priestley. Des prélèvements de carottes glaciaires suggèrent que la quantité de  $N_2O$  atmosphérique avant l'ère industrielle était constante (pendant les 45 000 dernières années) et d'environ 275 ppb (*parts per billion* – parties par milliard). Au cours des cent dernières années, sa concentration atmosphérique a augmenté d'environ 20 % pour atteindre 322 ppb en 2010.<sup>1</sup> Son taux d'accroissement actuel est d'environ 0,8 ppb par an, soit environ 0,25 %.<sup>2</sup> Les émissions de  $N_2O$  sont d'origines naturelles mais aussi anthropiques depuis l'industrialisation à grande échelle. Il est notamment libéré au cours de la métabolisation des composés azotés (cycles de nitrification et dénitrification) par certaines protéobactéries présentes dans les sols et les océans. La nitrification est l'oxydation biologique de l'ammonium ( $NH_4^+$ ) en nitrite ( $NO_2^-$ ) puis en nitrate ( $NO_3^-$ ). Cette réaction est favorisée en milieu aérobie et son rendement en  $N_2O$  est faible car ce gaz ne constitue qu'un sous-produit de la réaction. En effet, il est maintenant bien connu que les bactéries nitrifiantes peuvent également, en absence de dioxygène, réaliser de la dénitrification (nitrification-dénitrifiante) et générer des composés azotés gazeux tels que de l'oxyde nitrique NO, du protoxyde d'azote  $N_2O$  et du diazote  $N_2$  comme produits de l'oxydation de l'ammonium en utilisant le nitrite comme accepteur d'électrons.<sup>3</sup> Les principaux organismes impliqués dans ce processus sont *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*.<sup>4</sup> A contrario, la dénitrification est un processus respiratoire au cours duquel les formes solubles de l'azote ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ) sont réduites en composés gazeux (NO,  $N_2O$  et  $N_2$ ). La dénitrification se produit surtout en milieu anaérobie et augmente avec la teneur en nitrate (composant important des engrais). Lorsque la transformation est complète, elle conduit à la formation de  $N_2$ . En revanche, si le processus de dénitrification est incomplet,  $N_2O$  est libéré dans l'atmosphère avec un rendement élevé. Les principales bactéries impliquées dans ce processus sont *Pseudomonas*, *Thiobacillus denitrificans*, *Paracoccus denitrificans* et *Rhizobium*.<sup>5</sup> L'utilisation massive d'engrais azotés dans l'agriculture moderne a donc tendance à accroître ces phénomènes de nitrification et dénitrification. D'autres sources importantes ont également pu être identifiées, tels que certains procédés industriels (comme les synthèses du glyoxal ou des acides adipique, glyoxylique et nitrique) et certains équipements de combustion. Bien que marginale, la part attribuée au trafic routier est en forte

hausse du fait de la généralisation des pots catalytiques dont sont désormais équipées les voitures. Aujourd'hui, les émissions anthropiques avoisinent les émissions naturelles (Tableau 1).

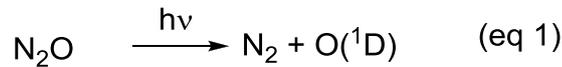
Sources naturelles	Production de N <sub>2</sub> O en Tg (N) par an
Océans	2,9
Forêts	10
Sources anthropiques	
Agriculture	0,03 – 3,5
Combustion de la biomasse	0,2 – 1,0
Gaz d'échappements	0,4 – 1,4
Production d'acide adipique	0,4 – 0,6
Production d'acide nitrique	0,1 – 0,4
Traitement des eaux usées	1,5
Total	15,03 – 20,9

Tableau 1. Estimation des émissions en N<sub>2</sub>O pour l'année 2003.<sup>6</sup>

L'augmentation de la quantité de ce gaz dans l'atmosphère a été le sujet d'une grande attention de la part des climatologues au cours de ces dernières décennies. Cet intérêt est principalement associé à la prise de conscience du rôle néfaste de ce gaz dans des processus atmosphériques. En effet, le rôle important joué par N<sub>2</sub>O dans l'accroissement de l'effet de serre et la déplétion de la couche d'ozone est connu de longue date.<sup>7</sup> Au niveau de la plus basse couche de l'atmosphère (la troposphère), N<sub>2</sub>O absorbe la chaleur ré-émise par la Terre sous forme de rayonnements infrarouges, entraînant ainsi une augmentation de l'effet de serre et donc de la température. Le pouvoir de réchauffement global de N<sub>2</sub>O est environ 310 fois plus élevé qu'une masse équivalente de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).<sup>8</sup> Bien qu'il ne représente que 0,03 % des émissions de gaz à effet de serre, il contribue donc de façon importante au réchauffement climatique. Actuellement, N<sub>2</sub>O représente, en équivalent CO<sub>2</sub>, 7,9 % des émissions de gaz à effet de serre.<sup>7</sup> Globalement, l'augmentation du N<sub>2</sub>O est responsable de 4 % de l'effet de serre additionnel observé depuis le début de l'ère industrielle. N<sub>2</sub>O constitue ainsi le troisième plus important gaz à effet de serre réglementé par le protocole de Kyoto à contribuer au réchauffement de la planète après le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>).

En raison de sa faible réactivité, N<sub>2</sub>O peut rester dans la troposphère environ 120 ans, temps nécessaire pour en dégrader 63 %.<sup>2</sup> Il diffuse alors graduellement vers la stratosphère où il peut être soit photo-dissocié (eq. 1), soit transformé par réaction avec des espèces réactives de l'oxygène présentes dans la haute atmosphère (comme <sup>•</sup>OH ou O<sup>1D</sup>, eq. 2).<sup>1,9</sup> Cette dernière réaction engendre de l'oxyde nitrique (NO) capable de réagir avec l'ozone (O<sub>3</sub>) pour former O<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> (eq. 3). Ce dernier se photo-dissocie en NO et O sous l'action des radiations solaires (eq. 4), induisant un cycle catalytique. L'oxyde nitrique est donc un radical libre catalysant la destruction de l'ozone atmosphérique par une réaction en chaîne radicalaire (eq. 3-4). N<sub>2</sub>O est la principale source des

oxydes d'azote (NOx) présents dans l'atmosphère. L'importance de ces NOx dans l'équilibre de l'ozone, à l'échelle globale, a été mise en évidence au début des années 1970, notamment par le professeur Crutzen (prix Nobel de chimie en 1995).<sup>10</sup>



Équation 1. Evolution de l'oxyde nitreux dans la haute atmosphère.

En raison de la prise de conscience générale du rôle polluant majeur de N<sub>2</sub>O, l'industrie chimique essaie de mettre en œuvre un contrôle de ses émissions. De nouveaux catalyseurs et processus catalytiques pour la décomposition de N<sub>2</sub>O sont en cours de développement.<sup>6,11</sup> Certains d'entre eux ont d'ores et déjà fait leur preuve. A titre d'exemple, dès 1999, un catalyseur de réduction de N<sub>2</sub>O de type CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nommé O3-80, utilisé sous forme de granules a été implanté avec succès dans des usines allemandes de production d'acide nitrique. Cette installation a permis la réduction de 80 à 90 % des émissions de N<sub>2</sub>O en quatre mois (Figure 1). Ces catalyseurs sont très efficaces dans les usines de production d'acide nitrique car ils sont installés dans des compartiments où la température avoisine les 1000 K, et où la concentration en N<sub>2</sub>O est importante. L'utilisation de tels systèmes n'est pas adaptée aux usines de production d'acide adipique qui produisent des échappements gazeux trop peu concentrés en N<sub>2</sub>O (0,05-0,5 vol.%), présentent des températures relativement basses (< 800 K) et qui contiennent des inhibiteurs de ces catalyseurs (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NOx, et SO<sub>2</sub>).

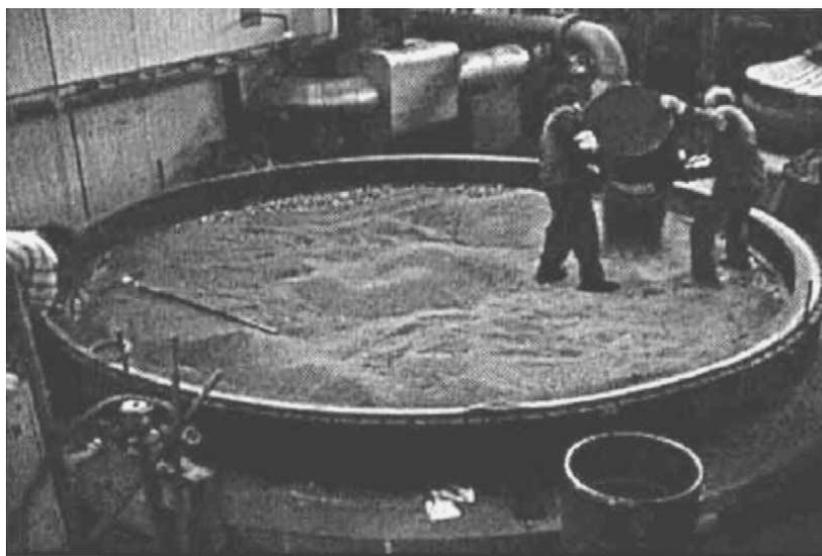


Figure 1. Installation d'un catalyseur de décomposition de N<sub>2</sub>O (O3-80) dans une usine de production d'acide nitrique.

La France a adopté une attitude pionnière en imposant une taxe de 37 € par tonne de N<sub>2</sub>O émise. Entre 1990 et 2011, le secteur de la chimie a ainsi connu une très forte baisse des émissions (-75 Kt, soit une réduction de 94 %) du fait des réductions importantes de certaines industries (fabrication d'acide adipique, d'acide nitrique et d'acide glyoxylique) suite à la mise en place de systèmes de traitements des rejets gazeux et à l'amélioration de ceux-ci (Figure 2).<sup>6</sup>

L'agriculture reste cependant la principale source anthropique de N<sub>2</sub>O. La quantité de N<sub>2</sub>O pourrait ainsi être réduite par une utilisation plus raisonnée des engrais nitrés. Malheureusement, la nécessité de produire toujours plus pour une population mondiale croissante freine les efforts qui pourraient être entrepris dans ce domaine.

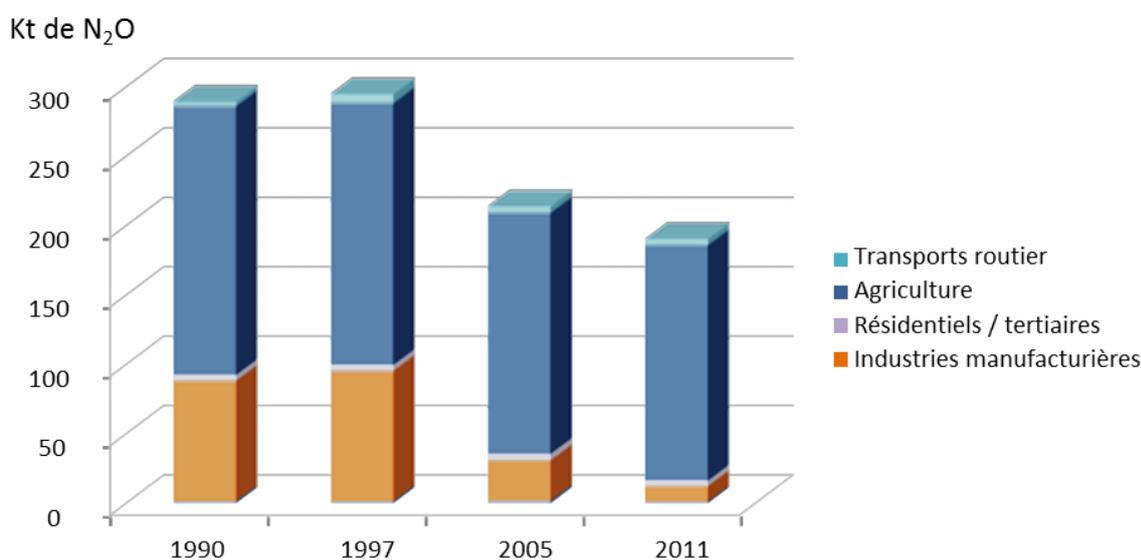


Figure 2. Emission de N<sub>2</sub>O (en Kt), en France métropolitaine, dans l'air, par secteur, pour les années 1990, 1997, 2005 et 2011.

Actuellement, de nombreux catalyseurs pour la dégradation de polluants sont disponibles et utilisés avec succès.<sup>12</sup> Cependant, pour l'oxyde nitreux, aucun catalyseur efficace n'est connu à ce jour en dehors de ceux utilisés dans le cas bien particulier des usines de production d'acide nitrique. De plus, l'utilisation de N<sub>2</sub>O et notamment de l'atome d'oxygène qu'il contient, pour réaliser des réactions d'oxydation, est une option très attractive du point de vue de la chimie verte. En effet, l'utilisation de ce sous-produit nocif de l'industrie dont la réduction ne libère que du diazote serait préférable à d'autres oxydants plus polluants (les oxydes de manganèse ou d'osmium, par exemple).

## B. Quelques propriétés de l'oxyde nitreux

N<sub>2</sub>O est une molécule linéaire asymétrique dont une partie des propriétés structurales et électroniques peut être décrite par sa structure de résonance (Schéma 2). Les distances moyennes N=N et N=O sont de 1,18 Å et 1,13 Å respectivement<sup>13,14</sup>, distances plus courtes que celles

habituellement observées pour ce type de doubles liaisons (N=N : 1,25 Å et N=O : 1,21 Å).<sup>14,15</sup> La distribution de charge, opposée dans les deux formes de résonance, explique le moment dipolaire relativement faible de N<sub>2</sub>O (0,161 D).



Schéma 2. Formes limites de résonance de l'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O.

En considérant les deux formes de résonance de N<sub>2</sub>O, la présence de propriétés ambidentes apparaît. Ces propriétés peuvent se manifester par la réaction de l'oxyde nitreux avec un réactif soit nucléophile, soit électrophile (Schéma 3).<sup>7</sup>

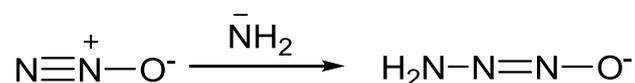


Schéma 3. Exemple de réactivité décrite entre N<sub>2</sub>O et un nucléophile.

D'autre part, la réduction de N<sub>2</sub>O est très exothermique ( $\Delta G'_{\circ} = -339,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), faisant de cette molécule un puissant oxydant comme le prouve son potentiel d'oxydo-réduction élevé ( $E^{\circ} = 1,35 \text{ V}$  vs ENH à pH = 7,0). Bien que thermodynamiquement favorable, une haute barrière d'activation rend cependant ce processus cinétiquement défavorable (énergie d'activation mesurée d'environ 250 kJ.mol<sup>-1</sup> en phase gaz). Cette observation est en accord avec l'interdiction de spin associée à cette réaction. En effet, la décomposition thermique (à 600°C environ) du N<sub>2</sub>O diamagnétique conduit à la formation de N<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> triplet.

La barrière cinétique de cette réduction à deux électrons pourrait cependant être surmontée *via* l'activation de N<sub>2</sub>O par la coordination à des ions métalliques. Malheureusement, la chimie de coordination de cette molécule avec des métaux de transition est pauvre en raison de ses faibles propriétés de coordination : il s'agit en effet d'un composé faiblement  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur.<sup>16,17</sup>

## II. Etat de l'art sur l'activation de N<sub>2</sub>O

Il existe divers systèmes catalytiques, décrits dans la littérature, qui permettent la décomposition de N<sub>2</sub>O. Ils peuvent être classés en deux catégories, selon qu'ils fonctionnent en milieux hétérogène ou homogène.

### A. Milieu hétérogène

Dans l'industrie, le développement de catalyseurs hétérogènes pour réduire la quantité de  $N_2O$  au niveau des sorties d'usine, en particulier pour celles de production d'acide adipique et d'acide nitrique, a suscité beaucoup d'intérêt.<sup>6,18-21</sup> Plusieurs catalyseurs ont été décrits comme actifs vis-à-vis de la décomposition de  $N_2O$ . On peut les répartir en trois groupes : (i) Cu (Co, Fe) / zéolites (ZMS-5 et béta), (ii) oxydes mixtes, (iii) métaux nobles ou métaux nobles supportés (Rh ou Pt sur  $Al_2O_3$ , ZSM-5,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) (Figure 3). Les systèmes à base de métaux nobles sont efficaces même à basse température et avec des mélanges gazeux peu concentrés en  $N_2O$ , mais s'oxydent facilement en présence de dioxygène et à plus haute température.

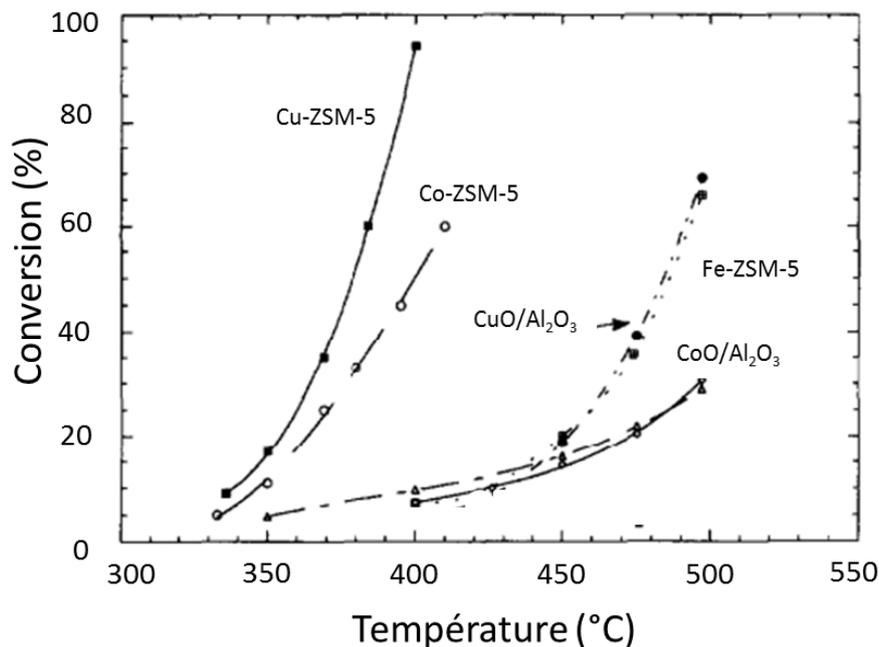


Figure 3. Comparaison de l'activité de différents catalyseurs (zéolites, oxydes mixtes) en fonction de la température. Pour 0,1 g d'échantillon, flux gazeux  $100 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ,  $[N_2O] = 990 \text{ ppm}$ .<sup>22</sup>

Les zéolites dopées au fer de type Fe-ZSM-5 (Figure 4) sont sans doute parmi les plus étudiées des catalyseurs hétérogènes. Les zéolites Socony Mobil-5 (ZSM-5), sont des aluminosilicates appartenant à la famille des zéolites pentasilés. Leur intérêt est double : d'une part ces systèmes sont très efficaces et d'autre part ils sont considérés comme des modèles pour une large classe de zéolites dopées avec des ions métalliques.<sup>23</sup> Elles présentent l'avantage d'être actives à relative basse température, mais sont efficaces uniquement en présence d'un flux relativement concentré en  $N_2O$  ( $> 5 \text{ vol.}\%$ ). De plus, les zéolites peuvent être empoisonnées par d'autres composés présents dans les flux gazeux en sortie d'usine, comme  $SO_2$  ou  $H_2O$ , ce qui rend difficile leur utilisation dans le domaine industriel.<sup>24</sup>

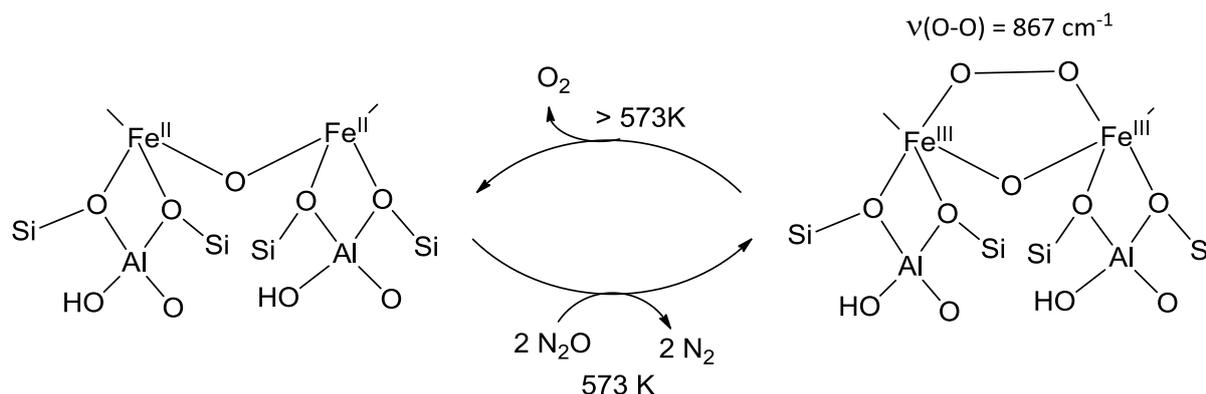


Figure 4. Description schématique du cycle catalytique proposé pour la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  par Fe-ZSM-5.<sup>24</sup>

Comprendre leur mécanisme d'action s'avère délicat, car de nombreux types de centre à fer coexistent au sein de la structure zéolitique et que chacun d'entre eux présente sa propre réactivité (un exemple est représenté Figure 4).<sup>23,25,26</sup>

Ces systèmes, bien que catalytiques, présentent le désavantage de nécessiter de hautes températures et de hautes pressions en  $\text{N}_2\text{O}$  pour fonctionner, ce qui les rend très énergivores. Dans la suite de ce travail ces systèmes ne seront pas davantage commentés.

## B. Milieu homogène

En milieu homogène, divers systèmes sont capables de réagir avec  $\text{N}_2\text{O}$ . En effet,  $\text{N}_2\text{O}$  est connu depuis les années 1960 pour sa réactivité, en solution et à température ambiante, avec l'ion amidure  $\text{NH}_2^-$  ou alkyles métalliques comme LiPh.<sup>17</sup> Récemment, des études ont montré que l'oxyde nitreux pouvait former des adduits stables avec des paires frustrées de Lewis (FLP) ou des carbènes N-hétérocycliques (NHC). Cependant, les systèmes les plus documentés dans la littérature impliquent des complexes de métaux de transition.

### 1. Cas des paires frustrées de Lewis :

Le terme paire frustrée de Lewis décrit le cas général dans lequel la formation d'un adduit entre une base et un acide de Lewis est empêchée par l'encombrement stérique de ces deux derniers. La formation d'un tel adduit inhibe la réactivité de ces deux partenaires vis-à-vis d'un substrat.<sup>27</sup>

La paire de Lewis frustrée<sup>27</sup> dérivée des espèces  $t\text{Bu}_3\text{P}$  et  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  réagit avec  $\text{N}_2\text{O}$  pour donner l'adduit  $t\text{Bu}_3\text{P}(\text{NNO})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**). Cet adduit se dégrade en libérant  $\text{N}_2$ , sous l'action de la température ( $135^\circ\text{C}$ ) ou par photolyse pour former l'espèce  $(t\text{Bu}_3\text{P}=\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Schéma 4).<sup>28</sup> La même réactivité

peut être observée avec les espèces  $Cy_3P$  et  $B(C_6F_4-p-H)_3$ , cependant l'adduit **(2)** formé se révèle être moins stable.

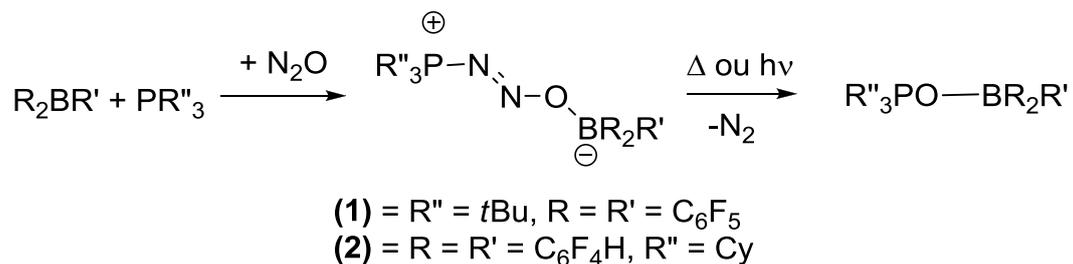


Schéma 4. Exemple de réaction entre  $N_2O$  et des paires frustrées de Lewis.

La réactivité dépend de la nature de la phosphine. Ainsi, l'activation du toluène et du bromobenzène par une trialkyle phosphine et un sel d'aluminium  $Al(C_6F_5)_3$  a aussi pu être observée.<sup>29</sup>

## 2. Cas des carbènes N-hétérocycliques

L'intérêt porté à la réactivité des carbènes NHC avec  $N_2O$  est récent. Certains systèmes sont capables, dans des conditions douces de pression et de température, de former des adduits covalents stables avec  $N_2O$  (Schéma 5). Cette voie peut constituer une alternative à la dépollution de  $N_2O$  *via* un stockage.<sup>30</sup>

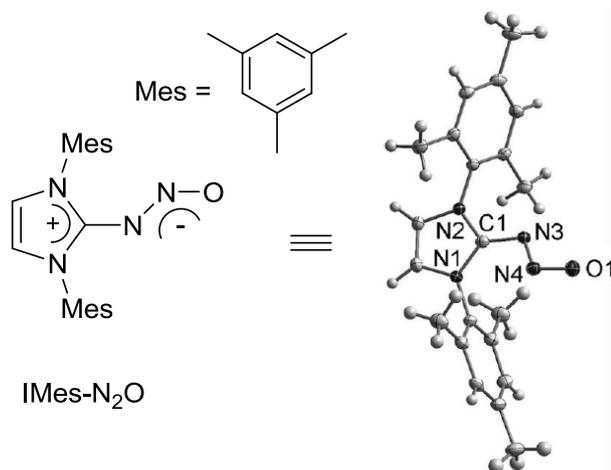


Schéma 5. Représentation de l'adduit covalent  $IMes-N_2O$  ( $IMes = 1,3$ -dimésitylimidazol) cristallisé.

Cependant, dans des conditions particulières, cet adduit  $IMes-N_2O$  montre une réactivité intéressante. En effet, les liaisons N-N et N-O de la molécule de  $N_2O$  étant plus longues au sein de l'adduit, ces dernières deviennent donc plus faciles à couper. Ainsi, il a pu être observé la coupure de la liaison N-O et même celle de la liaison N-N de  $N_2O$  lorsque l'adduit formé est placé sous différentes conditions.

### a. Coupure de la liaison N-O

Comme mentionné précédemment, l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O est stable à température ambiante. Cependant, à plus hautes températures (supérieures à 60 °C), il se décompose en urée correspondante (Schéma 6). Cette décomposition suit une cinétique de premier ordre et ne dépend pas de la concentration en adduit. Dans des solvants protiques, comme l'eau ou le méthanol l'adduit est cependant moins sensible à la température.<sup>30</sup>

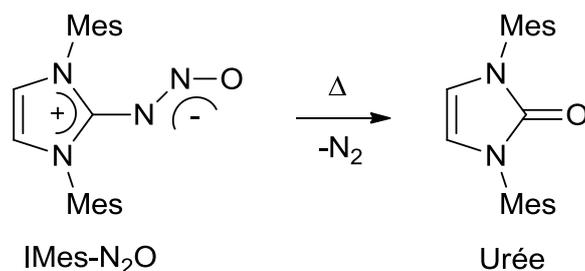


Schéma 6. Thermolyse de l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O.

En présence d'un agent de chloration tel que le chlorure de thionyle, la liaison N-O peut également être coupée, entraînant la libération de N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et la formation d'un carbène chloré (Schéma 7).<sup>30</sup>

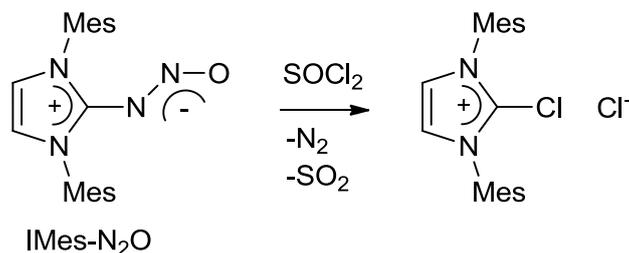


Schéma 7. Réactivité de IMes-N<sub>2</sub>O avec du chlorure de thionyle.

Le mécanisme proposé pour cette réaction passerait par la coordination de l'espèce SOCl<sup>+</sup> à l'atome d'oxygène terminal de N<sub>2</sub>O, suivi par un réarrangement intramoléculaire pour conduire à N<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>.

### b. Coupure de la liaison N-N

Enfin, l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O peut également réagir en présence d'un acide (Schéma 8) ou de chlorure d'acétyle. Dans les deux cas, la coupure de la liaison N-N est observée, sans que le mécanisme mis en œuvre ne soit clairement établi.

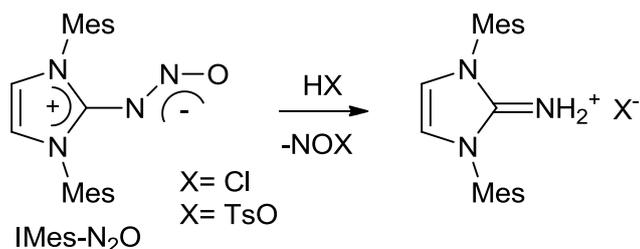


Schéma 8. Réactivité de l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O en milieu acide.

### 3. Cas des paires frustrées de Lewis incluant un carbène N-hétérocyclique

La combinaison des deux approches citées précédemment conduit à la formation d'adduits stables avec N<sub>2</sub>O. A titre d'exemple, un composé de ce type, issu de la réaction entre une base de Lewis encombrée et d'un borane (FcB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (Fc = ferrocényle = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)) est représenté sur le Schéma 9.<sup>31</sup>

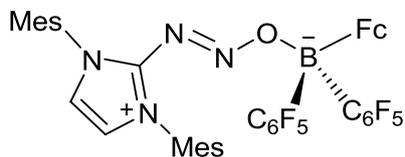


Schéma 9. Adduit formé par réaction de IMes-N<sub>2</sub>O avec FcB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

### 4. Complexes de métaux de transition et lanthanides

Les systèmes qui impliquent des métaux de transition sont les plus étudiés et décrits dans la littérature. Ainsi, l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O décrit plus tôt est également capable d'interagir avec des sels métalliques. Il peut se coordiner, soit de façon monodentate par l'atome d'azote dans le cas de CuOTf ou d'oxygène pour CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, soit de façon bidentate par l'un des atomes d'azote et d'oxygène dans les cas de Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Fe(OTf)<sub>2</sub>, PhSnCl<sub>3</sub> et CuCl<sub>2</sub> (Schéma 10).<sup>30</sup>

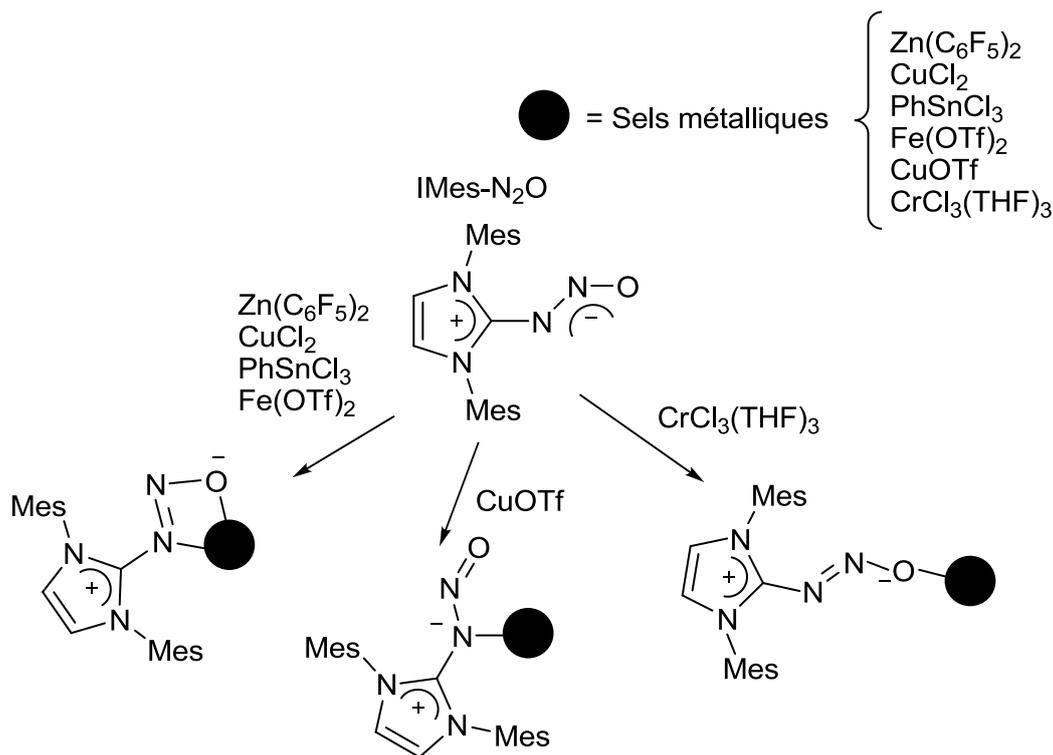


Schéma 10. Complexes formés entre différents sels métalliques et l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O.

Un certain nombre d'autres modes de coordination peut être envisagé dans le cas de l'interaction de N<sub>2</sub>O avec un métal de transition. Ces modes et leurs représentations sont décrits en Figure 5.

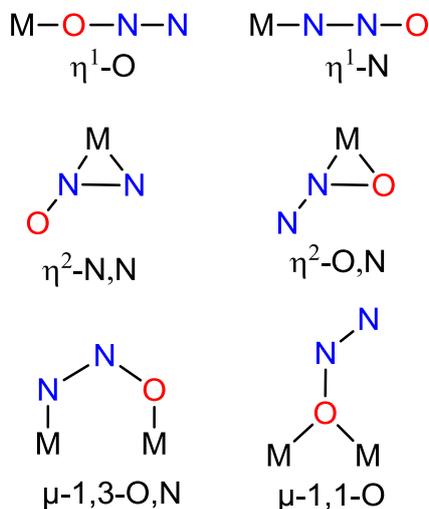


Figure 5. Modes de coordination possibles entre N<sub>2</sub>O et un métal de transition.

Dans le cas de complexes métalliques, la réactivité la plus généralement observée au contact de N<sub>2</sub>O consiste en la coupure de la liaison N-O. Il en résulte alors le dégagement de N<sub>2</sub> et la formation associée d'une espèce M<sup>n+2</sup>-O. Dans certains cas, cette espèce permet la valorisation de l'atome d'oxygène de N<sub>2</sub>O, par transfert de ce dernier sur des ligands ou substrats. Quelques cas de coupure de la liaison N-N, et de formation d'adduits stables métal-N<sub>2</sub>O ont aussi été décrits.

Ces différents types de réactivités sont illustrés Schéma 11 et peuvent être classés en quatre groupes : insertion de  $N_2O$  sur un métal (**voie A**), coupure de la liaison N-N (**voie B**), transfert d'oxygène impliquant la libération de  $N_2$  (**voie C**) et enfin insertion d'un atome d'oxygène dans une liaison métal-carbone, métal-hydrogène ou métal-phosphine accompagnée de libération de  $N_2$  (**voie D**).<sup>16</sup> Il est supposé pour la plupart de ces réactions, qu'un premier intermédiaire de type adduit métal- $N_2O$  est généré. Cependant, peu d'entre eux ont pu être isolés et / ou cristallisés, leur grande réactivité rendant leur cristallisation difficile.

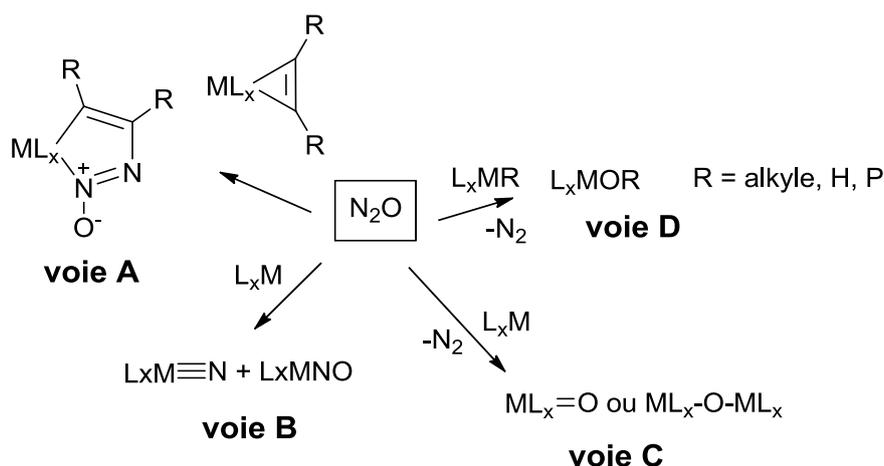


Schéma 11. Réactions possibles entre  $N_2O$  et des complexes de métaux de transition en solution.

Quelques exemples représentatifs de ces différentes voies sont développés plus en détail ci-dessous. Un intérêt tout particulier sera apporté aux voies C et D qui sont les plus documentées.

#### a. Voie A - Formation de complexes stables incorporant $N_2O$ comme ligand

En 1989, l'équipe de Hillhouse a pu cristalliser le premier adduit entre  $N_2O$  et un complexe organométallique de titane.  $N_2O$  est inséré dans la liaison métal-carbone du complexe  $Cp^*_2Ti(C_2Ph_2)$  pour conduire à l'adduit  $Cp^*_2Ti[N(O)NC(Ph=CPh)]$  (Schéma 12).<sup>32</sup> Cet adduit, obtenu à température ambiante avec l'ajout d'un unique équivalent de  $N_2O$ , est stable jusqu'à  $50^\circ C$ .

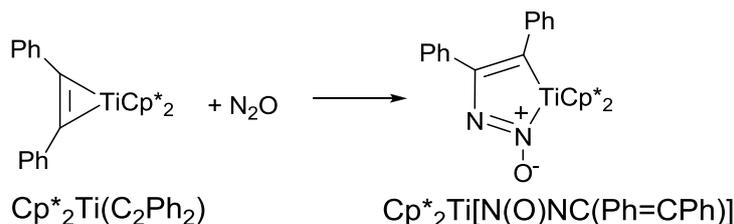


Schéma 12. Réaction entre le complexe  $Cp^*_2Ti(C_2Ph_2)$  et  $N_2O$ .

En 2011, le seul et unique complexe métal-N-N-O linéaire a pu être cristallisé par l'équipe de Chang (Schéma 13). Il s'agit d'un complexe de vanadium à environnement pyrrole au sein duquel la coordination de N<sub>2</sub>O au métal est réalisée par l'atome d'azote et est réversible.<sup>33</sup> Afin de piéger et non réduire N<sub>2</sub>O, ce complexe a été conçu autour d'un ligand poly-pyrrolique capable d'une grande rétrodonation- $\pi$  et d'un métal aux propriétés acides de Lewis présentant un faible caractère réducteur.

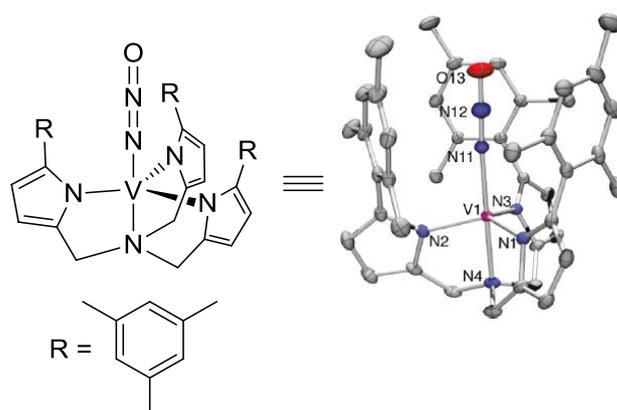


Schéma 13. Unique complexe cristallisé possédant une liaison V-N<sub>2</sub>O linéaire.

Cependant, l'un des complexes métalliques le plus caractérisé formant un adduit stable avec N<sub>2</sub>O reste le complexe [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, décrit pour la première fois par Armor et Taube en 1969.<sup>34,35</sup> Ce complexe peut fixer de façon réversible une molécule de N<sub>2</sub>O en solution aqueuse. Cette coordination accélère la réduction de N<sub>2</sub>O par du Cr<sup>2+</sup> d'un facteur 10<sup>8</sup>. D'autres équipes ont ensuite synthétisé ce même complexe avec d'autres contre-ions.<sup>36,37</sup> Les propriétés spectroscopiques et électroniques de ce complexe ont récemment été mises en lumière par spectroscopies infrarouge et Raman ( $\nu(\text{N-O}) = 1157 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-N}) = 2234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ru-NNO}) = 298 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>38</sup> Elles indiquent que N<sub>2</sub>O est coordonné au ruthénium de façon linéaire par l'azote terminal (Ru-N-N-O). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment grâce à des études théoriques, qui suggéraient que le mode de coordination le plus favorable se faisait par l'atome d'azote avec un angle proche de 180°.<sup>39</sup>

### b. Voie B - Coupure de la liaison N-N

Quelques cas de coupure de la liaison N-N ont également été proposés. Cette réactivité a été décrite pour la première fois en 1995 par Schwarz et son équipe. Il s'agissait alors de former l'espèce nitridooxouranium NUO<sup>+</sup> par réaction entre un cation uranium U<sup>+</sup> et l'oxyde nitreux (Schéma 14).



Schéma 14. Réaction entre le cation U<sup>+</sup> et N<sub>2</sub>O.

Le cation  $U^+$  est préalablement généré grâce à une ionisation laser (dopé au néodyme) d'un fragment d'uranium solide.<sup>40</sup> La coupure de la liaison N-N a lieu dans 30 % des cas tandis qu'une coupure de la liaison N-O a lieu le reste du temps. Le composé  $NUO^+$  n'a jamais pu être formé dans ces conditions.

En 1998, a été mise en évidence pour la première fois la sélectivité de coupure de la liaison N-N de  $N_2O$  par un complexe de molybdène (+III). Il s'agit d'un complexe tricoordiné  $Mo\{(N[R]Ar)\}_3$  ( $R = C(CD_3)_2CH_3$ ,  $Ar = 3,5-C_6H_3Me_2$ , Schéma 15).<sup>41,42</sup>

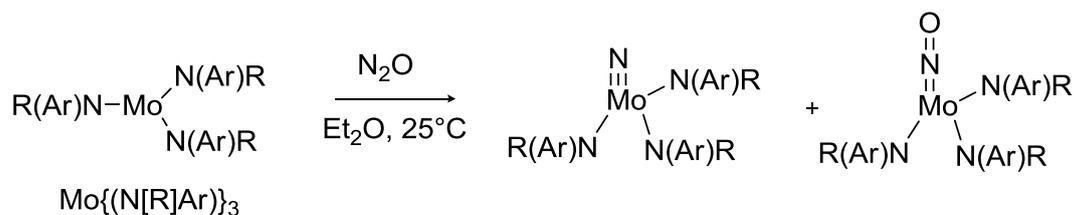


Schéma 15. Réactivité du complexe  $Mo\{(N[R]Ar)\}_3$  avec  $N_2O$ .

Cette réactivité paraît d'autant plus surprenante si l'on considère les énergies de liaison : la liaison N-N est plus forte que la liaison N-O de  $75 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Une approche théorique suggère que le mécanisme de réaction de ce complexe avec  $N_2O$  passe par un intermédiaire bimoléculaire, impliquant la fixation linéaire de  $N_2O$  entre deux ions molybdène. Elle met aussi en évidence une stabilisation des produits qui permettrait d'aller à l'encontre de la force des liaisons.<sup>42,43</sup>

Un autre complexe de molybdène a plus récemment été décrit et présente la même sélectivité. En effet, la photolyse du complexe de  $Mo^{II}$ , le  $Cp^*Mo[N(iPr)C(Me)N(iPr)](CO)_2$  sous pression de  $N_2O$  (0,69 bar,  $25^\circ\text{C}$ , benzène, 4 h) conduit à la formation, en proportions égales, des complexes  $Cp^*Mo[N(iPr)C(Me)N(iPr)](O)$  possédant un ligand oxo terminal (non représenté) et  $Cp^*Mo[N(iPr)C(Me)N(iPr)](\kappa\text{-N-NO})(\kappa\text{-N-NCO})$  possédant des ligands nitrosyle et isocyanate. Le ligand nitrosyle est issu de la coupure de la liaison N-N de  $N_2O$  selon le mécanisme proposé Schéma 16.

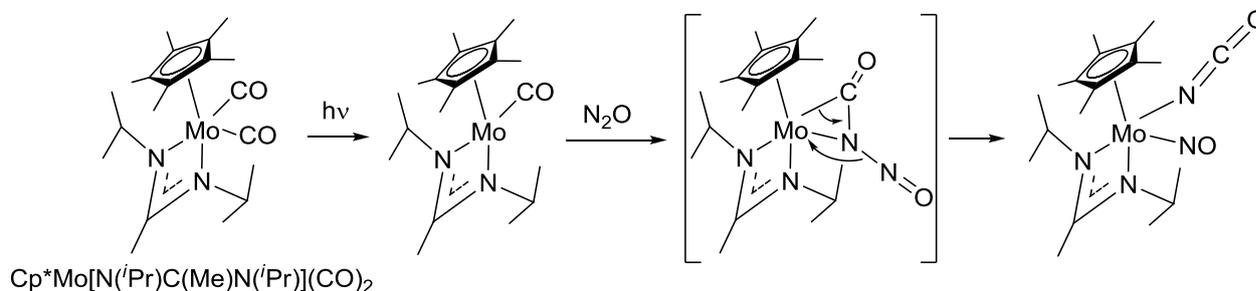


Schéma 16. Réactivité d'un complexe de molybdène avec  $N_2O$ .

Le complexe oxo formé est capable d'oxyder une molécule de monoxyde de carbone initialement présente sur le complexe. Le complexe  $Cp^*Mo[N(iPr)C(Me)N(iPr)](CO)(\eta^2\text{-CO}_2)$  est ainsi obtenu. Dans

le but de rendre le système catalytique, un excès de CO a été ajouté au milieu réactionnel. Dans ces conditions, l'espèce majoritairement formée est l'espèce  $\text{Cp}^*\text{Mo}[\text{N}(\text{iPr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{iPr})](\kappa\text{-N-NO})(\kappa\text{-N-NCO})$ , issue de la coupure de la liaison N-N de  $\text{N}_2\text{O}$ . La formation du composé oxo n'est alors jamais observée.<sup>44</sup>

Un complexe analogue de tungstène, dans les mêmes conditions, n'entraîne jamais de coupure de la liaison N-N de  $\text{N}_2\text{O}$ .

De façon intéressante, l'addition d'un composé très oxophile comme  $\text{V}(\text{Mes})_3(\text{THF})$  sur l'adduit  $\text{IMes-N}_2\text{O}$  a également été envisagée. Cette réaction conduit, dans un premier temps, à la coupure de la liaison N-O, suivie par le transfert de l'atome d'oxygène sur le vanadium et par l'insertion d'un fragment  $\text{N}_2$  dans une des liaisons V-Mes (Schéma 17). Ces modifications entraînent la formation du complexe  $\text{VO}(\text{Mes})_2$  possédant comme ligand latéral bidentate le fragment  $\text{IMes-N}_2\text{Mes}$ . A  $80^\circ\text{C}$  dans le toluène, la liaison N-N de ce fragment est coupée et s'accompagne de la migration d'un groupement Mes du vanadium sur l'azote nouvellement détaché du ligand  $\text{IMesN}_2\text{Mes}$ . Cette migration entraîne la formation d'un nouveau groupement coordonnant  $\text{NMe}_2$ .<sup>45</sup>

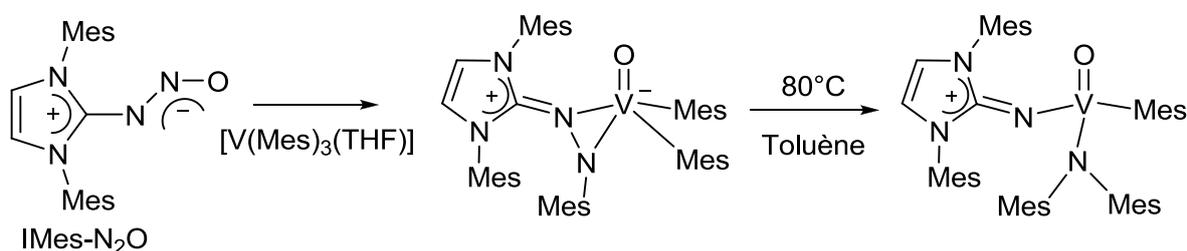
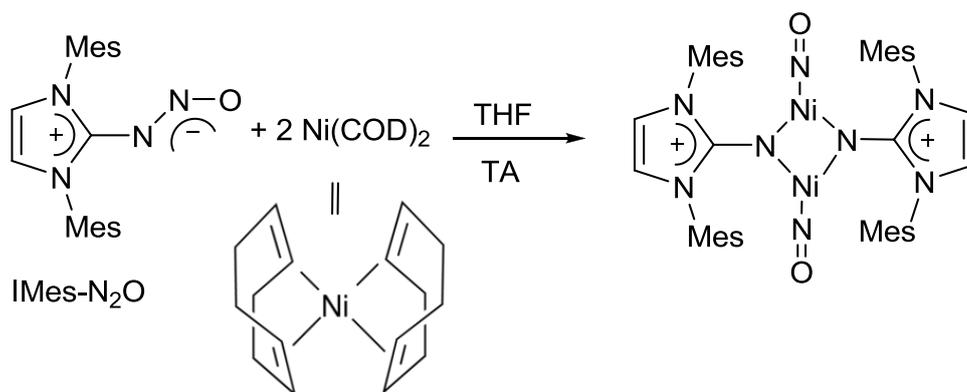


Schéma 17. Réactivité de  $\text{IMes-N}_2\text{O}$  avec le complexe  $\text{V}(\text{Mes})_3(\text{THF})$ .

L'utilisation de complexes riches en électrons a aussi été explorée. Un complexe de nickel<sup>0</sup>,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (COD = 1,5-cyclooctadiène), présente également une réactivité tout à fait intéressante avec le composé  $\text{IMes-N}_2\text{O}$  (Schéma 5). A nouveau, la liaison N-N de  $\text{N}_2\text{O}$  est coupée, conduisant à la formation d'un complexe dinucléaire de nickel ponté par deux ligands imidazol-2-iminato et portant chacun un groupement nitrosyle comme ligand terminal (Schéma 18).<sup>46</sup>

Schéma 18. Réactivité de l'adduit IMes-N<sub>2</sub>O avec le complexe Ni(COD)<sub>2</sub>.

## c. Coupure de la liaison N-O

i. Voie C

En présence de complexes de métaux de transition, l'oxyde nitreux peut opérer en tant que donneur d'atome d'oxygène. Ce type de réaction a été abondamment étudié par Bottomley *and coll.*<sup>47</sup> Ils ont ainsi utilisé N<sub>2</sub>O comme unique oxydant pour la synthèse de complexes bimétalliques pontés par un ligand oxo (Tableau 2, entrée 1) ou pour celle d'oxydes organométalliques (Tableau 2, entrées 2 et 3). Ici, le terme d'oxydes organométalliques regroupe les assemblages possédant au moins trois atomes métalliques, un atome d'oxygène pontant venant de N<sub>2</sub>O et une liaison carbone-métal (ligand cyclopentadiényle). L'ensemble de leurs travaux repose sur l'utilisation de complexes de titane, de chrome ou de vanadium possédant des ligands dérivés du cyclopentadiényle. Parkin *and coll.* se sont également intéressés à ce genre de composé (Tableau 2, entrée 4).<sup>48</sup> Les différents résultats obtenus pour des complexes de types Cp<sub>2</sub>M (M = Ti, Cr, V ou Zr) mis en présence de N<sub>2</sub>O sont rassemblés dans le Tableau 2.

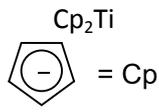
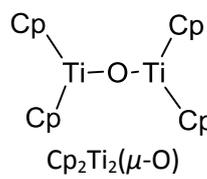
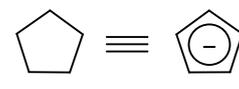
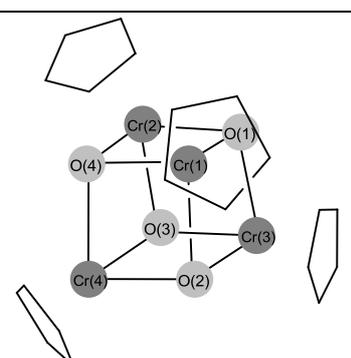
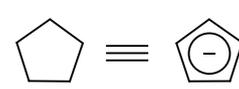
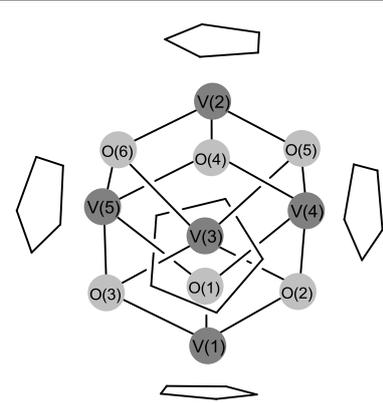
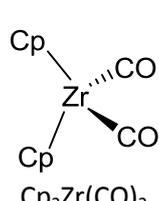
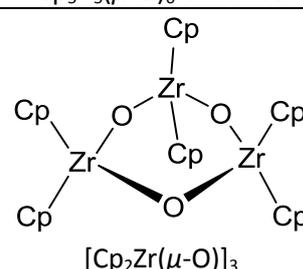
Formation de complexes polynucléaires oxygénés impliquant la libération de N <sub>2</sub>				
Exemples de complexes organométalliques contenant un ligand cyclopentadiényle				
Entrée	Complexe utilisé	Produits formés	Conditions	Réf
1	$\text{Cp}_2\text{Ti}$ 	 $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-O})$	0,5 N <sub>2</sub> O / Cp <sub>2</sub> Ti Toluène, 0°C	49
2	$\text{Cp}_2\text{Cr}$ 	 25 % du produit consommé = $\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\mu\text{-O})_4$ -cristallisé	N <sub>2</sub> O stœchiométrique, Toluène, 72 h, TA Sublimation du mélange réactionnel (285°C)	50,51
3	$\text{Cp}_2\text{V}$ 	 17 % du produit consommé = $\text{Cp}_5\text{V}_5(\mu\text{-O})_6$ -cristallisé	N <sub>2</sub> O stœchiométrique, Toluène, 72 h, TA Sublimation du mélange réactionnel (300°C)	51
4	 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$	 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-O})]_3$	N <sub>2</sub> O 1 atm, 12 h, toluène + pyridine, 80°C	48

Tableau 2. Différentes réactivités décrites dans la littérature, pour des complexes organométalliques de type Cp<sub>2</sub>M (avec M = Ti, Cr, V ou Zr) en présence de N<sub>2</sub>O.

Dans le but de stabiliser les espèces métal-oxo et de leur permettre de réaliser des oxydations de différents substrats, l'introduction d'un ligand plus encombré, le cyclopentadiényle méthylé ( $\eta\text{-C}_5\text{Me}_5 = \text{Cp}^*$ ) a été envisagée. Les résultats de cette stratégie sont regroupés dans le Tableau 3. Malheureusement, elle n'a pas vraiment atteint les objectifs attendus. En effet, l'oxydation des

complexes  $\text{Cp}^*_2\text{M}$  en présence de  $\text{N}_2\text{O}$  conduit, elle aussi, à l'obtention d'oxydes organométalliques (pour  $\text{M} = \text{Cr}$  et  $\text{V}$ , Tableau 3, entrées 5 et 6). En revanche, pour le titane ( $\text{M} = \text{Ti}$ ), un inhabituel complexe de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  est isolé ( $\text{Cp}^*_2\text{Ti}_2(\mu\text{-}\eta^1 : \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)(\mu\text{-O})_2$ ) dans lequel un groupement méthyle du ligand  $\text{Cp}^*$  a été transformé en méthylène.<sup>47,52-55</sup> Un complexe hétérodinucléaire de zirconium et iridium (Tableau 3, entrée 7) ou des complexes de lanthanides (Tableau 3, entrées 8 et 9), possédant le même ligand ( $\text{Cp}^*$ ) ont également été étudiés. A nouveau, les espèces métal-oxo n'ont pas pu être obtenues. Seuls des composés dinucléaires pontés par un atome d'oxygène ont pu être isolés.

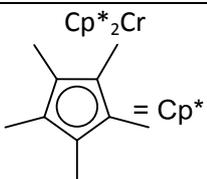
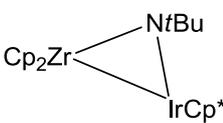
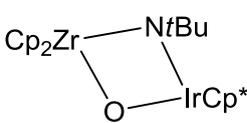
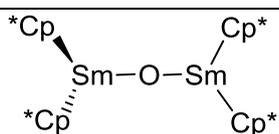
Formation de complexes polynucléaires oxygénés impliquant la libération de $\text{N}_2$				
Exemples de complexes contenant un ligand cyclopentadiényle méthylé				
Entrée	Complexe utilisé	Produits formés	Conditions	Réf
5	$\text{Cp}^*_2\text{Cr}$ 	$\text{Cp}^*_4\text{Cr}_4(\mu\text{-O})_4$	80°C, 8 jours	54
6	$\text{Cp}^*_2\text{V}$	$\text{Cp}^*_4\text{V}_4(\mu\text{-O})_6$	-	53
7			-	56
8	$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$	 $[\text{Cp}^*\text{Sm}]_2(\mu\text{-O})\text{-cristallisé}$	-	57
9	$\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt})_2$	$[\text{Cp}^*\text{Yb}]_2(\mu\text{-O})$	Hexane, faible rendement	58
	$\text{Cp}^*_2\text{Yb}$	$[\text{Cp}^*\text{Yb}]_2(\mu\text{-O})$	$\text{N}_2\text{O}$ (3 atm) , 4 h, pentane, 55 %	

Tableau 3. Différentes réactivités décrites dans la littérature pour des complexes organométalliques de type  $\text{Cp}^*_2\text{M}$  (avec  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Yb}$  ou  $(\text{Zr} / \text{Ir})$ ) en présence de  $\text{N}_2\text{O}$ .

D'autres complexes basés sur des métaux et des sphères de coordination variés, conduisent eux aussi à la formation d'une liaison  $\text{M-O-M}$  après réaction avec  $\text{N}_2\text{O}$ . Ils ont été regroupés au sein du Tableau 4 (entrées 10-12).

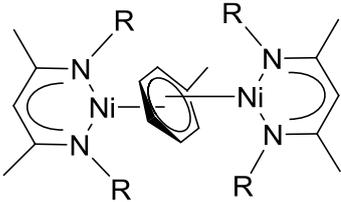
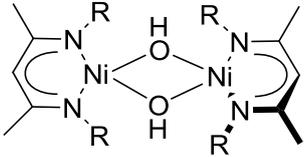
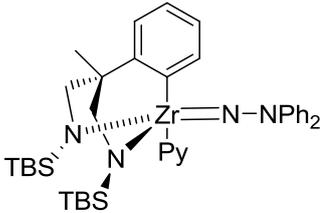
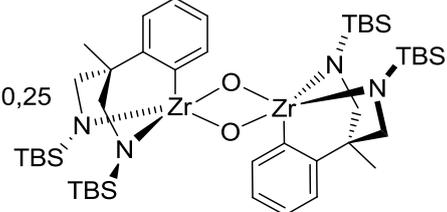
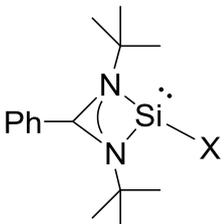
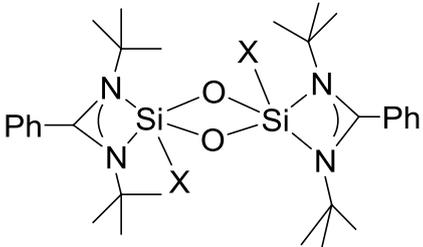
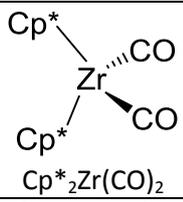
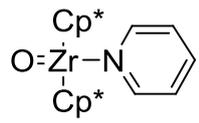
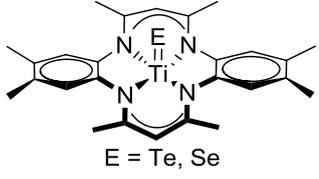
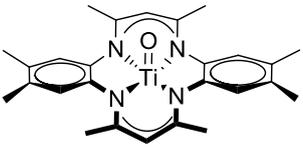
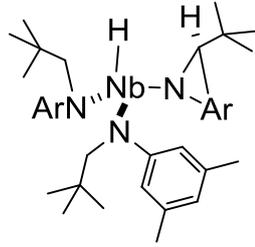
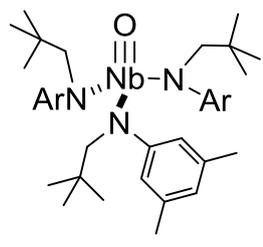
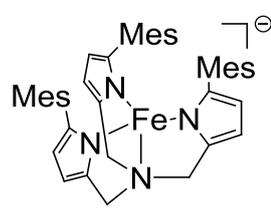
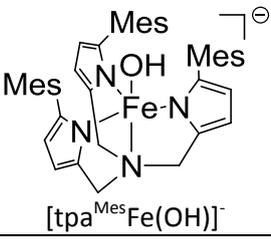
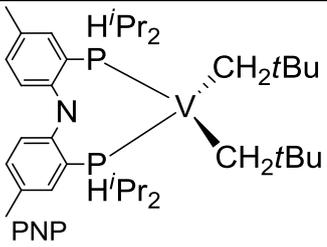
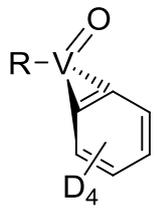
Formation de complexes dinucléaires pontés par deux atomes d'oxygènes impliquant la libération de N <sub>2</sub>				
Entrée	Complexe utilisé	Produits formés	Conditions	Réf
10	 R = 2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>		Toluène, -20°C	59
11			Toluène, 5 min de barbotage de N <sub>2</sub> O	60
12		 X = PPh <sub>2</sub> , NPh <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> , <i>o</i> tBu	Toluène, TA barbotage de N <sub>2</sub> O	61

Tableau 4. Complexes interagissant avec N<sub>2</sub>O et produisant des composés dinucléaires pontés par deux atomes d'oxygène.

C'est finalement en 1993 qu'ont pu être obtenus des complexes porteurs de ligands Cp\* possédant une liaison métal-oxo. L'équipe d'Andersen a synthétisé avec succès deux complexes organométalliques contenant cette liaison métal-oxo, le Cp\*<sub>2</sub>V(O) et Cp\*<sub>2</sub>Ti(O)(R) (Tableau 5, entrées 13 et 14 respectivement).<sup>62</sup> Pour stabiliser et donc isoler cette dernière espèce, il est nécessaire d'ajouter en solution un ligand donneur tel qu'une pyridine ou une 4-phénylpyridine (base de Lewis  $\sigma$ -donneur). Cependant, ces deux complexes se décomposent rapidement à température ambiante, pour former les oxydes organométalliques Cp\*<sub>4</sub>V<sub>4</sub>( $\mu$ -O)<sub>6</sub> (décrits par Bottomley et Zaho) et Cp\*<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>( $\mu$ -O)<sub>6</sub>. En se basant sur les travaux d'Andersen, l'équipe de Parkin a, elle aussi, pu synthétiser un complexe organométallique stable de zirconium possédant une liaison métal-oxo (Tableau 5, entrée 15).<sup>48</sup> Ce composé est très réactif, ce qui s'explique par le caractère électrophile du centre zirconium d<sup>0</sup> couplé aux propriétés hautement basiques et nucléophiles du ligand chalcogène. Ce caractère dipolaire facilite sa réactivité, plus particulièrement avec des substrats polaires. D'autres complexes de ce type ont pu être isolés (Tableau 5, entrées 16-23) et sont regroupés dans le Tableau 5. L'équipe de Chang a notamment décrit l'activité d'un complexe de fer possédant un ligand non héminique à environnement pyrrolique (tpa<sup>Mes</sup>). Ce complexe est l'un des rares exemples pour lequel

on observe un transfert d'oxygène de la molécule de  $N_2O$  vers un atome de fer. Le mécanisme proposé passe par un putatif intermédiaire complexe  $Fe^{IV}$ -oxo. L'espèce finalement isolée est un complexe de  $Fe^{III}$ -hydroxo (Tableau 5, entrée 18).

Formation de complexes possédant une liaison métal-oxo, impliquant la libération de $N_2$				
Exemples de complexes possédant une liaison métal-oxo.				
Entrée	Complexe utilisé	Produits formés	Conditions	Réf
13	$Cp^*_2Ti(C_2H_4)$	$\begin{array}{c} Cp^* \\   \\ O=Ti-R \\   \\ Cp^* \end{array}$ R = Pyridine ou 4-phénylpyridine $Cp^*_2Ti(O)(R)$ -cristallisé	$N_2O$ 1 atm, -80°C, mélange 1 : 10 pyridine : THF	62
14	$Cp^*_2V$	$Cp^*_2V(O)$ 45 % + $Cp^*_4V_4(\mu-O)_6$	$N_2O$ 4 atm, -80°C, hexane	62
15	 $Cp^*_2Zr(CO)_2$	 $O=Zr-N$	$N_2O$ 1 atm, 12 h, toluène + pyridine, 80°C	48
16	 E = Te, Se		TA	63
17			-	64
18		 [tpa <sup>Mes</sup> Fe(OH)] <sup>-</sup>		65
19	 PNP	 D <sub>4</sub>	$N_2O$ , $C_6D_6$ 110°C, 4 h	66

20	<p>R = V  R' = CH<sub>3</sub>, Ph  R = PNP</p>		-	66
21	<p>R = H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>n</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, <sup>n</sup>Pentyle, <sup>n</sup>Hexyle</p>		-	67,68
22			Toluene, N <sub>2</sub> O 0, 69 bar 25°C	69
23	$\left[ (\text{CN})_5\text{Mo}=\text{O} \right]^{3-}$	$\left[ (\text{CN})_4\text{Mo}=\text{O} \right]^{2-}$	Atmosphère de N <sub>2</sub> O CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TA, 48 h	70

Tableau 5. Composés de type métal-oxo obtenus après réduction de N<sub>2</sub>O par des complexes métalliques.

## ii. Voie D

L'insertion d'un atome d'oxygène provenant de la molécule de N<sub>2</sub>O sur un substrat a pu être réalisée avec succès pour un certain nombre de complexes et plus particulièrement pour des complexes de cobalt (Tableau 6, entrées 24-29, 32). Pratt a été le premier à étudier la réactivité de complexe de cobalt (+I) vis-à-vis de la réduction de N<sub>2</sub>O.<sup>17,71</sup> Des exemples de telles insertions catalytiques sont rassemblés dans le Tableau 6.

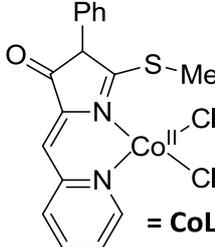
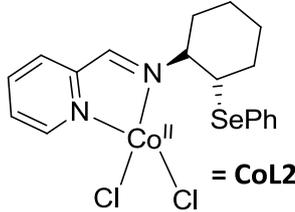
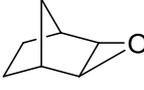
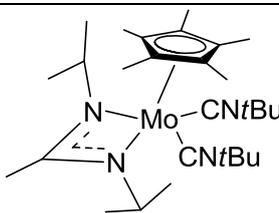
Insertion catalytique d'atome d'oxygène sur un substrat, impliquant la libération de N <sub>2</sub> Exemples de composés ayant intégré un atome d'oxygène provenant de N <sub>2</sub> O.						
Entrée	Complexe utilisé	Produit(s) formé(s)	Conditions	Réf		
24	HCo <sup>I</sup> (N <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub> O Toluène	N <sub>2</sub> O (1,5 L / 0,7 mmol de complexe), De -5°C à 20°C, 10 eq. de PPh <sub>3</sub>	72		
25	H <sub>3</sub> Co <sup>I</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	HCo(N <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> O, H <sub>2</sub>	Toluène, N <sub>2</sub> O (1,5 L / 0,7 mmol de complexe), De -5°C à 20°C, 10 eq. de PPh <sub>3</sub>	72		
26	 = CoL	 25 % Pas de détection de N <sub>2</sub>	 Barbotage N <sub>2</sub> O 10 h, CH <sub>3</sub> CN, TA, Complexe : 1 mol.%	73		
27	<b>CoL</b>	PPh <sub>3</sub> O 80 % Pas de détection de N <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> P Barbotage 10 h, CH <sub>3</sub> CN, TA, Complexe : 1 mol.%	73		
28	 = CoL2	 90 % Pas de détection de N <sub>2</sub>	 Barbotage 4 h, CH <sub>3</sub> CN, TA, Complexe : 10 mol.%	74		
29	<b>CoL2</b>	PPh <sub>3</sub> O 91 % Pas de détection de N <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> P Barbotage 4 h, CH <sub>3</sub> CN, TA, Complexe : 5 mol.%	74		
30		OCNtBu	CNtBu 5 eq / complexe, Benzène-d <sub>6</sub> , 25°C, 1 atm N <sub>2</sub> O	69		
31	[Rh <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	CO <sub>2</sub> , [Rh(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [Rh <sub>2</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	DMSO-KOH, 0,5 atm CO et N <sub>2</sub> O, T = 86°C	75,76		
32	$\text{Ph}_3\text{P} \xrightarrow[\text{N}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}, \text{PhMe}]{\text{M}(\text{acac})_n, \text{Bu}^i_2\text{AlH}} \text{Ph}_3\text{PO}$			77		
	M(acac) <sub>n</sub>	Co(acac) <sub>2</sub>	Ru(acac) <sub>3</sub>	Fe(acac) <sub>3</sub>	Pd(acac) <sub>2</sub>	Ni(acac) <sub>2</sub>
	Rendement Ph <sub>3</sub> PO (%)	98	43	18	0	89

Tableau 6. Complexes réduisant N<sub>2</sub>O de façon catalytique.

Plus récemment, l'équipe d'Higuchi<sup>78</sup> a utilisé un complexe de fer à plateforme de type porphyrine pour réduire  $N_2O$ . En présence de  $NaBH_4$ , il a été mis en évidence la dimérisation réductive d'alcènes de façon concomitante à la réduction de  $N_2O$ . L' $\alpha$ -méthylstyrène dimérise en 14 h pour former principalement du 2,3-diméthyl-2,3-diphénylbutane, en présence de chlorure de tétraphénylporphyrine de fer ( $Fe^{III}(TPP)Cl$ , 1 mol.%) et de  $NaBH_4$ , sous atmosphère de  $N_2O$ . L'ajout d'une base ( $OH^-$ ,  $MeO^-$ ) dans le milieu améliore le rendement de la réaction en produit couplé (de 41 % à 70 %). En utilisant 0,05 mol.% de catalyseur, le nombre de cycles catalytiques peut atteindre environ 1400. La dimérisation est plus rapide lorsque le complexe possède un ligand tétrakis(pentafluorophényl)porphyrine ( $Fe(TPFPP)Cl$ , 69 % de rendement en 4 h, contre 73 % de rendement en 14 h pour  $Fe(TPP)Cl$ ). De plus, cette réaction est possible sur d'autres substrats, comme le 1,1-diphényléthylène (93 %), le styrène (31 %), le méthyle méthacrylate (34 %) et le (*N,N*-diallyl)-*p*-toluènesulfonamide (18 %). Le mécanisme proposé est représenté sur le Schéma 19.

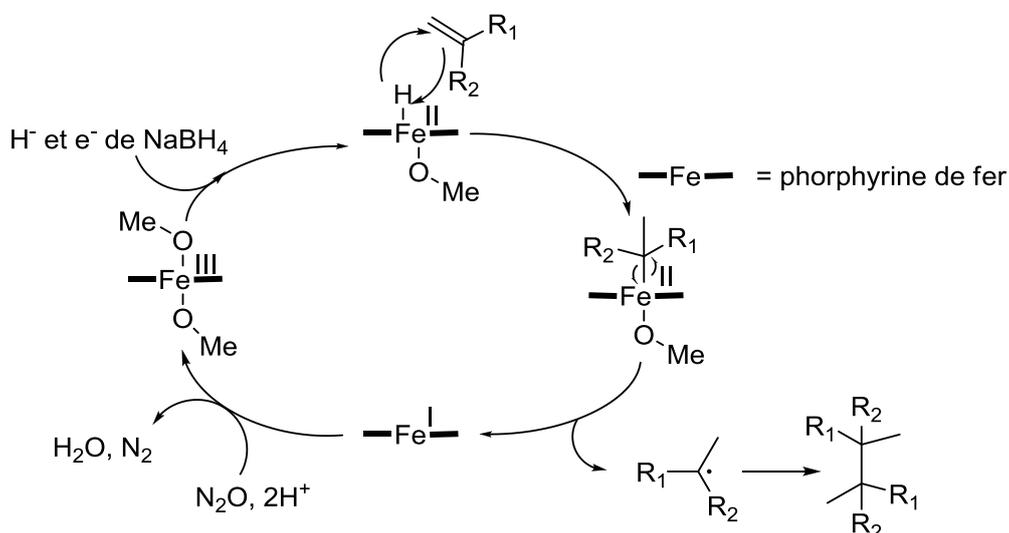


Schéma 19. Cycle catalytique radicalaire de couplage d'alcène et de régénération du catalyseur via la réduction de  $N_2O$ .

La première étape consiste en la réduction du complexe  $Fe^{III}$ , qui passe à l'état  $Fe^{II}$ -hydrure, grâce à l'action de  $NaBH_4$ . Le substrat éthylénique est ensuite réduit par cet hydrure métallique. La coupure homolytique de la liaison  $Fe-C$  conduit à la libération d'un radical capable de dimériser, et au complexe de fer réduit au degré d'oxydation (+I). L'espèce  $Fe^{III}$  est alors régénérée par la réduction à deux électrons de  $N_2O$ , ce qui permet au cycle d'être catalytique. Les complexes analogues de manganèse (25 % de rendement en 14 h) et cobalt (33 % de rendement en 14 h) sont également actifs mais plus lents. Le catalyseur à base de rhodium est quant à lui inactif.

Malheureusement, contrairement aux exemples cités précédemment, la plupart des insertions d'atome d'oxygène provenant de  $N_2O$  ne sont pas catalytiques. Par exemple, l'oxydation non catalytique de  $CO$ <sup>79-81</sup> et  $PR_3$ ,<sup>70,82</sup> est documentée. Fréquemment, l'ajout d'un atome d'oxygène sur le

ligand ou le métal empoisonne le complexe, ce qui rend bien évidemment ce dernier inactif en catalyse. De tels exemples d'insertion d'oxygène « stérile » dans des liaisons métal-C (Tableau 7, entrées 34-40, 43-45), métal-H (Tableau 7, entrées 34, 35, 42) ou métal-P (Tableau 7, entrée 41) sont regroupés dans le Tableau 7.

Insertion d'un atome d'oxygène dans une liaison métal-C, métal-H ou métal-P, impliquant la libération de N <sub>2</sub>				
Exemples de composés ayant intégrés un atome d'oxygène provenant de N <sub>2</sub> O.				
Entrée	Complexe utilisé	Produits formés	Conditions	Réf
33	Cp* <sub>2</sub> HfH <sub>2</sub>	Cp* <sub>2</sub> HfH(OH)	Toluène, -78°C	83
34	Cp* <sub>2</sub> HfH(Ph)	Cp* <sub>2</sub> Hf(OH)(Ph) 67 % Cp* <sub>2</sub> HfH(OPh) 33 %	80°C	83
35	Cp <sub>2</sub> Zr(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )(PMe <sub>3</sub> )	[Cp* <sub>2</sub> Zr(OC <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ] + PMe <sub>3</sub>	1 atm, 20°C, 12 h	84
36	Cp* <sub>2</sub> Zr(C <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> )	Cp* <sub>2</sub> Zr(OCPh=CPh) 85 %	Toluène, 1 eq N <sub>2</sub> O, 20°C	85
37	(bpy)(Ni)(R) <sub>2</sub>	(bpy)(Ni)(OR)(R) 55 %	Benzène, 50°C, 48 h	86
38	(bpy)(Ni)(R) <sub>2</sub> R = Et ou <i>iso</i> -Bu	(bpy)(Ni)(OR)(R)	-	87-89
39	(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ni	Me <sub>3</sub> P + Me <sub>3</sub> PO	Benzène, 1 atm N <sub>2</sub> O, 55 °C, 3 jours	87
40	Ni=CPh <sub>2</sub>	Ni-C(Ph) <sub>2</sub> 65 %	Toluène, -78°C, 2 eq N <sub>2</sub> O	90

41		Bromophényle, 12 h, 1 atm N <sub>2</sub> O	91
	92 % Cristallisé		
42		1 éq N <sub>2</sub> O, 25°C, 12 h	92,93
	41 %		
43		THF, N <sub>2</sub> O 1 atm, 10 h	94
	74 %		
44		H-C(=O)-O <sup>t</sup> Bu +	95
45		-	96
	R = Me	R = Et	

Tableau 7. Complexes pouvant transférer un atome d'oxygène de N<sub>2</sub>O sur une liaison, de façon non catalytique.

L'utilisation de complexes dérivés de métaux d<sup>0</sup> du groupe 4 a été envisagée pour réaliser des transferts d'atomes d'oxygène de N<sub>2</sub>O vers des substrats organiques. N<sub>2</sub>O réagit ainsi avec un complexe d'hafnium et réalise l'oxydation sélective d'hydrures en groupes hydroxyles et de groupements aryles en groupements alcoyles (Tableau 7, entrées 33 et 34). Le mécanisme proposé passe par un intermédiaire dans lequel N<sub>2</sub>O est coordiné linéairement par son atome oxygène au centre métallique. Cependant cette réactivité particulière semble spécifique à cette espèce puisque d'autres complexes de ce type sont inertes. Il semble qu'un intermédiaire de type benzyne soit impliqué, comme le montre le complexe Cp<sub>2</sub>Zr(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)(PMe<sub>3</sub>) qui réagit lui aussi, avec N<sub>2</sub>O pour former l'espèce cristallisée [Cp<sub>2</sub>Zr(OC<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)]<sub>2</sub> (Tableau 7, entrée 35). A nouveau, l'atome d'oxygène de N<sub>2</sub>O est

inséré dans une liaison métal-carbone. La cyclohexanone peut alors être libérée par traitement par HCl. Le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$  est également capable, en présence de  $\text{N}_2\text{O}$ , d'effectuer une insertion d'oxygène dans une liaison métal-carbone (Tableau 7, entrée 36). En présence de HCl, le produit oxydé (désoxybenzoïne) pourra être libéré. En 1993, un premier exemple d'oxydation avec  $\text{N}_2\text{O}$  d'une liaison métal-carbone par un complexe de nickel  $3d^8$  (Tableau 7, entrée 37) est décrit. Cette réactivité est conservée lorsque le métallacycle est substitué en positions 2 et 4 par des groupements méthyles, ou lorsque la bipyridine (bpy) est remplacée par une 1,10-phénanthroline. Cette réaction d'incorporation d'atome d'oxygène est également possible avec des complexes dialkyles acycliques (Tableau 7, entrées 38). D'autres complexes de Ni ont montré la même réactivité (Tableau 7, entrées 39, 40). L'équipe de Stéphan a décrit, récemment, l'insertion d'un atome d'oxygène de  $\text{N}_2\text{O}$  dans une liaison métal-phosphine (Tableau 7, entrée 41). En parallèle, des complexes de ruthénium et d'iridium se sont révélés actifs vis-à-vis de la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  (Tableau 7, entrées 41-44). Un composé organométallique de type iridabenzène peut aussi, en présence de  $\text{N}_2\text{O}$ , réagir de deux façons différentes. En effet, en fonction du substituant sur les ligands phosphines, deux complexes peuvent être obtenus (Tableau 7, entrée 45).

Malgré ces nombreux exemples issus des chimies organique, organométallique ou de coordination, il apparait que la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  ne soit pas un processus aisé. L'unique système catalytique capable de réduire efficacement  $\text{N}_2\text{O}$  et qui ait fait l'objet d'une proposition mécanistique est le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ . Les complexes de cobalt sont quant à eux actifs vis-à-vis de l'insertion de l'atome d'oxygène de  $\text{N}_2\text{O}$  sur la triphényle phosphine. Pour la plupart des autres systèmes, la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  est observée et mentionnée, mais n'a pas été étudiée plus avant.

### III. La réductase de l'oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{OR}$ ) : une métalloenzyme à cuivre

En parallèle, la Nature a développé au cours de son évolution un système capable de réduire  $\text{N}_2\text{O}$  de façon très efficace ( $48\text{-}72 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) à travers l'utilisation d'un site actif unique, le centre  $\text{CuZ}$  de la réductase de l'oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{OR}$ ), une métalloenzyme à cuivre.

#### A. Les métalloenzymes à cuivre

Les métalloenzymes à cuivre sont impliquées dans différents processus biologiques, aussi divers que le transfert d'électrons, la catalyse d'oxydation (oxydation de phénol, hydroxylation de glycine appartenant à une chaîne protéique, oxydation de l'ascorbate) et le transport du dioxygène. Les protéines utilisant le cuivre comme cofacteur sont divisées en différents groupes (Tableau 8), basés

sur la nature de la première sphère de coordination et la symétrie du / des centre(s) métallique(s) . Au sein d'un même groupe, les sites actifs présentent des caractéristiques spectrales (UV-vis, RPE) et électrochimiques très similaires. Le cuivre en biologie est principalement coordonné par les chaînes latérales des acides aminés histidines, cystéines et méthionines, en accord avec les principes de la théorie HSAB (Hard and Soft Acid Base).

Nomenclature	Nombre de cuivre	Géométrie	Exemple	Première sphère de coordination
<b>Type I</b>				
<i>Classe I</i>	1	Tétraédrique	Plastocyanine	$\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_2\text{S}_{\text{Cys}}^{\text{Y}}\text{S}_{\text{Met}}^{\delta}$
<i>Classe II</i>	1	Tétraédrique	Umecyanine	$\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_2\text{S}_{\text{Cys}}^{\text{Y}}\text{O}_{\text{Glu}}^{\text{E}}$
<i>Classe III</i>	1	Bipyramide trigonale	Azurine	$\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_2\text{S}_{\text{Cys}}^{\text{Y}}\text{S}_{\text{Met}}^{\delta}\text{O}_{\text{Gly}}$
<b>Type II</b>	1	Pyramide à base carrée	Cu, Zn SOD Réductase de nitrite	$\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_3\text{H}_2\text{O}$
<b>Type III</b>	2	Bipyramide trigonale	Hémocyanine tyrosinase	$\mu\text{-O}_2[\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_3]_2$
<b>Autres</b>	polynucléaires	Un site de type I + un site trinuécléaire	Laccase, Ascorbate oxydase	-
<b>CuA</b>	2	Tétraédrique	Cytochrome-c-oxydase	$\mu(\text{S}_{\text{Cys}}^{\text{Y}})_2[\text{CuN}_{\text{His}}^{\delta}\text{S}_{\text{Met}}^{\delta}][\text{CuN}_{\text{His}}^{\delta}\text{O}_{\text{Glu}}]$
<b>CuB</b>	1	Pyramide trigonale	Cytochrome-c-oxydase	$\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_3$
<b>CuZ</b>	4		Réductase de $\text{N}_2\text{O}$	$\mu\text{-S}^{2-}[4\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}}^{\delta})_7\text{O}(?)]$

Tableau 8. Caractéristiques des différentes classes de métalloprotéines à cuivre.

Le type I est probablement le plus étudié et caractérisé. La plupart des membres de ce groupe sont des protéines impliquées dans des processus de transferts d'électrons. Ce type de centre ne présente qu'un seul et unique atome de cuivre coordonné par deux atomes d'azote provenant d'histidines et un atome de soufre provenant d'une cystéine. Toutes ces protéines ont un potentiel de réduction supérieur à 0,25 V vs ENH, une forte bande d'absorption associée à un transfert de charge du ligand (cystéine) vers le métal autour de 600 nm et un faible couplage hyperfin dans la région parallèle du spectre RPE. Ce groupe possède trois sous-familles qui se différencient par la nature et le nombre des ligands axiaux.<sup>97</sup>

Les centres de types II sont souvent rencontrés dans des oxydo-réductases. Le centre métallique est alors principalement coordonné par des histidines, bien que des ligands oxygénés puissent être présents. Ils ne possèdent pas d'absorption particulière en UV-vis, mais présentent généralement en RPE un couplage hyperfin caractéristique d'un ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .<sup>98</sup>

*Les centres de types III* sont quant à eux des centres binucléaires, au sein desquels chacun des ions cuivre se trouve coordonné par trois histidines. Ce type de centre peut être retrouvé dans certaines oxydases telles que la catéchol oxydase ou la tyrosinase, mais peut être également impliqué dans le transport du dioxygène chez les arthropodes (hémocyanine). Dans l'état oxydé, les deux ions cuivre sont couplés antiféromagnétiquement. Il en résulte un spectre silencieux en RPE. En UV-vis, en revanche, le transfert de charge de type  $O_2^{2-} \rightarrow Cu^{II}$  est observé à environ 345 nm et 580 nm.<sup>99</sup>

D'autres systèmes qui n'appartiennent à aucune des trois classes citées précédemment ont également été caractérisés. Parmi les enzymes possédant un centre polynucléaire se trouve une famille d'oxydase, les laccases qui réalisent l'oxydation de dérivés phénoliques, couplée à la réduction à quatre électrons du dioxygène, générant ainsi deux molécules d'eau.<sup>100</sup> Les quatre atomes de cuivre de ces enzymes sont arrangés en deux sites, un site mononucléaire de type I et un site trinucéaire pouvant être lui-même de type I (ou bleu), II (ou « normal ») ou III (ou binucléaire couplé). Le site mononucléaire de type I accepte les électrons du substrat et les transfère au site trinucéaire. Une fois ce centre totalement réduit, il peut réaliser la réduction du dioxygène en eau.<sup>100</sup> Les caractéristiques spectroscopiques de ce centre, à l'état oxydé, sont la somme des caractéristiques de chaque cuivre.

Enfin, un site actif unique en biologie a récemment été cristallisé au sein d'une protéine, la réductase de l'oxyde nitreux ( $N_2OR$ ).<sup>101</sup> Lui non plus, ne peut être classé dans les sous-familles précédentes. Il s'agit en effet d'un centre tétranucléaire de cuivre au sein duquel les ions métalliques sont pontés par un atome de soufre élémentaire. Il est nommé centre CuZ.

La première purification de la  $N_2OR$  issue de *Alcaligenes faecalis* a eu lieu en 1972, sans caractérisation de sa fonction ni de son activité enzymatique.<sup>102</sup> Dix ans plus tard, une autre protéine possédant les mêmes caractéristiques spectrales a été isolée de *Ps. stutzeri* et son activité enzymatique a pu être établie.<sup>103</sup> La réductase de l'oxyde nitreux est ainsi l'enzyme finale du cycle de dénitrification bactérien qui permet la conversion des ions nitrates en diazote (Figure 6). Depuis, plusieurs structures cristallographiques ont été obtenues<sup>104-106</sup> à partir de différentes classes de protéobactéries capables d'effectuer toute la voie de dénitrification.

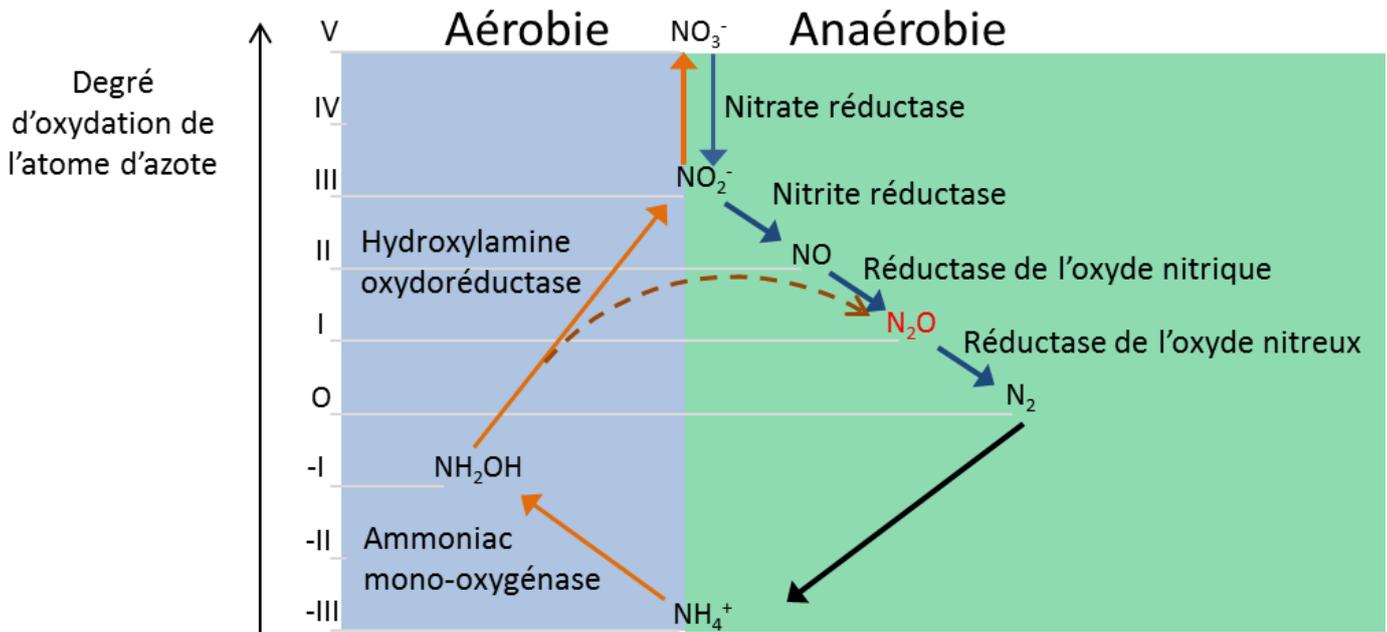
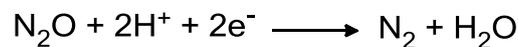


Figure 6. Evolution du degré d'oxydation de l'atome d'azote au cours des cycles de nitrification (orange) / dénitrification (bleu) bactérien en environnement aérobie ou anaérobie et enzymes associées.

Capable de réduire  $N_2O$  à deux électrons par rupture de la liaison N-O, la  $N_2OR$  conduit à la libération de  $N_2$  et d'eau selon :



Équation 2. Réduction de l'oxyde nitreux catalysée par la  $N_2OR$ .

Pour rappel, la dénitrification est un processus respiratoire au cours duquel les nitrates sont réduits en  $N_2$ . La dénitrification requiert quatre étapes enzymatiques catalysées par des réductases :  $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$  ;  $NO_2^- \rightarrow NO$  ;  $NO \rightarrow N_2O$  et  $N_2O \rightarrow N_2$ . Dans des conditions anaérobies, les organismes dénitrifiants effectuent la réduction du nitrate inorganique ou celle du nitrite par voies séquentielles qui impliquent l'abstraction d'un atome d'oxygène à chaque étape, avec la production de molécules gazeuses à des stades intermédiaires. La nitrification est quant à elle l'oxydation biologique aérobie de l'ammonium ( $NH_4^+$ ) en nitrite ( $NO_2^-$ ) puis en nitrate ( $NO_3^-$ ). Cependant, en manque d'oxygène ou en présence de concentrations élevées de nitrite, les bactéries qui oxydent l'ammonium peuvent réduire le nitrite en  $N_2O$ , en combinaison avec oxydation de l'ammonium.

## B. Propriétés de la réductase de l'oxyde nitreux

La réductase de l'oxyde nitreux est une protéine homodimérique d'une taille comprise entre 120 et 160 kDa, selon le microorganisme dont elle est extraite (Figure 7). La zone d'interaction entre les deux sous-unités est estimée à  $6250 \text{ \AA}^2$ , ce qui correspond à environ 26 % de la surface totale

accessible d'un monomère.<sup>101,106</sup> Des dosages ont dans un premier temps permis d'identifier la présence de 12 atomes de cuivre pour 2 atomes de soufre inorganique.<sup>101,104,107,108</sup> Mais c'est surtout la première structure aux RX, obtenue en 2000,<sup>101</sup> qui a permis de caractériser la nature de la coordination des ions cuivre au sein de l'enzyme. Ceux-ci se répartissent en deux centres à cuivre, à la structure et aux rôles bien distincts<sup>107</sup> : le centre CuA et le centre CuZ, ce dernier jouant le rôle de centre catalytique.<sup>104</sup>

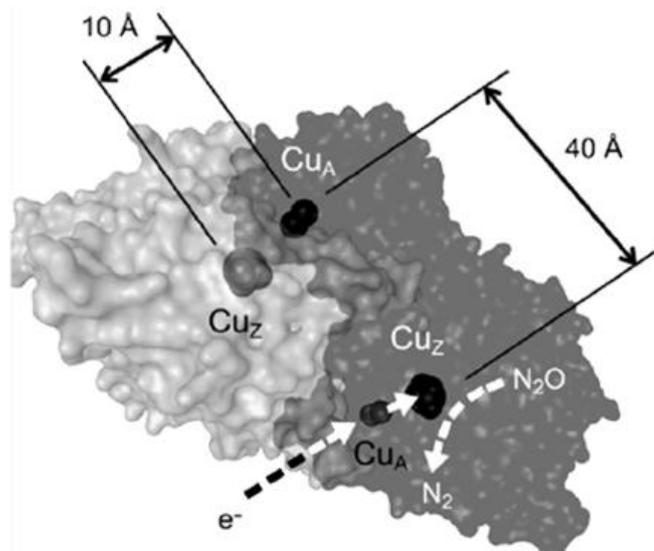


Figure 7. Représentation des deux sous-unités de la N<sub>2</sub>OR (sous-unité 1 en gris clair, sous-unité 2 en gris foncé). Les centres CuA et CuZ sont représentés dans leurs sous-unités respectives.

Au sein d'un monomère, les deux centres à cuivre sont distants d'environ 40 Å, rendant difficiles les processus de transfert électroniques intra-monomères. Cependant, l'organisation spatiale des deux monomères est telle que le centre CuA d'un monomère est situé à environ 10 Å du centre CuZ de l'autre monomère, favorisant ainsi une communication électronique (Figure 7). Les acides aminés ligands de ces deux centres sont strictement conservés dans toutes les enzymes étudiées jusqu'ici.

## 1. Le centre CuA

Il s'agit d'un centre dinucléaire de cuivre présentant deux résidus cystéines (Cys 565 et 561), deux résidus histidines (His 526 et 569), un résidu méthionine (Met 572) et le carbonyle d'un résidu tryptophane (Trp 563) comme ligands (Figure 8). Les centres de ce type sont généralement impliqués dans des processus de transfert électroniques, comme c'est le cas pour le cytochrome-c-oxydase.<sup>109</sup>

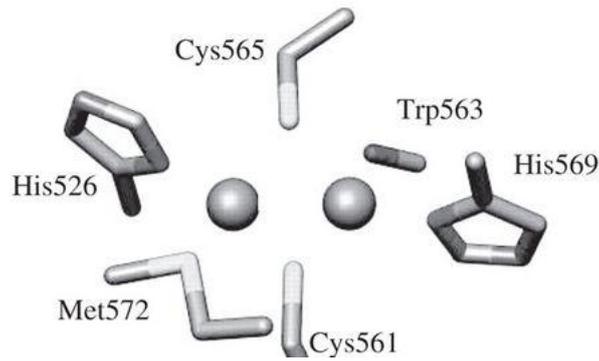


Figure 8. Structure du centre CuA de la  $N_2OR$ .

En général, ce centre est isolé sous une forme valence mixte (VM) totalement délocalisée,  $Cu^{1.5+} - Cu^{1.5+}$  (noté CuA ox dans les figures suivantes). La contribution de cet état VM au spectre UV-vis de l'enzyme se traduit par des bandes d'absorption remarquables vers 480, 540 et 800 nm.<sup>109</sup> L'électron célibataire de ce centre est alors totalement délocalisé entre les deux ions cuivre du centre. Cette espèce se caractérise en RPE par un signal axial, la présence de sept raies hyperfines ( $A_{//} = 38$  G) et des facteurs de Landé caractéristiques ( $g_{//} = 2,18$  et  $g_{\perp} = 2,03$ , Figure 11, **A**). La structure hyperfine observée est due à l'interaction du spin électronique ( $S = 1/2$ ) avec le spin nucléaire des ions cuivre ( $I_{Cu} = 3/2$ ).<sup>110-113</sup> Ce centre peut également être isolé sous sa forme réduite, ou facilement réduit en présence d'ascorbate de sodium ou de dithionite.<sup>114</sup>

## 2. Le centre CuZ

Le centre CuZ est un centre tétranucléaire de cuivre ponté par un atome de soufre. La sphère de coordination des ions cuivre est complétée par sept histidines issues de la matrice protéique (Figure 9).

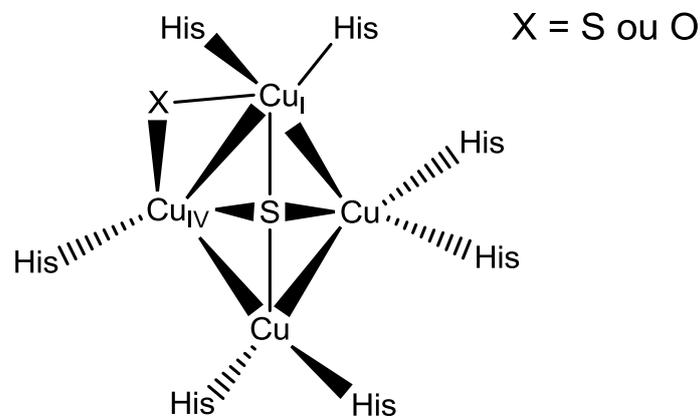


Figure 9. Représentation du centre CuZ de la  $N_2OR$ .

Selon le mode de purification et le type d'organisme, différentes formes redox de l'enzyme ont pu être isolées et sont représentées dans le Tableau 9. Ces formes redox ont été nommées en fonction de la couleur de la protéine isolée, qui reflète notamment l'état d'oxydation du centre CuZ. Quelle que soit la forme isolée, un site de fixation vacant, X sur la Figure 9, est présent entre les Cu<sub>I</sub> et Cu<sub>IV</sub>.

	Centre CuA	Centre CuZ (X = S)	Centre CuZ* (X = O)
Forme oxydée (forme violette)	[Cu <sup>1.5+</sup> -Cu <sup>1.5+</sup> ]	[2Cu <sup>2+</sup> -2Cu <sup>+</sup> ]	
Forme réduite par de l'ascorbate	[Cu <sup>1+</sup> -Cu <sup>1+</sup> ]	[2Cu <sup>2+</sup> -2Cu <sup>+</sup> ]	
Forme réduite par du dithionite	[Cu <sup>1+</sup> -Cu <sup>1+</sup> ]	[1Cu <sup>2+</sup> -3Cu <sup>+</sup> ]	
Forme oxydée (forme violette / rose)	[Cu <sup>1.5+</sup> -Cu <sup>1.5+</sup> ]		[1Cu <sup>2+</sup> -3Cu <sup>+</sup> ]
Réduite par dithionite ou ascorbate (forme bleue)	[Cu <sup>1+</sup> -Cu <sup>1+</sup> ]		[1Cu <sup>2+</sup> -3Cu <sup>+</sup> ]
Forme réduite par du méthyle viologène (forme active, couleur non déterminée)	[Cu <sup>1+</sup> -Cu <sup>1+</sup> ]		[4Cu <sup>+</sup> S]

Tableau 9. Etat redox des centres CuZ et CuA pour les différentes formes isolées de l'enzyme.

Les principales différences observées dans l'état redox du centre CuZ sont liées à la nature aérobie ou anaérobie des purifications. En effet, en présence d'oxygène, la forme CuZ\* est isolée (ou forme violette / rose, [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>]), tandis que la purification en absence d'oxygène conduit à l'obtention du centre CuZ ([2Cu<sup>2+</sup>-2Cu<sup>+</sup>]). Les propriétés spectroscopiques et structurales de ces différentes formes du site actif de la N<sub>2</sub>OR sont détaillées ci-dessous.

#### a. Le centre CuZ - [2Cu<sup>2+</sup>-2Cu<sup>+</sup>]

La purification de l'enzyme en milieu anaérobie conduit à l'obtention de l'enzyme dans un état redox [2Cu<sup>2+</sup>-2Cu<sup>+</sup>], ou forme violette, comme indiqué ci-dessus.

Le spectre UV-vis de cet état redox est la somme de la contribution des deux centres : le centre CuA oxydé (VM) et le centre CuZ présentant des bandes d'absorption autour de 550 et 635 nm (Figure 10). Pour observer le centre CuZ seul, il est nécessaire de réduire le centre CuA (ascorbate ou dithionite).

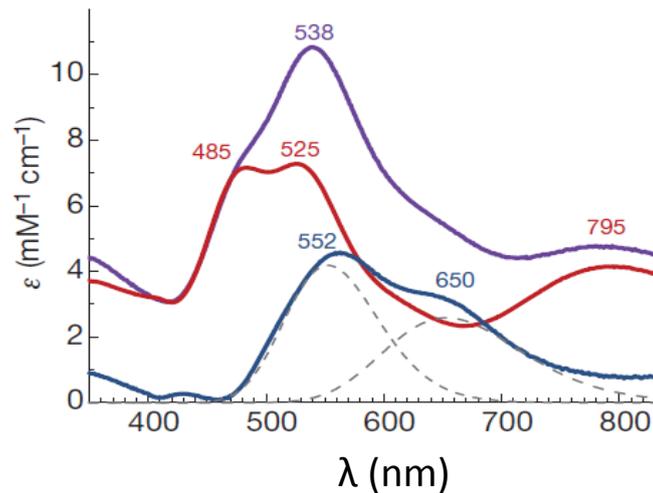


Figure 10. Spectre UV-vis de la  $N_2OR$  forme violette de *Ps. stutzeri* (violet), ce spectre est la somme des spectres du centre CuA VM (rouge) et du centre CuZ (bleu). Ce spectre est composé de deux transitions distinctes de transfert de charge des deux atomes de soufre vers le métal (gris).

Le spectre RPE en bande X de l'enzyme sous cette forme est caractérisé par le signal du centre CuA (Figure 11, A). Le centre CuZ dans un état redox [ $2Cu^{2+}-2Cu^+$ ] est diamagnétique ( $S = 0$ , spectre RPE silencieux), ceci a également été montré par dichroïsme circulaire magnétique.<sup>115</sup>

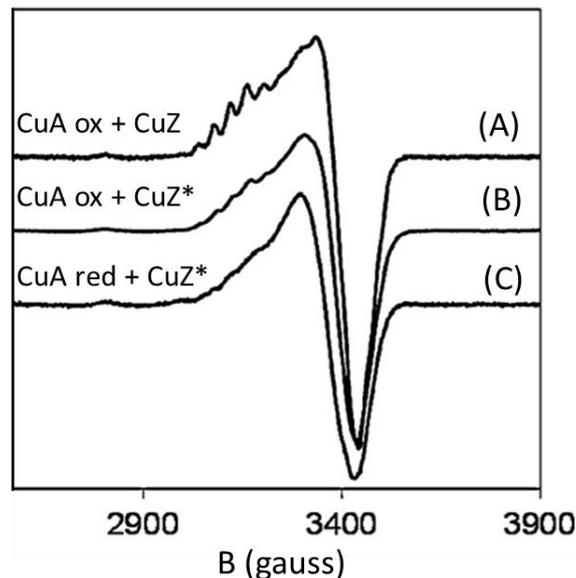


Figure 11. Spectres RPE de la  $N_2OR$  provenant de *Ma. hydrocarbonoclasticus* : (A) de l'enzyme avec le centre CuZ sous la forme [ $2Cu^{2+}-2Cu^+$ ] et le centre CuA sous forme VM, (B) enzyme avec le site actif sous forme CuZ\* [ $1Cu^{2+}-3Cu^+$ ] et le centre CuA sous forme VM, (C) enzyme avec le site actif sous forme CuZ\* [ $1Cu^{2+}-3Cu^+$ ] et le centre CuA réduit.

Cet état n'est pas actif de façon catalytique *in vitro*<sup>110,116-118</sup>. Cependant, il est redox actif avec un potentiel de 60 mV à pH = 7,5.<sup>110</sup> Il peut être réduit en [ $1Cu^{2+}-3Cu^+$ ] par du dithionite ou du méthyle viologène (ces deux réducteurs réduisent également le centre CuA). La réduction se fait en deux étapes. Une réduction rapide du centre CuA et un processus lent de réduction du centre [ $2Cu^{2+}-2Cu^+$ ] en [ $1Cu^{2+}-3Cu^+$ ]. Cette forme réduite obtenue grâce au dithionite est spectralement différente du

centre, CuZ\* [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>] (voir ci-dessous). L'état [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>] de CuZ peut être ré-oxydé par du ferricyanure de potassium.<sup>110,114</sup>

L'espèce réduite [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>] réagit avec N<sub>2</sub>O, mais très lentement, six ordres de grandeur plus lentement que pour l'enzyme *in vivo*. La réduction à deux électrons de N<sub>2</sub>O passerait par l'oxydation du centre [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>] en [2Cu<sup>2+</sup>-2Cu<sup>+</sup>] et celle du centre CuA réduit en CuA VM. Une structure par diffraction de RX a récemment été obtenue à partir de l'organisme *Ps. stutzeri* pour cet état redox [2Cu<sup>2+</sup>-2Cu<sup>+</sup>], à des résolutions de 1,7 et 2,1 Å (Figure 12).<sup>119</sup>

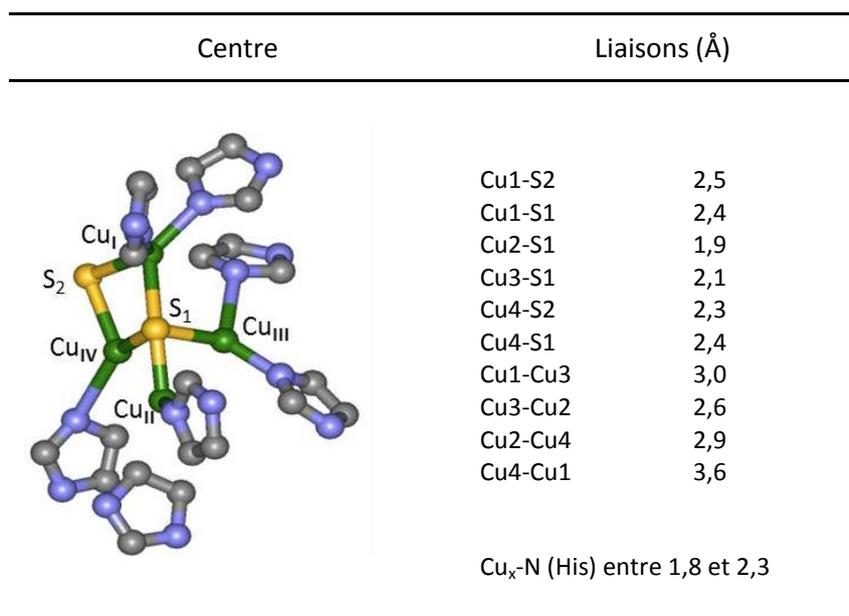


Figure 12. Structure du centre CuZ de la N<sub>2</sub>OR de *Ps. stutzeri* lorsqu'elle est purifiée en condition anaérobie, (code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre) et longueurs de liaison caractéristiques.

Dans cette structure, la position vacante entre les Cu<sub>I</sub> et Cu<sub>IV</sub> est occupée par un atome de soufre (Figure 12). Il semblerait que la présence de ce pont entre le Cu<sub>I</sub> et le Cu<sub>IV</sub> soit cruciale pour la réactivité.<sup>120</sup> Ceci est en accord avec l'inhibition de la réactivité observée lorsque la structure cristallographique présente un ion iodure pontant ces deux ions cuivre.<sup>106</sup>

### b. Le centre CuZ\* - [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>]

Les propriétés spectroscopiques et la réactivité de ce centre ont été largement étudiées. Le spectre UV-vis de l'enzyme isolée indique que le centre CuA est sous forme VM et que le centre actif est dans un état redox [1Cu<sup>2+</sup>-3Cu<sup>+</sup>].<sup>121</sup> Ce centre CuZ\* possède une bande d'absorption caractéristique d'un transfert de charge du ligand vers le métal autour de 640 nm (Figure 13).<sup>122</sup>

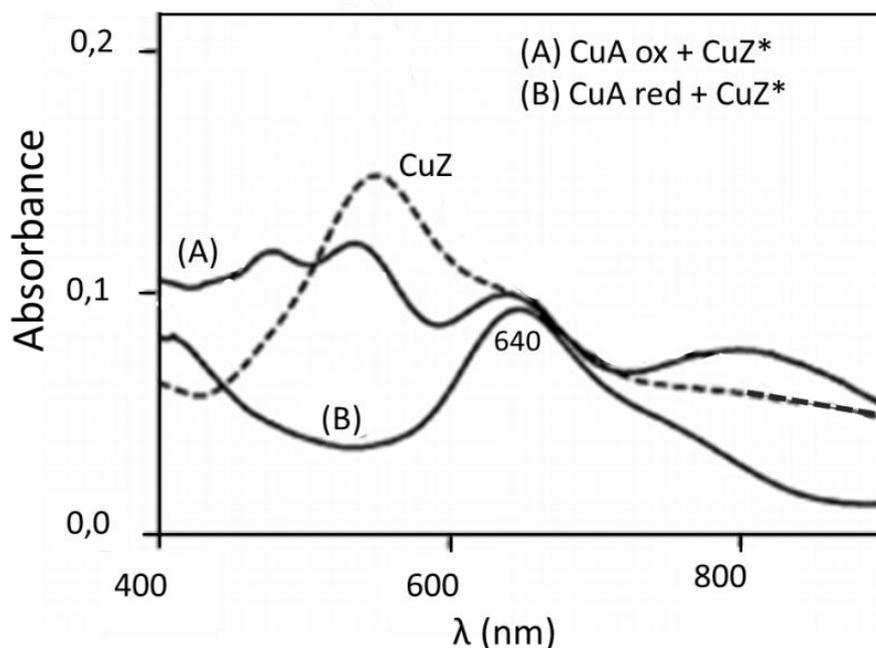


Figure 13. Spectre UV-vis de la  $N_2OR$  forme violette/rose provenant de *Ma. hydrocarbonoclasticus* (A), Ce spectre est la somme des spectres du centre CuA VM et du centre  $CuZ^*$  (B). Spectre du centre CuZ (pointillés).

En RPE, les caractéristiques notables du spectre à sept raies du centre CuA sont masquées par le signal large provenant du  $CuZ^*$  (Figure 11, B). Dans quelques cas, une forme appelée forme bleue a aussi été isolée, dans laquelle le centre CuA est réduit. De fait, le spectre UV-vis de cet état redox est caractérisé par une unique bande d'absorption à 640 nm. Le spectre RPE montre un unique signal large et peu résolu, avec des valeurs de  $g_{//}$  de 2,16 et  $g_{\perp}$  de 2,04 (Figure 11, C).<sup>123</sup> D'un point de vue du comportement redox, l'état  $[1Cu^{2+}-3Cu^+]$  ne peut pas être oxydé chimiquement. Cependant, une activation lente par du méthyle viologène permet d'obtenir l'état entièrement réduit  $[4Cu^+]$ , qui a été identifié comme l'état actif pour la réduction de  $N_2O$  ( $k_{cat}$  proche de celui de l'enzyme *in vivo*).<sup>124,125</sup> L'état  $[1Cu^{2+}-3Cu^+]$  est quant à lui inactif vis-à-vis de la réduction  $N_2O$ .

La première structure de la  $N_2OR$  présentant un centre de type  $CuZ^*$  a été déterminée pour une enzyme de *Ma. hydrocarbonoclasticus* à une résolution de 2,4 Å, en 2000.<sup>101</sup> D'autres structures ont été obtenues avec de meilleures résolutions provenant de *Pa. denitrificans* et *Ac. cycloclastes*, allant jusqu'à 1,6 Å, et représentées Figure 14.<sup>104-106</sup> Elles révèlent une forme structurale différente du site actif de l'enzyme purifiée en absence d'oxygène.<sup>119</sup> Ces structures de la  $N_2OR$  présentent également un site de coordination vacant, occupé ici, par une molécule de solvant ( $H_2O$  ou  $OH^-$ ). Ce site a alors été proposé comme le lieu de fixation de  $N_2O$ , entre les  $Cu_I$  et  $Cu_{IV}$ .<sup>101</sup>

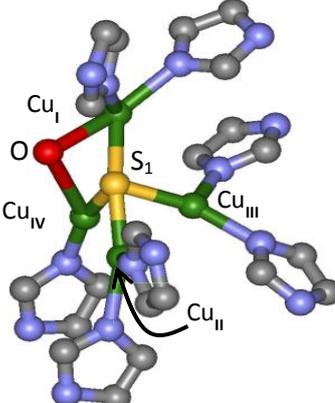
Centre	Liaisons (Å)	
	Cu1-S1	2,3
	Cu2-S1	2,2
	Cu3-S1	2,2
	Cu4-S1	2,2
	Cu4-O	2,8
	Cu1-O	2,5
	Cu1-Cu3	3,4
	Cu3-Cu2	2,6
	Cu3-Cu4	3,0
	Cu4-Cu1	3,4
	Cu <sub>x</sub> -N (His) ± 2,0	

Figure 14. Structure du centre CuZ\* de la N<sub>2</sub>OR de *Ac. cycloclastes* lorsqu'elle est purifiée en condition aérobie, (code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre, rouge = oxygène) et longueurs de liaison caractéristiques.

Cependant, il n'est pas simple d'obtenir un seul et unique centre dans une préparation enzymatique. Depuis les premières caractérisations spectroscopiques de la N<sub>2</sub>OR, il est suggéré que dans chaque préparation d'enzyme, le centre CuZ ne soit pas sous une seule forme. Généralement, le centre CuA est réduit ou oxydé et le centre CuZ est un mélange de forme CuZ et CuZ\*. Ce n'est que récemment qu'une étude a rendu compte des différentes proportions de CuZ et CuZ\* et a clairement identifiés leur activité respectives.<sup>120</sup>

### 3. Mécanisme proposé de réduction de N<sub>2</sub>O

Sur la base d'études cinétiques et spectroscopiques de la réaction de N<sub>2</sub>O avec le centre CuZ\* menées *in vitro*, qui ont permis d'identifier les formes redox actives pour ce centre et qui ont donné des informations sur le nombre d'étapes, une proposition de mécanisme pour la réaction de N<sub>2</sub>O avec le site CuZ\* a été émise.<sup>126</sup> Aucun mécanisme n'est encore proposé, à ce jour, pour l'état redox CuZ car la forme redox active est encore méconnue. Le mécanisme pour le centre CuZ\* est présenté Figure 15 et Figure 16.<sup>126,127</sup>

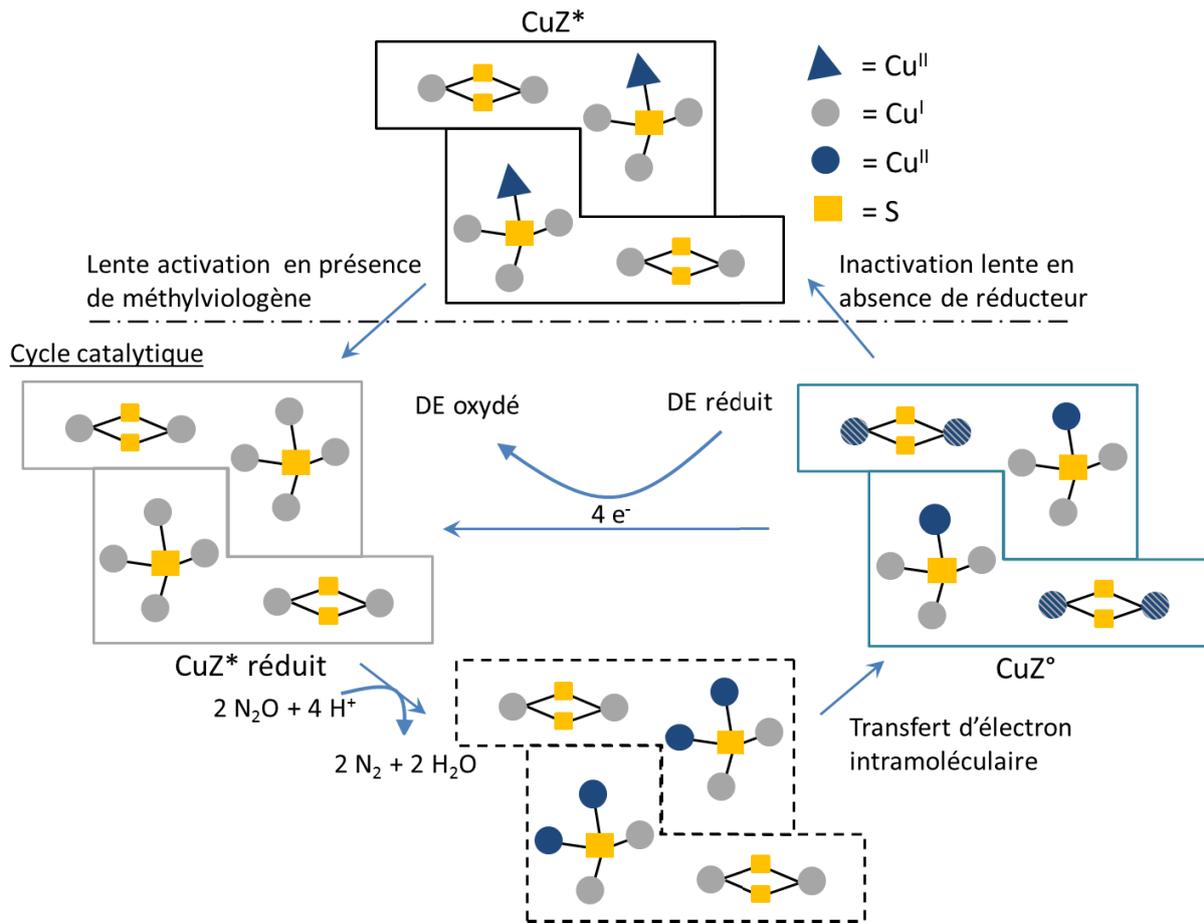


Figure 15. Mécanisme d'activation et cycle catalytique proposé pour la  $N_2OR$  possédant un centre  $CuZ^*$ . Dans la forme  $CuZ^*$  le Cu<sub>I</sub> est représenté par un triangle bleu pour indiquer que cette forme est inerte. Dans la forme  $CuZ^\circ$ , les ions cuivre rayés représentent une délocalisation totale de l'électron célibataire sur le centre Cu<sub>A</sub>. DE : donneur d'électron.

L'état redox actif du site  $CuZ^*$  est identifié : il s'agit d'un centre possédant quatre ions cuivre au degré d'oxydation (I), le  $CuZ^*$  réduit (Figure 16, A).<sup>124</sup> Tout d'abord, le cycle catalytique est initié par l'activation des centres Cu<sub>A</sub> et  $CuZ^*$  *via* du méthylviologène (les deux centres sont totalement réduits).  $N_2O$  se fixe alors sur le centre  $CuZ^*$  réduit de façon pontante entre le Cu<sub>I</sub> et le Cu<sub>IV</sub> (Figure 16 B).<sup>127</sup> Dans l'étape suivante, un transfert de deux électrons, du centre  $CuZ^*$  réduit vers  $N_2O$ , induit la coupure de la liaison N-O. Une molécule de diazote est alors dégagée et l'anion  $O^{2-}$  généré coordine de façon pontante les Cu<sub>I</sub> et Cu<sub>IV</sub> (Figure 16 C). Cette coupure de la liaison N-O est suivie par un transfert électronique intramoléculaire, conduisant à l'intermédiaire  $CuZ^\circ$  (Figure 16 E). Finalement, il s'en suit la réduction à quatre électrons de cet intermédiaire qui permet la régénération de l'espèce active (Figure 16 A). Il faut alors noter que l'espèce active au sein de ce cycle catalytique semble être une espèce possédant une molécule d'eau sur son site vacant entre le Cu<sub>I</sub> et le Cu<sub>IV</sub>. Certains détails du mécanisme, comme le mode de fixation de  $N_2O$  sur le centre  $CuZ^*$  réduit, ont été évalués par calculs de chimie quantique basés sur l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).<sup>127</sup> Ces études prévoient notamment une stabilisation énergétique

de la structure correspondante à un mode de fixation pontant  $\mu$ -1,3 de  $N_2O$  sur le  $CuZ^*$  réduit, comparativement aux autres modes de coordination.

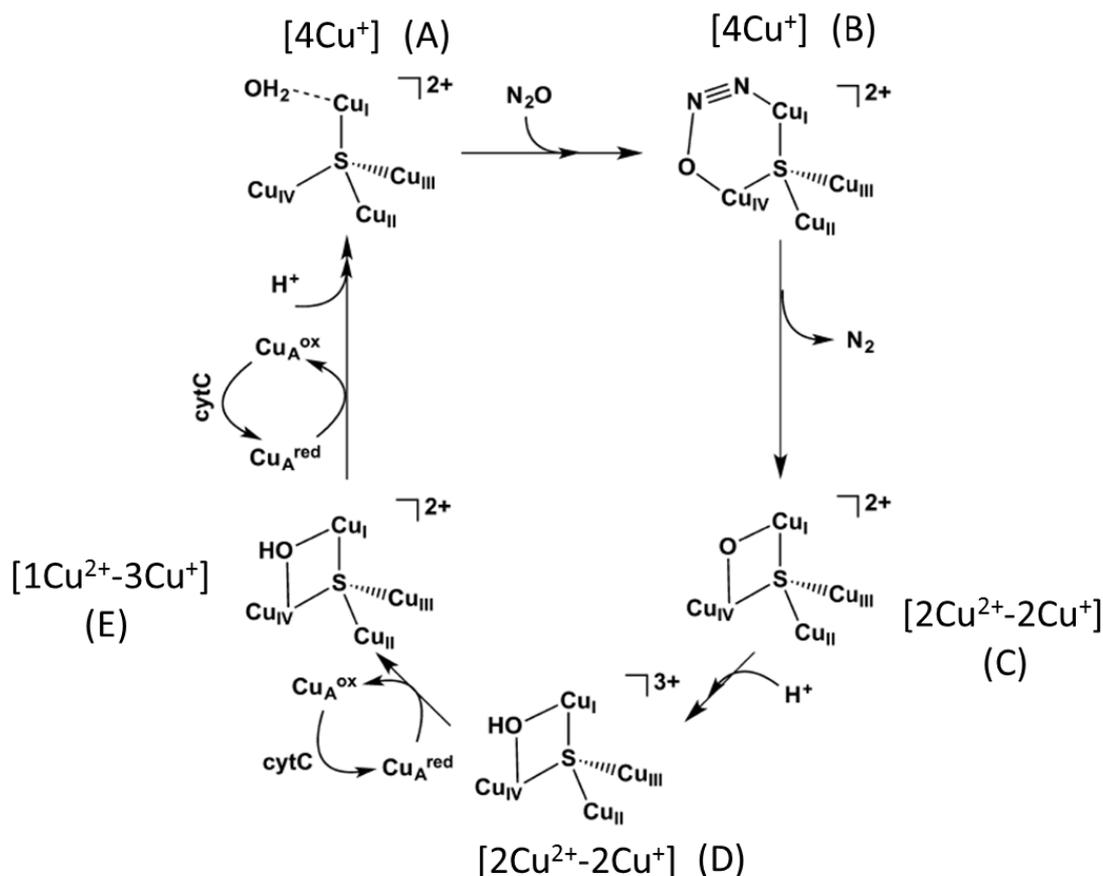


Figure 16. Mécanisme moléculaire proposé pour la réduction de  $N_2O$  par le centre  $CuZ^*$  réduit de la  $N_2OR$ .

La structure géométrique optimisée de l'adduit prévoit un angle de  $139^\circ$  pour les liaisons N-N-O. Cette coordination permet une rétrodonation significative du centre réduit vers les orbitales  $\pi^*$  de  $N_2O$ . Ce phénomène se traduit par une élongation de la liaison N-O de  $1,184 \text{ \AA}$  (pour une molécule de  $N_2O$  libre) à  $1,321 \text{ \AA}$  pour cet adduit. Ceci indique que  $N_2O$  est activé pour l'étape clé de coupure de la liaison N-O. La plus haute barrière d'activation pour cette coupure de liaison définie par l'approche DFT est de  $18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Cette barrière peut être abaissée à  $9\text{-}13 \text{ kcal.mol}^{-1}$  en considérant des interactions par liaisons hydrogènes entre  $N_2O$  et des acides aminés de la protéine.

Ce sont la structure et la réactivité de ce site qui ont inspirés ces travaux de thèse.

#### IV. Complexes bio-inspirés de l'activité $N_2O$ réductase.

Pour les chimistes, la synthèse de complexes biomimétiques de sites actifs de métalloprotéines comportant des motifs  $\{Cu_x-S_y\}$  est d'un grand intérêt et a été largement développée afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu.<sup>128</sup> Ainsi on peut retrouver une littérature riche quant à la synthèse et à la caractérisation de ce type de complexes

que ce soit pour des complexes mononucléaires de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (mimant les centres métallique des protéines à cuivre bleues)<sup>129-133</sup> ou pour des complexes dinucléaires de cuivre doublement pontés par des thiols (mimant le site  $\text{CuA}$ ).<sup>134-140</sup> Quelques-uns de ces complexes sont représentés sur la Figure 17.

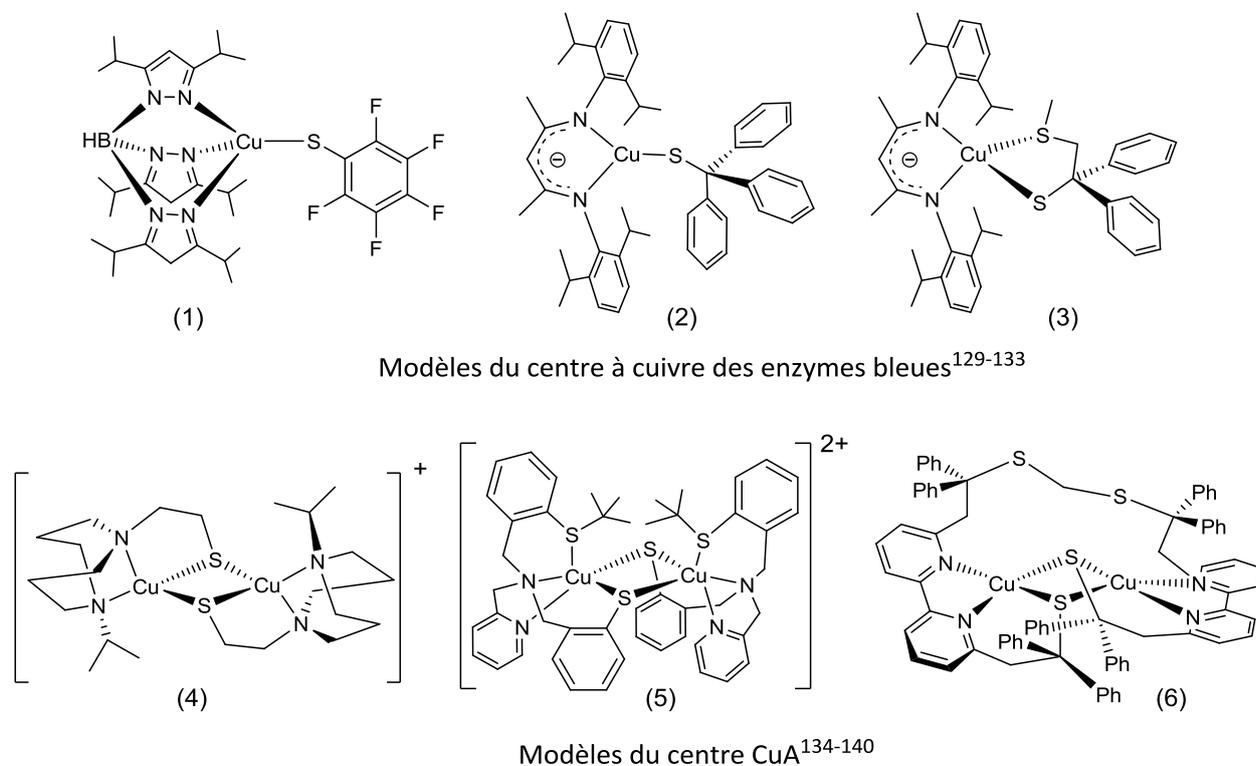


Figure 17. Exemples de complexes de cuivre biomimétiques d'enzymes à cuivre bleues et du site  $\text{CuA}$ .

Pour la  $\text{N}_2\text{OR}$ , des zones d'ombres subsistent pour le mécanisme de réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  qui est encore controversé. L'utilisation de modèles chimiques du site actif  $\text{CuZ}$  devient alors un outil intéressant.

Contrairement à l'approche biomimétique présentée précédemment, qui consiste à reproduire fidèlement le site actif d'une métalloprotéine afin d'en comprendre son fonctionnement et de reproduire son activité, l'approche bio-inspirée qui vise à reproduire la fonction offre de plus larges perspectives. Elle permet notamment l'utilisation d'éléments chimiques non natifs du site actif et sa simplification, gardant ainsi uniquement le motif minimum nécessaire à la conservation de la réactivité.

Au-delà de l'apport de cet outil pour approfondir les connaissances du site biologique lui-même, cette approche qui repose sur ce que nous pouvons apprendre de la Nature, permet de proposer de nouveaux catalyseurs originaux aux propriétés innovantes. La synthèse de catalyseurs, reproduisant la réactivité de la  $\text{N}_2\text{OR}$ , faciles à produire, peu coûteux et plus robustes que l'enzyme dont ils s'inspirent, pourrait être une nouvelle solution pour la remédiation de  $\text{N}_2\text{O}$ .

## A. Développement de l'approche bio-inspirée pour le centre CuZ

L'approche bio-inspirée de la réactivité du centre CuZ de la réductase de l'oxyde nitreux suivie par l'équipe de Tolman est exemplaire.<sup>141</sup> Afin de mimer l'activité de ce centre CuZ [(His)<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>S] et d'apporter des preuves supplémentaires au mécanisme proposé pour cette enzyme, l'équipe a synthétisé des complexes polynucléaires de cuivre possédant des atomes de soufre et d'azote coordinants. Aucun complexe de cuivre à l'état réduit n'était alors décrit dans la littérature pour sa réactivité avec N<sub>2</sub>O. En utilisant un complexe de cuivre valence mixte trinuécléaire ponté par une molécule de disulfure inorganique (Schéma 20), une activité N<sub>2</sub>OR non catalytique et à basse température a été mise en évidence. Le complexe [LCu(CH<sub>3</sub>CN)]SbF<sub>6</sub> (L = 1,4,7-triméthyl-triazacyclononane) mis en présence de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> à -20°C permet d'obtenir une entité trinuécléaire {[L<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]}<sup>2+</sup> valence mixte active possédant un cœur [Cu<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

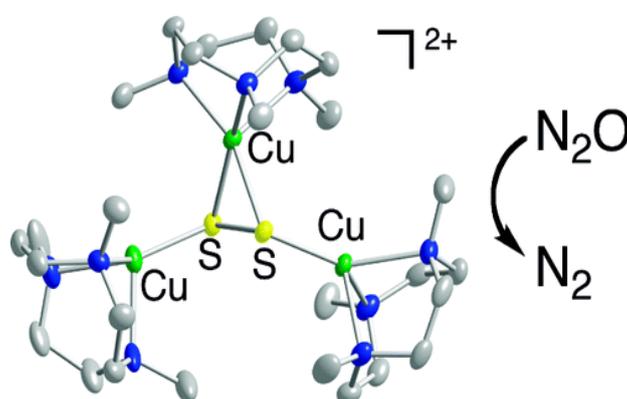


Schéma 20. Complexe de cuivre bio-inspiré capable de réduire N<sub>2</sub>O à -80°C.

Ce complexe, en solution dans du dichlorométhane et sous atmosphère d'hélium à -80 °C, réduit lentement N<sub>2</sub>O (introduit en excès,  $t_{1/2}$  = 6 h). La production de N<sub>2</sub> est détectée en GC-MS et montre que cette réaction est quantitative (par rapport au complexe). Le produit final obtenu est un complexe oxydé {[L<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sup>+</sup> possédant deux ligands hydroxo. D'un point de vue mécanistique, les auteurs suggèrent qu'un pré-équilibre ([L<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ↔ [L<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup> + [LCu]<sup>+</sup>) s'établit au sein du milieu et conduit à la formation de l'espèce dinucléaire valence mixte [L<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup> réactive.

## B. Approche choisie au laboratoire

Le laboratoire a également choisi de suivre une approche bio-inspirée du centre CuZ de la N<sub>2</sub>OR. Le choix de l'architecture du ligand s'est porté sur une charpente thiophénol substituée en *ortho* et *para* par des groupements azotés (Figure 18). Cette structure présente l'avantage d'apporter l'atome de soufre pouvant ponter les ions cuivre et ainsi de mimer le motif μ-S<sup>2-</sup> du centre CuZ. Les atomes d'azote mimant les sites de coordination des acides aminés histidines sont introduits *via* des

groupements pyridines. Un ligand disulfure original,  $L^{Me}BPA^{S-S}$ , a été synthétisé. En présence de sel cuivreux la liaison disulfure de ce ligand est réduite ce qui entraîne la formation d'un complexe dinucléaire valence mixte possédant un cœur  $\{Cu_2(\mu-S)\}$ , **[1]**. Ce complexe, qui a pu être cristallisé (Figure 18) présente la particularité de posséder une liaison métal-métal, liaison confirmée par une approche théorique.

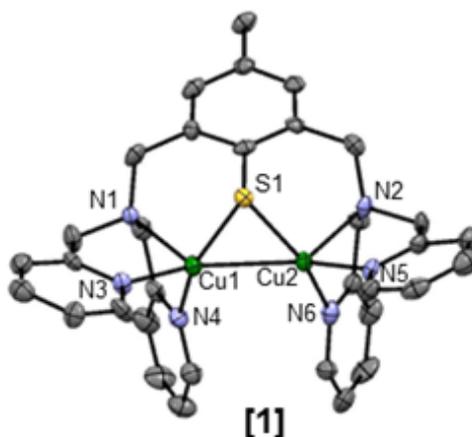


Figure 18. Structure de **[1]**, complexe dinucléaire valence mixte synthétisé au laboratoire.

De plus, il a pu être mis en évidence par spectroscopies UV-vis-NIR, RPE et par électrochimie la délocalisation de la valence entre les deux ions cuivre (Tableau 10).

Techniques	Observations		
UV-vis proche infrarouge et assignement TD-DFT	537 nm $N_{\text{ligand}} \rightarrow Cu$	816 nm $S_{\text{ligand}} \rightarrow Cu$	1117 nm $\psi \rightarrow \psi^*$
RPE	Meilleures simulations $g = (2.218, 2.152, 2.021)$ , $ACu1 = (370, 200, 5)$ , and $ACu2 = (240, 210, 25)$ en MHz		
Electrochimie	Deux vagues quasiment réversibles, $K_{com} = 10^2$		

Tableau 10. Principales caractéristiques du complexe **[1]**.

*Malheureusement, ce complexe s'est montré inactif vis-à-vis de la réduction de  $N_2O$ .*

Malgré une littérature relativement abondante, très peu des systèmes décrits sont capables de réduire  $N_2O$  de façon catalytique. Il apparait donc nécessaire d'apporter de nouvelles solutions concernant sa réduction. Mon projet de thèse se base sur ce constat et sur les résultats obtenus à partir du complexe **[1]**, l'objectif de ce travail étant de modifier ce dernier afin qu'il soit capable d'activer  $N_2O$ . En se basant sur l'hypothèse que l'approche de  $N_2O$  n'est pas favorisée en raison de la sphère de coordination saturée des ions cuivre dans le complexe **[1]**, l'introduction de positions labiles a été envisagée. Cette démarche a pour but la compréhension des paramètres nécessaires à

l'activation de ce gaz, pour permettre à terme le développement de systèmes catalytiques fonctionnant en conditions douces et en milieu homogène.

## V. Références bibliographiques

- (1) Ravishankara, A. R.; Daniel, J. S.; Portmann, R. W., *Science* **2009**, *326*, 123-125.
- (2) Wuebbles, D. J., *Science* **2009**, *326*, 56-57.
- (3) Kuai, L. P.; Verstraete, W., *Applied and Environmental Microbiology* **1998**, *64*, 4500-4506.
- (4) Blackmer, A. M.; Bremner, J. M.; Schmidt, E. L., *Applied and Environmental Microbiology* **1980**, *40*, 1060-1066.
- (5) Knowles, R., *Microbiological Reviews* **1982**, *46*, 43-70.
- (6) Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Schoffel, K.; Moulijn, J. A., *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *44*, 117-151.
- (7) Leont'ev, A.; Fomicheva, O. g.; Proskurnina, M.; Zefirov, N., *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 91-104.
- (8) The Environmental Chemistry of Trace Atmospheric Gases, U. S. E. P. A., Washington, 2011.
- (9) Prather, M. J., *Science* **1998**, *279*, 1339-1341.
- (10) Crutzen, P. J., *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **1970**, *96*, 320-325.
- (11) Riley, B. W.; Richmond, J. R., *Catalysis Today* **1993**, *17*, 277-284.
- (12) Armor, J. N., *Applied Catalysis B-Environmental* **1992**, *1*, 221-256.
- (13) Griggs, J. L.; Rao, K. N.; Jones, L. H.; Potter, R. M., *Journal of Molecular Spectroscopy* **1968**, *25*, 34-61.
- (14) Trogler, W. C., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *187*, 303-327.
- (15) Huheey, J. E.; Harper, Inorganic chemistry : principles of structure and reactivity, 1983.
- (16) Tolman, W. B., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1018-1024.
- (17) Banks, R. G. S.; Henderso.Rj; Pratt, J. M., *Chemical Communications* **1967**, 387-388.
- (18) Kapteijn, F.; RodriguezMirasol, J.; Moulijn, J. A., *Applied Catalysis B-Environmental* **1996**, *9*, 25-64.
- (19) Alini, S.; Basile, F.; Blasioli, S.; Rinaldi, C.; Vaccari, A., *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, *70*, 323-329.
- (20) Jiang, H.; Wang, H.; Liang, F.; Wert, S.; Schiestel, T.; Caro, J., *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 2983-2986.
- (21) Kondratenko, E. V.; Ovsitser, O., *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 3227-3229.
- (22) Li, Y. J.; Armor, J. N., *Applied Catalysis B-Environmental* **1992**, *1*, 21-29.
- (23) Zecchina, A.; Rivallan, M.; Berlier, G.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3483-3499.
- (24) Xia, H.; Sun, K.; Feng, Z.; Li, C., *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 542-548.
- (25) Li, Y.; Xia, H.; Fan, F.; Feng, Z.; Santen, R. A. v.; Hensen, E. J. M.; Li, C., *Chemical Communications* **2008**, 774-776.
- (26) Long, J.; Wang, X.; Ding, Z.; Zhang, Z.; Lin, H.; Dai, W.; Fu, X., *Journal of Catalysis* **2009**, *264*, 163-174.
- (27) Stephan, D. W., *Frustrated Lewis Pairs I: Uncovering and Understanding* **2013**, *332*, 1-44.
- (28) Otten, E.; Neu, R. C.; Stephan, D. W., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9918-9919.
- (29) Menard, G.; Hatnean, J. A.; Cowley, H. J.; Lough, A. J.; Rawson, J. M.; Stephan, D. W., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 6446-6449.

- (30) Scopelliti, R.; Severin, K.; Solari, E.; Tskhovrebov, A. G.; Vuichoud, B., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 9486-9492.
- (31) Kelly, M. J.; Gilbert, J.; Tirfoin, R.; Aldridge, S., *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, *52*, 14094-14097.
- (32) Vaughan, G. A.; Sofield, C. D.; Hillhouse, G. L., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5491-5493.
- (33) Piro, N. A.; Lichterman, M. F.; Harman, W. H.; Chang, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2108-2111.
- (34) Armor, J. N.; Taube, H., *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 6874-6876.
- (35) Armor, J. N.; Taube, H., *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2560-2561.
- (36) Diamantis, A. A.; Sparrow, G. J., *Chemical Communications* **1970**, 819-820.
- (37) Diamantis, A. A.; Sparrow, G. J.; Snow, M. R.; Norman, T. R., *Australian Journal of Chemistry* **1975**, *28*, 1231-1244.
- (38) Paulat, F.; Kuschel, C.; Praneeth, V. K. K.; Sander, O.; Lehnert, N., *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 6979-6994.
- (39) Fu-Tai Tuan, D.; Hoffmann, R., *Inorganic Chemistry* **1895**, *24*, 871-876.
- (40) Heinemann, C.; Schwarz, H., *Chemistry-a European Journal* **1995**, *1*, 7-11.
- (41) Johnson, A. R.; Davis, W. M.; Cummins, C. C.; Serron, S.; Nolan, S. P.; Musaev, D. G.; Morokuma, K., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 2071-2085.
- (42) Khoroshun, D. V.; Musaev, D. G.; Morokuma, K., *Organometallics* **1999**, *18*, 5653-5660.
- (43) Cavigliasso, G.; Criddle, A.; Kim, H. S.; Stranger, R.; Yates, B. F., *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 4631-4634.
- (44) Reeds, J. P.; Yonke, B. L.; Zavalij, P. Y.; Sita, L. R., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18602-18605.
- (45) Tskhovrebov, A. G.; Solari, E.; Wodrich, M. D.; Scopelliti, R.; Severin, K., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 1471-1473.
- (46) Tskhovrebov, A. G.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Severin, K., *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 11688-11690.
- (47) Bottomley, F., *Polyhedron* **1992**, *11*, 1707-1731.
- (48) Howard, W. A.; Trnka, T. M.; Waters, M.; Parkin, G., *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *528*, 95-121.
- (49) Bottomley, F.; Brintzinger, H. H., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1978**, 234-235.
- (50) Bottomley, F.; Paez, D. E.; White, P. S., *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5581-5582.
- (51) Bottomley, F.; Paez, D. E.; White, P. S., *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5651-5657.
- (52) Bottomley, F.; Magill, C. P.; Zhao, B. Y., *Organometallics* **1990**, *9*, 1700-1701.
- (53) Bottomley, F.; Magill, C. P.; Zhao, B. Y., *Organometallics* **1991**, *10*, 1946-1954.
- (54) Bottomley, F.; Chen, J. H.; Macintosh, S. M.; Thompson, R. C., *Organometallics* **1991**, *10*, 906-912.
- (55) Bottomley, F.; Egharevba, G. O.; Lin, I. J. B.; White, P. S., *Organometallics* **1985**, *4*, 550-553.
- (56) Baranger, A. M.; Hanna, T. A.; Bergman, R. G., *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 10041-10046.
- (57) Evans, W. J.; Grate, J. W.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L., *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 405-409.
- (58) Berg, D. J.; Burns, C. J.; Andersen, R. A.; Zalkin, A., *Organometallics* **1989**, *8*, 1865-1870.
- (59) Yao, S.; Driess, M., *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 276-287.

- (60) Gehrman, T.; Lloret-Fillol, J.; Herrmann, H.; Wade, H.; Gade, L. H., *Organometallics* **2013**, *32*, 3877-3889.
- (61) Azhakar, R.; Proepper, K.; Dittrich, B.; Roesky, H. W., *Organometallics* **2012**, *31*, 7586-7590.
- (62) Smith, M. R.; Matsunaga, P. T.; Andersen, R. A., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 7049-7050.
- (63) Kisko, J. L.; Hascall, T.; Parkin, G., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7609-7610.
- (64) Figueroa, J. S.; Cummins, C. C., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4020-4021.
- (65) Harman, W. H.; Chang, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15128-15129.
- (66) Andino, J. G.; Kilgore, U. J.; Pink, M.; Ozarowski, A.; Krzystek, J.; Telsler, J.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J., *Chemical Science* **2010**, *1*, 351-356.
- (67) Cavaliere, V. N.; Crestani, M. G.; Pinter, B.; Pink, M.; Chen, C.-H.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10700-10703.
- (68) Crestani, M. G.; Hickey, A. K.; Gao, X.; Pinter, B.; Cavaliere, V. N.; Ito, J.-I.; Chen, C.-H.; Mindiola, D. J., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14754-14767.
- (69) Yonke, B. L.; Reeds, J. P.; Zavalij, P. Y.; Sita, L. R., *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 12342-12346.
- (70) Arzoumanian, H.; Nuel, D.; Sanchez, J., *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, *65*, 9-11.
- (71) Banks, R. G. S.; Henderso.Rj; Pratt, J. M., *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* **1968**, 2886-2889.
- (72) Yamamoto, A.; Kitazume, S.; Pu, L. S.; Ikeda, S., *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 371-380.
- (73) Beloglazkina, E. K.; Majouga, A. G.; Moiseeva, A. A.; Zyk, N. V.; Zefirov, N. S., *Mendeleev Communications* **2009**, *19*, 69-71.
- (74) Chernysheva, A. N.; Beloglazkina, E. K.; Moiseeva, A. A.; Antipin, R. L.; Zyk, N. V.; Zefirov, N. S., *Mendeleev Communications* **2012**, *22*, 70-72.
- (75) Lee, J. D.; Fang, W. P.; Li, C. S.; Cheng, C. H., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1991**, 1923-1927.
- (76) Li, C. S.; Sun, K. S.; Cheng, C. H., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1992**, 1025-1029.
- (77) Yamada, T.; Suzuki, K.; Hashimoto, K.; Ikeno, T., *Chemistry Letters* **1999**, 1043-1044.
- (78) Saito, S.; Ohtake, H.; Umezawa, N.; Kobayashi, Y.; Kato, N.; Hirobe, M.; Higuchi, T., *Chemical Communications* **2013**, *49*, 8979-8981.
- (79) Barrientos, C.; Ghosh, C. K.; Graham, W. A. G.; Thomas, M. J., *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *394*, 31-34.
- (80) Bottomley, F.; Darkwa, J., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1988**, 2505-2506.
- (81) Horn, B.; Limberg, C.; Herwig, C.; Feist, M.; Mebs, S., *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8243-8245.
- (82) Hall, K. A.; Mayer, J. M., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10402-10411.
- (83) Vaughan, G. A.; Rupert, P. B.; Hillhouse, G. L., *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5538-5539.
- (84) Vaughan, G. A.; Hillhouse, G. L.; Lum, R. T.; Buchwald, S. L.; Rheingold, A. L., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 7215-7217.
- (85) Vaughan, G. A.; Hillhouse, G. L.; Rheingold, A. L., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 7994-8001.
- (86) Matsunaga, P. T.; Hillhouse, G. L.; Rheingold, A. L., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2075-2077.
- (87) Koo, K. M.; Hillhouse, G. L.; Rheingold, A. L., *Organometallics* **1995**, *14*, 456-460.

- (88) Koo, K.; Hillhouse, G. L., *Organometallics* **1998**, *17*, 2924-2925.
- (89) Matsunaga, P. T.; Mavropoulos, J. C.; Hillhouse, G. L., *Polyhedron* **1995**, *14*, 175-185.
- (90) Harrold, N. D.; Waterman, R.; Hillhouse, G. L.; Cundari, T. R., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12872-12873.
- (91) Sgro, M. J.; Dahcheh, F.; Stephan, D. W., *Organometallics* **2014**, *33*, 578-586.
- (92) Kaplan, A. W.; Bergman, R. G., *Organometallics* **1997**, *16*, 1106-1108.
- (93) Kaplan, A. W.; Bergman, R. G., *Organometallics* **1998**, *17*, 5072-5085.
- (94) Tskhovrebov, A. G.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Severin, K., *Organometallics* **2012**, *31*, 7235-7240.
- (95) Whited, M. T.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16476-16477.
- (96) Bleeke, J. R.; Behm, R., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 8503-8511.
- (97) Holm, R. H.; Solomon, E. I., *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2237-2237.
- (98) Moriebel, M. M.; McMillin, D. R.; Antholine, W. E., *Biochemical Journal* **1986**, *235*, 415-420.
- (99) Himmelwright, R. S.; Eickman, N. C.; Solomon, E. I., *Biochemical and Biophysical Research Communications* **1979**, *86*, 628-634.
- (100) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E., *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2563-2605.
- (101) Brown, K.; Tegoni, M.; Prudencio, M.; Pereira, A. S.; Besson, S.; Moura, J. J.; Moura, I.; Cambillau, C., *Nature Structure Molecular Biololy* **2000**, *7*, 191-195.
- (102) Matsubar.T; Iwasaki, H., *Journal of Biochemistry* **1972**, *71*, 747-759.
- (103) Zumft, W. G.; Matsubara, T., *Febs Letters* **1982**, *148*, 107-112.
- (104) Brown, K.; Djinovic-Carugo, K.; Haltia, T.; Cabrito, I.; Saraste, M.; Moura, J. J. G.; Moura, I.; Tegoni, M.; Cambillau, C., *Journal of Biological Chemistry* **2000**, *275*, 41133-41136.
- (105) Haltia, T.; Brown, K.; Tegoni, M.; Cambillau, C.; Saraste, M.; Mattila, K.; Djinovic-Carugo, K., *Biochem. J.* **2003**, *369*, 77-88.
- (106) Paraskevopoulos, K.; Antonyuk, S. V.; Sawers, R. G.; Eady, R. R.; Hasnain, S. S., *Journal of Molecular Biology* **2006**, *362*, 55-65.
- (107) Rasmussen, T.; Berks, B. C.; Sanders-Loehr, J.; Dooley, D. M.; Zumft, W. G.; Thomson, A. J., *Biochemistry* **2000**, *39*, 12753-12756.
- (108) Fujita, K.; Chan, J. M.; Bollinger, J. A.; Alvarez, M. L.; Dooley, D. M., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, *101*, 1836-1844.
- (109) Beinert, H., *European Journal of Biochemistry* **1997**, *245*, 521-532.
- (110) Rasmussen, T.; Berks, B. C.; Butt, J. N.; Thomson, A. J., *Biochemical Journal* **2002**, *364*, 807-815.
- (111) Kroneck, P. M. H.; Antholine, W. A.; Riester, J.; Zumft, W. G., *FEBS Letters* **1988**, *242*, 70-74.
- (112) Antholine, W. E.; Kastrau, D. H. W.; Steffens, G. C. M.; Buse, G.; Zumft, W. G.; Kroneck, P. M. H., *European Journal of Biochemistry* **1992**, *209*, 875-881.
- (113) Coyle, C. L.; Zumft, W. G.; Kroneck, P. M. H.; Korner, H.; Jakob, W., *European Journal of Biochemistry* **1985**, *153*, 459-467.
- (114) Dell'Acqua, S.; Pauleta, S. R.; Moura, J. J. G.; Moura, I., *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **2012**, *367*, 1204-1212.
- (115) Farrar, J. A.; Zumft, W. G.; Thomson, A. J., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1998**, *95*, 9891-9896.
- (116) Riester, J.; Zumft, W. G.; Kroneck, P. M. H., *European Journal of Biochemistry* **1989**, *178*, 751-762.
- (117) Snyder, S. W.; Hollocher, T. C., *Journal of Biological Chemistry* **1987**, *262*, 6515-6525.
- (118) Soohoo, C. K.; Hollocher, T. C., *Journal of Biological Chemistry* **1991**, *266*, 2203-2209.
- (119) Pomowski, A.; Zumft, W. G.; Kroneck, P. M. H.; Einsle, O., *Nature* **2011**, *477*, 234-143.

- (120) Johnston, E. M.; Dell'Acqua, S.; Ramos, S.; Pauleta, S. R.; Moura, I.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 614-617.
- (121) Chen, P.; Cabrito, I.; Moura, J. J. G.; Moura, I.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10497-10507.
- (122) Solomon, E. I.; Heppner, D. E.; Johnston, E. M.; Ginsbach, J. W.; Cirera, J.; Qayyum, M.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Hadt, R. G.; Tian, L., *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 3659-3853.
- (123) Farrar, J. A.; Thomson, A. J.; Cheesman, M. R.; Dooley, D. M.; Zumft, W. G., *Febs Letters* **1991**, *294*, 11-15.
- (124) Ghosh, S.; Gorelsky, S. I.; Chen, P.; Cabrito, I.; Moura, J. J. G.; Moura, I.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15708-15709.
- (125) Chan, J. M.; Bollinger, J. A.; Grewell, C. L.; Dooley, D. M., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3030-3031.
- (126) Dell'Acqua, S.; Pauleta, S.; Paes de Sousa, P.; Monzani, E.; Casella, L.; Moura, J.; Moura, I., *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2010**, *15*, 967-976.
- (127) Gorelsky, S. I.; Ghosh, S.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 278-290.
- (128) Lee, Y.; Lee, D.-H.; Sarjeant, A. A. N.; Karlin, K. D., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, *101*, 1845-1858.
- (129) Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Morooka, Y., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 3210-3212.
- (130) Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 9232-9233.
- (131) Lee, W. Z.; Tolman, W. B., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5656-5658.
- (132) Randall, D. W.; George, S. D.; Holland, P. L.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Tolman, W. B.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11632-11648.
- (133) Holland, P. L.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6331-6332.
- (134) Gennari, M.; Pecaut, J.; DeBeer, S.; Neese, F.; Collomb, M.-N.; Duboc, C., *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 5661-5665.
- (135) Rammal, W.; Belle, C.; Beguin, C.; Duboc, C.; Philouze, C.; Pierre, J. L.; Le Pape, L.; Bertaina, S.; Saint-Aman, E.; Torelli, S., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 10355-10362.
- (136) Yoshiki Ueno, Y. T., and Shinobu Itoh, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12428-12429.
- (137) Itoh, S.; Nagagawa, M.; Fukuzumi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4087-4088.
- (138) Branscombe, N. D. J.; Blake, A. J.; MarinBecerra, A.; Li, W. S.; Parsons, S.; RuizRamirez, L.; Schroder, M., *Chemical Communications* **1996**, 2573-2574.
- (139) Houser, R. P.; Halfen, J. A.; Young, V. G.; Blackburn, N. J.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 10745-10746.
- (140) Houser, R. P.; Young, V. G.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2101-2102.
- (141) Bar-Nahum, I.; Gupta, A. K.; Huber, S. M.; Ertem, M. Z.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2812-2814.



---

# Chapitre II

---



# Synthèse, caractérisation, spéciation en solution et réactivité d'un complexe dinucléaire de cuivre bio-inspiré de la réductase de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>OR)

Dans le cadre du développement de complexes bio-inspirés de la N<sub>2</sub>OR, le complexe **[1]** a précédemment pu être synthétisé au laboratoire.<sup>1</sup> Il s'agit d'un complexe dinucléaire de cuivre valence mixte (VM) possédant un ligand à charpente thiophénol disubstituée en positions *ortho* par des bras N-N'-aminométhylpyridine (Schéma 21). Chaque ion cuivre est pentacoordiné, par deux atomes d'azote provenant de chacune des pyridines, un atome d'azote de l'amine tertiaire ainsi que par l'atome de soufre pontant. Aucun ligand exogène ne coordine les ions cuivre dans ce complexe. Cependant, il présente la particularité de posséder une liaison métal-métal complétant la sphère de coordination des métaux.

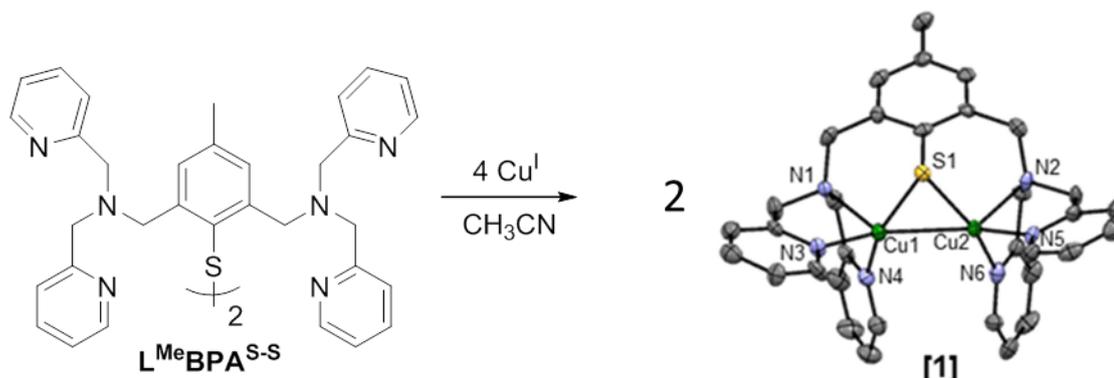


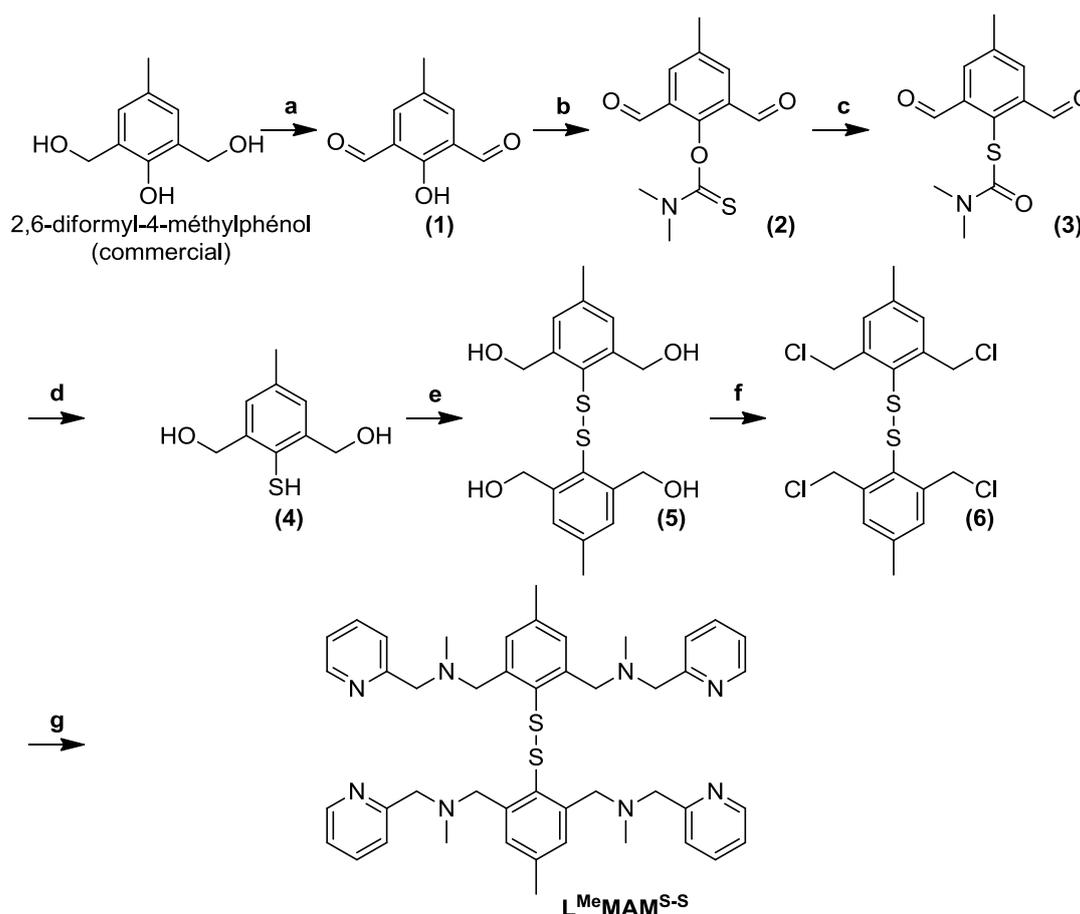
Schéma 21. Synthèse et représentation ORTEP du premier complexe dinucléaire de cuivre bio-inspiré développé au laboratoire **[1]** (code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre).

Cette entité présente le motif minimal  $\{Cu_2(\mu-S)\}$  supposé être indispensable à la réduction de N<sub>2</sub>O, ainsi que des ligands azotés mimant les histidines du site actif CuZ.<sup>2</sup> Cependant, les premiers tests ont montré que ce complexe est inactif vis-à-vis de la fixation et de la réduction de N<sub>2</sub>O. La principale hypothèse émise alors a été la présence d'une sphère de coordination saturée des ions cuivre par des atomes coordinants du ligand. D'après le mécanisme proposé, la fixation de N<sub>2</sub>O semble être l'étape clef pour permettre son activation.<sup>2</sup> Or, dans ce modèle, il semble difficile que N<sub>2</sub>O, qui est un mauvais ligand, puisse déplacer l'un des bras pyridines du ligand coordonnés aux métaux. Afin de faciliter les interactions entre N<sub>2</sub>O et les ions cuivre et ainsi lui permettre de se fixer, il a été envisagé de réduire le nombre d'atomes coordinants du ligand. Dans ce contexte, nous avons donc mis en

place la synthèse d'une nouvelle espèce possédant de potentielles positions échangeables qui permettraient ainsi une interaction directe entre le métal et  $N_2O$ . Nous avons opté pour un ligand dans lequel une des pyridines du ligand  $L^{Me}BPA^{S-S}$  est remplacée par un groupement méthyle. La synthèse de ce nouveau ligand, noté  $L^{Me}MAM^{S-S}$ , ainsi que son comportement en présence de  $Cu^I$  et la réactivité du complexe de cuivre correspondant sont détaillés ci-dessous.

## I. Synthèse du ligand $L^{Me}MAM^{S-S}$ et du complexe de cuivre correspondant

La voie de synthèse suivie pour la préparation du ligand  $L^{Me}MAM^{S-S}$  est présentée sur le Schéma 22. Elle est commune à celle déjà élaborée pour  $L^{Me}BPA^{S-S}$  jusqu'au synthon (3). Le ligand 4-méthyl-2,6-bis((N,N'-méthylaminométhyl)pyridine)-thiophényldisulfure, noté  $L^{Me}MAM^{S-S}$ , est ainsi obtenu à partir du 2,6-diformyl-4-méthylphénol commercial par une synthèse multi-étapes.



a)  $MnO_2$  /  $CHCl_3$  / reflux ; b) Chlorure de diméthylthiocarbamoyl / DABCO / DMF / TA ; c)  $BF_3 \cdot Et_2O$  /  $Et_2Cl_2$  / reflux ; d)  $LiAlH_4$  / THF distillé / reflux ; e)  $Et_3N$  /  $O_2$  / TA ; f)  $SOCl_2$  / DMF /  $CH_2Cl_2$  distillé / TA ; g) [(méthylamino)méthyl]pyridine / DIEA /  $CH_2Cl_2$  distillé / TA.

Schéma 22. Synthèse en sept étapes du ligand  $L^{Me}MAM^{S-S}$ .

Au cours de la première étape **(a)**, les fonctions alcools benzyliques du 2,6-diformyl-4-méthylphénol subissent une oxydation sélective par le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ).<sup>3</sup> Le groupement phénol peut alors être fonctionnalisé par réaction avec le chlorure de diméthylthiocarbamoyle **(b)** conduisant au produit **(2)**, le O-(2,6-diformyl-4-méthylphényl)diméthylthiocarbamate. Cette deuxième étape est cruciale, permettant l'introduction de l'atome de soufre dans la molécule. La troisième étape **(c)**, qui consiste en un réarrangement de Kwart,<sup>4</sup> permet l'obtention du synthon thiophénol sous une forme protégée, le S-(2,6-diformyl-4-méthylphényl)diméthylthiocarbamate **(3)**. La déprotection et la réduction simultanées de ce composé **(d)** sont effectuées par action du tétrahydroaluminat de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ )<sup>5</sup> et mènent à l'obtention du produit **(4)** en mélange avec le produit **(5)**. En effet, cette espèce **(4)** dimérise facilement en présence de dioxygène. Seule la forme disulfure **(5)** du ligand a pu être isolée pure, par oxydation à l'oxygène en milieu basique du mélange monomère **(4)** et dimère **(5, e)**. Des cristaux exploitables par diffraction des RX de **(5)** ont été obtenus et la structure de cet intermédiaire a ainsi pu être obtenue avec une résolution de 8 % (Figure 19, gauche). En présence de chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), le [4-méthyl-2,6-bis(chloro)]-thiophényldisulfure est obtenu **(6, f)**.<sup>6</sup> Sa structure cristallographique a également pu être déterminée par diffraction aux RX avec une résolution de 6 % (Figure 19, droite). Les données cristallographiques des composés **(5)** et **(6)** sont présentées en annexe. Cette molécule **(6)** est un intermédiaire clef de la synthèse puisqu'elle présente l'avantage de pouvoir être par la suite fonctionnalisée par diverses amines. Ici, la substitution nucléophile par la 2-[(méthylamino)méthyl]pyridine en milieu basique **(g)** conduit au ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  sous la forme d'une huile orange, avec un rendement global d'environ 7 %.

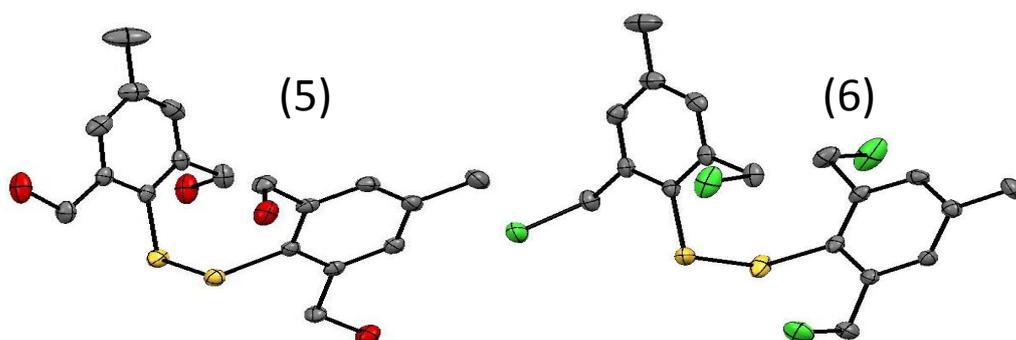


Figure 19. Représentations ORTEP des composés **(5)** et **(6)** (code couleur : gris = carbone, vert = chlore, jaune = soufre, rouge = oxygène). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Le ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , ainsi qu'en spectrométrie de masse. On peut noter que cette technique a permis l'observation du ligand sous la forme d'un pic moléculaire à  $m/z = 393,2$  correspondant au ligand monomérique monochargé (rupture du pont disulfure dans l'appareil). Une fois ce ligand caractérisé, la synthèse du complexe de cuivre a pu être réalisée.

Lorsqu'une solution de ligand  $L^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  dans de l'acétone est mise en présence de sel cuivreux  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{OTf})$  dans de l'acétone, la solution prend instantanément une coloration bordeaux foncée. Après 30 minutes d'agitation, le complexe est précipité à l'éther diéthylique et obtenu sous forme d'une poudre noire. Ce complexe a été caractérisé par la plupart des techniques disponibles au laboratoire.

## II. Caractérisation du complexe

### A. Structure cristallographique et études théoriques

Des monocristaux du complexe, exploitables par diffraction des RX, ont pu être obtenus par diffusion en bicouche de pentane dans une solution de complexe dans de l'acétone, en boîte à gant. La structure cristallographique du complexe ainsi que les principales longueurs de liaisons et angles sont représentées Tableau 11 en comparaison avec [1]. Les données cristallographiques sont en annexe.

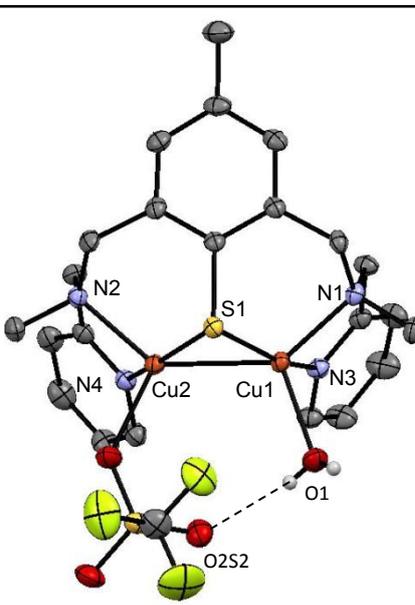
	$[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ (Å)		[1] (Å)	
	<b>Cu(1)-Cu(2)</b>	<b>2.5674(4)</b>	<b>Cu(1)-Cu(2)</b>	<b>2.576(13)</b>
	Cu(1)-S1	2.1806(5)	Cu(1)-S(1)	2.177(2)
	Cu(1)-N(1)	2.0627(16)	Cu(1)-N(1)	2.127(7)
	Cu(1)-N(3)	1.9774(16)	Cu(1)-N(3)	2.119(6)
	Cu(1)-O(1)	2.1643(17)	Cu(1)-N(4)	1.98(7)
	Cu(2)-S	2.1686(5)	Cu(2)-N(2)	2.115(7)
	Cu(2)-O(1)S(2)	2.2115(15)	Cu(2)-N(5)	2.124(7)
	Cu(2)-N(2)	2.0737(16)	Cu(2)-N(6)	1.998(7)
	Cu(2)-N(4)	1.9562(17)	Cu(2)-S(1)	2.193(2)
	Cu(1)-S-Cu(2)	72.358(17)	Cu(1)-S-Cu(2)	71.53(9)
	S-Cu(1)-Cu(2)	53.604(15)	S(1)-Cu(1)-Cu(2)	53.69(4)
	S-Cu(2)-Cu(1)	54.038(15)	S-Cu(2)-Cu(1)	54.78(6)

Tableau 11. Gauche : représentation ORTEP de l'unité monocationique  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (150 K, code couleur : gris = carbone, bleu = azote, orange = cuivre, jaune = soufre, rouge = oxygène, blanc = hydrogène). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, excepté ceux de la molécule d'eau. Droite : longueurs de liaison et angles caractéristiques des complexes  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  et [1].

Cette nouvelle entité, notée  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , est un complexe dinucléaire du cuivre obtenu par la coupure réductrice du pont disulfure du ligand synthétisé précédemment. Comme

pour le complexe **[1]**, l'unité monocationique  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  observée est en accord avec un état VM  $\text{Cu}_2^{\text{II,I}}$ .<sup>1</sup> Deux équivalents de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sont oxydés en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par réduction de la liaison disulfure. Chaque ion cuivre est pentacoordiné, cependant la structure présente une dissymétrie. En effet, bien que chacun des ions cuivre soit coordonné de façon similaire par deux atomes d'azote et l'atome de soufre pontant provenant du ligand, la coordination par deux ligands exogènes différents vient les distinguer. Alors que l'un des ions cuivre se trouve coordonné par l'atome d'oxygène d'une molécule de triflate, le second présente dans sa sphère de coordination une molécule d'eau. Pour ces deux centres métalliques, la géométrie peut être décrite comme une pyramide à base carrée distordue avec des paramètres angulaires  $\tau$  de 0,29 pour Cu1 et de 0,36 pour Cu2 ( $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ ).<sup>7</sup> Tout comme **[1]**, cette entité pourrait posséder une liaison cuivre-cuivre qui apparaîtrait comme l'une des plus longues (2,57 Å) jamais décrites dans la littérature. Ces liaisons sont généralement observées pour des distances comprises entre 2,39 et 2,45 Å.<sup>8-13</sup> Une liaison hydrogène, entre la molécule d'eau coordonnée et l'ion triflate, est également mise en évidence dans cette unité et pourrait contribuer à la stabilisation de la structure ( $\text{S2O2}\cdots\text{H-O1} = 2,132 \text{ \AA}$ ,  $\text{S2O2}\cdots\text{H-O1} = 137^\circ$ ). La distance mesurée pour la liaison Cu-OTf (2,212 Å) présente une valeur intermédiaire par rapport aux distances généralement décrites dans la littérature pour des liaisons  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OTf}$  ou  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OTf}$ .<sup>14</sup> De plus, les distances Cu- $\text{N}_{\text{pyridine}}$ , Cu- $\text{N}_{\text{tertiaire}}$  et Cu-S sont très proches pour les deux ions cuivre. De ce fait, les degrés d'oxydation des cations métalliques dans l'unité  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  ne sont pas cristallographiquement différenciables, ce qui peut présager d'une valence totalement délocalisée à l'état cristallin et à 150 K.

*Cette molécule possède donc le motif  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-S})\}$  ainsi que des positions potentiellement échangeables, comme souhaité, qui sont occupées ici par des molécules d'eau et de triflate. Les données cristallographiques concernant le motif  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-S})\}$  sont jusqu'ici quasi-identiques à celles du complexe **[1]**. En effet, la distance Cu-Cu est du même ordre de grandeur pour les deux complexes, tout comme les distances Cu- $\text{N}_{\text{pyridine}}$ , Cu- $\text{N}_{\text{tertiaire}}$  et Cu-S.*

La détermination de cette structure cristallographique a permis de mener une étude théorique de la structure électronique du complexe, en collaboration avec le Dr Maylis Orio du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université Lille 1. La structure a été optimisée par calcul de chimie quantique basé sur l'approche DFT (*Density Functional Theory* - théorie de la fonctionnelle de la densité) et présente un bon accord avec les données cristallographiques. L'analyse des populations de spin de Mülliken indique une distribution équivalente de la densité de spin entre les atomes de cuivre et l'atome de soufre, avec des populations de spin positives identifiées pour Cu1 (0,27), Cu2 (0,27) et le soufre (0,23). La densité de spin du cœur  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-S})\}$  représente 77 % de la densité de spin totale, les 23 % restant étant répartis sur les cycles

pyridiniques (Figure 20). Sans surprise, l'orbitale moléculaire simplement occupée (*Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO*) du complexe présente un fort caractère métallique et se compose à 57 % des orbitales atomiques du cuivre et à 20 % de celles du soufre. La composition de la SOMO est caractéristique d'une interaction  $\sigma$  antiliante entre les orbitales  $3d_{z^2}$  du cuivre et  $3p_x$  du soufre. La contribution des orbitales de l'atome de soufre dans la SOMO suggère un degré non-négligeable de covalence pour la liaison Cu-S. Ces résultats semblent mettre en évidence un état VM de classe III pour ce complexe, qui est confirmé par l'analyse des populations naturelles (*Natural Population Analysis, NPA*). Cette analyse démontre l'inéquivalence de charge entre les deux centres à cuivre (population positive de 0,97 et 1, respectivement) et le centre soufre (population partiellement négative de -0,25). Ceci est en accord avec une espèce complètement délocalisée  $\text{Cu}^{+1,5}\text{-Cu}^{+1,5}$ . L'existence d'une potentielle liaison Cu-Cu a été évaluée en utilisant l'analyse d'ordre de liaison naturelle (*Natural Bond Order analysis, NBO*). L'index de liaison de Wiberg obtenu pour le complexe présente une valeur similaire à celui déterminé pour **[1]**, 0,39 vs 0,40. Cet index rend compte de la densité électronique entre deux atomes de cuivre sachant qu'une valeur proche de 1 décrit un système covalent, tandis qu'une valeur proche de 0 décrit un système ionique. Ici, la valeur obtenue indique que la liaison Cu-Cu présente un caractère intermédiaire entre une interaction ionique et une liaison covalente, suggérant ainsi que les deux ions cuivre communiquent entre eux par le biais d'une liaison à 3 électrons (liaisons à nombre d'électrons impairs). Une représentation sans équivoque de la liaison Cu-Cu extraite de l'analyse NBO indique un recouvrement sigma ( $\sigma$  sd/sd) entre les deux centres métalliques. L'orbitale correspondante est présentée en Figure 20 et met en évidence la liaison hydrogène entre les molécules d'eau et de triflate coordonnées.

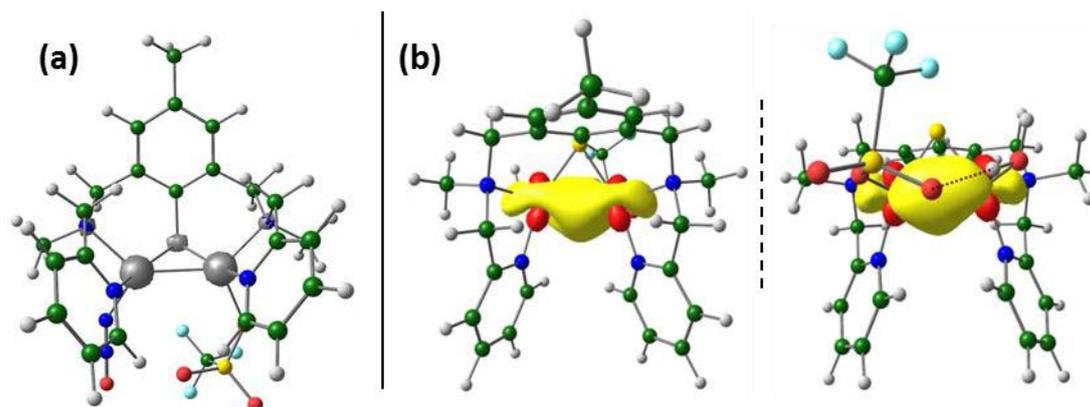


Figure 20. (a) Distribution de la densité de spin, et (b) représentations de l'orbitale naturelle occupée décrivant la liaison Cu-Cu existante dans le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

Cette étude théorique a permis de confirmer la présence de la liaison cuivre-cuivre, ainsi que le caractère valence mixte du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . Il semblerait que ce complexe à VM soit de classe III, selon la classification de Robin et Day.<sup>15</sup> Ces auteurs ont proposé en 1967 la classification de tels composés, basée sur la nature des sites cristallographiques occupés par les

cations et sur la nature du transfert électronique entre les deux sites. Il existe trois classes : les composés de classe I ont des sites cristallographiques très différents, l'électron est complètement localisé sur un des ions métalliques. Les composés de classe III possèdent des sites non distinguables. Entre ces deux extrêmes, se trouve tout un panel de cas intermédiaires pour lesquels l'environnement des deux métaux est distinguable, mais peu différent, regroupés dans la classe II.

## B. Etude en solution

Afin de déterminer si la structure RX est maintenue en solution, plusieurs expériences ont été réalisées sur ce complexe, utilisant un composé sous forme polycristalline. Après dissolution, des échanges de ligands (eau et triflate) sont possibles et plusieurs espèces doivent théoriquement être considérées. En effet, les complexes  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$  peuvent aussi se former (Schéma 23). On peut également tenir compte de la coordination éventuelle du solvant acétone (Ac).

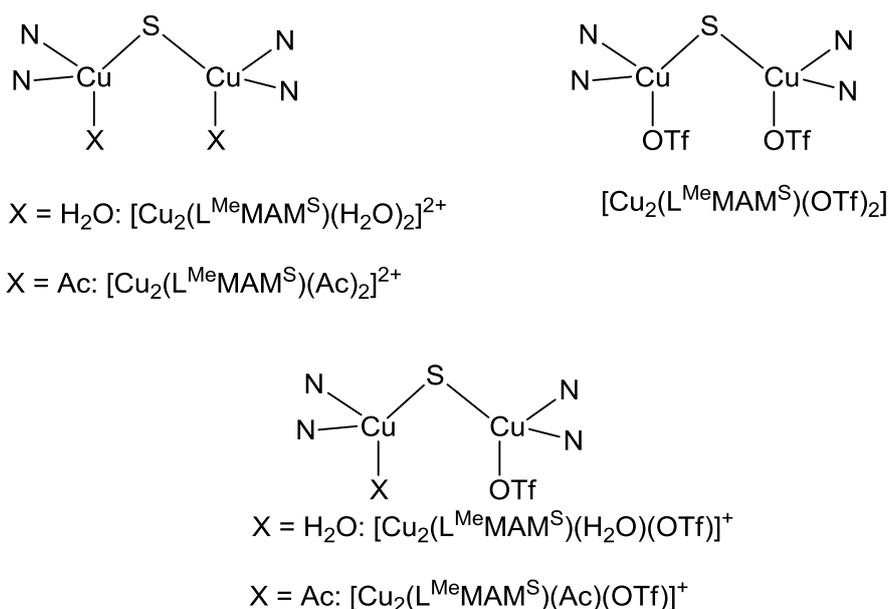


Schéma 23. Espèces pouvant se former après dissolution du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dans l'acétone.

Nous avons choisi d'exclure les espèces possédant de l'acétone coordonnée au métal, car à notre connaissance aucun composé de ce genre n'a pu être clairement mis en évidence pour des complexes de cuivre.

De plus, le degré de délocalisation de l'unité VM doit être étudié expérimentalement, afin d'étayer les résultats de l'étude théorique qui prévoient une délocalisation totale de l'électron célibataire entre les deux ions cuivre. Cette délocalisation existe-elle toujours en solution ?

## 1. Spectrophotométrie UV-visible et proche infrarouge

L'intensité des transitions varie fortement en fonction du solvant utilisé, l'acétone permettant cependant la meilleure observation des différentes bandes d'absorption (Figure 21).

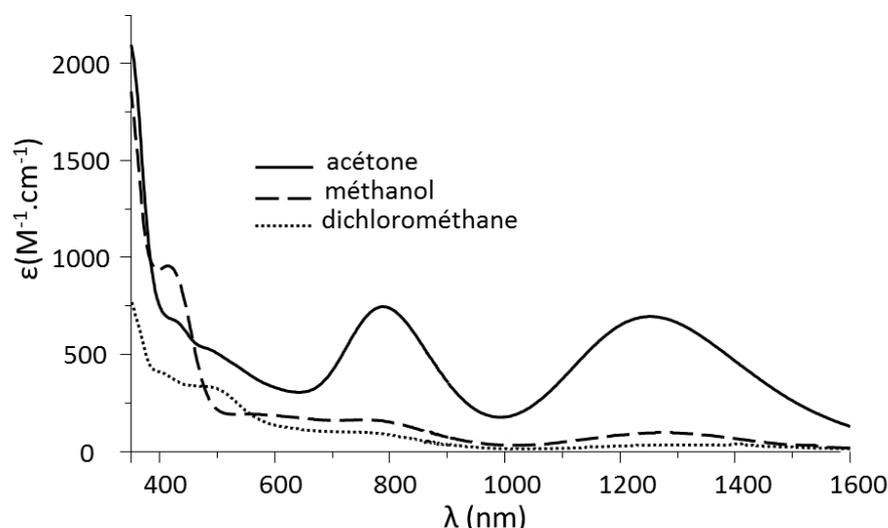


Figure 21. Spectres UV-vis-proche infrarouge de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^5)(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dans l'acétone (trait plein), méthanol (tirets) et dichlorométhane (pointillés).

En solution dans l'acétone, des bandes d'absorption sont observées à 1254 nm ( $\epsilon = 690 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 787 nm ( $\epsilon = 735 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Des épaulements sont également détectés à 479 nm ( $\epsilon = 525 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 425 nm ( $\epsilon = 670 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Dans les autres solvants, toutes les transitions sont encore présentes, mais à des énergies différentes (Tableau 12). Ce comportement solvant-dépendant a déjà été décrit dans la littérature pour **[1]** et d'autres complexes, comme par exemple  $[(\text{ArCO}_2)_2\text{Cu}_2(\text{THF})_2]^+$ . En effet, la transition d'intervalle de ce complexe se déplace de 941 à 788 puis 736 nm, quand il est solubilisé dans du THF, du toluène ou du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  respectivement.<sup>16</sup>

Solvant	$\lambda_{\text{max}}$ et coefficients d'extinction molaire			
Acétone	425 nm	479 nm	787 nm	1254 nm
	$\epsilon = 670 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 525 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 735 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 690 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Dichlorométhane	409 nm	504 nm	757 nm	1315 nm
	$\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 330 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 100 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 35 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Méthanol	415 nm	602 nm	748 nm	1276 nm
	$\epsilon = 960 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 187 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 170 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 100 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Tableau 12.  $\lambda_{\text{max}}$  et coefficients d'extinction molaire des différentes transitions observées pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^5)(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  en solution dans l'acétone, le dichlorométhane et le méthanol.

Dans l'acétone, la transition présente dans le proche infrarouge (1254 nm) est énergétiquement proche de celle observée pour **[1]** et d'autres complexes de cuivre déjà décrits dans la littérature (voir chapitre II).<sup>8,16,17</sup> Ces transitions sont généralement attribuées à des transitions de transfert de

charge  $\Psi-\Psi^*$  (ou transfert de charge d'intervalle),<sup>15,18</sup> et sont représentatives du passage d'un électron de la couche de valence d'un des ions cuivre vers la couche de valence de l'autre ion cuivre. Dans des systèmes biologiques où les ions cuivre sont en interaction électronique entre eux *via* des ponts multiples soufrés, comme le centre CuA, cette bande d'absorption est présente dans le domaine du visible entre 780 et 810 nm.<sup>2</sup>

Les principales transitions observées pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  ont pu être attribuées par comparaison avec **[1]** et en faisant appel aux calculs théoriques utilisant l'approche TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory* - théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps). Les transitions ont aussi été calculées pour les deux autres espèces potentielles que sont,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$ . Quelle que soit l'espèce considérée, les valeurs calculées sont proches des données expérimentales (Tableau 13, Figure 22). Les calculs TD-DFT ne permettent donc pas de conclure quant aux espèces présentes en solution. On peut cependant exclure le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  qui possède la plus grande déviation par rapport à la valeur expérimentale pour la transition dans le proche infrarouge.

$\lambda_{\text{max}}$ expérimentale dans l'acétone (nm)	425	787	1254
$\lambda$ calculée (nm) pour $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$	452	757	1205
$\lambda$ calculée (nm) pour $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	454	763	1163
$\lambda$ calculée (nm) pour $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$	459	784	1231
Attribution	$N_{\text{ligand}} \rightarrow \text{Cu}$ LMCT	$S_{\text{ligand}} \rightarrow \text{Cu}$ LMCT	$\Psi \rightarrow \Psi^*$ IVTC

Tableau 13. Attribution des transitions électroniques calculées par TD-DFT pour les différents complexes envisagés en solution,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$ .

Comme supposé, l'absorption située dans le proche infrarouge (1254 nm) est attribuée à une transition  $\Psi-\Psi^*$  dans les trois cas (seul est représenté le cas de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , Figure 22). Cette transition peut être aisément attribuée grâce à la conservation de la densité électronique présente sur les ions cuivre avant et après l'excitation. Elle démontre l'existence d'une forte communication électronique entre les deux ions cuivre et révèle le maintien du caractère VM de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  en solution dans l'acétone. Les deux autres transitions (425 et 787 nm) sont attribuées à des transferts de charge du ligand vers le métal (Tableau 13). Lors de ces deux transitions, la densité électronique présente initialement sur le ligand est transférée sur les ions cuivre. La même observation est également valable dans le cas des deux autres complexes.

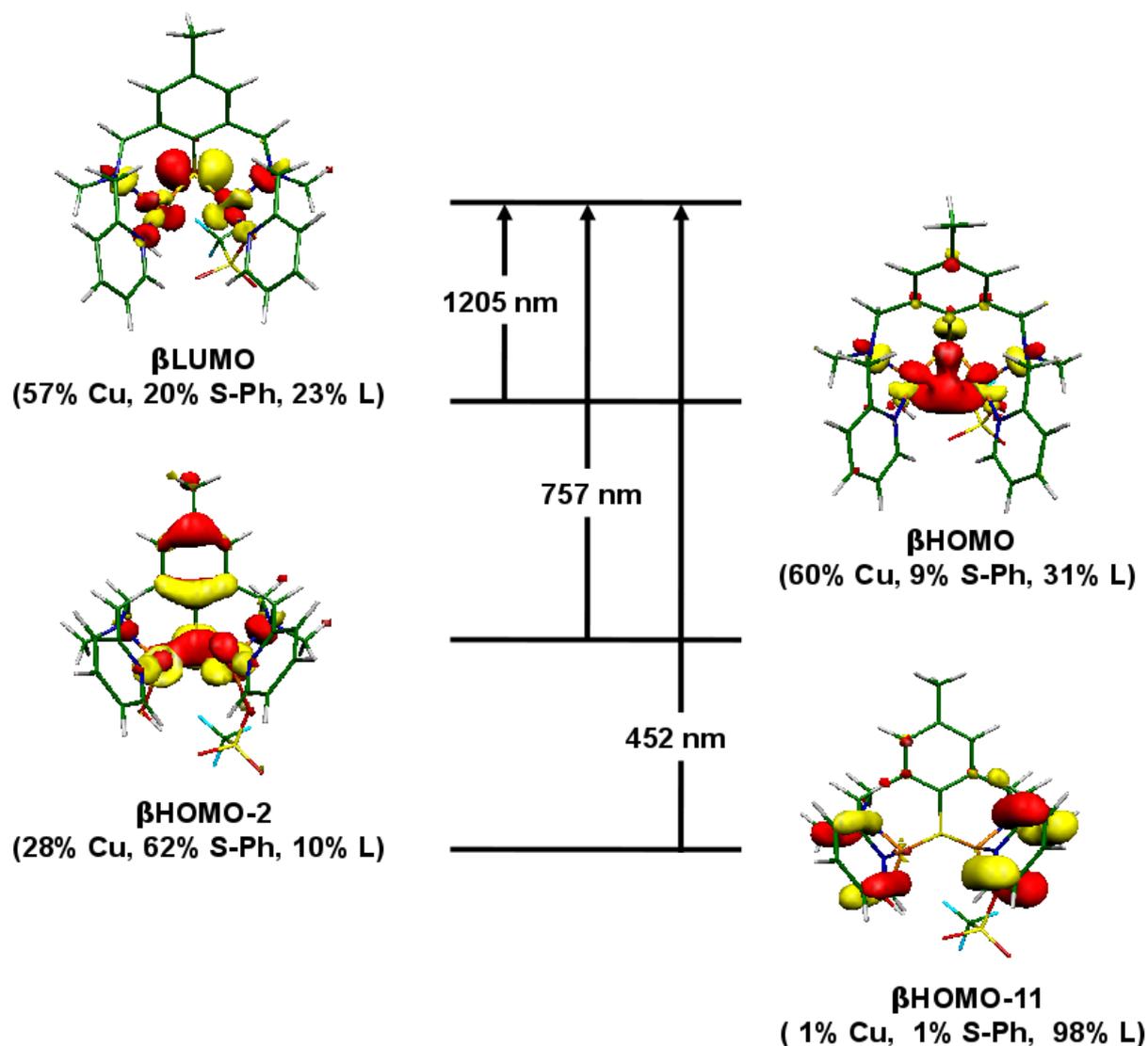


Figure 22. Attribution des transitions calculées par TD-DFT pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . La composition des orbitales moléculaires (de type donneur et accepteur) est indiquée entre parenthèse tout comme les longueurs d'onde des transitions. S-Ph correspond à la partie thiophénolate du ligand et L renvoie au reste de la molécule organique.

Cette étude ne nous permet pas de conclure quant à la nature de l'espèce présente en solution. Pour notre système, l'UV-vis proche infrarouge est indicatif mais non démonstratif. D'autres expériences ont alors été menées, et notamment l'UV-vis proche infrarouge de poudre du composé cristallisé (Figure 23). Ce spectre de poudre nous permet notamment d'observer les caractéristiques spectroscopiques de l'espèce cristallisée  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et ainsi de pouvoir les comparer au spectre en solution. Si l'espèce cristallisée est maintenue en solution, les deux spectres (poudre et solution) devraient présenter une certaine homologie.

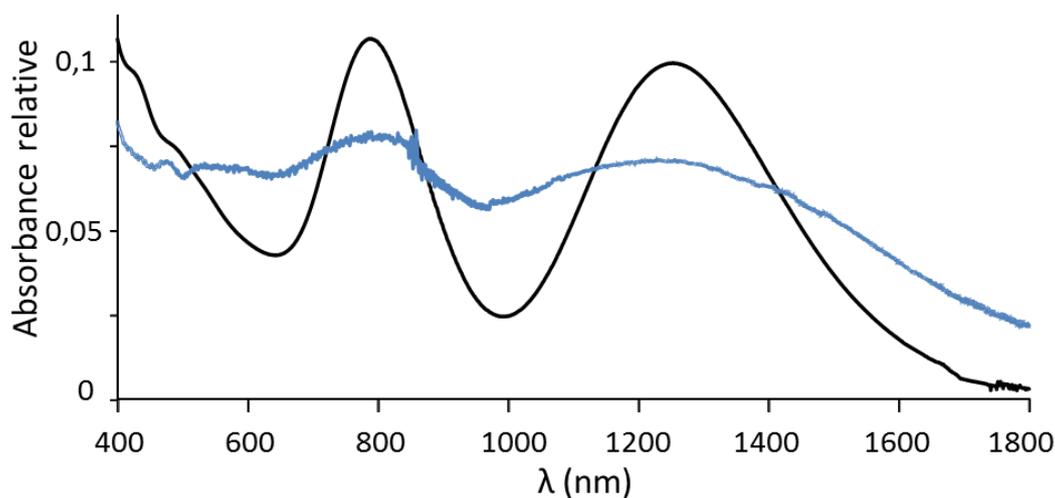


Figure 23. Spectres d'absorption de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  en solution dans de l'acétone (noir) et à l'état solide (cristaux, bleu) à TA.

Le spectre à l'état solide du composé polycristallin a été enregistré après broyage de cristaux à l'aide d'un mortier, en boîte à gant. La poudre résultante a été déposée entre deux lames de microscope pour la réalisation de l'analyse. Le spectre ainsi obtenu présente des bandes très larges, ce qui est peu surprenant pour un spectre de poudre. Les maximums d'absorbance mesurés aux environs de 1230 et 800 nm sont cependant très proches de ceux obtenus en solution. Cette ressemblance suggère donc fortement le maintien de la structure de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  en solution.

Couplée aux résultats de l'étude théorique, la spectrophotométrie UV-vis nous permet de confirmer la présence d'un complexe valence mixte solution. L'analogie observée entre le spectre de poudre de l'espèce cristallisée et celui en solution suggère fortement que l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  est conservée en solution.

## 2. RPE

Le caractère valence mixte du complexe isolé s'accompagne d'un spin électronique total de  $S = 1/2$  compatible pour une étude par RPE. L'enregistrement du spectre RPE en bande X, du complexe polycristallin, a alors pu être effectué en solution gelée à 10 K (Figure 24). Comme attendu, aucun signal n'est présent à champ moitié. Dans le cas d'un complexe valence mixte totalement localisé seules 4 raies sont observables ( $2n+1$  raies, avec  $n = 1$  et  $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ). Au contraire, pour un complexe valence mixte complètement délocalisé au moins sept raies pourraient être observées ( $2n+1$  raies, avec  $n = 2$  et  $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ) en symétrie axiale. Le nombre de raie maximal observable est de vingt et une (sept selon x, sept selon y et sept selon z). Tous les états de localisations intermédiaires sont bien sûr envisageables. Dans notre cas, les modifications de température et puissance ne se sont pas traduites par des changements observables sur le spectre ( $4 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$ ). Ceci indique la présence d'une seule espèce en solution.

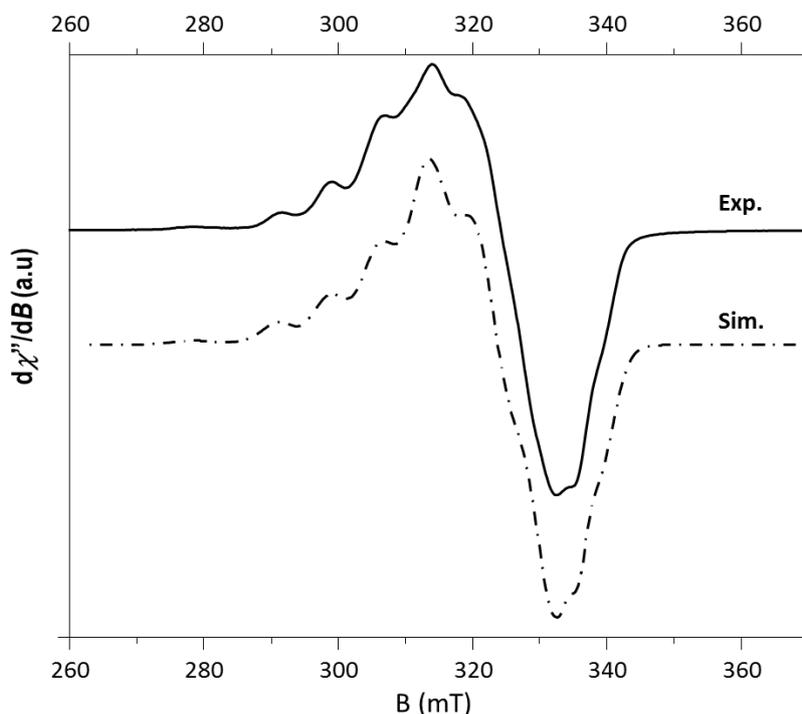


Figure 24. Spectre en bande X (9.3833 GHz) du complexe dans l'acétone (0,14 mM) enregistré à 10 K (trait plein) et simulation (pointillés).

Le système VM se caractérise ici par un signal relativement complexe. En effet, ce spectre montre un signal multi-raies ne correspondant pas à un système localisé (caractérisé par  $2nI+1 = 4$ , avec  $I_{Cu} = 3/2$ ). Le moyen qui permet de décrire au mieux l'électronique de ce système est la simulation de spectre. Les simulations des spectres RPE ont été menées en collaboration avec le Dr Laurent Le Pape du laboratoire CBM. Dans ce cas, la meilleure simulation est en accord avec la présence d'un complexe dinucléaire valence mixte possédant une délocalisation complète de l'électron entre les deux centres métalliques ( $Cu^{+1,5}-Cu^{+1,5}$ , 90 %, paramètres :  $g = 2,137 ; 2,100 ; 2,028$  ;  $A_{Cu1} = A_{Cu2} = 224$  ;  $40 ; 55$  MHz). Dans cette simulation, une seconde composante représentant 10 % du signal global et correspondant à un ion  $Cu^{II}$  sans interaction, ( $g = 2,272 ; 2,095 ; 2,006$ ;  $ACu_3 = 360 ; 0 ; 0$  MHz, provenant sans doute d'une contamination à l'oxygène de l'échantillon) a été également incluse. En effet, le spectre du complexe oxydé en présence d'oxygène présente un signal à quatre raies pouvant être simulé par ces paramètres. La mise en évidence d'une valence délocalisée pour notre système est assez inattendue, si la structure de  $[Cu_2(L^{Me}MAM^S)(H_2O)(OTf)](OTf)$  est maintenue en solution. En effet, ce comportement est généralement observé pour des systèmes totalement symétriques.<sup>9,11-13,17</sup>

*Les informations issues de l'utilisation de cette technique confirment le maintien du caractère valence mixte du complexe après solvataion dans l'acétone et semblent indiquer la délocalisation*

totale de l'électron célibataire entre les deux ions cuivre ( $\text{Cu}^{+1,5}-\text{Cu}^{+1,5}$ ). De plus, ce spectre montre la présence d'une espèce unique en solution.

### 3. Electrochimie

L'étude a été réalisée en milieu 0,1 M en  $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$  dans l'acétone, en utilisant une électrode de carbone comme électrode de travail et une électrode de référence non aqueuse ( $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{NO}_3)$ ) (0,01 M dans 0,1 M de  $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$ , dans l'acétonitrile). Le voltamogramme cyclique obtenu est présenté Figure 25.

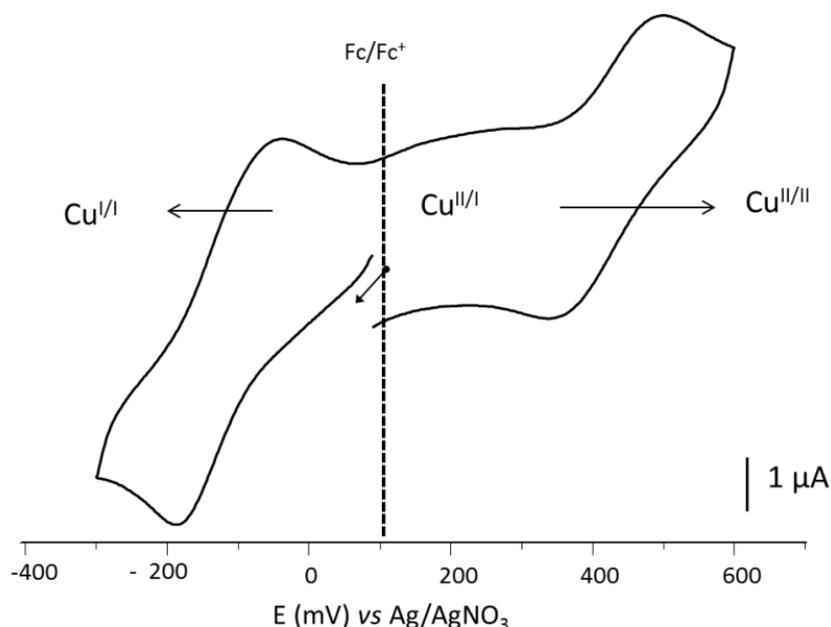


Figure 25. Voltamogramme cyclique du complexe à la concentration de 2 mM dans une solution d'acétone (0,1 M en  $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$ ). Vitesse de balayage 100 mV / s.

Le voltamogramme est enregistré en utilisant le potentiel d'abandon comme potentiel initial. Ce potentiel correspond au potentiel d'équilibre de l'espèce en solution en l'absence de courant. Deux vagues électrochimiques quasi-réversibles sont observées. La première ( $E_{\text{Pa}1} = -40$  mV,  $E_{\text{pc}1} = -180$  mV,  $E_{1/2} = -110$  mV,  $\Delta E_p = 140$  mV) est attribuée au système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  tandis que la seconde ( $E_{\text{Pa}2} = 490$  mV,  $E_{\text{pc}2} = 345$  mV,  $E_{1/2} = 417$  mV,  $\Delta E_p = 145$  mV) est attribuée au processus redox  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . Les valeurs élevées de  $\Delta E_p$  observées pour ces systèmes, en comparaison avec celui du ferrocène dans les mêmes conditions ( $\Delta E_p = 85$  mV), sont généralement représentatives de l'existence de processus de réorganisation importants au niveau de la sphère de coordination des ions cuivre. La constante d'antidismutation ( $K_{\text{con}}$ ) qui rend compte de la stabilité des systèmes VM

peut être calculée.<sup>19</sup> Elle est reliée à l'écart entre les potentiels d'oxydation des centres métalliques  $E_{1/2}(1)$  et  $E_{1/2}(2)$  selon l'équation :

$$E_{1/2}(1) - E_{1/2}(2) = 0,0591 \log K_{\text{com}}$$

Ici  $K_{\text{com}} = 8,3 \cdot 10^7$ . Il est important de noter que le complexe valence mixte possède une plus large gamme de stabilité électrochimique que **[1]** ( $10^2$ ), qui permet son existence en solution.

*Au regard des résultats obtenus par UV-vis proche infrarouge, RPE et électrochimie, le complexe isolé présente un caractère valence mixte délocalisé. Cependant, il est impossible à ce stade d'affirmer de façon catégorique le maintien de la structure RX en solution. En conséquence, d'autres expériences ont été menées afin d'identifier la nature des ligands exogènes.*

### C. Mise en évidence de la nature des ligands exogènes

#### 1. Résonance magnétique nucléaire du $^{19}\text{F}$

La présence d'ions triflate, et donc d'atomes de fluor dans l'unité cristalline **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf)** a permis l'utilisation de la RMN du fluor (isotope  $^{19}\text{F}$ ) comme technique d'étude supplémentaire. Après dissolution du complexe dans de l'acétone, un unique pic large est observé à -73,30 ppm, à 298 K (Figure 26). Si l'espèce cristallisée était maintenue en solution, deux pics seraient attendus, un pour le triflate lié un autre pour le triflate non coordonné. Ce phénomène peut être interprété de deux façons : (i) l'effet du paramagnétisme des centres métalliques proches des triflates accroît les vitesses de relaxation et rend invisible l'une des résonances ou (ii) un processus d'échange des triflates en solution a lieu et est plus rapide que l'échelle de temps de la technique.

Le déplacement et l'affinement de ce pic ont pu être observés lorsque que la température est abaissée. En effet, le pic se déplace ainsi de -73,30 ppm à 298 K, à -79,60 ppm à 208 K.

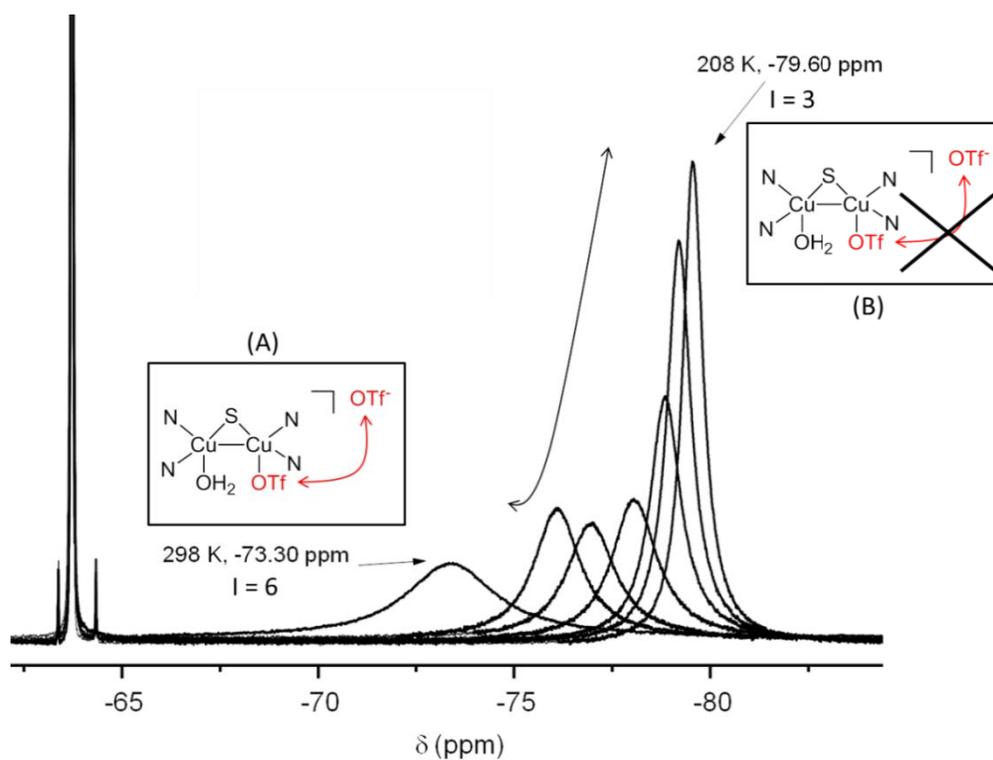


Figure 26. Evolution du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  du complexe en fonction de la température dans de l'acétone- $d_6$ . Encart : proposition d'échange possible à 298 K (A) et 208 K (B). La référence interne utilisée est l' $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène possédant une résonance à -63,73 ppm.

Il est intéressant de noter qu'à 208 K, le pic est observé au voisinage des signaux correspondant à des espèces possédant des triflates « diamagnétiques » ( $\text{NaOTf}$ ), ou non coordonnés  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$  (en solution dans de l'acétonitrile deutéré, Figure 27).

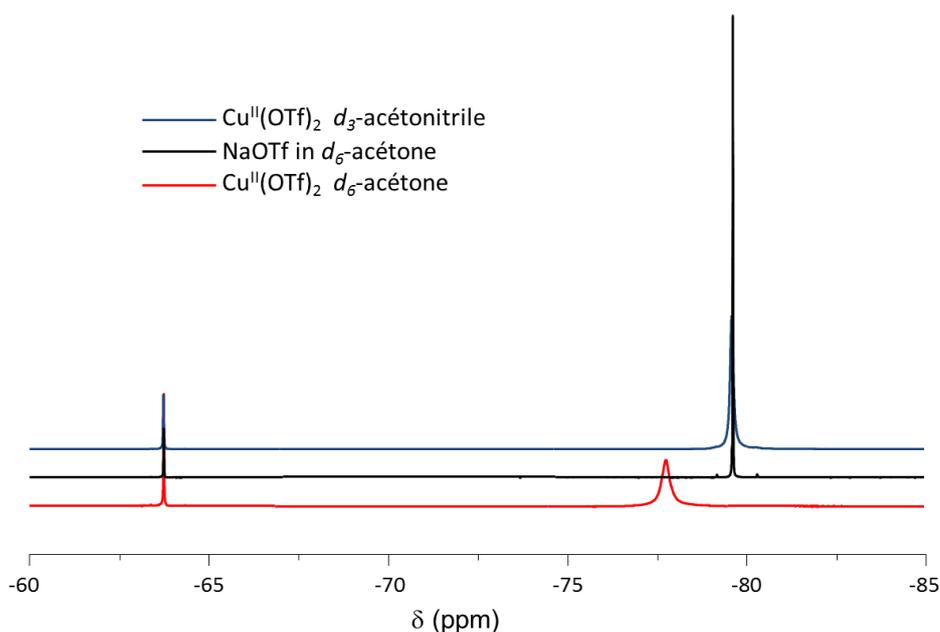


Figure 27. Spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  de trois standards utilisés comme références dans notre étude. Référence interne, l' $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène à -63,73 ppm.

Ceci semble indiquer qu'à 208 K le triflate observé par RMN du  $^{19}\text{F}$  n'est pas coordonné au cuivre et serait donc celui correspondant au contre-ion du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . Une expérience de quantification à l'aide d'une référence interne, l' $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène, a donc été réalisée pour confirmer cette hypothèse. Cette dernière indique que le pic à -73,30 ppm (à 298 K) possède une intégration proche de 6 correspondant à 2 ions triflate (échange rapide), tandis que le pic à -79,60 ppm (à 208 K) présente une intégration de 3, correspondant à un seul ion triflate. Cette perte d'intensité à basse température, peut être associée au ralentissement de l'échange entre les deux ions triflate. L'un reste observable, l'autre ne l'étant pas car subissant l'effet de centres fortement paramagnétiques (relaxation trop rapide).

En conséquence, nous avons attribué le phénomène observé à l'échange entre le triflate contre-ion, non soumis au paramagnétisme du métal, et le triflate coordonné qui, lui, subit son influence (Figure 26-A). Cet échange étant trop rapide à 298 K pour que les deux triflates soient distinguables, il en résulte un pic large, en raison du paramagnétisme du centre à cuivre affectant de façon moyennée chacun des triflates, intégrant pour deux ( $I = 6$ ). A basse température, cet échange n'est plus aussi rapide et les deux triflates sont alors distinguables (Figure 26-B). Le triflate coordonné au cuivre n'est alors plus visible à cause du paramagnétisme de ce dernier. Seul le triflate contre-ion demeure observable, expliquant l'affinement progressif et la diminution de son intégration ( $I = 3$ ). Ce signal nettement mieux résolu se situe alors dans une région du spectre dans laquelle se retrouvent habituellement les triflates diamagnétiques. Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la même expérience, avec **[1]** permet d'étayer cette affirmation. En reportant sur un graphique le déplacement chimique du fluor en fonction de la température pour ces deux espèces, le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  en solution présente une courbe à l'allure exponentielle, tandis que **[1]** présente un comportement linéaire (Figure 28). Pour ce dernier, dont la sphère de coordination est saturée, le déplacement chimique est directement corrélé à la dépendance en température de la susceptibilité magnétique ( $\Delta\delta = 2,40$  ppm). La différence de comportement observée pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  implique la présence d'un autre phénomène qui s'additionne à la variation de susceptibilité, à savoir un processus d'échange impliquant les triflates coordonnés et contre-ion ( $\Delta\delta = 6,33$  ppm).

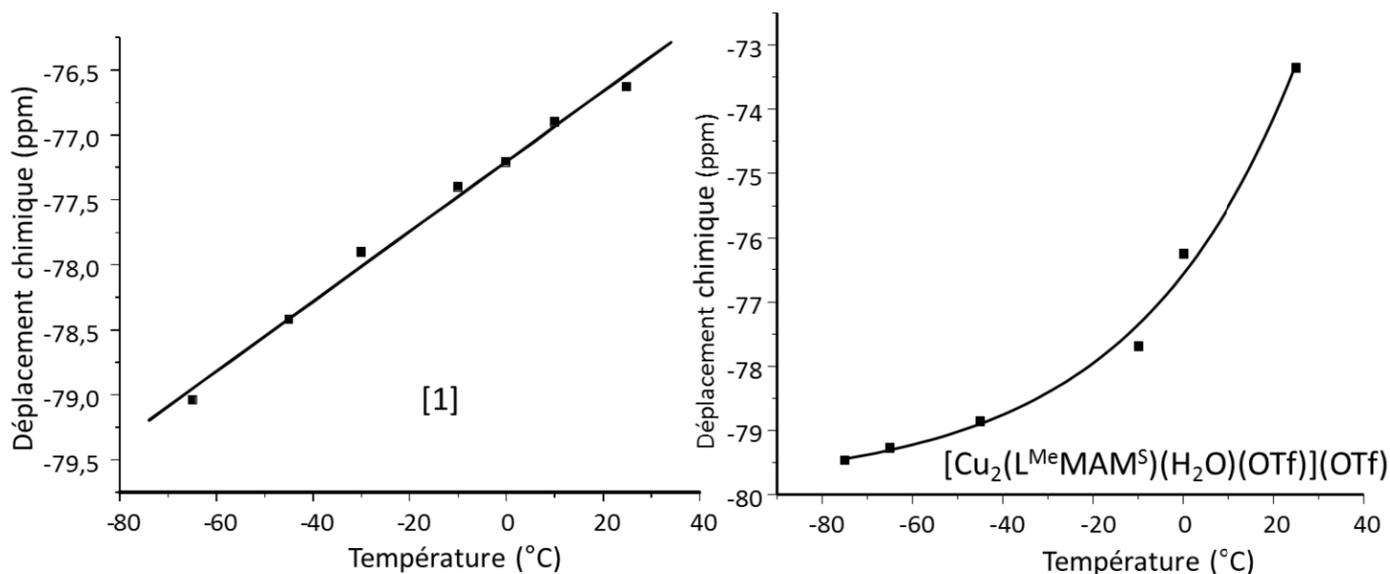


Figure 28. Variation du déplacement chimique en RMN du  $^{19}\text{F}$  pour [1] (gauche) et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (droite) en fonction de la température, dans de l'acétone- $\text{d}_6$ .

L'utilisation de cette technique nous a permis de mettre en évidence la présence d'un seul et unique ligand triflate dans la sphère de coordination du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  lorsque celui-ci est placé en solution dans l'acétone. Le maintien de la structure cristallographique en solution semble être une hypothèse réaliste. Il reste maintenant à identifier la nature du second ligand exogène.

## 2. Titration acide-base

Pour apporter une preuve du maintien de la structure du complexe en solution et tout particulièrement à la présence d'une éventuelle molécule d'eau coordinée, un titrage acide-base a été réalisé. L'espèce finale a alors été également caractérisée par RPE et UV-vis. La base utilisée, la 2,6-lutidine, possède un pKa de 6,60 dans l'eau, l'avantage d'être relativement peu coordinante et une solubilité importante en milieu organique.

### a. UV-visible

L'ajout progressif d'un équivalent de 2,6-lutidine sur le complexe en solution entraîne des changements spectroscopiques importants (Figure 29).

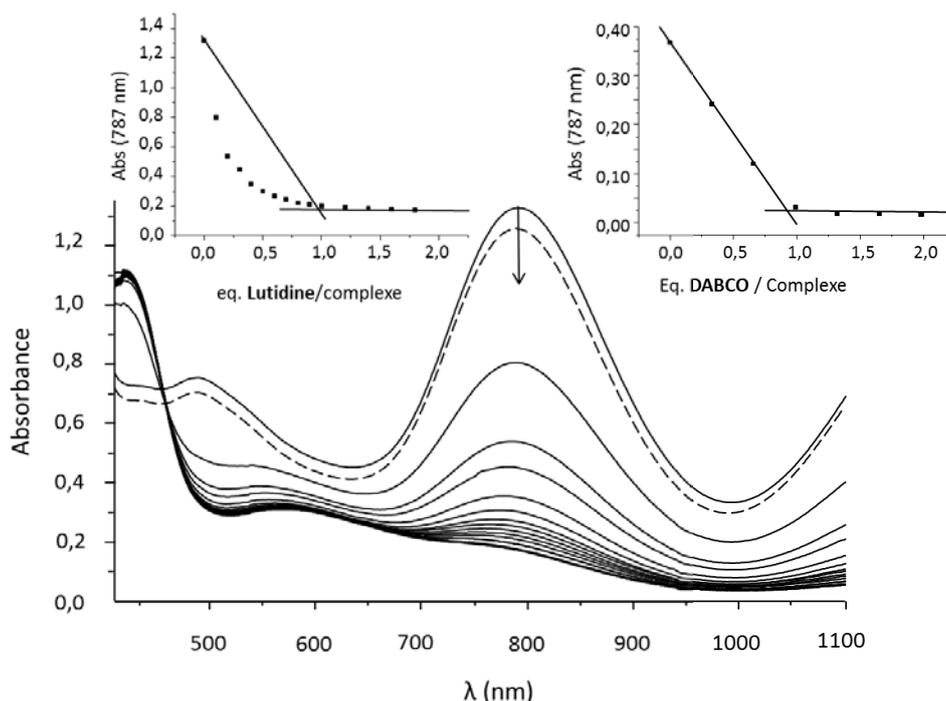


Figure 29. Evolution du spectre UV-visible du complexe (1,77 mM dans l'acétone) après ajout progressif de 2,6-lutidine, à 25 °C. En pointillé : spectre obtenu après ajout d'un équivalent d'acide méthanesulfonique sur l'espèce déprotonée (par 1 équivalent de base,). En encart: Evolution de l'absorbance à 787 nm en fonction de la quantité de base ajoutée : DABCO (à droite), lutidine (à gauche).

On observe la disparition progressive des bandes caractéristiques du complexe à 787 nm et 1254 nm et l'apparition concomitante de nouveaux épaulements à 415 nm ( $\epsilon = 564 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 572 nm ( $\epsilon = 170 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La disparition de la bande d'absorption associée au processus d'intervalence ( $\lambda = 1254 \text{ nm}$ ) semble indiquer la perte de la communication électronique existante entre les deux ions cuivre dans le complexe initial. Une espèce de type  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{HO})(\text{OTf})]$  représentée Figure 30 pourrait se former. Cependant, lorsqu'on trace sur un graphique la décroissance de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalent de 2,6-lutidine ajouté, nous observons une dépendance non linéaire. Or, si la base utilisée est suffisamment forte une dépendance linéaire devrait être obtenue. C'est pourquoi une deuxième expérience de titrage a été réalisée, avec une base plus forte, le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) qui possède un  $\text{pK}_{\text{a}1}$  dans l'eau de 8,82.

L'allure du spectre après déprotonation est identique à celle du spectre obtenu précédemment avec la 2,6-lutidine (épaulements à 415 nm ( $\epsilon = 564 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 572 nm ( $\epsilon = 170 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )). Cependant, cette fois-ci sans ambiguïté, l'ajout de DABCO sur la solution de complexe dans de l'acétone déprotonne quantitativement le complexe (Figure 29, encart). Le même point isobestique à 460 nm est observé pour les deux bases, ce qui suggère que l'espèce initiale a été transformée et que le même produit final est formé (Figure 30).

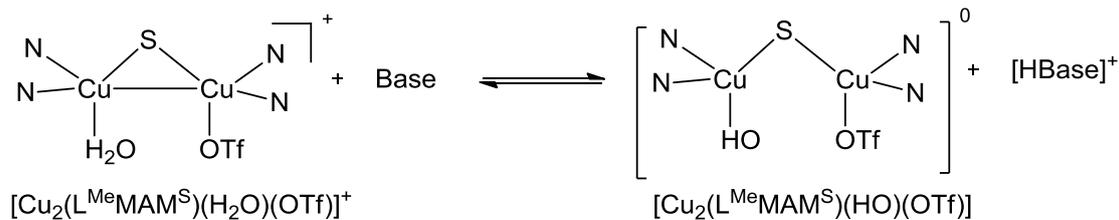


Figure 30. Réaction proposée pour la déprotonation du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  par le DABCO.

De façon intéressante, cette déprotonation est tout à fait réversible lors de l'ajout d'un équivalent d'acide méthanesulfonique et permet la récupération du spectre initial (Figure 29, courbe en pointillées) à plus de 80 %. Cette réversibilité indique qu'il s'agit bien d'un processus acido-basique.

Lorsqu'ils sont placés en présence d'air, le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et son analogue déprotoné présentent une nouvelle bande d'absorption autour de 422 nm et l'épaule autour de 572 nm s'intensifie (Figure 31). Ceci signifie que les espèces issues de la déprotonation du complexe et le complexe lui-même forment des composés très proches lorsqu'ils sont oxydés en présence d'oxygène.

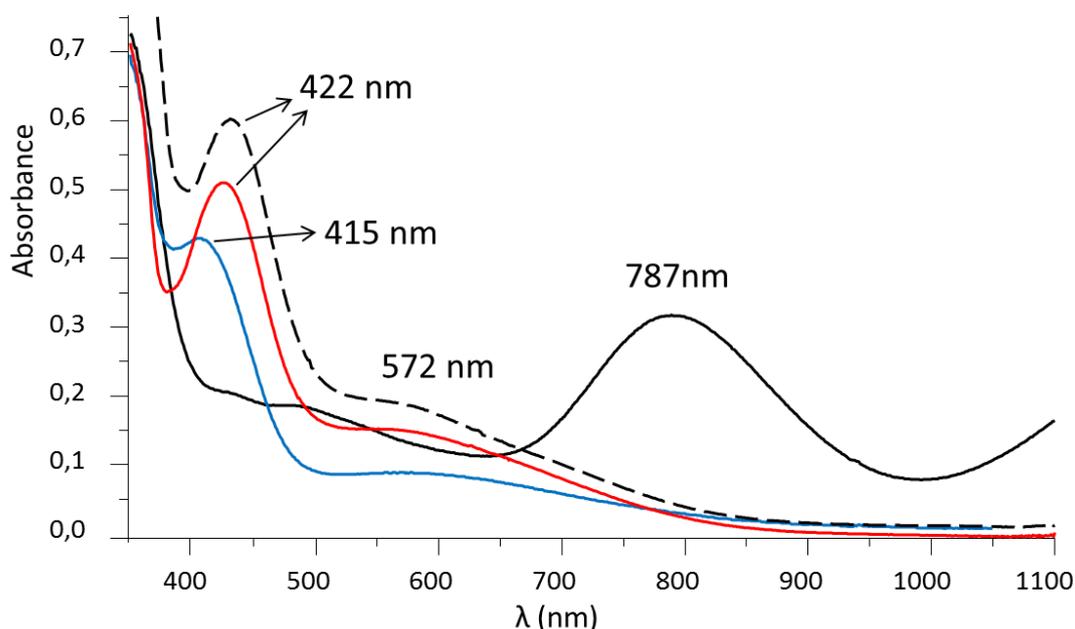


Figure 31. Spectres du complexe avant déprotonation (noir), après déprotonation (bleu), après exposition du complexe déprotoné à l'air (rouge) et spectre après exposition du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  à l'air (tirets).

## b. RPE

L'addition d'un équivalent de base sur le complexe cristallisé a également été étudiée en RPE et révèle de profondes modifications (Figure 32).

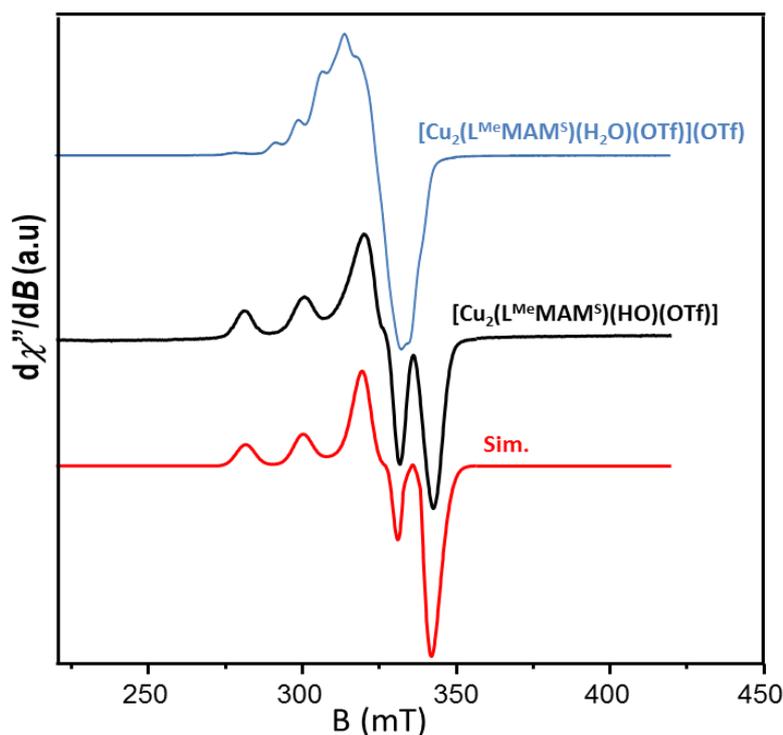


Figure 32. Spectres RPE en bande X, à 10 K, de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , dans de l'acétone (0,37 mM, bleu), après ajout de 1 équivalent de base (noir) et simulation (rouge).

Le signal multi-raies caractéristique du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  laisse place à un signal à 4 raies, indiquant la présence d'un centre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à symétrie axiale qui peut être simulé ( $g = 2,1798 ; 2,0497 ; 2,0114 ; A = 192, 154, 20 \text{ MHz}$ ). Après exposition à l'air, l'espèce devient silencieuse. Ces résultats confirment que le caractère valence mixte est donc conservé dans l'espèce déprotonée. Contrairement à l'espèce originale, l'électron célibataire est cette fois-ci localisé à 10 K. Une modification des ligands au niveau de la sphère de coordination des ions cuivre semble évidente. L'obtention d'une nouvelle espèce localisée pourrait ainsi s'expliquer par la présence du ligand hydroxo, ayant remplacé la molécule d'eau. En effet, on peut imaginer que l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  soit stabilisé sous l'effet de ce nouveau ligand plus donneur et chargé, aux propriétés de base de Lewis forte. De plus, les distances et angles du cœur  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-S})\}$  pourraient être affectées, induisant ces modifications de spectre.

*Grâce à cette expérience de dosage, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une molécule d'eau coordonnée sur l'un des ions cuivre. De plus, cette dernière possède un pKa compris entre 6,6 et 8,32 en extrapolant au milieu aqueux. En combinaison avec les résultats obtenus en RMN du  $^{19}\text{F}$  qui indiquaient la présence d'un ion triflate lié au complexe, ce titrage permet de confirmer le maintien en solution de l'espèce cristallisée  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .*

Ayant constaté la conservation de la structure RX dans l'acétone, la question de la labilité de la liaison  $\text{Cu-OH}_2$  reste ouverte (nous avons démontrés par RMN du  $^{19}\text{F}$  que l'ion triflate était lui-même

échangeable). Pour cela, des expériences en présence d'un large excès d'ions triflate ont été menées. L'hypothèse était alors que la molécule d'eau s'échange avec ce dernier.

## D. Mise en évidence de la labilité des ligands exogènes

### 1. Electrochimie

L'ajout de 200 équivalents de triflate (NaOTf), sur le complexe en solution, entraîne le déplacement de la vague à  $E_{1/2} = 417$  mV vers 365 mV ( $\Delta E = 52$  mV), tandis que l'autre système redox est moins affecté ( $\Delta E = 20$  mV, Figure 33).

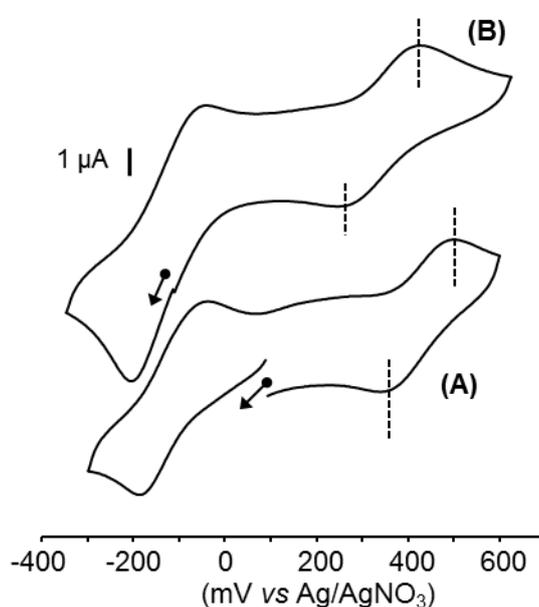


Figure 33. Voltammogrammes cycliques du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  en solution dans de l'acétone (1,54 mM) + 0,1 M  $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$  vs Ag/Ag( $\text{NO}_3$ ) sans (A) et avec (B) addition d'un excès de NaOTf (200 éq.). L'électrode de travail est une électrode de carbone, la vitesse de balayage est de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Ce résultat semble indiquer un processus d'échange de ligand au niveau du centre bimétallique. De plus, dans ce cas, seule la molécule d'eau peut être remplacée par une molécule de triflate étant donné que l'autre cuivre est déjà coordonné par un triflate (structure cristallographique). En effet, l'addition, en solution, d'un ligand plus donneur que la molécule d'eau rend, comme attendu, le système valence mixte plus facile à oxyder. Ces déplacements de potentiel redox confirment qu'un échange de ligand a eu lieu au niveau des centres redox actifs et qu'il est donc possible de déplacer la molécule d'eau par une molécule de triflate pour former une espèce de type  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$ . Par conséquent, la vague se situant à un potentiel plus bas, qui subit peu de changement, est attribuée au cuivre déjà chélaté par le triflate, le Cu<sub>2</sub> de la structure cristallographique (page 70). L'autre vague qui est beaucoup plus affectée par le changement de ligand doit quant à elle

correspondre au Cu1 de la structure, c'est-à-dire au cuivre coordonné par la molécule d'eau. Un tel comportement a déjà pu être observé et décrit pour un complexe VM de fer sujet à des processus d'échanges de ligands.<sup>20</sup>

## 2. UV-visible, RPE

En UV-vis, l'ajout de 200 équivalents de NaOTf solide dans une solution de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dissout dans de l'acétone, s'accompagne de petits changements spectraux (Figure 34).

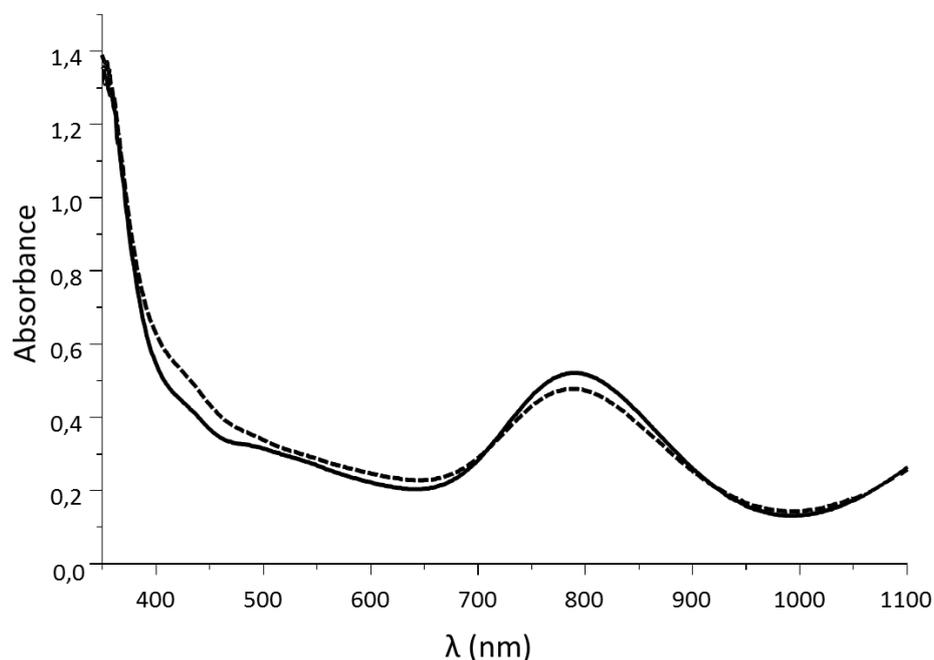


Figure 34. Spectre UV-visible du complexe polycristallin en solution dans de l'acétone (trait plein) et spectre après ajout d'un excès de triflate (pointillés).

Cependant, ces changements peuvent être indicatifs de l'échange  $\text{H}_2\text{O}-\text{OTf}$ . Ils sont, en effet, représentatifs d'une modification au niveau des centres métalliques qui suggère que la molécule d'eau puisse être échangée avec une molécule de triflate pour former l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$ , en accord avec les données d'électrochimie. De plus, à nouveau, un comportement similaire a déjà été reporté par Latour *and coll.* pour des processus d'échanges de ligands au niveau d'un composé valence mixte de fer.<sup>20</sup>

En RPE, tout comme en UV-vis, seules de mineures modifications du spectre sont observables (Figure 35), à savoir, que les valeurs de  $g$  et  $A$  ne sont pas modifiées mais que l'intensité varie légèrement.

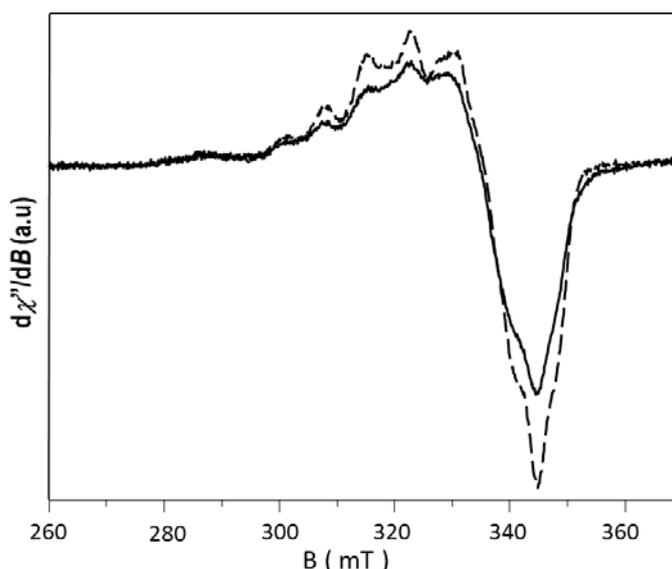


Figure 35. Spectre RPE en bande X du complexe polycristallin en solution gelée (10 K) dans de l'acétone (0,68 mM, noir) et spectre après ajout d'un excès de 200 équivalents de NaOTf (200 eq, pointillés).

Tout comme observé en électrochimie et UV-vis, la molécule d'eau semble déplacée par une molécule de triflate exogène. Cependant les effets de ce déplacement sont modérés en RPE.

Toutes les expériences menées précédemment nous indiquent que la principale espèce en solution est l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et excluent la présence de l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$ . La molécule d'eau semble de plus être un ligand malgré tout échangeable. Ceci peut s'avérer un atout majeur pour faciliter les interactions entre  $\text{N}_2\text{O}$  et les ions cuivre et ainsi initier sa réduction.

E. Etude théorique de la stabilité relative de tous les différents systèmes :  
 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et  
 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$

Pour finaliser la description du système, une étude de la stabilité énergétique des différents complexes dinucléaires pouvant se former en solution (Schéma 23, page 73) a été réalisée grâce à une approche théorique. Trois espèces présentant différents types de ligands échangeables ont été considérées et le calcul de leurs structures électroniques a été entrepris par calculs DFT après optimisation de leurs géométries. Dans le but de faciliter la comparaison entre les différentes espèces, leurs énergies totales ont été réévaluées après soustraction de l'énergie totale des ligands exogènes correspondants. En conséquence, ce déplacement a été pris en compte pour le calcul des énergies finales des complexes. Les résultats des calculs d'énergies libres pour les trois complexes en

solution dans l'acétone démontrent que le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  serait énergétiquement stabilisé à 300 K de 6,32 et 7,50 Kcal.mol<sup>-1</sup> comparativement aux espèces  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (Figure 36). L'espèce issue de la coordination du solvant acétone au centre métallique  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{Ac})_2]^{2+}$  a également été considérée. Nous avons choisi de ne pas la représenter ici compte tenu de son caractère particulièrement défavorable, celle-ci se situant à 10,06 Kcal.mol<sup>-1</sup> au-dessus de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

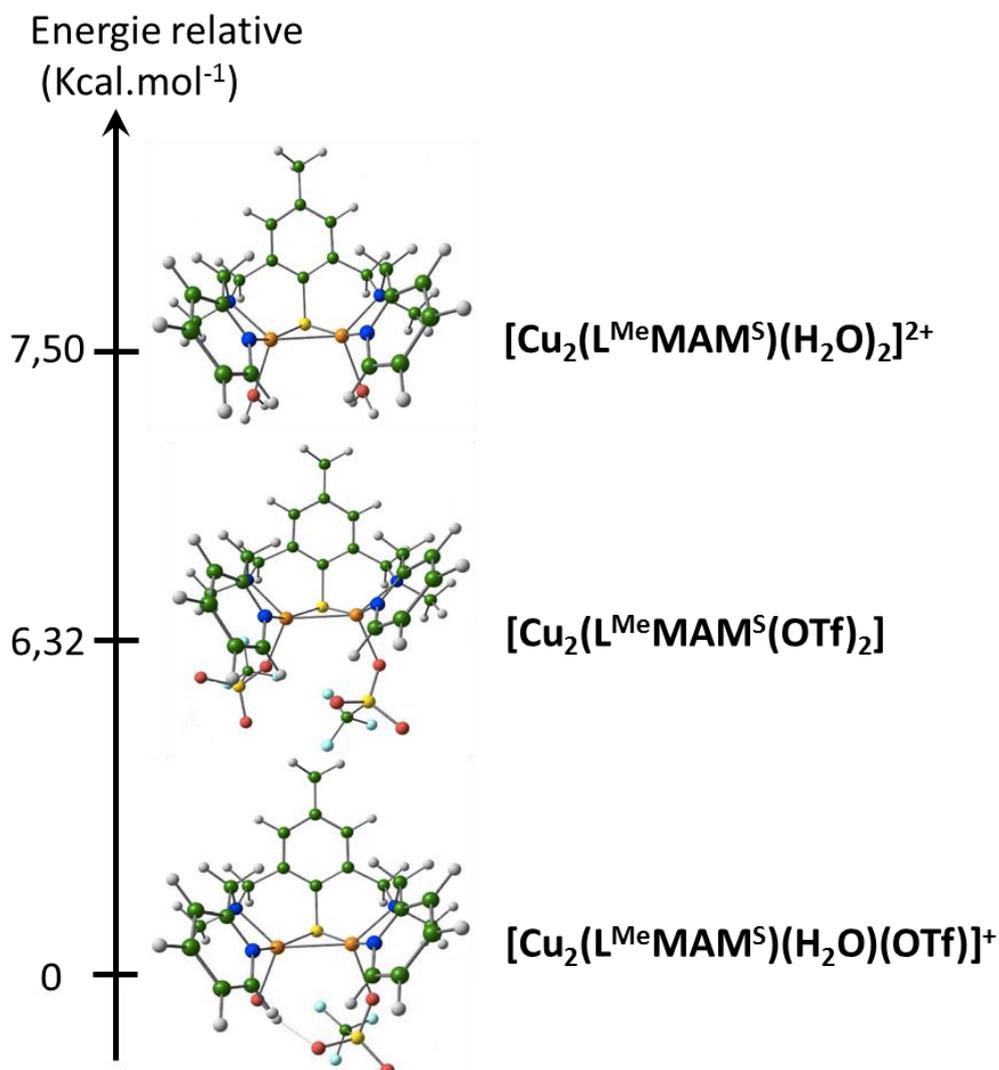


Figure 36. Stabilités relatives calculées des trois espèces pouvant se former en solution dans l'acétone après dissolution de cristaux de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

Les résultats de ces calculs sont en accord avec les données expérimentales qui combinées avec celles obtenues par diffraction des RX prévoient la même espèce stable, à savoir le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

### III. Réactivité vis-à-vis de la réduction de N<sub>2</sub>O

Le complexe modèle dinucléaire possédant le motif  $\{Cu_2(\mu-S)\}$  obtenu et caractérisé, sa réactivité vis-à-vis de la réduction de N<sub>2</sub>O a été évaluée. Toutes les expériences décrites sont réalisées en solution dans de l'acétone, solvant non coordonnant pour le complexe valence mixte et pour lequel nous connaissons la structure en solution. La procédure suivie consiste systématiquement à faire barboter N<sub>2</sub>O directement dans la solution de complexe (pendant des temps variables), c'est-à-dire en travaillant en solution saturée en N<sub>2</sub>O. La réactivité est évaluée sous atmosphère inerte (argon), en boîte à gant, à température ambiante et pression atmosphérique. Toutes les expériences ont été reproduites avec le complexe **[1]**, dans les mêmes conditions, représentant un témoin négatif. De la même façon que pour la caractérisation du complexe, la réactivité a été suivie par diverses techniques spectroscopiques. Toutes les expériences ont été répétées à trois reprises (excepté pour l'obtention de cristaux).

#### A. Evaluation de la réactivité

Premièrement, contrairement à **[1]**, d'importants changements sont observés au niveau du spectre UV-vis quand N<sub>2</sub>O est ajouté en solution. On peut noter le changement de couleur de la solution, qui passe de bordeaux foncée à verte pâle après 12 min d'exposition à N<sub>2</sub>O (Figure 37). Chaque courbe est obtenue après 1 minute de barbotage de N<sub>2</sub>O. Pour plus de clarté seule la moitié d'entre elles est représentée. Cet apport constant en N<sub>2</sub>O est nécessaire. En effet, l'arrêt de l'ajout de N<sub>2</sub>O dans la solution entraîne l'arrêt de la modification du spectre. Ceci pourrait s'expliquer par la faible solubilité du gaz N<sub>2</sub>O dans le solvant acétone, 0,245 mol.L<sup>-1</sup> en solution saturée,<sup>21</sup> ou par des cinétiques d'échanges lentes.

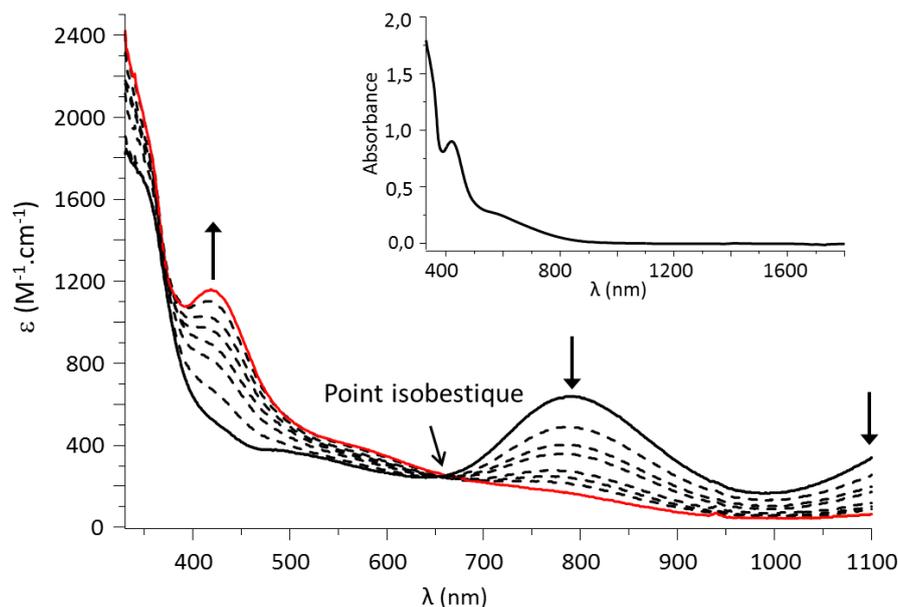


Figure 37. Evolution du spectre UV-Visible à 25°C du complexe (0,67 mM, noir trait plein) après exposition progressive (0 - 12 min) de  $N_2O$  (les flèches montrent le sens de l'évolution). La courbe rouge correspond au spectre UV-vis final. En encart se trouve le spectre UV-vis-proche infrarouge du complexe après 12 min d'exposition.

Le spectre du complexe de départ est entièrement transformé après 12 min de barbotage. Les bandes caractéristiques de l'espèce valence mixte à 425, 787, et 1254 nm disparaissent, au profit de l'apparition d'un nouvel épaulement à 572 nm ( $\epsilon = 380 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et d'une nouvelle bande d'absorption à 422 nm ( $\epsilon = 1150 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La présence d'un point isobestique à 660 nm est indicative de la conversion de l'espèce initiale en l'espèce finale en une seule étape, ou passant par un intermédiaire possédant des caractéristiques UV-vis proche de celles du produit de départ. L'espèce finale pouvant être un adduit formé entre  $N_2O$  et le complexe, la solution finale après 12 min de barbotage a alors été évaporée et remise en solution dans de l'acétone. Le spectre UV-visible de cette nouvelle solution est identique au spectre UV-vis final (Figure 37, courbe rouge) montrant, soit que  $N_2O$  forme un adduit très stable avec le complexe, soit que ce dernier a réagi. L'exposition à l'air du produit final de réaction n'entraîne aucun changement de spectre. La proposition de la formation d'une espèce oxydée devient alors pertinente.

La réaction a également pu être suivie par RPE en bande X. Des aliquotes du milieu réactionnel ont été gelées à divers temps de barbotage de  $N_2O$  (0-12 min, Figure 38).

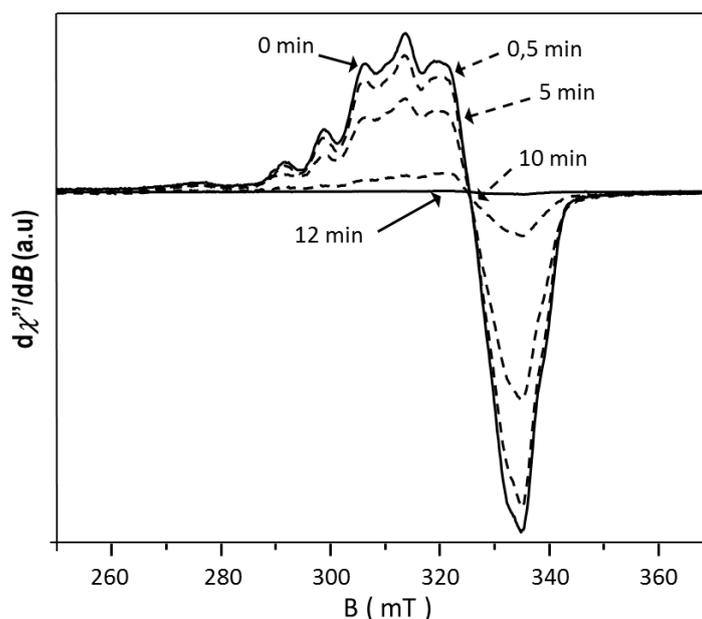


Figure 38. Evolution du spectre RPE du complexe, en bande X, après exposition progressive à  $N_2O$ , en solution gelée à 10 K dans de l'acétone.

Le signal RPE du complexe valence mixte ( $S = 1/2$ ) disparaît progressivement. Après 30 secondes de réaction le spectre présente une perte d'intensité de 10 %. Après 5 minutes seuls 70 % du signal initial sont conservés. C'est après 12 minutes de barbotage de  $N_2O$  que le spectre disparaît complètement sans observation de nouvelles résonances. L'allure du spectre n'est pas modifiée au cours du temps de barbotage, ce qui peut être représentatif de la transformation de l'espèce de départ en une espèce silencieuse en RPE ( $S = 0$ ). Cette espèce pourrait-être composée d'un centre possédant deux  $Cu^{II}$  couplés *via* des ligands pontants.<sup>22</sup>

L'ensemble de ces expériences indique que le centre valence mixte a été oxydé. Afin de savoir si cette oxydation a eu lieu de façon concomitante avec la réduction de  $N_2O$ , la détection d'un dégagement de diazote a été entreprise par GC-MS. La réaction est réalisée dans une cuvette à vis étanche possédant un joint en silicone recouvert d'une couche de téflon.  $N_2O$  est mis à barboter dans la solution étudiée pendant 12 min et le gaz surnageant est prélevé directement et injecté en GC-MS. Des réactions de contrôles ont été effectuées en absence de complexe, de  $N_2O$ , avec **[1]** et l'atmosphère de la boîte à gant. Dans ces cas, aucune présence de diazote n'a été détectée. Pour le milieu réactionnel contenant le complexe en présence de  $N_2O$ , un pic correspondant au diazote apparaît à un temps de rétention de 0,5 min sur le chromatogramme (Figure 39).

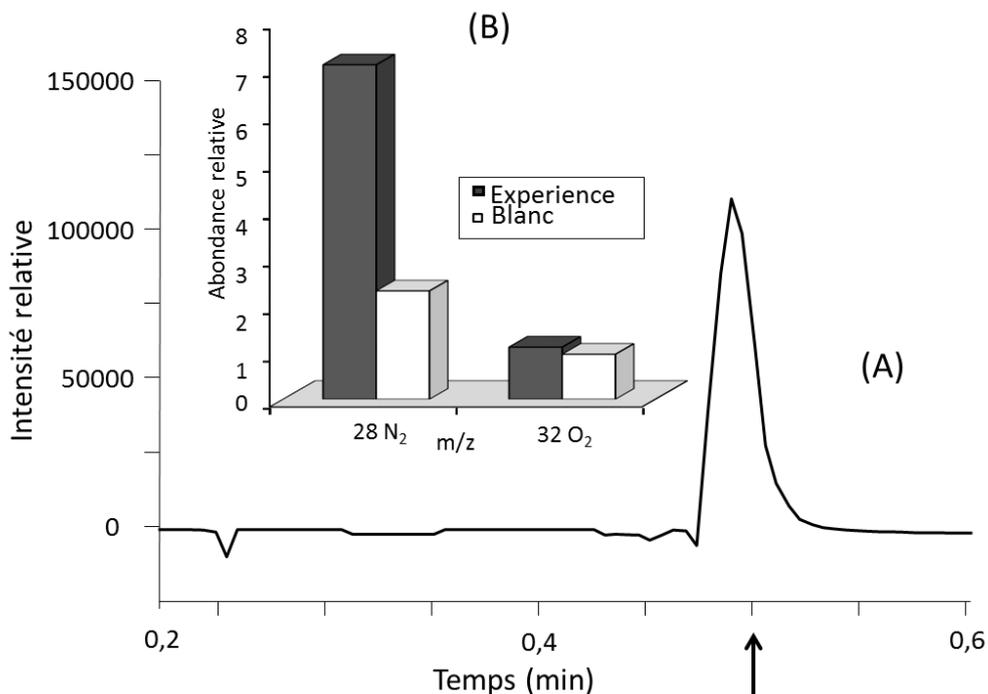


Figure 39. (A) Chromatogramme représentatif de la composition du gaz injecté pour des molécules possédant un temps de rétention inférieur à 0,6 min. (B) Comparaison entre l'expérience et un contrôle de la composition en O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> à 0,5 min.

Afin qu'il n'y ait aucune ambiguïté sur la provenance du N<sub>2</sub> le ratio N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> a été examiné. En effet, une seringue d'injection étanche a été utilisée, cependant, entre la sortie de la boîte à gant et l'injection dans la GC-MS, quelques secondes s'écoulent et pourraient permettre une contamination à l'air du contenu de la seringue. Dans ce cas le ratio N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> devrait être similaire qu'il s'agisse du contrôle ou de l'expérience. Il faut noter que l'injection entraîne systématiquement l'introduction d'un peu d'oxygène détectable en spectrométrie de masse. Une courbe étalon en N<sub>2</sub> réalisée dans les mêmes conditions (même volume, même cuvette à vis) que celles de l'expérience permet de quantifier la quantité de N<sub>2</sub> libérée. La quantité de N<sub>2</sub> injectée, dans ces conditions, est en effet directement proportionnelle à l'aire du pic observé à un temps de rétention de 0,5 min. En intégrant l'aire de notre pic et en le reportant sur la courbe étalon, on retrouve la quantité de N<sub>2</sub> dégagée au cours de la réaction entre N<sub>2</sub>O et le complexe. La quantité de N<sub>2</sub> libérée est d'environ 40 % par rapport au complexe initial.

En spectrométrie de masse (Figure 40), après 12 minutes de réaction, le pic à m/z = 666,2 du complexe initial n'est plus visible, ce qui confirme la disparition de ce dernier au profit d'un produit de réaction. Un nouveau pic moléculaire à m/z = 683,2 (pouvant correspondre à un fragment  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{OH})(\text{OTf})]^+$ ), issu de la réaction du complexe VM avec N<sub>2</sub>O est observé. Il s'agit d'une espèce monochargée, pouvant correspondre à un complexe dinucléaire de Cu<sup>II</sup> possédant un

ligand hydroxo ainsi qu'un triflate. Un deuxième pic correspondant au fragment dichargé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})]^{2+}$  est observé à  $m/z = 267,1$ .

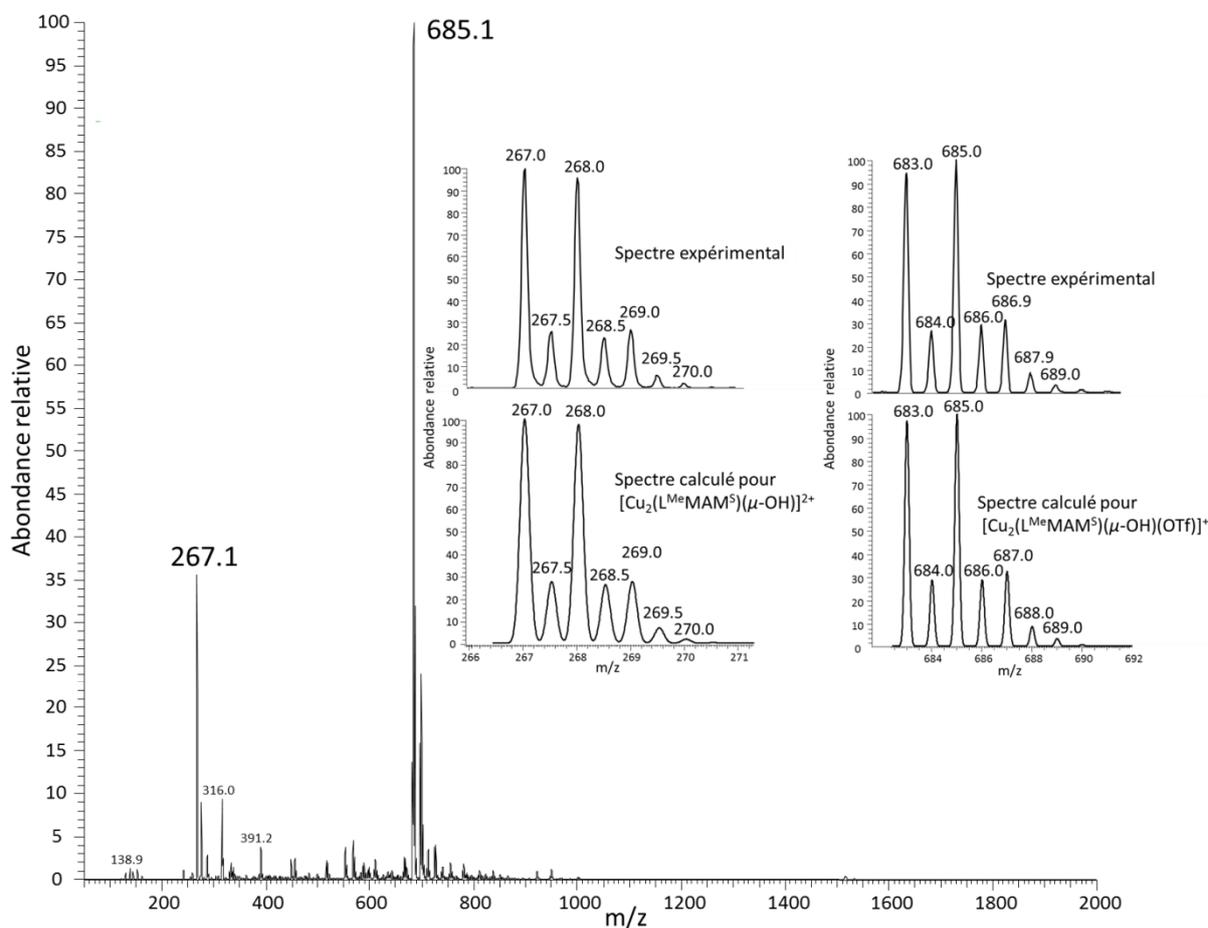


Figure 40. Spectre de masse (ESI) du mélange réactionnel obtenu après 12 min de barbotage de  $\text{N}_2\text{O}$  dans une solution de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dans l'acétone.

La structure chimique du produit final a alors pu être confirmée grâce à l'obtention en boîte à gant de cristaux exploitables par diffraction des RX (résolution de 6%). Pour obtenir ces cristaux, la solution finale après réaction a été évaporée et la poudre verte ainsi obtenue a été dissoute dans de l'acétone et mise en diffusion en bicouche avec du pentane. La stabilité du produit formé en solution, sous atmosphère d'argon, a préalablement été étudiée. Pour cela, son spectre UV-visible a été enregistré tous les jours pendant 8 jours et est resté inchangé.

La structure cristallographique du complexe oxydé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  ainsi que les principales longueurs de liaison et angles sont rapportées Tableau 14. Les données cristallographiques complètes sont présentées en annexe.

Complexe	Liaisons (Å)		Angles (°)	
	<b>Cu(1)-Cu(2)</b>	<b>2.9447(6)</b>	Cu(2)-S(1)-Cu(1)	78.56(3)
	Cu(1)-S(1)	2.3242(9)	S(1)-Cu(1)-Cu(2)	50.76(2)
	Cu(2)-S(1)	2.3268(9)	Cu(1)-O(3)-Cu(2)	100.12(11)
	Cu(1)-O(3)	1.915(3)	O(3)-Cu(1)-Cu(2)	40.07(8)
	Cu(2)-O(3)	1.926(3)	O(3)-Cu(2)-Cu(1)	39.81(8)
	Cu(1)-O(1S1)	2.313(3)	S(1)-Cu(2)-Cu(1)	50.68(2)
	Cu(2)-O(1S2)	2.271(2)	N(3)-Cu(1)-N(1)	81.45(12)
	Cu(1)-N(3)	2.017(3)	N(4)-Cu(2)-N(2)	82.31(11)
	Cu(1)-N(1)	2.017(3)		
	Cu(2)-N(4)	2.009(3)		
	Cu(2)-N(2)	2.056(3)		

Tableau 14. Gauche : représentation ORTEP du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  (code couleur : gris = carbone, bleu = azote, rouge = oxygène, vert = fluor, orange = cuivre, jaune = soufre, blanc = hydrogène), pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, excepté celui du ligand hydroxo. Droite : longueurs de liaison et angles caractéristiques de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$ .

La structure montre la présence d'un complexe dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , dans lequel chaque cuivre est doublement ponté, par l'atome de soufre du ligand et par un ion hydroxo. La sphère de coordination des ions cuivre est complétée par les atomes d'azote du ligand ainsi que par des atomes d'oxygène provenant de deux ions triflate. La distance Cu1-Cu2 pour ce composé est plus longue que celle observée dans le complexe valence mixte. Ceci est dû à la répulsion électrostatique entre les deux ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Cette distance est proche de celles déjà décrites dans la littérature pour des complexes possédant des liaisons  $(\mu\text{-phénoxo})(\mu\text{-OH})$ ,<sup>22</sup> mais plus courte que celles décrites pour des complexes dinucléaires bis( $\mu\text{-thiophénolate}$ ).<sup>23</sup> Les liaisons Cu-S sont plus longues d'environ 0,15 Å par rapport au complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  et l'angle Cu(2)-S(1)-Cu(1) plus ouvert de 6 °. Les distances Cu-N sont quant à elles beaucoup moins affectées par l'oxydation du système. Pour les deux ions cuivre, la géométrie peut être décrite comme une pyramide à base carrée presque parfaite avec des valeurs de  $\tau = 0,041$  et  $0,038$  pour Cu1 et Cu2 respectivement. A notre connaissance, aucun complexe de ce type, dinucléaire de cuivre doublement ponté  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-OH})\}$ , n'a été décrit dans la littérature. De plus, des cristaux dissouts dans de l'acétone possèdent les mêmes caractéristiques UV-vis et RPE que le mélange final de la réaction. L'absence de signal RPE est aussi en accord avec une entité doublement pontée.

Toutes ces informations nous indiquent que le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  est capable de réduire  $\text{N}_2\text{O}$ . Ce complexe constitue le premier exemple de ce type d'entité dinucléaire de cuivre capable de réduire  $\text{N}_2\text{O}$ . Il en résulte la formation d'une espèce dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pontée par un ligand hydroxo et le dégagement de  $\text{N}_2$ .

## B. Etude mécanistique

Des études spectroscopiques, cinétiques et théoriques ont ensuite été menées pour obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel. *Premièrement*, l'UV-vis et la RPE montrent que la conversion du complexe de départ est complète. Cette déduction se base sur l'identité du coefficient d'extinction molaire et du  $\lambda_{\text{max}}$  entre l'espèce obtenue après barbotage et ceux de l'espèce cristallisée dissoute. Cette conversion totale du complexe valence mixte s'accompagne du dégagement de seulement 0,4 équivalent de  $\text{N}_2$  / complexe. La stœchiométrie est donc d'environ 0,5  $\text{N}_2\text{O} / [\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . Cette donnée rend compte de la nécessité d'une réduction à deux électrons de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $2 \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}} + \text{N}_2$ ).

*Deuxièmement*, l'interaction entre le substrat et le complexe a pu être mise en évidence par RMN du  $^{19}\text{F}$  et par électrochimie. En RMN, lorsque  $\text{N}_2\text{O}$  est mis à barboter moins de 30 secondes dans une solution de complexe valence mixte, un nouveau signal est observé à  $-77,3$  ppm, qui diffère à la fois du signal du complexe de départ et de celui du complexe oxydé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  ( $-77,9$  ppm, Figure 41).

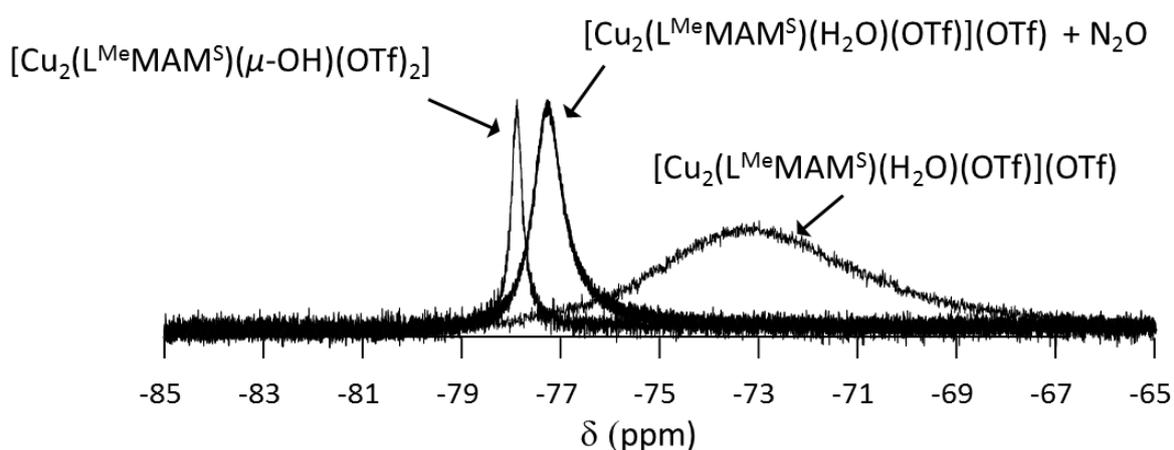


Figure 41. Spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  (acétone- $\text{d}_6$ ) du complexe initial, du complexe +  $\text{N}_2\text{O}$  (début de réaction) et de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$ . Référence interne non montrée à  $-63,73$  ppm.

En comparaison, le signal à -77,3 ppm est plus fin que celui du complexe initial, mais plus large que celui du complexe final  $\mu$ -hydroxo. La variation de la largeur du pic signifie que le paramagnétisme des ions cuivre est moins important que dans le complexe de départ. Ces changements indiquent que les triflate ne sont plus dans le même environnement et mettent en évidence un changement dans la sphère de coordination des métaux. Ce comportement pourrait être attribué à l'existence d'une compétition entre  $N_2O$  et la molécule d'eau coordonnée au complexe valence mixte affectant toute la molécule. Comme attendu, aucune variation du déplacement chimique du complexe **[1]** n'est observée en présence de  $N_2O$ .

En électrochimie, les voltamogrammes cycliques enregistrés après moins de 30 secondes de barbotage de  $N_2O$  (Figure 42, **B**) et après 12 minutes (Figure 42, **C**) en partant du potentiel d'abandon semblent indiquer eux aussi une interaction entre le substrat et le complexe VM.

Le profil du voltamogramme (**B**) ressemble à celui obtenu après ajout d'un excès de triflate sur le complexe valence mixte (Figure 33, page 87) avec un déplacement plus important vers les bas potentiel du système redox  $Cu^{II}Cu^I \rightarrow Cu^{II}Cu^{II}$ . En effet, en présence de  $N_2O$ , cette vague se déplace de 417 à 270 mV ( $\Delta E = 147$  mV). Avec un excès de NaOTf elle se trouvait déplacée à 365 mV. Le voltamogramme (**B**) enregistré au potentiel d'abandon, que ce soit en réduction ou oxydation, présente toujours deux systèmes redox différents correspondant à une espèce valence mixte. Ceci signifie qu'à ce moment précis de la réaction (moins de 30 sec) le complexe n'a pas encore été oxydé. Le système redox  $Cu^I Cu^I \rightarrow Cu^I Cu^{II}$  n'est quant à lui pas affecté. A nouveau, comme observé en présence de triflate, il semble que le déplacement d'une des vagues redox indique un changement de coordination au niveau de ce cuivre, à savoir au niveau du cuivre coordonné par la molécule d'eau.  $N_2O$  étant la seule molécule ajoutée au mélange réactionnel, nous proposons donc un déplacement de la molécule d'eau par  $N_2O$  avant sa réduction. Une fois encore, le voltamogramme de **[1]** dans les mêmes conditions n'est pas modifié.

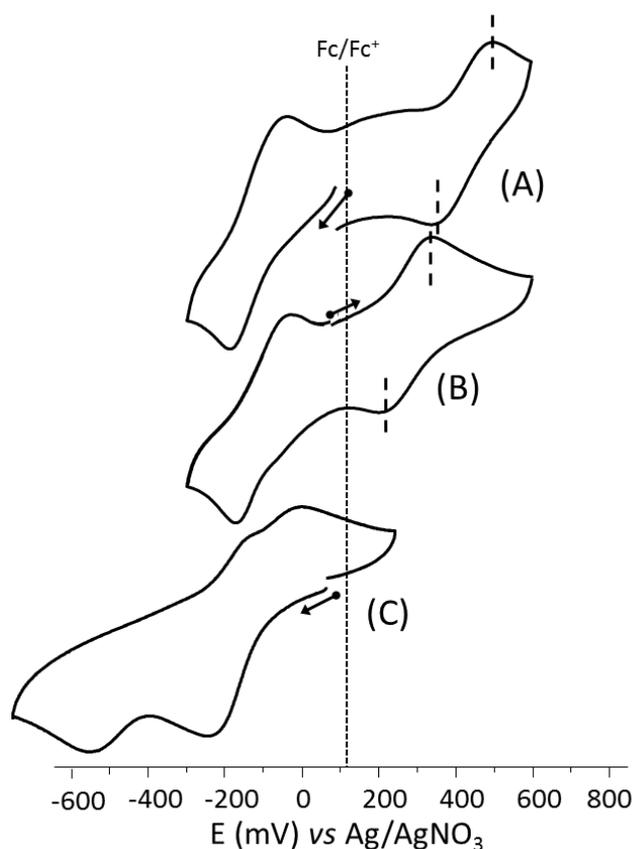


Figure 42. Evolution du voltammogramme cyclique du complexe valence mixte **(A)**, après barbotage de  $N_2O$  en début de réaction **(B)** et en fin de réaction **(C)**.

De plus, l'implication de la molécule d'eau dans le mécanisme réactionnel a également été mise en évidence par addition de DABCO sur le complexe valence mixte. En effet, le produit résultant de cette déprotonation et possédant vraisemblablement un ligand hydroxo en lieu et place de la molécule d'eau ne présente aucune réactivité vis-à-vis de  $N_2O$ . Ces résultats indiquent que la présence d'un ligand plus fort que  $H_2O$  dans la sphère de coordination métallique empêche la fixation de  $N_2O$ . La même tendance est observée en présence de 200 équivalents de NaOTf, sauf que cette fois-ci la réaction de réduction de  $N_2O$  est deux fois plus lente.

Cette information est confirmée par l'inhibition de la réactivité dans l'acétonitrile ou le méthanol. Il est intéressant de noter qu'en milieu coordinant, solvant acétonitrile ou méthanol, aucun changement spectral n'est observé. Le méthanol et l'acétonitrile étant de bons ligands vis-à-vis du cuivre, ils doivent déplacer les molécules exogènes du complexe. La réactivité ainsi inhibée appuie la nécessité d'une interaction entre  $N_2O$  et les ions cuivre pour qu'une réaction se produise. Les spectres UV-vis et RPE de **[1]**, dans les mêmes conditions ne présentent aucun changement.

*Prises ensembles, ces données montrent que la première étape de la réaction est sans doute la coordination de N<sub>2</sub>O sur le centre dinucléaire de cuivre, et plus précisément en lieu et place de la molécule d'eau, excluant ainsi un mécanisme de réduction par sphère externe.*

### C. Calcul du mode fixation de N<sub>2</sub>O

La coordination de N<sub>2</sub>O au centre métallique a finalement été étudiée par une approche théorique utilisant les calculs DFT et TD-DFT. En accord avec les données de la littérature concernant les différents modes de fixations entre N<sub>2</sub>O avec un métal de transition, cinq adduits pertinents ont été considérés et leurs structures géométriques optimisées (Figure 43, Figure 5 page 27).<sup>21</sup>

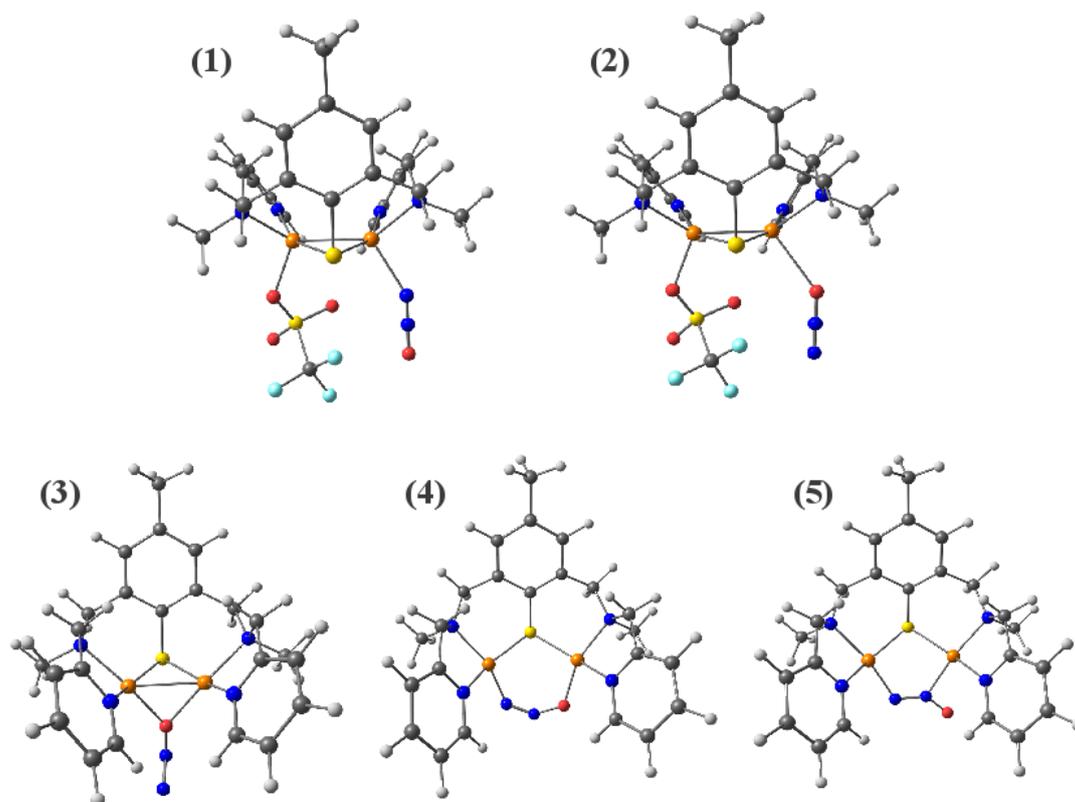


Figure 43. Représentation des cinq intermédiaires possibles, issus de la fixation de N<sub>2</sub>O au complexe valence mixte.

Les adduits **(1)** et **(2)** correspondent à un échange de ligand entre la molécule d'eau du complexe et N<sub>2</sub>O. Dans ces structures, N<sub>2</sub>O se coordine au cuivre de façon monodentate par l'atome d'azote **(1)** ou par l'atome d'oxygène **(2)** et la distance Cu-NNO est de 2,209 Å. Indépendamment du métal, cette distance est un peu plus longue que celle observée dans l'adduit V-NNO (2,139 Å) décrit par l'équipe de Chang.<sup>22</sup> **(3)**, **(4)** et **(5)** impliquent la coordination de N<sub>2</sub>O aux deux centres métalliques, de façon bidentate. Après optimisation de leurs géométries, les structures électroniques de ces cinq adduits ont été calculées et la prédiction de leurs spectres d'absorption UV-vis respectifs a été réalisée. Comme on observe la présence d'un point isobestique en UV-vis et que les caractéristiques du spectre RPE sont conservées, cela nous a amené à envisager l'existence d'un adduit possédant des

propriétés proches de celles du complexe VM initial. En se basant sur les résultats issus des calculs DFT, seuls les adduits **(1)** et **(2)** possèdent un caractère VM totalement délocalisé et des spectres UV-vis proches de celui du complexe initial, aucune nouvelle transition n'apparaissant sur les spectres calculés de ces adduits. Le composé **(2)** est énergétiquement défavorisé de  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport au composé **(1)**. Les caractéristiques du spectre UV-vis prédites pour **(1)** sont remarquablement proches de celles de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (Figure 44). Ces données seraient donc en faveur d'une coordination de  $\text{N}_2\text{O}$  à un seul centre métallique (ce qui est en accord avec l'expérience) et par l'atome d'azote, ce qui était moins prévisible.

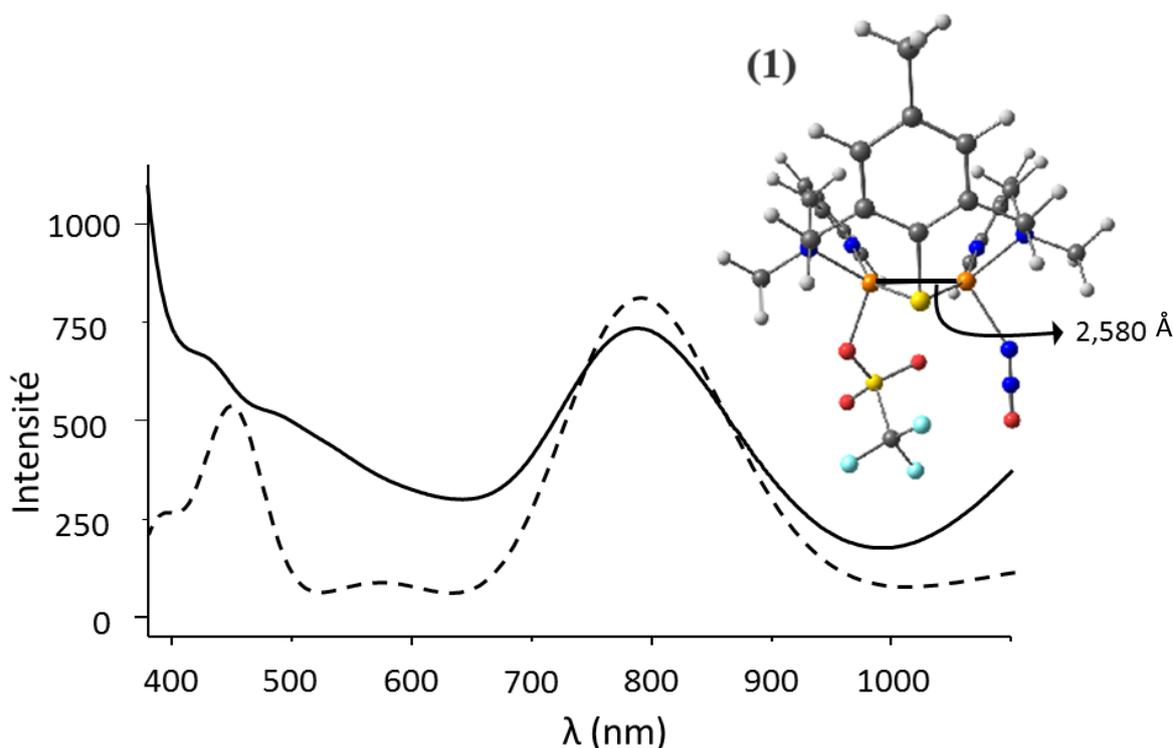


Figure 44. Spectres UV-vis du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (trait plein) et de l'adduit **(1)** prédit par calculs théoriques (pointillés).

A partir de la structure optimisée par calculs DFT, la distance Cu-Cu prédite de  $2,58 \text{ \AA}$  est similaire à celle du complexe valence mixte, ce qui semble indiquer que la liaison cuivre-cuivre serait maintenue après fixation de  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### D. Cinétique

Une étude dans des conditions de *pseudo*-premier ordre pour déterminer l'ordre partiel  $a$  de la réaction par rapport au complexe valence mixte a été réalisée (eq. 1 - 2). Les conditions de *pseudo*-premier ordre sont obtenues en se plaçant en excès de  $\text{N}_2\text{O}$ , c'est-à-dire en saturant 2 mL de solvant en  $\text{N}_2\text{O}$  à une concentration de  $0,245 \text{ mol.L}^{-1}$ .



$$v = k_1[\text{complexe}]^a [\text{N}_2\text{O}]^b$$

$$= k'[\text{complexe}]^a \quad \text{avec } k' = k_1[\text{N}_2\text{O}]^b \quad (2)$$

Différents volumes d'une solution concentrée de complexe (au maximum 5 % du volume final) sont ajoutés directement dans l'acétone saturée en N<sub>2</sub>O. La cinétique de réaction est suivie en UV-vis en reportant sur un graphique la décroissance de la bande d'absorption à 787 nm en fonction du temps. Cette opération a été réalisée pour six concentrations différentes de complexe, allant de 0,35 à 1,24 mM. Six courbes, pouvant être décrites par des courbes de tendance exponentielles d'équation  $y = a + b \exp(-k'x)$ , sont ainsi obtenues. En reportant sur un graphique  $\ln k'$  en fonction de  $\ln[\text{complexe}]$ , une valeur de  $a$  de  $0,8 \pm 0,1$  a été obtenue (Figure 45).

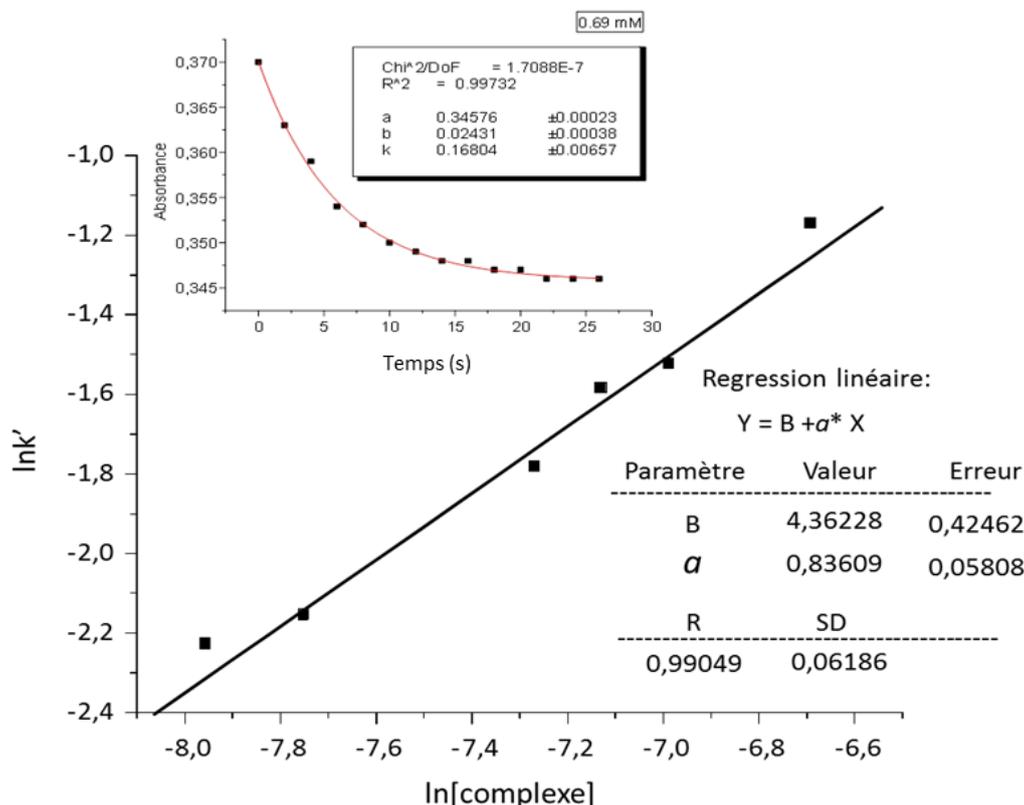


Figure 45. Détermination de l'ordre de réaction dans des conditions de pseudo premier ordre en traçant  $\ln k'$  en fonction de  $\ln[\text{complexe}]$ . Encart : décroissance de l'absorbance à 787 nm en fonction de temps pour la concentration 0,69 mM, incluant la courbe exponentielle permettant de déterminer  $k'$ .

Ces résultats excluent la conversion directe de N<sub>2</sub>O par deux équivalents de complexe valence mixte qui devraient logiquement être requis pour le mécanisme et qui serait en accord avec les 40 % de N<sub>2</sub> détectés par GC-MS. En effet, dans ce cas, un ordre de réaction de deux devrait être observé. Par conséquent, les résultats de cinétique nous amènent à considérer la présence d'une étape limitante

impliquant un intermédiaire réactionnel qui consomme le complexe initial. Une constante de vitesse du second ordre  $k_1$  (eq. 1), de  $0,03 \pm 0,001 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a été estimée sous pression atmosphérique de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Grâce à toutes ces informations, plusieurs voies réactionnelles peuvent être envisagées mais toutes sont initiées par la fixation de  $\text{N}_2\text{O}$  au complexe. Celle-ci entraîne un équilibre entre les espèces  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{N}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , ce dernier ayant été mis en évidence plus tôt. Cet adduit (**1**) ou (**2**) est alors soit directement réduit, de concert avec un valence mixte de départ pour conduire à l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$ , soit réduit en passant par un intermédiaire à haut degré d'oxydation de type  $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  ou possédant un radical centré sur le ligand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{L}^{\bullet}]$ . Un intermédiaire à haut degré d'oxydation a également été proposé par Tolman *and coll.* pour son complexe bio-inspiré trinuéculaire de cuivre.<sup>26</sup> La première réaction envisagée n'est pas thermodynamiquement favorable en raison des potentiels redox observés pour l'intermédiaire (270 mV) en comparaison de celui obtenu pour le complexe initial (417 mV). De plus, si la seule source d'oxygène était  $\text{N}_2\text{O}$ , le ratio 0,5  $\text{N}_2\text{O}$  / complexe initial ne conduirait qu'à 50 % (0,5 eq. d'atome d'oxygène / complexe valence mixte) de produit  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  possédant le pont hydroxo. Or, 100 % de cette espèce sont obtenus. En conséquence, l'atome d'oxygène pour 0,5 eq. de l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  pourrait venir de l'interaction bimoléculaire entre le complexe à haut degré d'oxydation  $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  et le complexe valence mixte initial, possédant une molécule d'eau et donc un atome oxygène ainsi que les protons nécessaires à la formation de l'espèce cristallisée. Une réaction s'apparentant à une antidismutation associée à un processus de transfert de proton entre ces deux espèces ( $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ ) peut en effet conduire à la formation du composé dinuéculaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à 100 % (1 eq. / complexe valence mixte). De plus, nous savons qu'en présence d'une base aucune réactivité n'est observée, le mécanisme réactionnel ne passe donc pas par la formation d'une espèce valence mixte de type  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{HO})(\text{OTf})]$ . En accord avec ces résultats, un mécanisme réactionnel peut être proposé (Schéma 24).

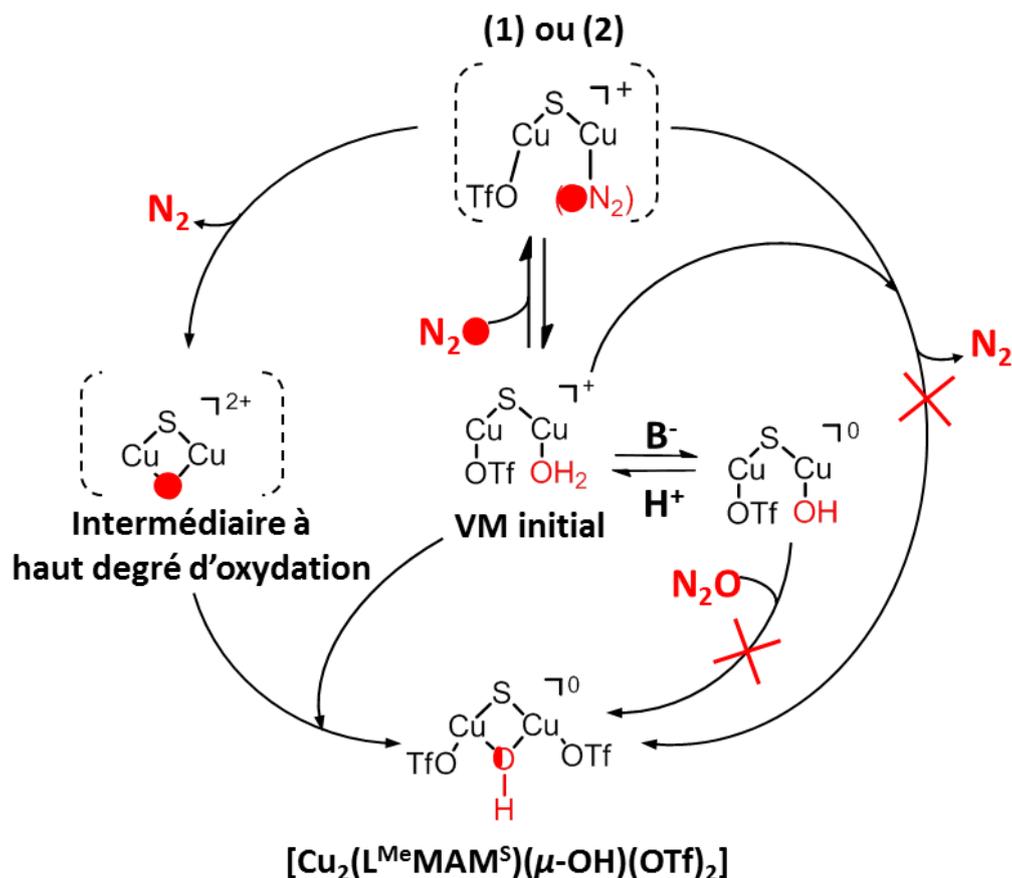


Schéma 24. Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction de N<sub>2</sub>O par le complexe [Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf).

## IV. Conclusion

Un nouveau complexe dinucléaire de cuivre valence mixte, possédant deux positions échangeables différenciées sur les ions cuivre, a été obtenu et totalement caractérisé. Des études spectroscopiques, électrochimiques et théoriques indiquent que l'espèce prédominante en solution est la même que celle caractérisée par diffraction des RX, à savoir [Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf). Néanmoins, la relation entre propriété (et plus particulièrement la délocalisation de la valence) et la structure du complexe reste à établir sans ambiguïté. En particulier, l'effet du solvant sur les transitions UV-vis proche infrarouge peut provenir d'un phénomène d'échange au niveau des ions cuivre ou du comportement solvant-dépendant des transitions Ψ-Ψ\*. De plus, la RPE indique que notre système est totalement délocalisé alors que la structure de l'entité valence mixte est dissymétrique. Cependant si on tient compte uniquement de la première sphère de coordination (deux atomes d'oxygène) la molécule présente une certaine symétrie, avec pour les deux ions cuivre une liaison Cu-O possédant des distances voisines. De plus, la présence de la liaison hydrogène entre les molécules d'eau et de triflate permet une interaction entre ces deux ligands exogènes pouvant expliquer la délocalisation totale de la valence.

Ce complexe est capable de réduire  $N_2O$ , comme l'illustre le dégagement de diazote. Il constitue l'unique exemple de ce type reporté dans la littérature.<sup>27</sup> De nouveau, la combinaison des approches expérimentales et théoriques nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel cohérent, ainsi que la présence d'un adduit entre le complexe et  $N_2O$ . Ce travail démontre sans équivoque que la position labile, occupée par la molécule d'eau, est essentielle pour la réactivité de ce complexe avec  $N_2O$ . L'hypothèse de travail sur l'approche simplifiée du site actif est elle aussi validée. Le motif dinucléaire de cuivre ponté par un atome de soufre est un motif minimum nécessaire à l'activation de  $N_2O$ .

Le rôle de la labilité des ligands exogènes dans notre approche est donc crucial, à la fois pour l'activation de  $N_2O$  et pour moduler les propriétés de l'espèce valence mixte. Il nous semble donc nécessaire d'étudier son influence à ces deux niveaux. Ces aspects seront traités dans le chapitre II.

## V. Références bibliographiques

- (1) Torelli, S.; Orio, M.; Pecaut, J.; Jamet, H.; Le Pape, L.; Menage, P., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 8249-8252.
- (2) Solomon, E. I.; Heppner, D. E.; Johnston, E. M.; Ginsbach, J. W.; Cirera, J.; Qayyum, M.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Hadt, R. G.; Tian, L., *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 3659-3853.
- (3) Huang, W.; Gou, S. H.; Hu, D. H.; Meng, Q. J., *Synthetic Communications* **2000**, *30*, 1555-1561.
- (4) Brooker, S.; Caygill, G. B.; Croucher, P. D.; Davidson, T. C.; Clive, D. L. J.; Magnuson, S. R.; Cramer, S. P.; Ralston, C. Y., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3113-3121.
- (5) Nishide, K.; Miyamoto, T.; Kumar, K.; Ohsugi, S.; Node, M., *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 8569-8573.
- (6) Tsubaki, K.; Otsubo, T.; Morimoto, T.; Maruoka, H.; Furukawa, M.; Momose, Y.; Shang, M. H.; Fuji, K., *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 8151-8156.
- (7) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 1349-1356.
- (8) Gupta, R.; Zhang, Z. H.; Powell, D.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5100-5106.
- (9) Hagadorn, J. R.; Zahn, T. I.; Que, J. L.; Tolman, W. B., *Dalton Transactions* **2003**, *0*, 1790-1794.
- (10) Kababya, S.; Nelson, J.; Calle, C.; Neese, F.; Goldfarb, D., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2017-2029.
- (11) Kuzelka, J.; Mukhopadhyay, S.; Spingler, B.; Lippard, S. J., *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 1751-1761.
- (12) LeCloux, D. D.; Davydov, R.; Lippard, S. J., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6810-6811.
- (13) LeCloux, D. D.; Davydov, R.; Lippard, S. J., *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 6814-6826.
- (14) Irangu, J.; Ferguson, M. J.; Jordan, R. B., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1619-1625.
- (15) Robin, M.; Peter, D., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1967**, *10*, 247-422.
- (16) Hagadorn, J. R.; Zahn, T. I.; Que, L.; Tolman, W. B., *Dalton Transactions* **2003**, 1790-1794.
- (17) Houser, R. P.; Young, V. G.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2101-2102.
- (18) Day, P.; Hush, N. S.; Clark, R. J. H., *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2008**, *366*, 5-14.
- (19) Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Smith, T. J.; Cimolino, M. C., *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 4571-4580.
- (20) Lambert, E.; Chabut, B.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Chottard, G. v.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; Laugier, J.; Bardet, M.; Latour, J.-M., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 9424-9437.
- (21) Kunerth, W., *Physical Review* **1922**, *19*, 512-524.
- (22) Torelli, S.; Belle, C.; Gautier-Luneau, I.; Pierre, J. L.; Saint-Aman, E.; Latour, J. M.; Le Pape, L.; Luneau, D., *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 3526-3536.
- (23) Rammal, W.; Belle, C.; Beguin, C.; Duboc, C.; Philouze, C.; Pierre, J. L.; Le Pape, L.; Bertaina, S.; Saint-Aman, E.; Torelli, S., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 10355-10362.
- (24) Tolman, W. B., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1018-1024.
- (25) Piro, N. A.; Lichterman, M. F.; Harman, W. H.; Chang, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2108-2111.

- (26) Bar-Nahum, I.; Gupta, A. K.; Huber, S. M.; Ertem, M. Z.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2812-2814.
- (27) Esmieu, C.; Orio, M.; Torelli, S.; Le Pape, L.; Pécaut, J.; Lebrun, C.; Ménage, M.; *Chemical Science* **2014**, *5*, 4774-4784.



---

# Chapitre III

---



# Effet de la nature des ligands exogènes du cuivre sur les propriétés spectroscopiques et la réactivité vis-à-vis de N<sub>2</sub>O

---

L'étude menée sur le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dans le chapitre II et la comparaison avec **[1]** ont montré l'importance de la présence de position(s) échangeable(s) aux centres métalliques pour obtenir une réactivité vis-à-vis de N<sub>2</sub>O. Il nous a donc paru judicieux d'étudier les conséquences sur la réactivité envers N<sub>2</sub>O des positions échangeables d'une espèce valence mixte. En conséquence, un nouveau complexe possédant cette fois-ci un ligand acétonitrile coordiné à chaque centre métallique a été isolé et caractérisé. Cette nouvelle espèce,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  a été préparée dans CH<sub>3</sub>CN. Sa caractérisation a par conséquent été effectuée dans ce solvant mais également dans l'acétone. Ce dernier étant le solvant utilisé pour évaluer la réactivité de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dans le chapitre II, il nous a paru nécessaire de nous assurer du maintien de la structure de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans ces conditions. L'utilisation d'un même solvant d'étude nous permettra ainsi une comparaison des activités de réduction observées.

## I. Synthèse du complexe de cuivre sans contre-ion coordinant

La synthèse du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  est effectuée en boîte à gant, en ajoutant à une solution de ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  (page 68) dans l'acétonitrile une solution de  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$  dans l'acétonitrile. La solution prend instantanément une coloration bleue nuit. Après 30 minutes d'agitation, le complexe est précipité à l'éther diéthylique et obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 60 %.

Comme pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , une fois isolé, ce complexe a été caractérisé avec la plupart des techniques disponibles au laboratoire. Ses propriétés spectroscopiques et sa réactivité ont été comparées à celles du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

## II. Caractérisation du complexe

### A. Structure cristallographique et études théoriques

Des monocristaux du complexe exploitables par diffraction des RX ont pu être obtenus en boîte à gants, par ajout lent d'éther diéthylique dans une solution de complexe dans l'acétonitrile. La

structure cristallographique du complexe (résolue à 8 %) ainsi que les principales longueurs de liaisons et angles sont présentés Tableau 15. Les données cristallographiques complètes sont rapportées en annexe.

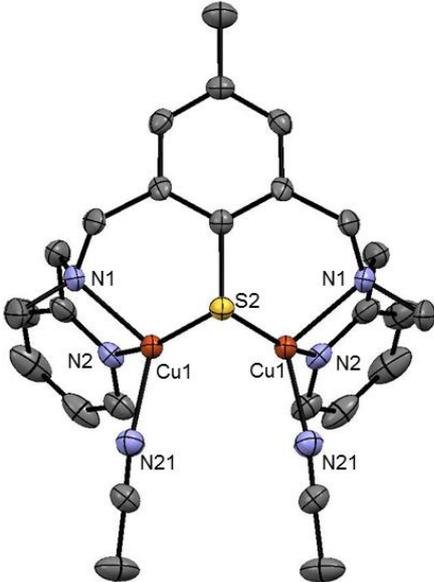
Complexe	Liaisons (Å)		Angles (°)	
	<b>Cu(1)-Cu(1)</b>	<b>2.6605(11)</b>	Cu(1)-S(1)-Cu(1)	75.32(6)
	Cu(1)-S(2)	2.1772(14)	N(1)-Cu(1)-N(2)	83.68(17)
	Cu(1)-N(1)	2.073(4)	N(2)-Cu(1)-N(21)	97.85(17)
	Cu(1)-N(2)	1.986(4)	N(1)-Cu(1)-S(2)	98.12(12)
	Cu(2)-N(21)	2.073(4)	N(1)-Cu(1)-N(21)	114.24(16)
			N(2)-Cu(1)-S(2)	155.48(12)
			N(21)-Cu(1)-S(2)	103.51(13)

Tableau 15. Gauche : représentation ORTEP de l'unité dicationique  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  (code couleur : gris = carbone, bleu = azote, orange = cuivre, jaune = soufre), pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Droite : principales longueurs de liaison et angles.

La structure cristallographique révèle une espèce dicationique possédant deux ions cuivre pontés par un atome de soufre de type thiophénolate provenant du ligand. La sphère de coordination de chaque cuivre est complétée par les atomes d'azote du ligand (amine tertiaire et pyridine) et par des atomes d'azote de molécules d'acétonitrile (solvant de synthèse). A nouveau, comme pour **[1]** et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , l'unité dicationique de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  observée est en accord avec un état valence mixte.

Cette structure est parfaitement symétrique, selon un plan qui contient le carbone du groupement méthyle du cycle thiophénol et l'atome de soufre de ce dernier et qui est perpendiculaire au noyau benzénique. Ainsi, les deux ions cuivre sont tout à fait identiques en ce qui concerne leurs environnements (même sphère de coordination), leurs géométries et leurs longueurs de liaisons. La géométrie est de type tétraédrique. Les distances Cu-N<sub>ligand</sub> et Cu-S sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour **[1]** et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeMAM}}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . Cependant, la distance cuivre-cuivre de 2,66 Å semble cette fois-ci trop longue pour permettre l'existence d'une liaison métal-métal d'un point de vue cristallographique.

Comme dans le chapitre précédent, une approche théorique utilisant des calculs DFT a été entreprise afin de déterminer les propriétés électroniques de ce nouveau complexe. L'analyse des populations de spin de Mulliken (Figure 46, a) indique une distribution équitable de la densité de spin entre les deux ions métalliques (0,26 chacun) et l'atome de soufre (0,24). La densité totale calculée pour le cœur  $\{\text{Cu}_2\text{S}\}$  est donc de 0,76, le restant (0,23) étant réparti de manière uniforme sur les atomes d'azote. D'après ces résultats, qui sont représentatifs de l'état solide, le complexe présente une valence totalement délocalisée entre les deux ions cuivre ce qui est en accord avec une structure parfaitement symétrique.

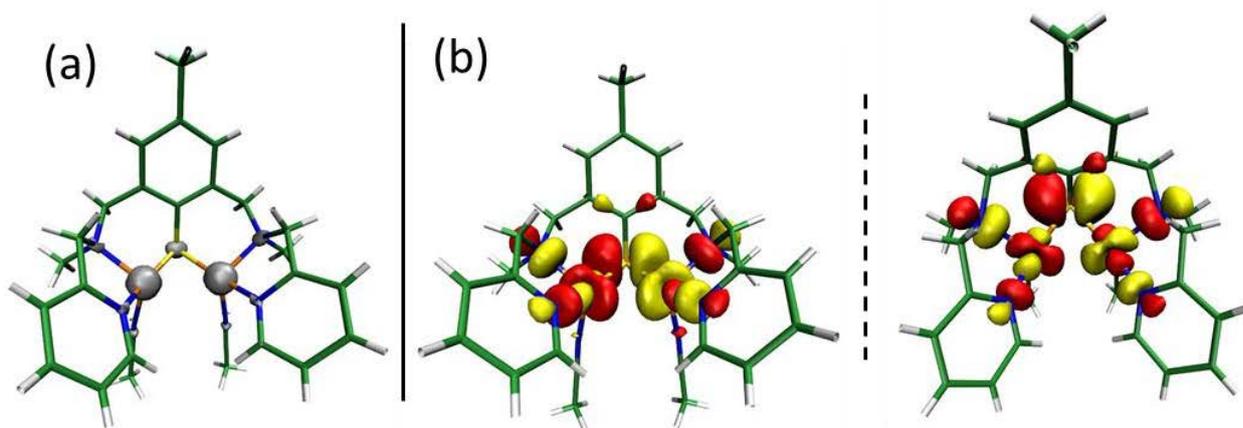


Figure 46. (a) Densité de spin et (b) représentation de la SOMO de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Contrairement à  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et **[1]**, l'approche NBO n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'une liaison Cu-Cu. En effet, aucune densité électronique n'est présente entre les deux ions cuivre si l'on regarde la SOMO du complexe (Figure 46, b). On peut alors supposer que pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et l'ion triflate participait sans doute à la cohésion de la structure et au maintien d'une distance suffisamment courte entre les deux ions cuivre permettant la formation d'une liaison métal-métal.

Par la suite, le complexe a été caractérisé en solution afin d'évaluer l'effet de l'absence de cette liaison métal-métal sur les propriétés électroniques et spectroscopiques, mais aussi sur la réactivité. Cela va également permettre d'apprécier l'influence de la nature des ligands exogènes.

## B. Étude en solution

L'ensemble des caractérisations effectuées (spectrométrie de masse, RPE, UV-vis et électrochimie) sur ce complexe a été réalisées dans l'acétonitrile et l'acétone, afin de permettre une comparaison du comportement en solution de ce complexe en fonction du solvant d'étude.

## 1. Spectrométrie de masse

Quel que soit le solvant utilisé, le spectre de masse (ESI) présente un pic moléculaire largement majoritaire à  $m/z = 517,1$ . Ce pic est représentatif d'une espèce réduite, générée dans le spectromètre, présentant deux ions  $\text{Cu}^I$  mais ne possédant pas de ligands exogènes (Figure 47).

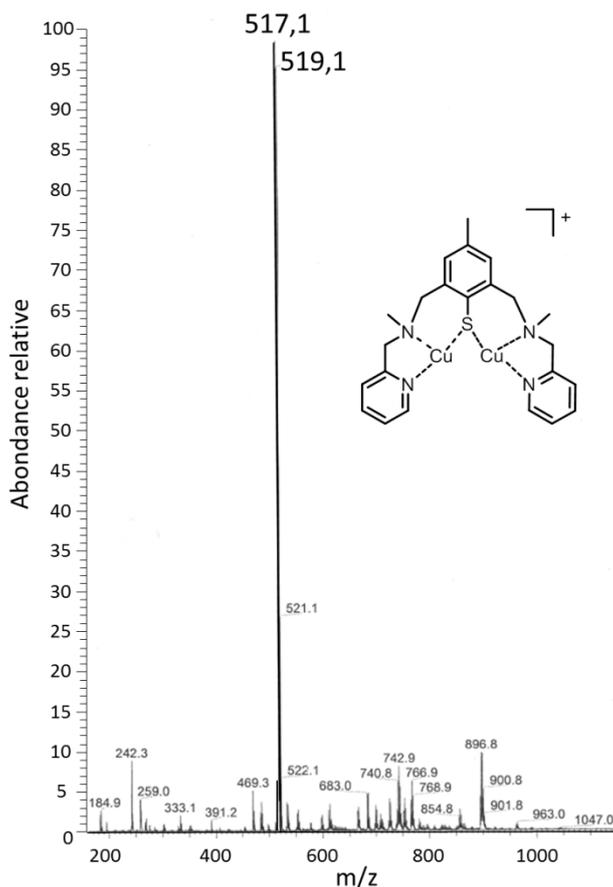


Figure 47. Spectre de masse (ESI) du complexe dans l'acétone et représentation de l'espèce à  $m/z = 517,1$ . Le spectre dans l'acétonitrile est identique, donc non représenté.

En raison même de sa nature, cette technique ne nous permet pas de conclure quant au maintien en solution de l'espèce cristallisée. En effet, les ligands de type acétonitrile sont connus pour leur relative labilité dans la chambre d'ionisation du spectromètre. Cependant l'entité  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})]$  est conservée en solution dans l'acétone et l'acétonitrile.

## 2. RPE

Tout comme  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  VM possède un spin électronique  $S = 1/2$ , et peut donc être étudié en RPE. Les spectres en bande X du complexe polycristallin, en solution gelée à 10 K et 120 K dans l'acétone et l'acétonitrile ainsi qu'à température ambiante sont représentés sur la Figure 48. Avant de passer à la description de ces spectres,

quelques précisions sont à apporter en ce qui concerne la conduite des simulations. Comme dans le chapitre précédent, les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel Easy Spin<sup>1</sup> en considérant un système de spin 1/2 (mononucléaire du Cu<sup>II</sup> ou dinucléaire valence mixte) pour lequel on détermine les valeurs du tenseur g et du couplage hyperfin. Dans certains cas, il est nécessaire de prendre en considération la participation d'une autre espèce qui présente un signal isotrope large et qui résulte d'une interaction spin-spin entre deux entités S= 1/2 (qu'elles soient mononucléaires ou valence mixte). Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature.<sup>2</sup>

De manière générale, en solution gelée, les spectres présentent des profils plus simples que celui de **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf)** décrit dans le chapitre II (Figure 48). Cependant, des différences très marquées sont observées en fonction du solvant ce qui suggère la présence d'espèces distinctes dans chacun des deux cas.

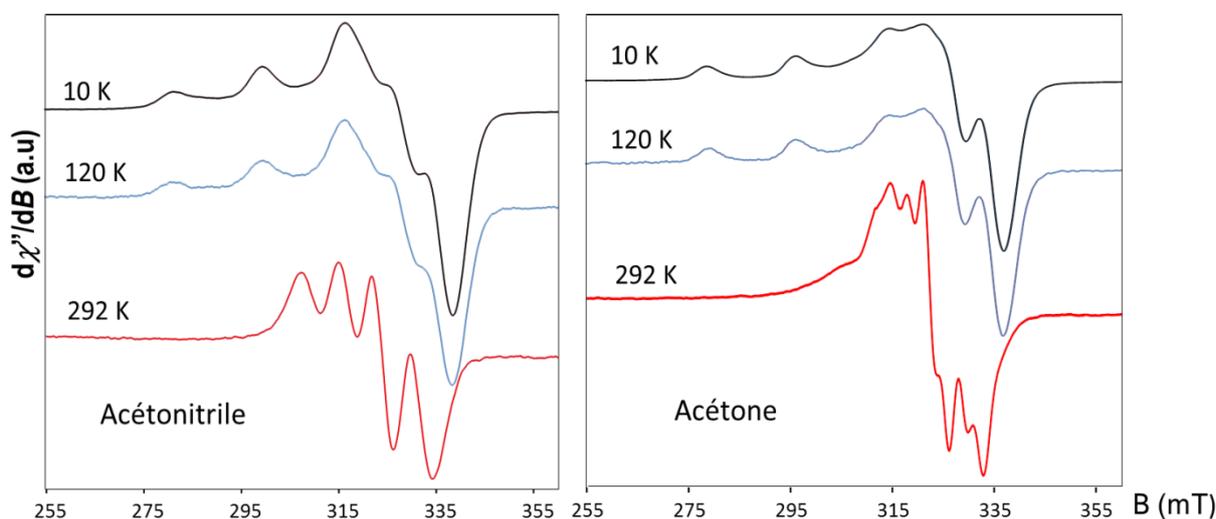


Figure 48. A gauche : Spectres en bande X (9,387 GHz) du complexe **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** en solution dans l'acétonitrile à 10 K (noir), à 120 K (bleu) et à température ambiante (rouge). A droite : Spectres en bande X (9,387 GHz) du complexe **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf)** en solution dans l'acétone à 10 K (noir), à 120 K (bleu) et à température ambiante (rouge).

Dans l'acétonitrile en solution gelée, le spectre est représentatif d'un centre mononucléaire de Cu<sup>II</sup> à symétrie axiale ( $g_{//} > g_{\perp}$ , Figure 48). Il peut être simulé (Figure 50, gauche) en considérant la présence d'une seule et unique espèce avec comme paramètres :  $g = 2,182 ; 2,076 ; 2,037$  ;  $A_{Cu} = 530, 140, 25$  MHz. Ce résultat diffère de celui obtenu pour **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf)**. Alors que ce dernier correspondait à un système VM délocalisé, il est clair que le signal de **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** correspond à un système totalement localisé à 10 K dans l'acétonitrile. Aucun changement n'est observé à 120 K. L'intégration du signal confirme également que 100 % du spin est présent dans l'échantillon. La simulation et la similarité des spectres enregistrés à 10 et 120 K montrent qu'une espèce unique est présente en solution. Le spectre

enregistré sur un échantillon liquide, à 292 K, est toujours composé de quatre raies, cependant différentes de celles observées en solution gelée, ce qui s'explique par le passage en milieu isotrope.

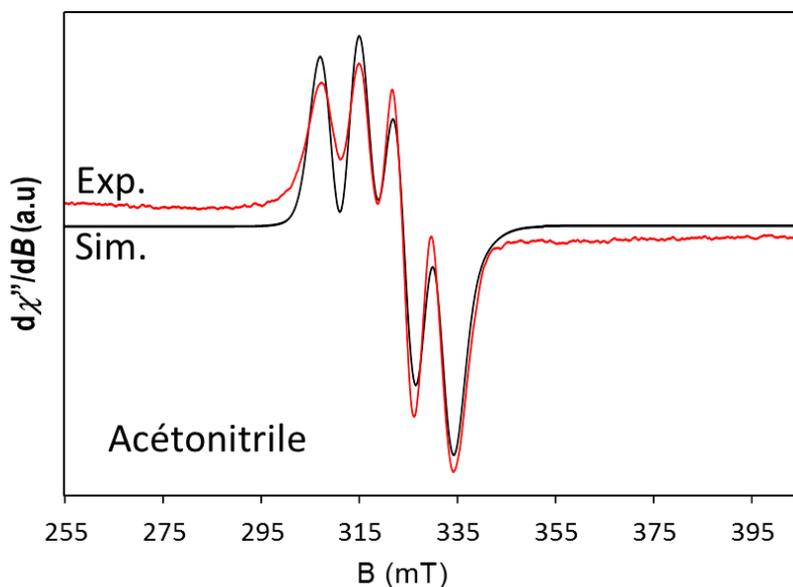


Figure 49. Spectres simulé du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile (noir) et expérimental (rouge) à 292 K.

En solution liquide, il faut en effet considérer les valeurs isotropes de  $g$  et de  $A$ . La simulation de ce spectre est toujours en accord avec une espèce mononucléaire du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  avec des valeurs de  $g_{\text{iso}} = 2,092$  et  $A_{\text{iso}} = 220$  MHz (Figure 49). Il convient d'ajouter ici la contribution d'un signal large mentionné plus haut pour améliorer la simulation ( $g_{\text{iso}} = 2,076$ ). Lorsque l'on calcule ces valeurs isotropes pour le système en solution gelée, les valeurs obtenues sont quasiment identiques ( $g_{\text{iso}} = 2,098$  et  $A_{\text{iso}} = 230$  MHz, avec  $g_{\text{iso}} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$  et  $A_{\text{iso}} = (A_1 + A_2 + A_3)/3$ ). Cela confirme la présence d'une seule espèce en solution, quelle que soit la température.

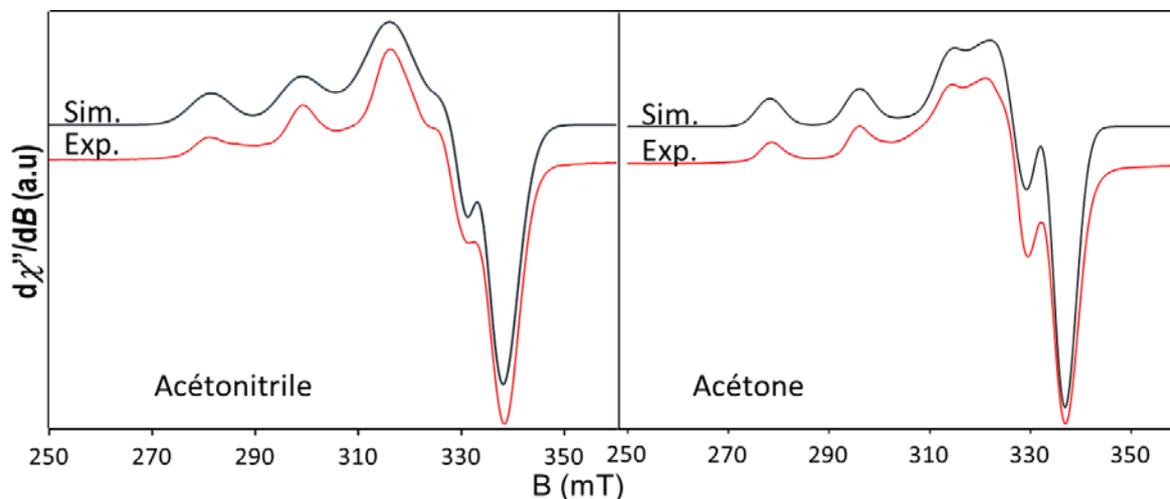


Figure 50. Spectres simulés du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile (gauche, noir) et dans l'acétone (droite, noir) et spectres expérimentaux respectifs (rouge) à 10 K.

Dans l'acétone à 10 K, le spectre RPE présente quatre raies (Figure 48, droite), à l'instar du spectre enregistré dans l'acétonitrile. Une bonne simulation est obtenue en considérant une seule et unique espèce mononucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à symétrie axiale, avec comme paramètres :  $g = 2,201 ; 2,066 ; 2,036$  ;  $A_{\text{Cu}} = 546, 64, 0$  MHz (Figure 50, droite). Cette nouvelle espèce présente donc toujours une valence localisée à 10 K. Aucune différence n'est observée sur le spectre enregistré à 120 K. De même que précédemment, l'espèce formée dans l'acétone semble être unique. Il faut cependant noter que l'allure du spectre dans l'acétone est différente de celle du spectre enregistré dans l'acétonitrile. Ceci indique que la solvataion de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétone génère une espèce différente de celle obtenue dans l'acétonitrile. Le spectre obtenu à température ambiante (Figure 51) n'est quant à lui plus en accord avec la présence d'un centre mononucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . En effet, l'augmentation de sa multiplicité (nombre de raies supérieur à 4) indique qu'il s'agit d'une espèce à valence délocalisée à température ambiante.

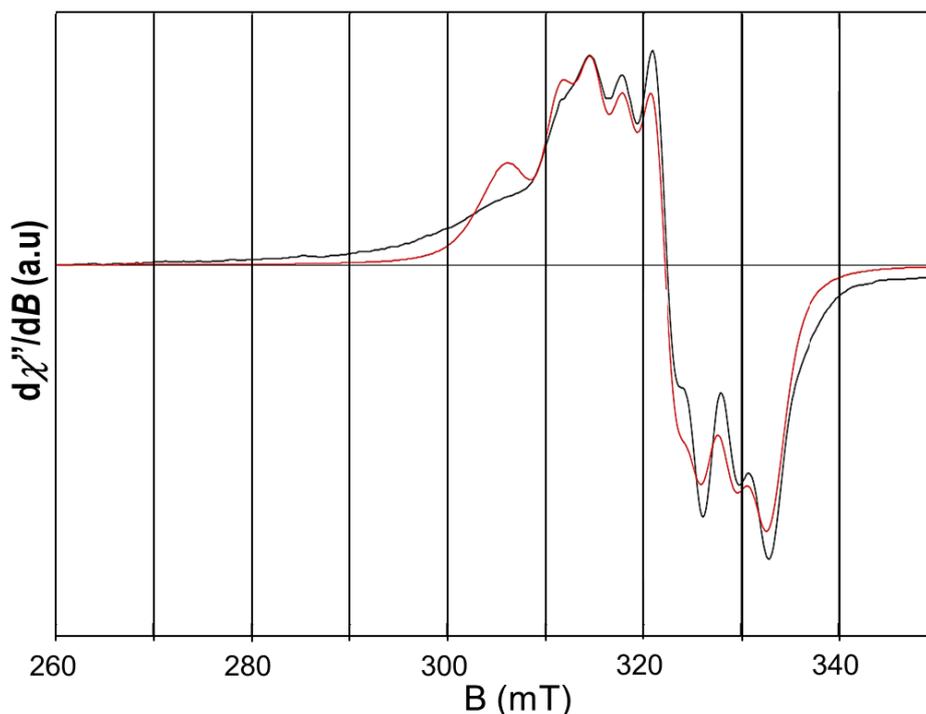


Figure 51. Spectre RPE de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétone obtenus à température ambiante (noir) et simulation (rouge).

Une première simulation satisfaisante est obtenue en considérant la contribution de deux espèces. Une première correspondant à une entité totalement délocalisée ( $g_{\text{iso}} = 2.083$  et  $A_{\text{iso}} = 90$  MHz) et une seconde représentative d'un complexe valence mixte localisé ( $g_{\text{iso}} = 2.101$  et  $A_{\text{iso}} = 202$  MHz).

En conclusion de cette étude RPE, le comportement en solution de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  suggère un changement de la sphère de coordination des métaux au niveau des positions échangeables en fonction du solvant d'étude, à savoir l'acétone ou l'acétonitrile.

Ces modifications entraînent des changements des propriétés magnétiques du complexe. À ce stade du travail, il est cependant impossible de préciser davantage la nature des ligands occupant les positions exogènes.

### 3. UV-visible

La spectroscopie RPE n'ayant pas permis de préciser la nature des positions labiles, une étude par spectrophotométrie UV-vis a été menée pour tenter d'obtenir plus d'informations.

#### a. Effet du solvant d'étude

Les spectres UV-vis proche infrarouge du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  ont été enregistrés dans l'acétone et l'acétonitrile. Ils sont représentés Figure 52.

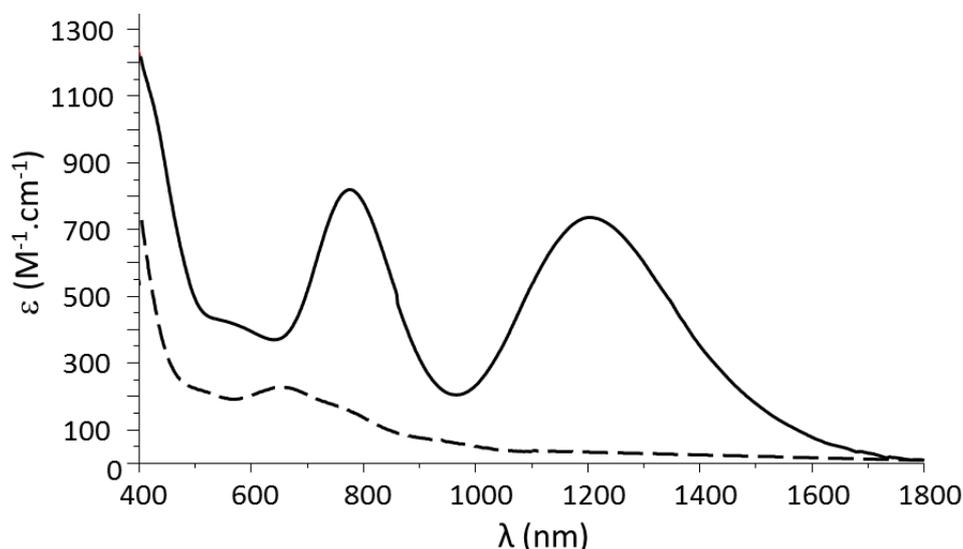


Figure 52. Spectres d'absorption de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  en solution dans l'acétone (trait plein) et l'acétonitrile (pointillés) à température ambiante.

Les intensités ainsi que les énergies des bandes d'absorption varient très fortement en fonction du solvant. Outre le fait qu'il soit connu que les intensités des bandes ainsi que leurs positions peuvent être dépendantes du solvant,<sup>3,4</sup> le changement d'allure du spectre peut également être lié à des modifications de l'espèce en solution, comme nous avons pu le voir en RPE.

Dans l'acétonitrile, une bande d'absorption est observée à 653 nm ( $\epsilon = 150 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Des épaulements sont également observables à 967 nm ( $\epsilon = 70 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), à 775 nm ( $\epsilon = 130 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et à 532 nm ( $\epsilon = 170 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Comme dans le chapitre II, des calculs théoriques utilisant l'approche TD-DFT ont été menés afin d'identifier les transitions électroniques du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ . Les résultats prévoient notamment la présence d'une transition à 1222 nm qui n'est pas observable sur le spectre expérimental. Cette dernière est alors attribuée par

les calculs à un transfert de charge du métal vers le ligand et non plus à un transfert de charge d'intervalence comme c'était le cas pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et **[1]**. Les calculs prévoient au contraire, de manière surprenante, la présence d'une transition d'intervalence ( $\Psi$ - $\Psi^*$ ) aux alentours de 763 nm (Figure 53).

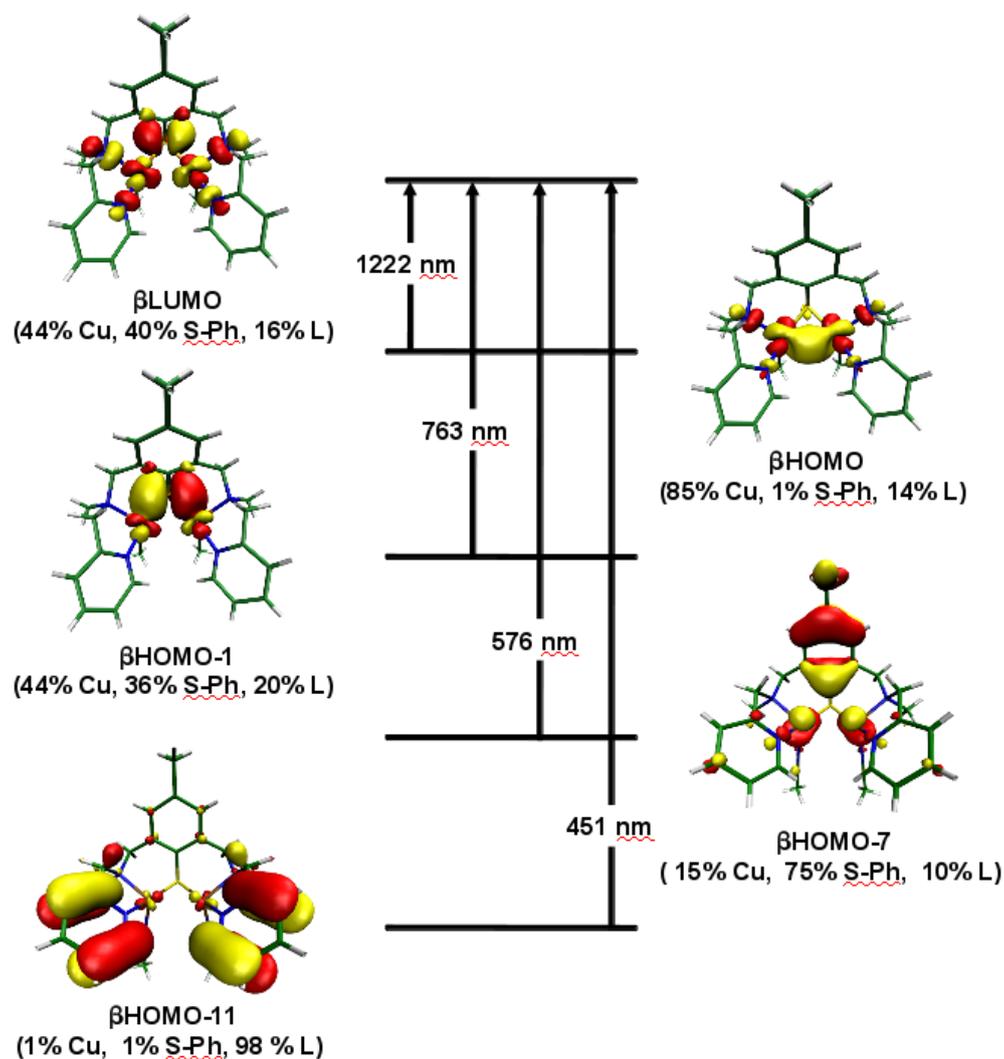


Figure 53. Attribution des transitions calculées par TD-DFT pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ . La composition des orbitales moléculaires (de type donneur et accepteur) est indiquée entre parenthèse tout comme les longueurs d'onde des transitions. S-Ph correspond à la partie thiophénolate du ligand et L renvoie au reste de la molécule organique.

Ce désaccord entre l'expérience et la théorie peut être expliqué par le non maintien en solution de la structure cristallographique de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ . D'un point de vue purement expérimental, le spectre UV-vis dans l'acétonitrile correspondrait donc à une espèce à caractère valence localisée, ce qui est en accord avec les résultats de RPE décrits précédemment.

Dans l'acétone, des bandes d'absorption sont observées à 1204 nm ( $\epsilon = 740 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et 776 nm ( $\epsilon = 820 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Des épaulements sont également présents à 415 nm ( $\epsilon = 1140 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et à 580 nm ( $\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ces transitions sont très proches de celles observées pour les complexes

[1] et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (Figure 54). Par analogie, il est donc envisageable d'attribuer la transition dans le proche infrarouge à un transfert de charge d'intervalence. La solvataion dans l'acétone du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  génère une nouvelle espèce qui cette fois-ci possède une valence délocalisée.

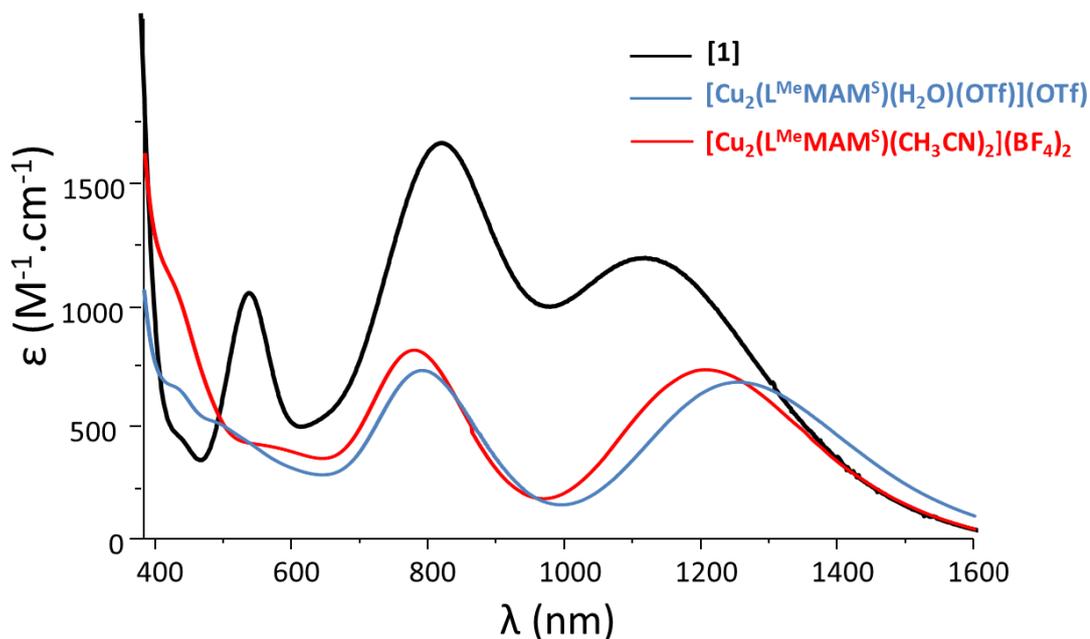


Figure 54. Spectres des espèces  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et [1] dans l'acétone.

A nouveau, les différences de comportement en UV-vis en fonction du solvant sont finalement en bon accord avec les données RPE. Nous savons grâce à la RPE qu'une nouvelle espèce se forme lorsque le complexe est dissout dans l'acétone. Les différences observées en UV-vis proche infrarouge ne sont donc pas uniquement liées à la variation de la constante diélectrique du solvant. Dans notre cas, il faut aussi considérer des modifications dans la sphère de coordination des ions métalliques. Au regard de la troublante ressemblance de spectre, dans l'acétone, entre les espèces  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , nous envisageons la formation d'une espèce possédant au moins une molécule d'eau comme ligand exogène.

*Il est donc évident que le solvant a une influence sur la structure du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ . L'acétonitrile et l'acétone pouvant contenir des traces d'eau, il est possible que cette dernière soit présente dans la sphère de coordination des métaux après dissolution. En conséquence, comme cela avait été fait pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , des expériences de dosage acide-base ont été effectués sur des solutions de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétone et l'acétonitrile, la base utilisée restant le DABCO.*

## b. Titrage

En solution dans l'acétone, on observe comme pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  la disparition progressive des bandes d'absorption à 776 nm et 1204 nm caractéristiques de l'espèce de départ. En parallèle, de nouvelles bandes apparaissent à 401 nm et 577 nm. Le spectre est modifié jusqu'à l'ajout d'un équivalent de base. Ce résultat indique qu'un équivalent molaire d'eau a pu être déprotoné, et donc qu'il n'y a qu'une seule molécule d'eau coordonnée au complexe (Figure 55).

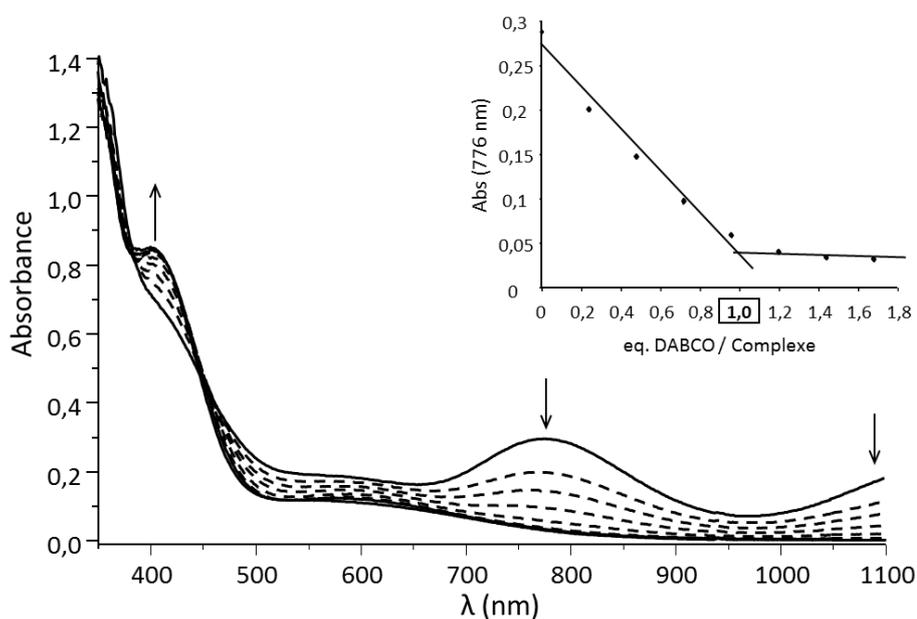


Figure 55. Evolution du spectre UV-visible du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  (0, 35 mM dans l'acétone) après ajout progressif de DABCO, à 25 °C, les flèches montrent le sens de l'évolution des différentes transitions. En encart : évolution de l'absorbance à 776 nm en fonction du nombre d'équivalent de base ajoutée.

De plus, cette nouvelle espèce peut réagir en présence d'oxygène, indiquant le maintien du caractère valence mixte (Figure 56). Le spectre de cette nouvelle entité est très proche de celui obtenu après déprotonation de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . Les espèces formées doivent présenter une forte analogie possédant probablement le même ligand hydroxo. Il y a donc un échange de ligand au niveau des ions cuivre, l'une des molécules d'acétonitrile étant remplacée par une molécule d'eau lorsque l'acétone est utilisée comme solvant (Figure 59).

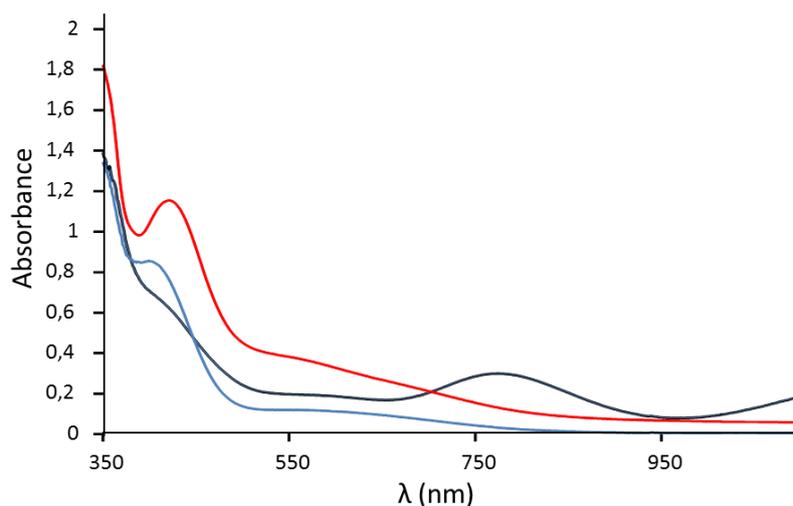


Figure 56. Spectres du complexe de départ (noir), du complexe déprotoné (bleu) et du complexe déprotoné ayant été exposé à l'air (rouge).

Le spectre RPE en bande X après ajout d'un équivalent de base a été enregistré (Figure 57) en solution gelée à 10 K.

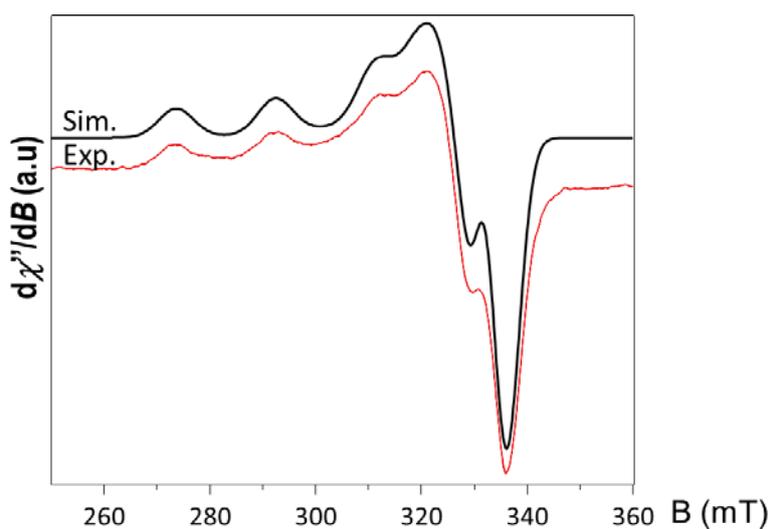


Figure 57. Spectres RPE en bande X en solution gelée du complexe dans l'acétone après ajout d'un équivalent de base (rouge) et simulation (noir).

Le spectre du composé après déprotonation est toujours représentatif d'une espèce mononucléaire du  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Cependant, il est différent de celui obtenu avant déprotonation. Ce spectre peut être simulé par une seule et unique espèce avec les paramètres suivants  $g = 2,224 ; 2,0746 ; 2,042 ; A_{\text{Cu}} = 582, 58, 0 \text{ MHz}$ . Le complexe a donc bien subi des changements au niveau de la sphère de coordination des métaux. Ce résultat confirme la déprotonation d'une molécule d'eau coordonnée au complexe.

*Au contraire, après l'ajout d'un équivalent de base sur le complexe en solution acétonitrile, le spectre ne présente aucun changement (Figure 58). Ceci exclut de manière irréfutable la présence de molécule(s) d'eau coordonnée(s) au(x) centre(s) métallique(s) dans l'acétonitrile.*

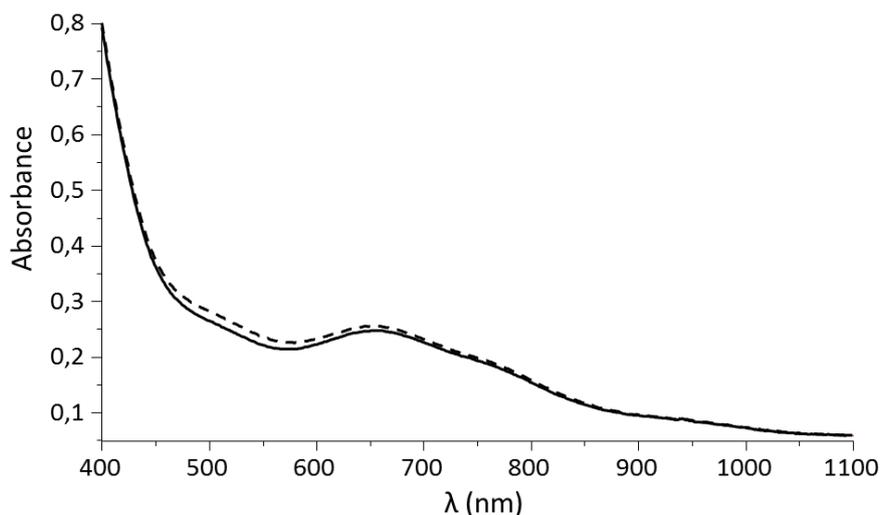


Figure 58. Spectres de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile (trait plein) et après ajout d'un équivalent de DABCO (pointillés).

### c. Discussion

L'ensemble des résultats montre clairement un comportement différent du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  en fonction du solvant utilisé. Il est donc envisagé que des changements structuraux aient lieu lors de la solvatation.

#### i. Cas de l'acétone

Dans ce solvant, le dosage acide-base démontre la présence d'une molécule d'eau coordonnée. En tenant compte du fait que l'acétone est un moins bon ligand pour le cuivre que l'eau, nous proposons que celle-ci puisse s'échanger avec un ligand acétonitrile. Malgré la distillation systématique des solvants, il semble donc que l'acétone utilisée contienne des traces d'eau. Le comportement proposé pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans ce solvant est représenté Figure 59.

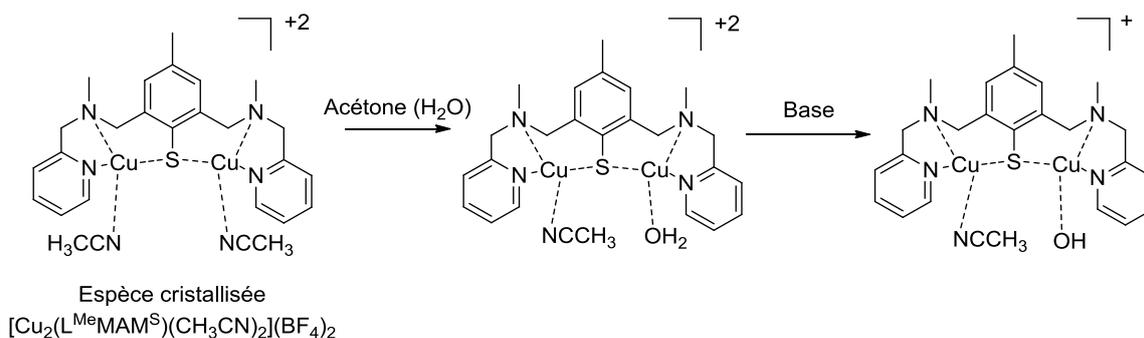


Figure 59. Comportement proposé pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétone.

La pertinence de l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  a été évaluée par une approche théorique. L'analyse des populations de spin de Mulliken après optimisation de la structure indique une densité quasi-équitable sur les deux ions cuivre (0.239 et 0.265). Il est donc clair que ce système possède une valence délocalisée. Les transitions UV-vis-NIR liées à cette nouvelle structure ont été calculées par une approche TD-DFT. Le diagramme orbitalaire rendant compte de ces transitions est représenté Figure 60.

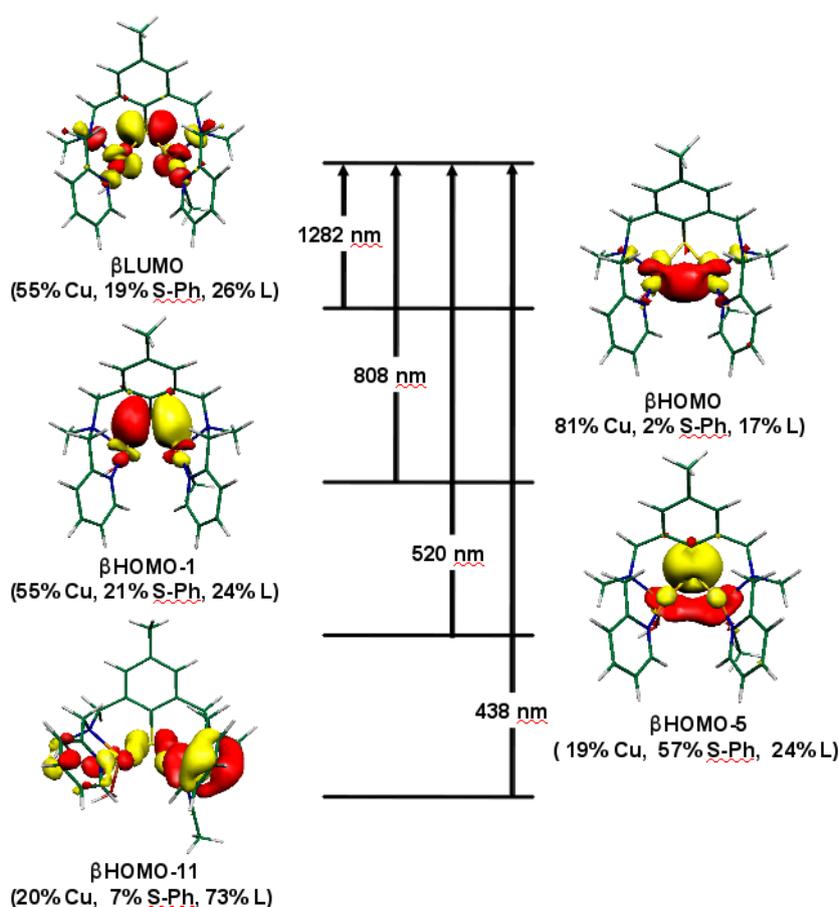


Figure 60. Attribution des transitions calculées par TD-DFT pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  en solution dans l'acétone. La composition des orbitales moléculaires (de type donneur et accepteur) est indiquée entre parenthèse tout comme les longueurs d'onde des transitions. S-Ph correspond à la partie thiophénolate du ligand et L renvoie au reste de la molécule organique.

Tout d'abord, il convient de préciser que les valeurs des forces d'oscillateur calculées pour l'ensemble des transitions présentées confirment que toutes ont une pertinence. On observe en premier lieu la présence d'une transition dans le proche infrarouge à 1282 nm qui est attribuée à un transfert de charge du métal vers le ligand (par analyse des contributions des différents partenaires dans la transition). Une bande d'intervalence est ensuite proposée pour la transition à 808 nm alors que les deux autres (520 et 438 nm) sont attribuées à des transitions LMCT. D'une manière générale,

la position de ces bandes est en bon accord avec l'expérience ( $1282_{\text{calc}} / 1204_{\text{exp}}$  ;  $808_{\text{calc}} / 776_{\text{exp}}$  ;  $520_{\text{calc}} / 580_{\text{exp}}$  ;  $438_{\text{calc}} / 415_{\text{exp}}$ ). Ces résultats viennent donc supporter nos données expérimentales et notre hypothèse selon laquelle une molécule d'eau a substitué un ligand acétonitrile du complexe cristallisé.

## ii. Cas de l'acétonitrile

Le fait que le spectre UV-vis du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  ne soit pas affecté par l'ajout d'une base exogène en solution indique cette fois-ci que les modifications spectrales observées dans ce solvant ne sont pas liées à la présence d'eau dans la sphère de coordination des métaux. L'étude des propriétés électroniques de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile a révélé une nette localisation de la valence impliquant une dissymétrie dans les sphères de coordination des cations métalliques. L'acétonitrile restant le seul « ligand potentiel », nous proposons alors qu'une molécule d'acétonitrile supplémentaire vienne coordiner l'un des deux ions cuivre, ou que l'une des molécules d'acétonitrile coordinantes ne le soit plus en solution. Le comportement proposé dans ce solvant est représenté Figure 61.

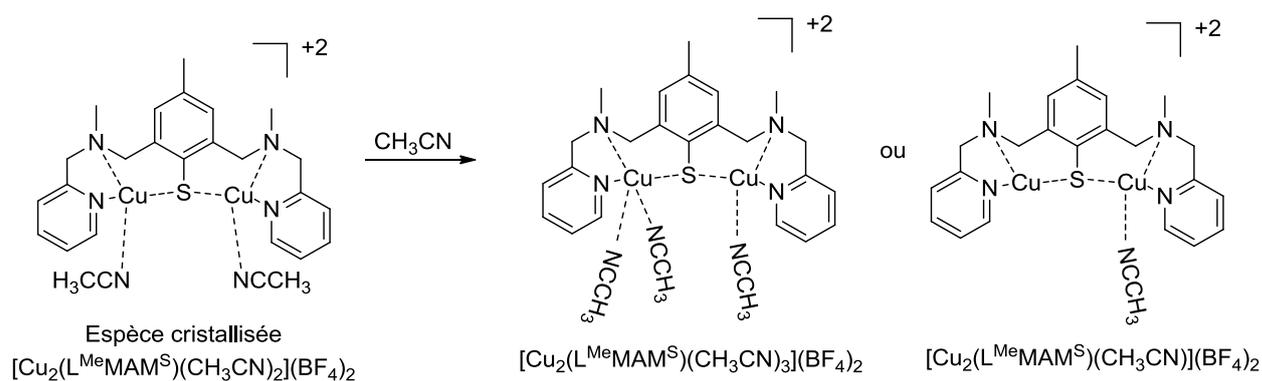


Figure 61. Comportement proposé pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile.

Les deux structures proposées ont été confrontées à des calculs théoriques. L'optimisation de géométrie ne permet pas d'obtenir une structure stable dans cas de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{BF}_4)_2$ . En revanche, dans le cas de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ , il est possible d'optimiser la géométrie. Le premier résultat important, qui ressort de l'analyse des populations de spin de Mulliken, est que nous sommes en présence d'une espèce à valence partiellement localisée. Les densités électroniques calculées sur les deux ions cuivre sont de 0,170 et 0,330 respectivement. Comme précédemment, une approche TD-DFT a permis de calculer les énergies des transitions électroniques pour ce système (Figure 62).

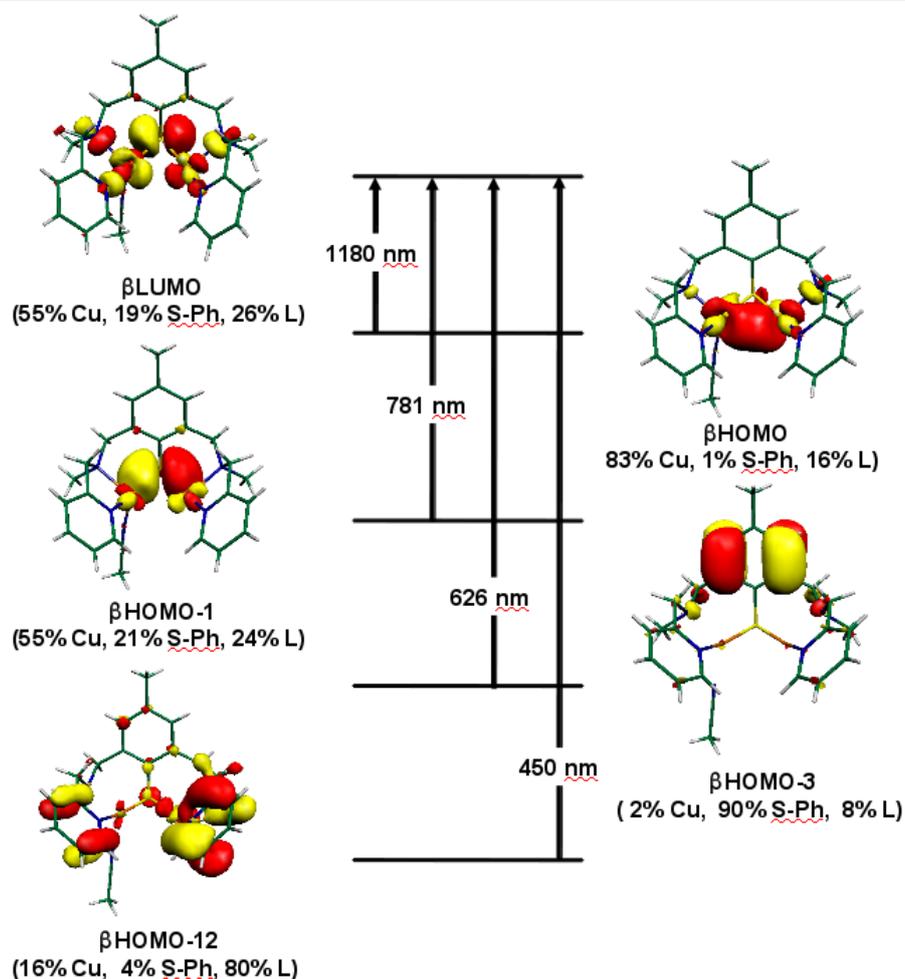


Figure 62. Attribution des transitions calculées par TD-DFT pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$  en solution dans l'acétonitrile. La composition des orbitales moléculaires (de type donneur et accepteur) est indiquée entre parenthèse tout comme les longueurs d'onde des transitions. S-Ph correspond à la partie thiophénolate du ligand et L renvoie au reste de la molécule organique.

On observe de nouveau la présence d'une transition dans le domaine du proche infrarouge. Cependant, cette dernière présente une force d'oscillateur ( $f^{\text{calc}} = 0,005$ ) trop faible pour être considérée. En effet, les valeurs de  $f^{\text{calc}}$  pour les autres transitions sont de 0,108 pour celle à 781 nm et 0.054 pour celles à 626 et 450 nm. Il est donc raisonnable d'avancer que cette molécule ne présente pas de transition dans le proche infrarouge. Les transitions à 450 et 626 nm sont attribuées à des LMCT. Celle à 781 nm est d'après les calculs attribuable de nouveau à un transfert de charge d'intervalence d'une espèce partiellement délocalisée.

*En conclusion, l'absence de la transition dans le proche infrarouge est l'indicateur le plus probant pour confirmer que la structure cristallographique n'est pas maintenue en solution. La présence en solution du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$  est donc l'hypothèse la plus probable. Comme il n'existe pas à notre connaissance, dans la littérature, de systèmes présentant des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tri-coordinés, nous proposons que la molécule d'acétonitrile soit fixée sur l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Il en*

découlerait alors une relative stabilité de l'ion  $\text{Cu}^{\text{I}}$  tri-coordiné. Il existe cependant une dichotomie entre les calculs (qui indiquent une valence partiellement délocalisée) et le spectre RPE enregistré à température ambiante et qui est caractéristique d'un système localisé. Devant cette constatation, il est peut être nécessaire d'envisager une autre structure en solution, à savoir par exemple une entité dinucléaire du cuivre dans laquelle le pont thiolate ne serait plus présent et le soufre exclusivement coordonné à un des deux cations métalliques. Cela constitue une autre possibilité d'introduire de la dissymétrie au système en coupant la communication électronique entre les centres redox. L'acétonitrile pourrait également participer à la coordination. A ce jour, les calculs n'ont pas encore pu être abordés.

#### 4. Propriétés électroniques des complexes à valence mixte :

La communication électronique entre deux métaux aux degrés d'oxydation différents ( $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans notre cas) *via* un ou plusieurs ligands pontant peut être appréhendée par la détermination d'un paramètre de couplage électronique  $V_{\text{AB}}$  (Figure 63). Ces phénomènes de transfert d'électron intramoléculaire dans des entités à valence mixte ont été largement étudiés par Marcus<sup>5-7</sup> et Hush<sup>8</sup> dans les années 1960. Ces réactions peuvent être décrites par des courbes d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de réaction  $Q$  liée aux modifications des sphères de coordination interne et externe entre le site réduit et le site oxydé. En fonction de la valeur de  $V_{\text{AB}}$ , trois types de classes ont été introduites, les classes I, II et III selon Robin et Day.<sup>9</sup>

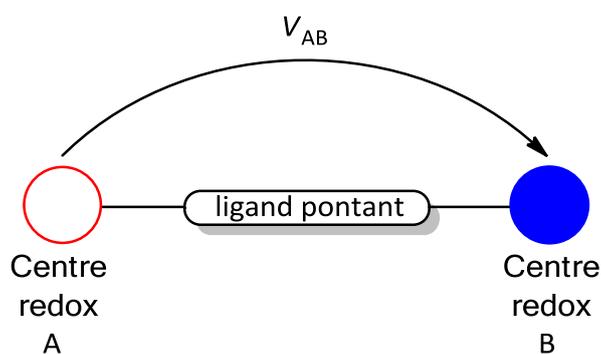


Figure 63. Transfert d'électron dans un complexe dinucléaire valence mixte.

##### a. Classe I

Dans ce premier cas limite, le couplage électronique  $V_{\text{AB}}$  est nul ou négligeable. L'électron célibataire est localisé sur l'un des deux centres métalliques. En conséquence, le composé valence mixte présente les mêmes propriétés spectroscopiques que si l'on étudiait les complexes mononucléaires  $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  isolés (Figure 64).

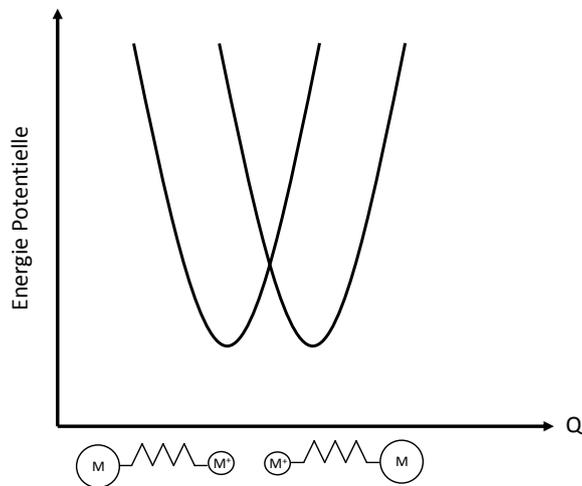


Figure 64. Courbes d'énergie potentielle pour un complexe à valence mixte de classe I.

b. Classe II

Dans ce cas, souvent qualifié d'intermédiaire, l'interaction électronique est considérée comme faible devant l'énergie de réorganisation  $\lambda$  définie sur la Figure 65 ( $V_{AB} < \lambda/2$ ). La courbe d'énergie fondamentale présente alors deux minima de même énergie.

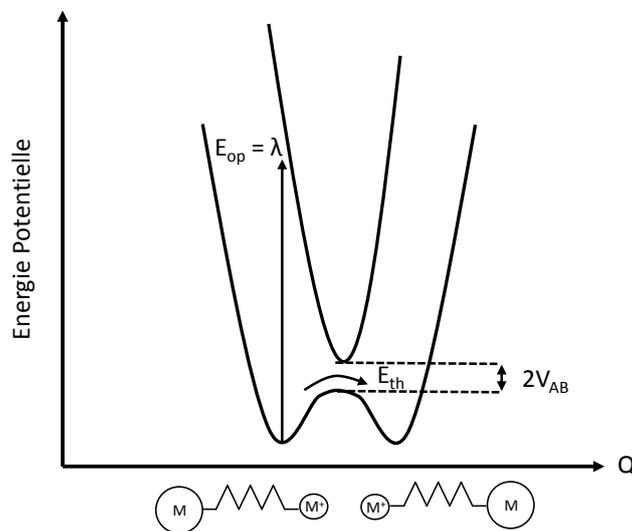


Figure 65. Courbes d'énergie potentielle pour un complexe à valence mixte de classe II.

Dans ce type de système, l'électron est partiellement délocalisé entre les deux sites métalliques. Le transfert peut alors avoir lieu soit par voie thermique, soit par voie optique.

## c. Classe III

Dans ce dernier cas, le couplage électronique est très grand par rapport à l'énergie de réorganisation  $\lambda$  ( $V_{AB} \geq \lambda/2$ ). La courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental ne présente plus qu'un seul minimum. De fait, il n'y a plus de barrière thermique au transfert électronique (Figure 66).

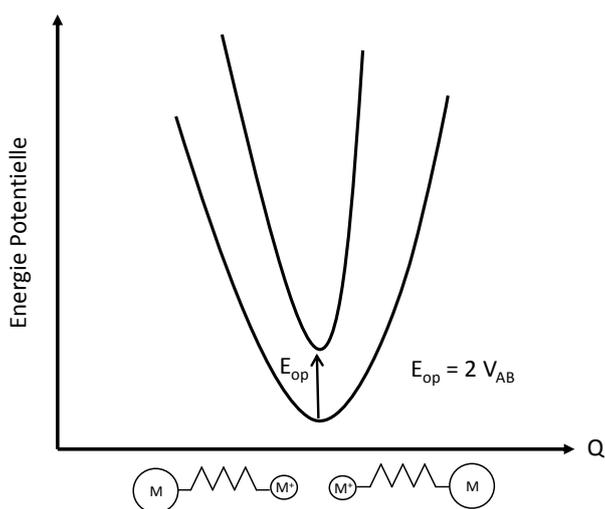


Figure 66. Courbes d'énergie potentielle pour un complexe à valence mixte de classe III.

L'électron est ici totalement délocalisé entre les deux centres métalliques, qui sont donc indiscernables. Le complexe VM a des propriétés spectroscopiques différentes des complexes mononucléaires de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  correspondant. Il est intéressant de noter que dans ce cas la transition d'intervalence a lieu à  $h\nu = E_{op} = 2 V_{AB}$  et qu'elle est indépendante du solvant.

d- Détermination expérimentale du paramètre de couplage électronique  $V_{AB}$  dans les systèmes de classe II ou III.

Formule de Hush :

Ici, on s'intéresse à la position de la bande d'intervalence, qui rend compte de  $V_{AB}$ . Cette bande est généralement observée dans le domaine du proche infrarouge.  $V_{AB}$  peut alors être évalué en utilisant la relation de Hush :

$$V_{AB} = \frac{2.05 * 10^{-2} * \sqrt{(\epsilon_{max}) * \nu_{max} * \Delta\nu_{1/2}}}{R_{MM}}$$

$V_{AB}$  est obtenu en  $\text{cm}^{-1}$

$\epsilon_{max}$  : coefficient d'extinction molaire au  $\lambda_{max}$  de la bande d'intervalence ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\max}$  : énergie ( $\text{cm}^{-1}$ ) au maximum de la bande d'intervallence

$\Delta\nu_{1/2}$  : largeur à mi-hauteur de la transition ( $\text{cm}^{-1}$ )

$R_{\text{MM}}$  : distance métal-métal (Å)

La théorie de Hush prévoit également une relation entre la largeur à mi-hauteur de la bande d'intervallence et sa position, selon :

$$\Delta\nu_{1/2} = \sqrt{2310 * \nu_{\max}}$$

Compte tenu de ces considérations, les valeurs de  $V_{\text{AB}}$  et de  $\Delta\nu_{1/2}$  ont été calculées pour nos complexes ainsi que pour quelques exemples de la littérature. Les résultats sont compilés dans le Tableau 16. Des valeurs de  $V_{\text{AB}}$  de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sont observées dans des complexes valence mixtes  $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}$  fortement couplés.<sup>10</sup> L'ion Creutz-Taube qui est considéré comme un valence mixte de classe II/III a une valeur de  $V_{\text{AB}} > 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

Complexes	$\Delta\nu_{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) observés	$\Delta\nu_{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculés	$\nu_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ )	$V_{\text{ab}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$d_{\text{M-M}}$ Å
[1] <sup>4</sup>	3212	4550	8953	1200	1476	2.58
$[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$	2410	4291	7974	735	948	2.57
$[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$	2240	4390	8333	789	-	-
$[\text{Cu}_3-(\text{Tp}^{\text{Py}})_2][\text{PF}_6]_2$ <sup>10</sup>	3400	5038	10990	2100	1700	3.3
$(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{Cu}(\text{II})-\text{Cu}(\text{I})-(\text{OOCCH}_3)_2$ <sup>11</sup>	4000	4900	10400	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_5\text{1})]_2\text{BF}_4$ <sup>12</sup>	2805	5723	14180	4000	3423	2.389
$[\text{Cu}_2\text{L}]^{3+ 13}$	2655	5579	13478	4500	3406	2.415
$[\{\text{SNS}\}[\text{Cu}]_2]\text{B}(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ <sup>14</sup>	3750	4440	8550	2050	2126	2.472
$[(\text{ArCO}_2)_2\text{Cu}_2(\text{THF})_2]\text{SbF}_6$ <sup>3</sup>	4061	5414	12690	1200	2020	2.524

Tableau 16. Tableau regroupant les caractéristiques de nos complexes dinucléaires de cuivre valence mixte, ainsi que celles de certains complexes décrits dans la littérature.

On remarque que nos complexes à charpente thiophénol ont des valeurs de  $V_{\text{AB}}$  de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  alors que celles reportées dans la littérature pour d'autres complexes VM sont supérieures. Les valeurs  $V_{\text{AB}}/\lambda$  de l'ordre de 0,5 indiquent que nos systèmes ont vraisemblablement un régime de délocalisation de classe II. Si l'on compare le  $\Delta\nu_{1/2}$  calculé prévu par la théorie de Hush par rapport à l'expérience, on remarque un écart important pour tous les systèmes à valence mixte de cuivre. Ce paramètre n'apparaît donc pas être indicatif de la nature de la délocalisation.

## 5. Electrochimie

Des études électrochimiques ont également été menées dans l'acétonitrile et l'acétone.

Dans l'acétone, le voltamogramme cyclique (Figure 67, bleu) présente clairement deux systèmes électrochimiques distincts. Le premier ( $E_{pa1} = 8 \text{ mV}$ ,  $E_{pc1} = -174 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2} = -83 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_p = 182 \text{ mV}$ ) est attribué au système  $\text{Cu}^I\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^I\text{Cu}^{II}$  tandis que le second ( $E_{pa2} = 422 \text{ mV}$ ,  $E_{pc2} = 282 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2} = 352 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$ ) est attribué au processus redox  $\text{Cu}^{II}\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{Cu}^{II}$ . Les valeurs de  $\Delta E_p$  sont plus élevées que celles attendues pour des processus de transfert d'électrons réversibles, ce qui peut être indicatif de réactions chimiques couplées. Ce voltamogramme est extrêmement proche de celui enregistré pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  dans l'acétone (Figure 67, vert). Cependant, contrairement à ce dernier, l'écart entre les deux processus redox se réduit. En effet, le processus associé au système  $\text{Cu}^I\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^I\text{Cu}^{II}$  est déplacé de 27 mV vers de plus hauts potentiels tandis que le processus associé au système  $\text{Cu}^{II}\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{Cu}^{II}$  est déplacé de 65 mV vers de plus bas potentiels. Globalement, le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  est à la fois plus facile à réduire et plus facile à oxyder que  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ . La constante  $K_{\text{com}}$  pour ce complexe est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  ( $10^7$ ). L'électrochimie du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  en solution dans l'acétonitrile, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour étudier le complexe **[1]** a également été réalisée (Figure 67).

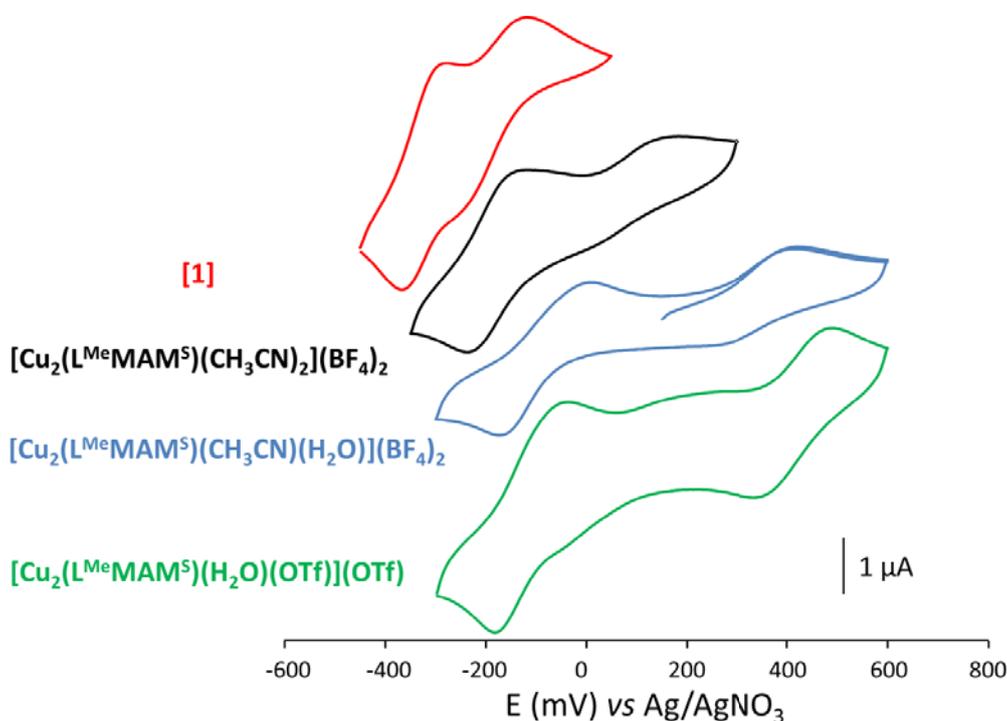


Figure 67. Voltamogrammes cycliques des complexes  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  (noir) et **[1]** (rouge) à la concentration de 2,0 mM dans une solution d'acétonitrile à une concentration de 0,1 M en  $(\text{nBu})_4\text{BF}_4$ , vitesse de balayage 100 mV / s. Voltamogrammes cycliques de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (vert) et de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  (bleu) à la

concentration de 2,0 mM dans une solution d'acétone à une concentration de 0,1 M en  $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ , vitesse de balayage 100 mV / s.

Dans l'acétonitrile, deux processus électrochimiques sont observables. La première vague quasi-réversible ( $E_{\text{pa}1} = -240$  mV,  $E_{\text{pc}1} = -140$  mV,  $E_{1/2} = -190$  mV,  $\Delta E_p = 100$  mV) est attribuée au système  $\text{Cu}^I\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^I\text{Cu}^{II}$  tandis que la seconde totalement irréversible ( $E_{\text{pa}2} = 185$  mV) est attribuée au processus redox  $\text{Cu}^{II}\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{Cu}^{II}$ . Les valeurs de potentiels de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  sont supérieures à celles de **[1]**. Les constantes  $K_{\text{com}}$  pour ces deux complexes sont du même ordre de grandeur ( $10^2$ ). On note donc une faible gamme de stabilité de l'état valence mixte dans ces conditions, à la différence des deux autres systèmes dans l'acétone.

En considérant les degrés d'oxydation des ions cuivre dans ces systèmes, on s'attend à ce que le triflate soit coordiné au  $\text{Cu}^{II}$  et que le  $\text{Cu}^I$  soit lié la molécule d'eau. De même, dans le cas du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétone, le  $\text{Cu}^{II}$  sera coordiné à la molécule d'eau et le  $\text{Cu}^I$  à l'acétonitrile. Si on ne tient compte que de la nature du ligand exogène sur le  $\text{Cu}^I$ , la tendance observée n'est pas cohérente. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'influence du second cuivre (le  $\text{Cu}^{II}$ ) sur les propriétés redox du  $\text{Cu}^I$ .

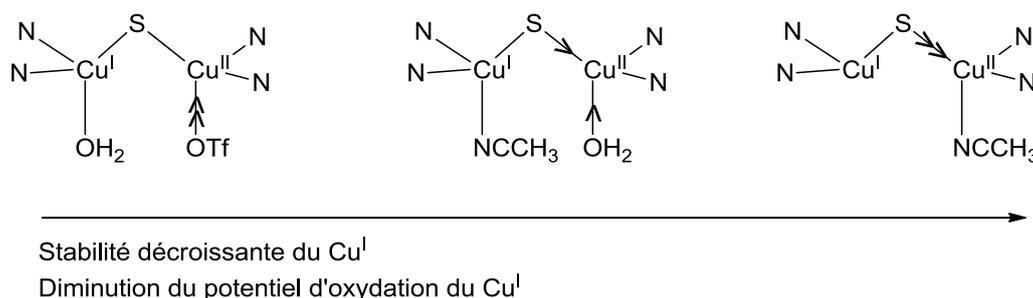


Figure 68. Représentation schématique de la déstabilisation du  $\text{Cu}^I$  en fonction du ligand présent sur le  $\text{Cu}^{II}$ .

Nous avons considéré l'influence de la sphère de coordination de  $\text{Cu}^{II}$  sur la disponibilité du doublet du soufre (Figure 68). Ainsi, dans le cas de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , le triflate stabilise le  $\text{Cu}^{II}$ , le doublet du soufre est donc disponible, impliquant la stabilisation du  $\text{Cu}^I$ . Dans le cas de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ , l'eau va moins stabiliser le  $\text{Cu}^{II}$  comparativement au triflate, et par conséquent le doublet du soufre sera moins disponible, entraînant une moindre stabilisation du  $\text{Cu}^I$ , le rendant ainsi plus facile à oxyder que précédemment. Dans le cas de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ , le  $\text{Cu}^{II}$  est moins stabilisé que dans les cas précédents, l'acétonitrile étant un moins bon ligand que les ligands oxygénés. Le  $\text{Cu}^I$  est donc le moins stable et en conséquent le plus facile à oxyder.

Les propriétés électrochimiques des systèmes étudiés varient en fonction des solvants utilisés, sont en accord avec les structures que nous proposons dans ces deux solvants.

### III. Réduction de N<sub>2</sub>O

Une fois les caractérisations en solution terminées, la réactivité de ce complexe a été évaluée avec N<sub>2</sub>O dans l'acétone et l'acétonitrile. Comme précédemment, N<sub>2</sub>O est directement mis à barboter dans une solution de complexe. La réaction est effectuée à température ambiante et à pression atmosphérique.

Dans l'acétonitrile, lorsque N<sub>2</sub>O est mis en présence d'une solution de complexe, aucun changement de spectre UV-vis n'est détecté. Il semble que le complexe, dans ces conditions, ne soit pas réactif.

A contrario, dans l'acétone, tout comme pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  des changements dans l'allure des spectres apparaissent (Figure 69).

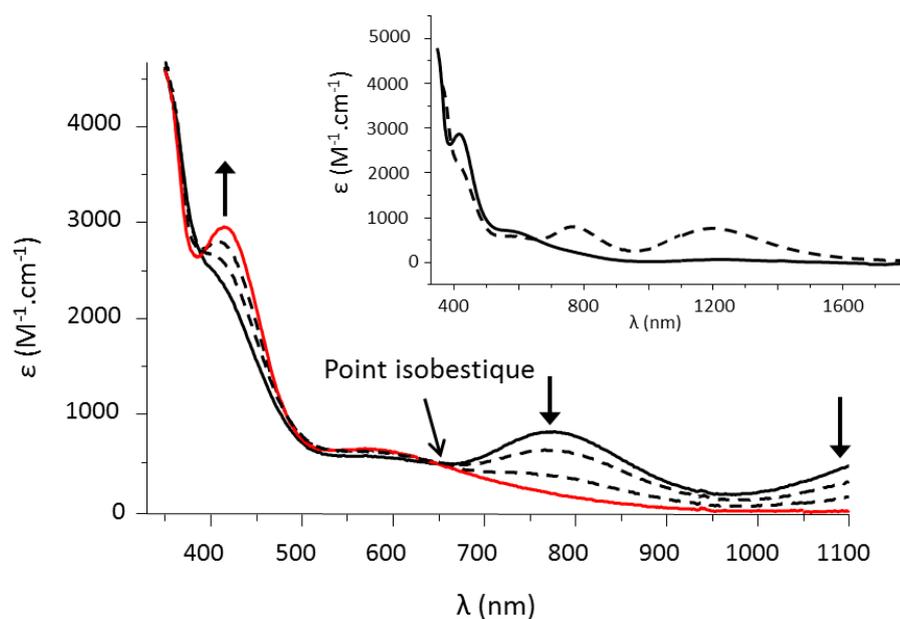


Figure 69. Evolution du spectre UV-vis à 25°C du complexe (0,13 mM, noir) après exposition progressive (0 - 12 min) de N<sub>2</sub>O (les flèches montrent le sens de l'évolution). La courbe rouge correspond au spectre l'UV-vis final. En encart se trouve les spectres UV-vis-proche infrarouge du complexe après 12 min d'exposition (noir) et du complexe de départ (pointillés).

Le comportement de ce complexe en présence de N<sub>2</sub>O est globalement le même que celui du complexe présenté au chapitre II. Le spectre UV-visible de départ disparaît complètement au profit d'un nouveau spectre. Les bandes d'absorption du composé initial à 776 et 1204 nm disparaissent et une nouvelle transition apparaît à 418 nm. Il semble ainsi que le composé soit consommé et engendre la formation d'un produit d'oxydation. Les spectres finaux UV-visible proche infrarouge

obtenus dans le cas des complexes  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  sont très proches (Figure 70). Par conséquent, nous pouvons supposer que le composé final, produit par la réaction du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , puisse également être une espèce dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  possédant un ligand hydroxo pontant.

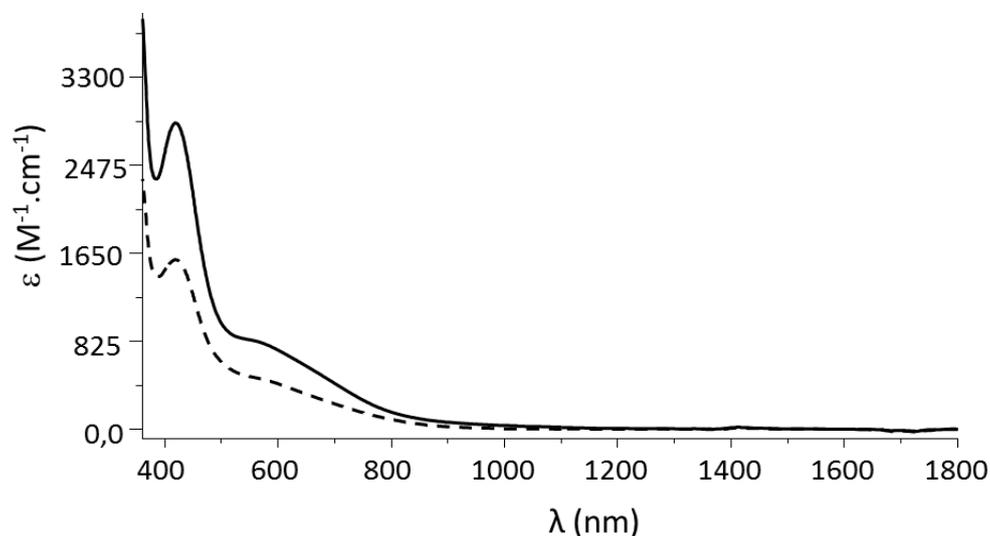


Figure 70. Spectres UV-vis-proche infrarouge du milieu réactionnel pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (pointillés) et pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  (trait plein) après réaction avec  $\text{N}_2\text{O}$ .

Le spectre de masse représentatif des espèces présentes dans le milieu réactionnel (Figure 71) révèle un massif majoritaire vers  $m/z = 268$  pouvant être simulé par deux espèces. La première possède un pic moléculaire à  $m/z = 267,0$ . Ce pic, identique à celui retrouvé pour le composé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  après réaction avec  $\text{N}_2\text{O}$ , pourrait être représentatif d'un complexe dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans lequel un ligand hydroxo ponterait les deux ions cuivre, similaire à celui cristallisé chapitre II. Cependant, cette espèce n'a pas encore pu être cristallisée ici. Il se peut que l'absence de ligands coordinants pour les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (triflates remplacés par des tétrafluoroborates) dans le milieu, rende la cristallisation de cette espèce plus difficile. La présence d'un deuxième pic moléculaire à  $m/z = 268,0$ , pouvant correspondre à une espèce dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , possédant comme ligand un anion fluorure, remplaçant le ligand hydroxo, est également observée. Cette espèce peut être générée dans le spectromètre de masse *via* la présence des anions  $\text{BF}_4^-$ . Le pic moléculaire à  $m/z = 517,1$ , caractérisant l'espèce de départ a complètement disparu, ce qui semble indiquer une réaction complète.

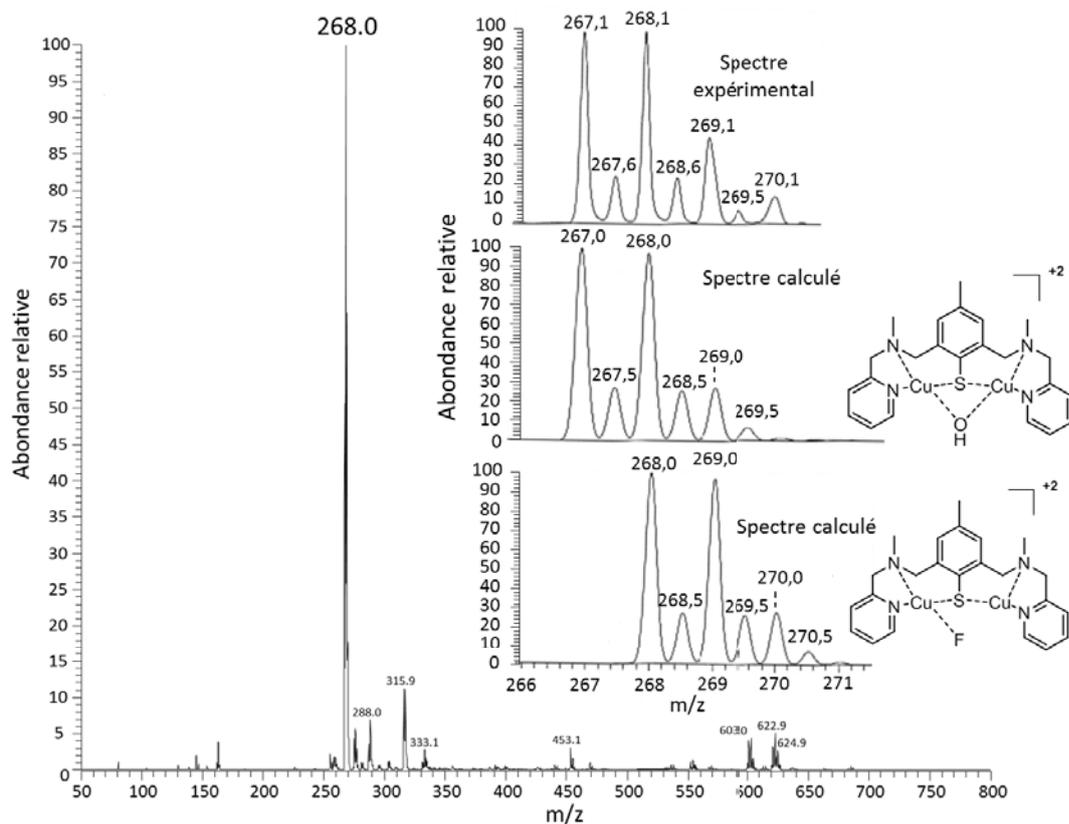


Figure 71. Spectre de masse du milieu réactionnel après barbotage de  $N_2O$  dans une solution de  $[Cu_2(L^{Me}MAM^S)(CH_3CN)_2](BF_4)_2$  dans de l'acétone.

La réaction a également pu être suivie par RPE en bande X (Figure 72). Des aliquotes du milieu réactionnel ont été gelées à divers temps de barbotage de  $N_2O$  (0-12 min).

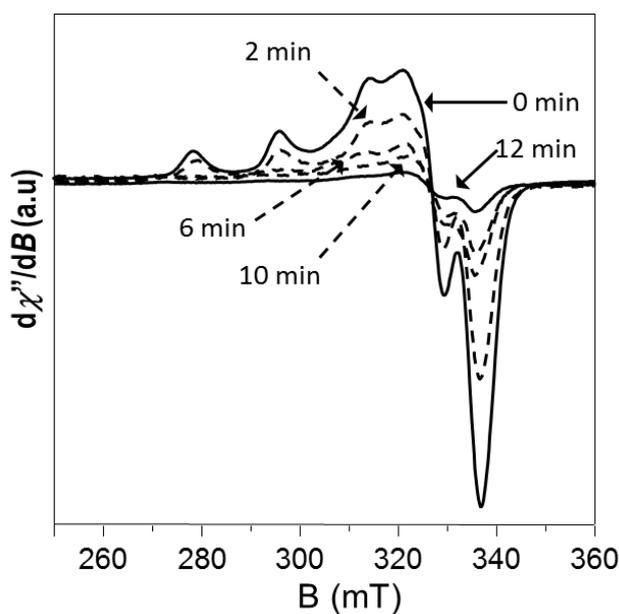


Figure 72. Evolution du spectre RPE de  $[Cu_2(L^{Me}MAM^S)(CH_3CN)_2](BF_4)_2$  dans de l'acétone (1,13 mM), en bande X, après exposition progressive à  $N_2O$ , en solution gelée à 10 K.

Le spectre RPE du complexe de départ enregistré à 10 K ( $S = 1/2$ ) disparaît progressivement. Son allure n'est pas modifiée, ce qui est représentatif de la transformation de l'espèce de départ en une espèce silencieuse en RPE. Cependant, le spectre initial ne disparaît pas complètement, contrairement au spectre enregistré en fin de réaction pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ . 5 % du signal initial sont conservés et ceci malgré les précautions prises (le spectre RPE final a été enregistré après vérification par UV-vis que l'ajout de  $\text{N}_2\text{O}$  n'entraînait plus aucun changement de spectre). Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'une impureté de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  initialement présente dans le complexe et ne réagissant pas avec  $\text{N}_2\text{O}$ . Les 95 % du signal ayant disparu, on peut tout de même considérer que l'espèce formée principalement est silencieuse en RPE.

*Ces trois techniques montrent, dans un premier temps, que ce complexe réagit avec  $\text{N}_2\text{O}$ . Finalement, la détection de  $\text{N}_2$  a également pu être réalisée par GC-MS (Figure 73).*

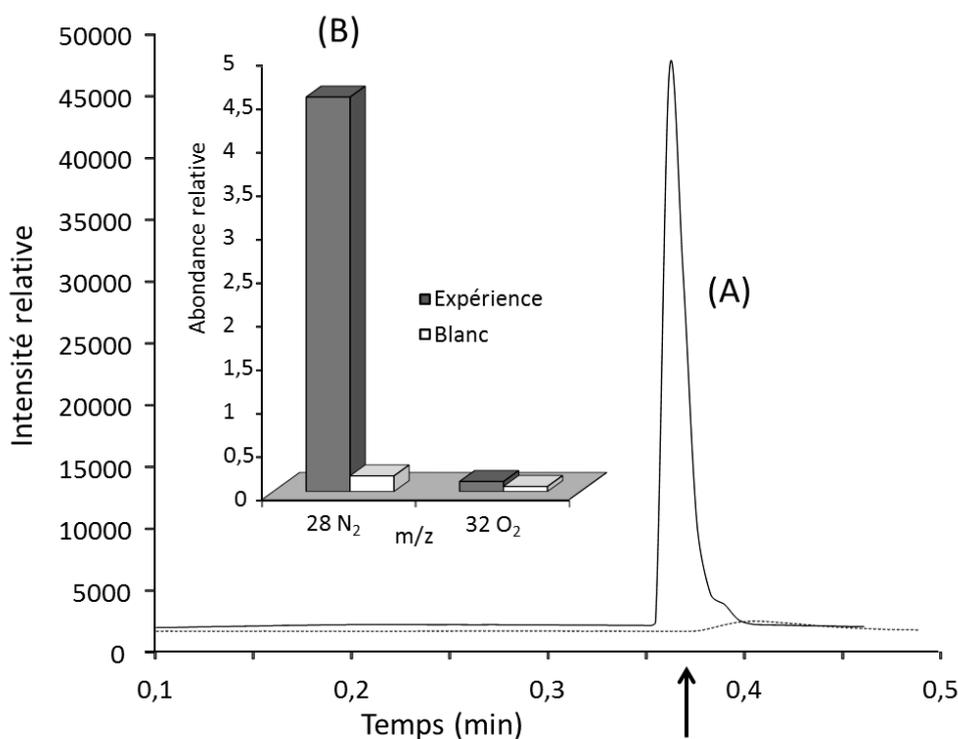


Figure 73. Profil GC-MS représentatif de la composition du gaz injecté pour des molécules possédant un temps de rétention inférieur à 0,5 min. (B) Comparaison entre l'expérience et un contrôle de la composition en  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  à 0,37 min.

Comme attendu, un pic sur le chromatogramme correspondant au  $\text{N}_2$  est détecté à un temps de rétention de 0,37 min. On peut noter que ce temps de rétention est différent de celui obtenu dans le chapitre II, ce qui peut s'expliquer facilement par le changement et la réinstallation de la colonne entre les deux mesures. La courbe étalon en  $\text{N}_2$  a bien entendu été ré-enregistrée à chaque changement de colonne. La quantité de  $\text{N}_2$  dégagée par rapport à la quantité de complexe est à

nouveau d'environ 0,5 équivalents (43 % détecté expérimentalement par rapport aux 50 % attendus).

Comme pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ , une étude dans des conditions de *pseudo*-premier ordre, pour déterminer l'ordre partiel de la réaction  $a$ , par rapport au complexe valence mixte a été réalisée (Figure 74). Ces conditions sont obtenues en se plaçant en excès de  $\text{N}_2\text{O}$ , c'est-à-dire en saturant 2 mL de solvant en  $\text{N}_2\text{O}$ .

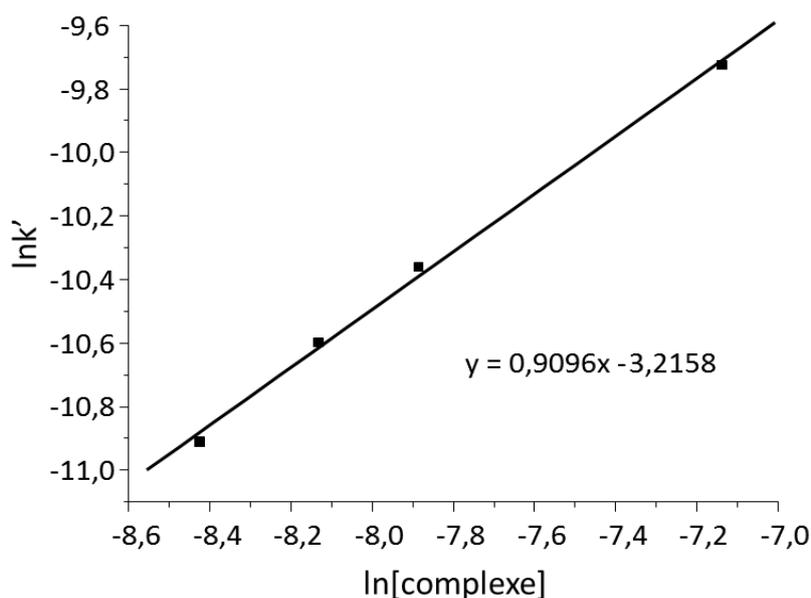


Figure 74. Détermination de l'ordre de réaction, par méthode des vitesses initiales, dans des conditions de pseudo-premier ordre en représentant  $\ln(v_i)$  en fonction de  $\ln[\text{complexe}]$ .

Ici, la méthode expérimentale des vitesses initiales a été appliquée. Le principe de la méthode consiste à mesurer la décroissance de la concentration en complexe en fonction du temps pour différentes valeurs de concentrations initiales de complexe, notée  $[\text{complexe}]$ . Cette mesure est effectuée par UV-vis grâce au suivi de la décroissance de l'absorbance du  $\lambda_{\text{max}}$  à 776 nm de l'espèce valence mixte. On obtient ainsi une série de courbes représentatives de la décroissance en complexe en fonction du temps. On relève ensuite la valeur de la vitesse initiale donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe en tout début de réaction. On porte sur un graphe  $\ln(v_i) = f(\ln([\text{complexe}]_i))$ . L'ordre  $a$  de la réaction est donné par le coefficient directeur de la droite  $\ln(v_i) = f(\ln([\text{complexe}]_i))$  et le logarithme de la constante de vitesse apparente  $k'$  est donnée par l'ordonnée à l'origine (Figure 74). Ici, le coefficient de la droite est de 0,91, ce qui indique un ordre de réaction apparent de 1.

Toutes ces données semblent indiquer que le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  réduit  $\text{N}_2\text{O}$  selon un processus similaire à  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (même quantité de  $\text{N}_2$  et le même ordre de réaction apparent sont observés). Ces informations indiquent que le mécanisme de réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  de ce complexe doit être proche de celui déterminé dans le chapitre précédent, à savoir le passage par un intermédiaire à haut degré d'oxydation  $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ . Cependant, la fixation de  $\text{N}_2\text{O}$  au complexe n'a pas été étudiée à ce jour.

Si on reporte sur un graphique les vitesses initiales pour les deux complexes en fonction de leur concentration (Figure 75), une nette différence est observable. En effet, le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  réagit environ 8 fois plus rapidement que le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

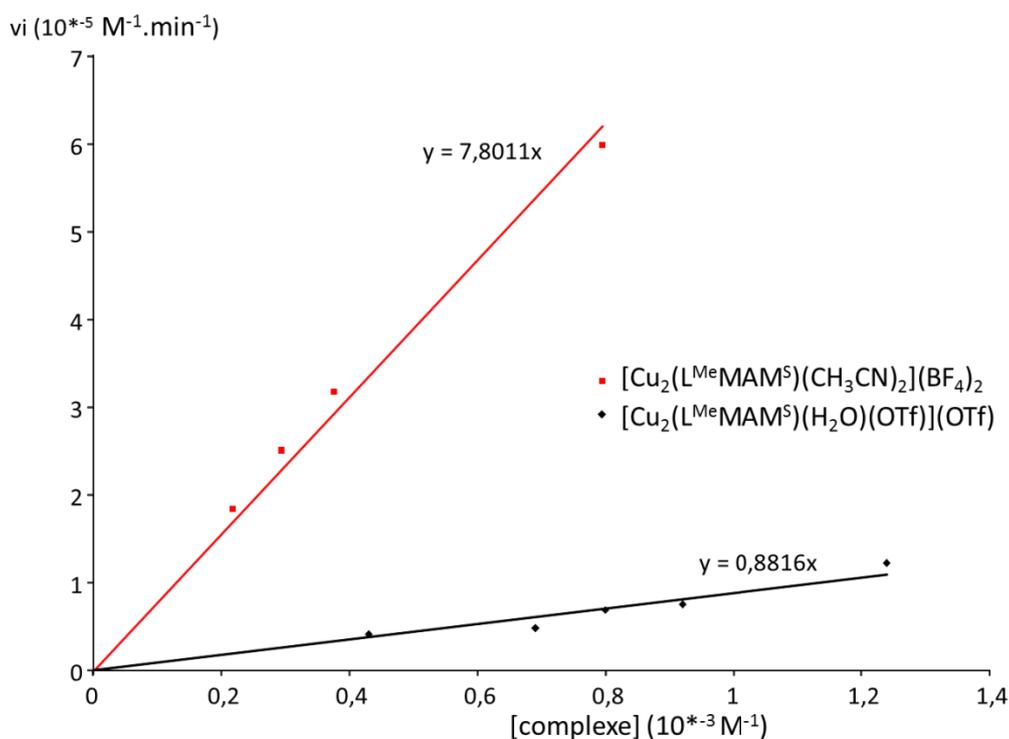


Figure 75. Comparaison des vitesses initiales en fonction de la concentration en complexe, courbe noire pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  et rouge pour  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ .

La corrélation structure/réactivité n'est pas triviale car la nature des ligands exogènes pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  dans l'acétone n'est pas arrêtée. Cependant, si l'on suppose une structure de type  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$  dans ce solvant, on peut imaginer que l'absence de liaison hydrogène dans ce cas puisse avoir un effet sur la labilité des ligands et permettre un échange plus favorable avec le substrat.

## IV. Conclusion

Un autre complexe valence mixte, possédant comme ligands exogènes des molécules d'acétonitrile, a pu être synthétisé, cristallisé et caractérisé. Ce dernier se singularise notamment par l'absence de liaison métal-métal, avec une distance cuivre-cuivre de 2,66 Å, plus longue que celles observées dans les complexes **[1]** et **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(H<sub>2</sub>O)(OTf)](OTf)**. Il est surprenant de constater que ce complexe qui est parfaitement symétrique d'un point de vue structural, possède un spectre RPE localisé à toute température dans l'acétonitrile. Aucune réactivité de ce complexe avec N<sub>2</sub>O n'a pu être observée dans l'acétonitrile. Cette inhibition par l'acétonitrile peut sans doute s'expliquer par une compétition entre l'acétonitrile et N<sub>2</sub>O au niveau de la coordination sur les métaux.

De façon intéressante, ce complexe mis en solution dans de l'acétone conduit à la formation d'une nouvelle espèce. Cette dernière qui a pu être caractérisée a la particularité de posséder comme ligand exogène une molécule d'eau. Contrairement au complexe cristallisé, cette entité est capable de réduire N<sub>2</sub>O. Une fois de plus, la présence de la molécule d'eau semble indispensable à la réactivité de ce composé pour deux raisons. D'une part, sa labilité permet son échange avec N<sub>2</sub>O. D'autre part, dans le mécanisme proposé de réduction de N<sub>2</sub>O par ce complexe valence mixte dans le chapitre II, il est mis en évidence une stœchiométrie d'environ 0,5 N<sub>2</sub>O / [complexe] selon  $2 \text{ Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}} + \text{N}_2$ . D'après cette équation, N<sub>2</sub>O ne peut fournir qu'un équivalent d'atome d'oxygène pour deux équivalents de complexe. Or, l'espèce obtenue majoritairement (environ 100 %) qui est silencieuse en RPE est une espèce possédant le motif **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(μ-OH)]<sup>2+</sup>**. Un atome d'oxygène a donc été inséré par complexe, la moitié ne provenant pas de N<sub>2</sub>O. La molécule d'eau présente sur le complexe et mise en évidence plus tôt, permet donc l'apport de cet équivalent d'atomes d'oxygène ainsi que l'apport de protons nécessaires à la formation de l'entité **[Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>MAM<sup>S</sup>)(μ-OH)]<sup>2+</sup>**.

Il est donc possible de varier la catalyse en changeant le second ligand exogène dans nos systèmes. L'absence de stabilisation d'intermédiaire N<sub>2</sub>O-Cu rend impossible toute tentative de corrélation structure/réactivité.

## V. Références bibliographiques

- (1) Stoll, S.; Schweiger, A., *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *178*, 42-55.
- (2) Long, R. C.; Hendrickson, D. N., *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1513-1521.
- (3) Hagadorn, J. R.; Zahn, T. I.; Que, L.; Tolman, W. B., *Dalton Transactions* **2003**, 1790-1794.
- (4) Torelli, S.; Orio, M.; Pecaut, J.; Jamet, H.; Le Pape, L.; Menage, P., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 8249-8252.
- (5) Marcus, R. A., *Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966-978.
- (6) Marcus, R. A., *Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 867-871.
- (7) Marcus, R. A., *Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 872-877.
- (8) Hush, N.; Vol. 8, p 391-444.
- (9) Robin, M.; Peter, D., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1967**, *10*, 247-422.
- (10) Jones, P. L.; Jeffery, J. C.; Maher, J. P.; McCleverty, J. A.; Rieger, P. H.; Ward, M. D., *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3088-3095.
- (11) Crivelli, I. G.; Andrade, C. G., *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *203*, 115-120.
- (12) Gupta, R.; Zhang, Z. H.; Powell, D.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5100-5106.
- (13) Barr, M. E.; Smith, P. H.; Antholine, W. E.; Spencer, B., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 1649-1652.
- (14) Harkins, S. B.; Peters, J. C., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 2885-2893.

---

# Chapitre IV

---



# Etude de la stabilité de liaisons disulfures en présence d'un sel cuivrique

---

Un certain nombre d'enzymes à cuivre possèdent des ligands soufrés au sein de leur site actif et sont souvent impliquées dans des processus d'oxydo-réduction. Outre leur polarisabilité plus élevée que celles des ligands azotés, les ligands soufrés peuvent servir d'intermédiaires d'oxydation (stockage de lacunes électroniques) ou de réduction (stockage d'électrons) au cours de ces processus.<sup>1</sup> Le centre dinucléaire de cuivre retrouvé au niveau du site CuA dans la cytochrome-c-oxydase et la N<sub>2</sub>OR constitue un bon exemple de ce type de catalyseurs de transfert électronique. De même, les protéines à cuivre dites « bleues » constituent un groupe d'enzymes impliquées dans des processus de transfert d'électrons.<sup>2,3</sup> Outre ces enzymes impliquées dans la catalyse de processus d'oxydo-réduction, on en retrouve également d'autres capables d'activer l'oxygène. Parmi celles-ci on retrouve la dopamine  $\beta$ -mono-oxygénase (D $\beta$ M)<sup>4</sup> et la peptidylglycine  $\alpha$ -hydroxylating mono-oxygénase.<sup>5-7</sup> Ces enzymes présentent deux centres mononucléaires de cuivre, CuM et CuH, distants de 11 Å. Le site CuM est responsable de l'activation du dioxygène et possède une liaison axiale Cu-S<sub>Méthionine</sub> relativement longue (2,68 Å). En raison de leur rôle au niveau des sites actifs de nombreuses enzymes impliquées dans des processus d'oxydo-réduction, il est important de mieux connaître le degré de sensibilité à l'oxydation des ligands soufrés au sein de ces protéines à motif Cu-S.

Les groupements thiols non-coordinés jouent également un rôle important au cours des processus d'oxydo-réduction biologiques *via* notamment la formation de ponts disulfures. En effet, ces liaisons disulfures sont impliquées dans la structure, le repliement et la stabilité des protéines. Ce lien est le seul présent dans les protéines natives qui soit à la fois covalent et réversible.<sup>8-10</sup> Ainsi, la formation ou la coupure de ces liaisons disulfures sont connues pour être des processus importants pour l'activité biologique de plusieurs protéines contenant des thiols.<sup>11,12</sup> Les systèmes thiol-disulfure possèdent une chimie d'oxydo-réduction riche<sup>13-16</sup> qui implique (Figure 76): (i) l'oxydation de thiol en disulfure<sup>17-19</sup> ou en sulfénates / sulfinates / sulfonates,<sup>20,21</sup> (ii) la coupure réductive de la liaison disulfure en thiol,<sup>22,23</sup> (iii) l'oxydation de la liaison disulfure pour former un produit unique ou un mélange de produits sulfénates / thiosulfénates / sulfinates / thiosulfinates<sup>24-26</sup> ou (iv) la coupure oxydante totale en sulfonates.<sup>27,28</sup> Ces modifications post-traductionnelles ont un rôle important en biologie comme dans la signalisation redox, ou la régulation d'enzymes et de gènes.<sup>29</sup> Elles impliquent un contrôle redox subtil pour empêcher des dommages oxydatifs.

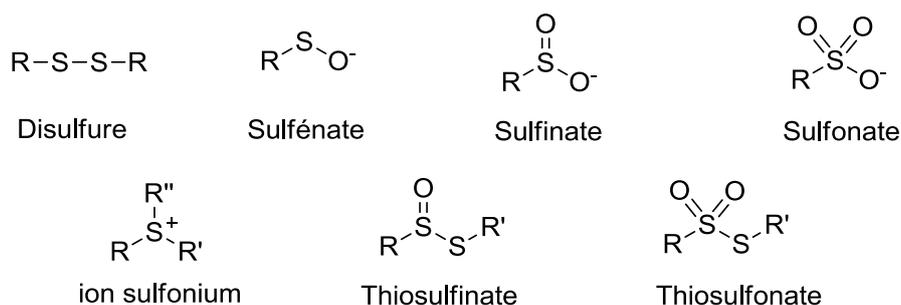


Figure 76. Structure des différents groupes fonctionnels oxygénés du soufre d'intérêts biologique.<sup>30</sup>

La nitrile hydratase (métalloenzyme à fer non hémique), catalysant la transformation d'un groupement nitrile en l'amide correspondant et la thiocyanate hydrolase (métalloenzyme à cobalt) qui catalyse l'hydratation de groupement thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) en sulfure de carbone ( $\text{COS}$ ) constituent de rares exemples de métalloenzymes qui requièrent la coordination d'un sulfénate au métal pour être actives.<sup>31-33</sup> Jusqu'ici, aucun autre métal n'a été clairement identifié pour coordonner de façon stable des sulfénates dans un contexte biologique, sûrement en raison de l'instabilité des adduits formés. Un cuivre lié à un sulfénate dans un contexte biologique a cependant récemment été obtenu et décrit grâce à la mutation de l'un des acides aminés impliqué dans la coordination du cuivre au niveau de la cavité d'une azurine de *Pseudomonas Aeruginosa*.<sup>34</sup> L'action du peroxyde d'hydrogène sur ce mutant, possédant un ion cuivreux, a ainsi conduit à la formation d'un groupement sulfénate coordonné par l'atome de soufre au cuivre. Cette coordination se caractérise par des absorptions très intenses à 350 et 452 nm et est stable en spectrométrie de masse.

Au laboratoire, l'oxydation des thiols en disulfures peut être réalisée par diverses voies de synthèse impliquant des métaux de transition, des oxydes métalliques, du peroxyde d'hydrogène,<sup>35</sup> du dioxygène ou encore une auto-oxydation.<sup>36</sup> Le rôle des métaux de transition dans la chimie des disulfures est très variable et intéressant notamment dans le cas du cuivre. Quand l'oxydation très accessible de la 2,2'-dithiopyridine en pyridine-2-sulfinat en présence de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et d'eau en condition soit aérobie soit anaérobie a été rapportée (Figure 77, 2),<sup>37</sup> la communauté pensait que l'oxydation des composés disulfures ou sulfinates en sulfonates correspondants nécessitait un oxydant fort tel que le peroxyde d'hydrogène. Cette assertion a été démentie par une inattendue et complète oxydation du 3-méthyl-2,2'-dithiopyridine en sulfonates (faible rendement)<sup>38</sup>. De tels phénomènes d'oxydation s'apparentent à la disulfuration oxydante et au métabolisme du soufre *in vivo*.<sup>39</sup> Un cas similaire a été décrit plus tard pour la 4,4'-dithiopyridine, qui s'oxyde en sulfonate en présence de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Figure 77, 3), quoique dans certains cas elle se trouve en mélange avec du disulfure.<sup>40</sup> Récemment, l'oxydation complète d'une liaison disulfure en sulfonate correspondant dans des conditions aérobies a été réalisée en présence de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Figure 77, 1).<sup>41</sup> Aucun mécanisme détaillé n'a été proposé afin d'expliquer ce comportement.

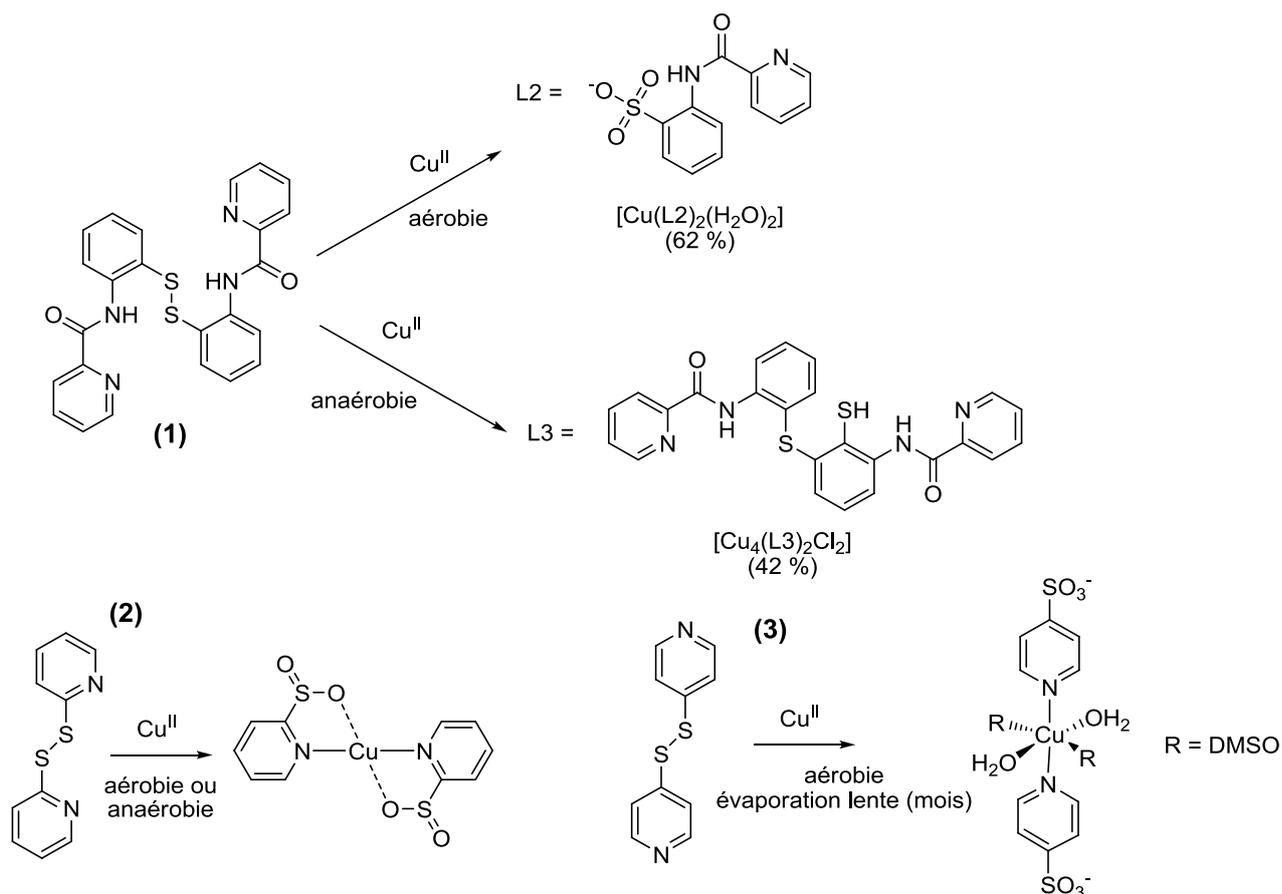


Figure 77. Exemples de réactivités observées entre une liaison disulfure et un sel de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Dans notre cas, comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sur les ligands  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  et  $\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$  qui possèdent tous deux un pont disulfure conduit à la réduction de ce dernier.<sup>42</sup> Nous avons donc, à l'image de l'équipe d'Isobe, décidé d'étudier la stabilité de nos ligands en présence de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . L'absence de réactivité des disulfures pourrait alors conduire à la formation d'un complexe tétranucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . La réduction contrôlée de cette espèce pré-organisée permettrait la formation d'un cluster  $[\text{Cu}_4\text{S}_2]$ , précurseur de modèle structural du centre catalytique  $\text{CuZ}$  de la  $\text{N}_2\text{OR}$ .

Trois ligands ont ainsi été évalués lors de cette approche (Figure 78). Ils diffèrent par le nombre et la nature des atomes d'azote coordinants. Le Ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$  présente des atomes d'azote aliphatiques plus basiques que ceux des composés  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  et  $\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$ .

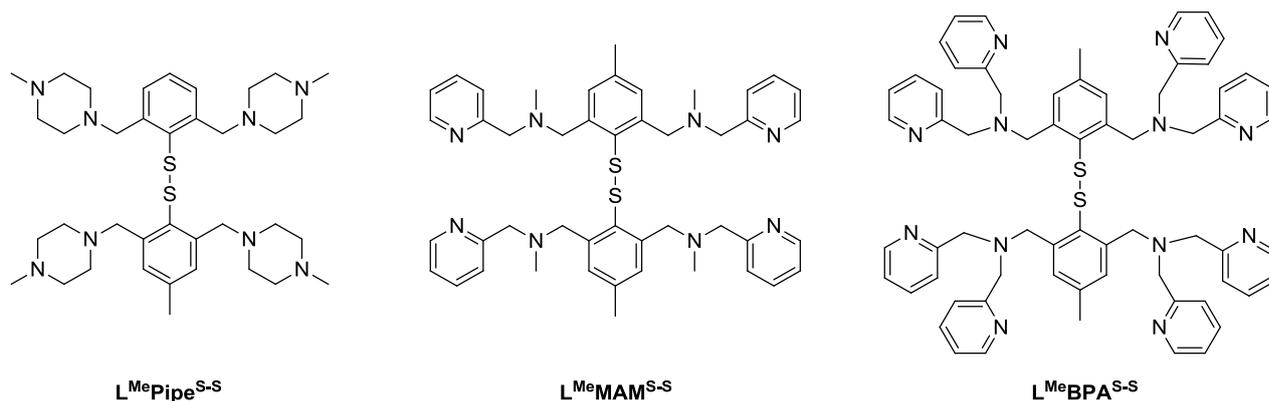


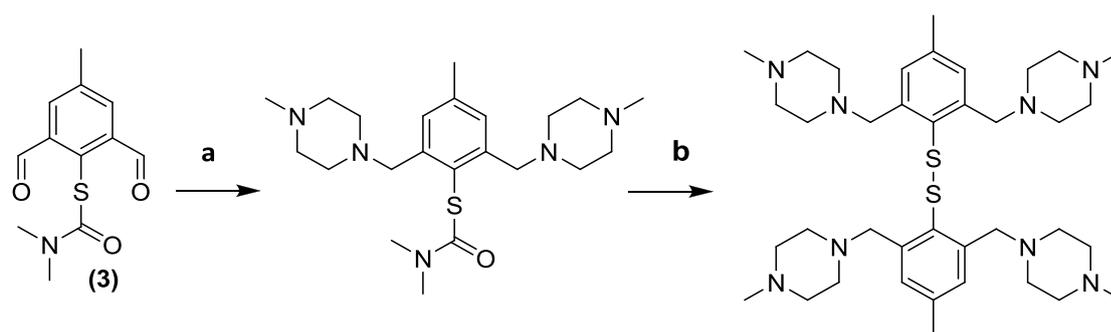
Figure 78. Structures des ligands utilisés lors de cette étude.

Nous nous sommes préalablement assurés de la stabilité des ligands en absence de sel cuivrique, dans les mêmes conditions que celles décrites dans ce chapitre.

## I. Cas du ligand disulfure $L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$

### A. Synthèse

Ce ligand a été préparé par Emmanuel Tirel lors de son stage de M2. La voie de synthèse consiste à introduire, *via* une amination réductrice, les bras méthylpipérazine sur le *S*-(2,6-diformyl-4-méthylphényl)diméthylthiocarbamate (**3**) décrit dans le chapitre II. Suite à la déprotection du thiocarbamate par  $\text{LiAlH}_4^{43}$  et un traitement basique en milieu aqueux, le ligand  $L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$  est isolé (Figure 79). Le rendement global est de 18 %.



a) méthylpipérazine /  $\text{NaH}[\text{B}(\text{OAc})_3]$  /  $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $\text{Et}_2\text{Cl}_2$ ; b)  $\text{LiAlH}_4$  / THF / reflux.

Figure 79. Synthèse du ligand  $L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$ .

Lorsque ce ligand (0,8 mM) est mis en présence de quatre équivalents de sel cuivrique  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  dans de l'acétonitrile et à température ambiante, la solution prend immédiatement une couleur verte foncée. Par la suite, une décoloration est observée de manière concomitante à la formation d'un précipité vert pâle, et ce en 5 minutes. Ce précipité s'est révélé complètement insoluble que ce soit

en solvants aqueux ou organique. Après 30 minutes de réaction et filtration du précipité la solution est jaune pâle, ce qui est surprenant compte tenu du fait que les complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sont habituellement colorés. L'observation est identique, que la réaction soit effectuée en milieu aérobie ou anaérobie. Le spectre RMN du milieu réactionnel après évaporation dans l'acétonitrile deutéré présente des signaux localisés dans la région diamagnétique. Deux espèces sont clairement identifiées, l'une correspondant au ligand de départ et une nouvelle espèce. Ce nouveau composé est obtenu avec un rendement de 90 % par rapport à la quantité de ligand mise initialement en réaction. Par conséquent, le précipité doit contenir une espèce polymérique de cuivre. Des cristaux de cette nouvelle entité observée en RMN ont pu être obtenus par diffusion de pentane dans une solution du composé dans l'acétonitrile.

## B. Structure cristallographique

L'unité tricationique ( $\text{L}^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S-N}}\text{)}^{3+}$  isolée est constituée d'un cation sulfonium stabilisé par deux groupements azotés (Tableau 17). Les données cristallographiques complètes sont en annexe. Ces entités sont en générales difficiles à isoler car très électrophiles et donc sensibles aux attaques nucléophiles. Le premier cation sulfonium stabilisé par des groupements aminés à avoir été cristallisé par l'équipe de Furukawa en 1998 est représenté Figure 80, **b**.<sup>44</sup>

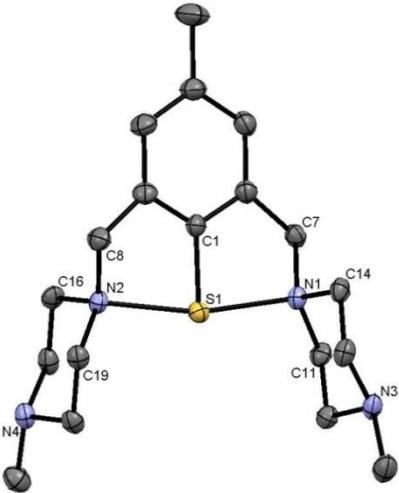
Molécule	Liaisons (Å)		Angles (°)	
	S1-C1	1.756(4)	N1-S1-N2	166.46(14)
	S1-N1	2.073(3)		
	S1-N2	2.114(3)		

Tableau 17. Droite : Représentation ORTEP de l'unité tricationique de ( $\text{L}^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S-N}}\text{)}^{3+}$  (150 K, code couleur : gris = carbone, bleu = azote, jaune = soufre). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté. Gauche : Longueurs de liaison et angles caractéristiques de la molécule.

A l'état solide, les deux atomes d'azote N2 et N1 à proximité du thiophénol sont liés à l'atome de soufre. La distance S1-N1 est de 2,073(3) Å, tandis que la distance S1-N2 est un peu plus longue,

2,114(3) Å. Ces distances sont plus longues que celles décrites pour des liaisons covalentes simples (1,74 Å), cependant elles sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour des cations sulfonium analogues (2,087(7) et 2,105(6) pour **a** ; 2,063(1) et 2,063(1) pour **b**, Figure 80).<sup>44,45</sup> L'angle N1-S1-N2 de 166,46(14)° est également du même ordre de grandeur (168.54(9)° pour **a** et 168.2(2)° pour **b**).

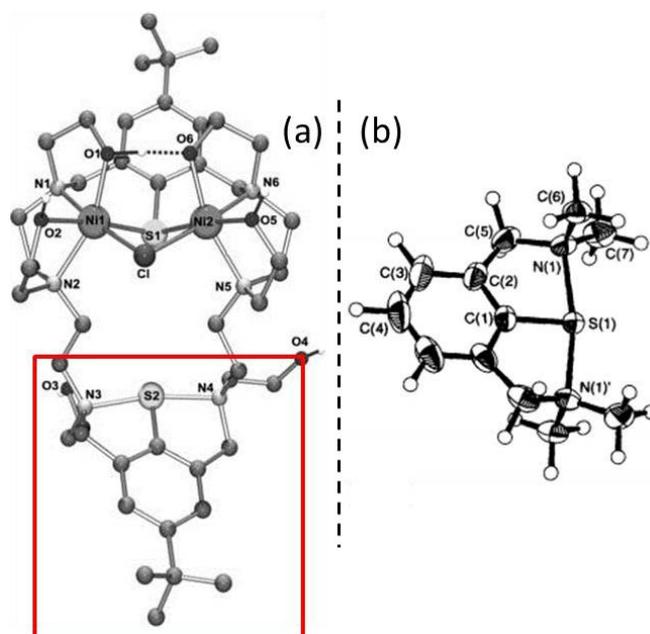


Figure 80. Exemples de cations sulfonium cristallisés et décrits dans la littérature.

### C. Propriétés spectroscopiques

Par la suite, ce composé a été analysé en spectrométrie de masse (Figure 81). Cette dernière confirme la présence du cation sulfonium, clairement identifié à partir des fragments à  $m/z = 116.3$  (espèce trichargée), 174,1 (dichargée), 248,8 (dichargée) et 347,2 (monochargée) et leurs profils isotopiques théoriques calculés. Il s'agit dans tous les cas d'espèces possédant un fragment issu de la coupure de la liaison disulfure du ligand  $L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$ . Ces espèces peuvent être décrites par des entités dans lesquelles l'atome de soufre est lié de façon covalente à l'atome d'azote de l'un des bras méthylpipérazines. Il en résulte la formation d'un cycle à cinq chaînons noté  $(L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S}})^+$ . L'entité  $(L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S}})^+$  détectée en spectrométrie de masse peut être issue de l'ionisation du cation sulfonium  $(L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S-N}})^{3+}$  dans le spectromètre de masse. Seul le pic moléculaire à  $m/z = 249,1$  rend compte de la réaction du ligand initial avec le sel de cuivre, car ce fragment possède un contre-ion triflate.

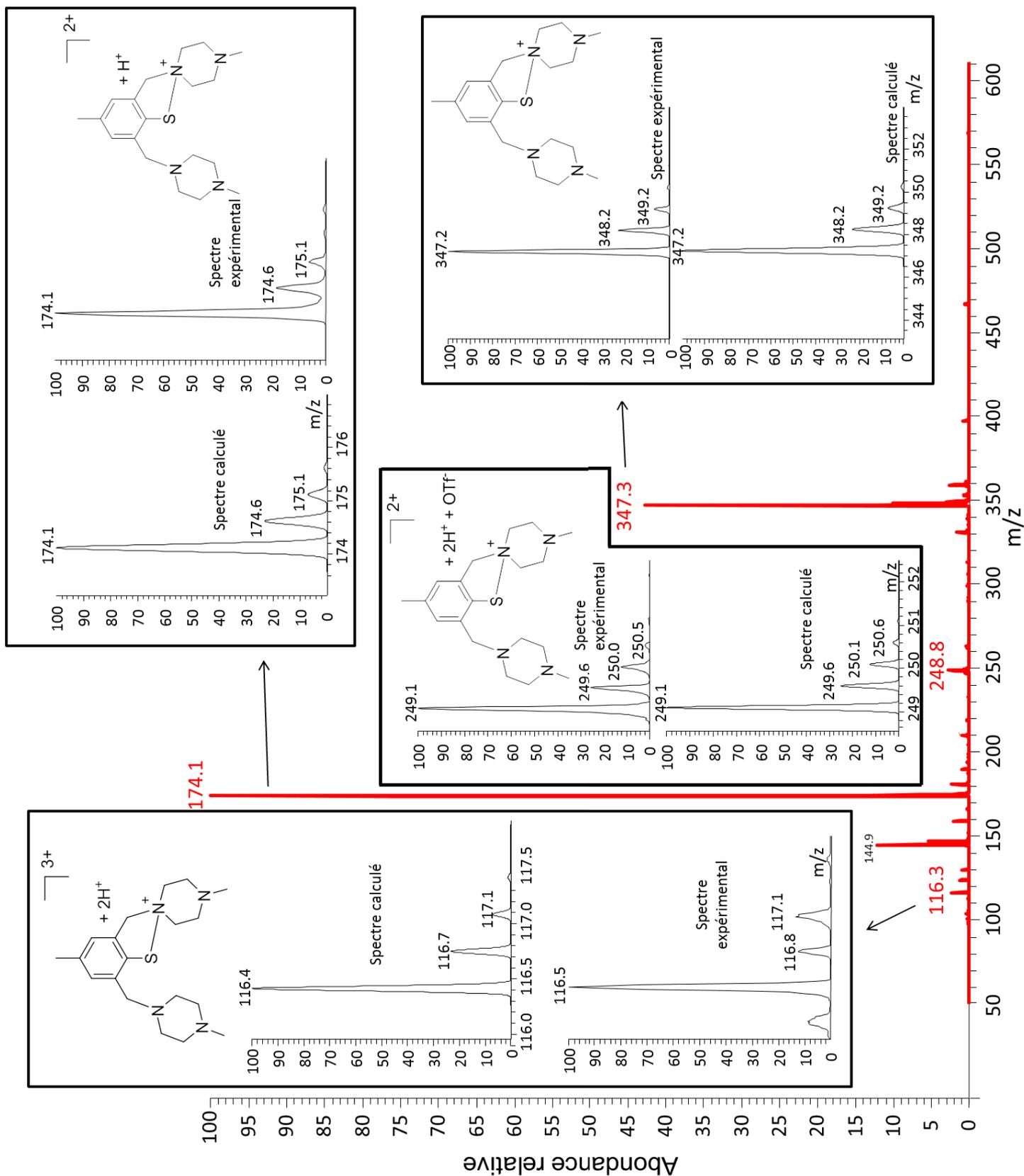


Figure 81. Spectre de masse (ESI) du milieu réactionnel ( $L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}} + 4 \text{ eq. Cu}^{\text{II}}$ ) après filtration.

## D. Etude mécanistique

Les ions métalliques en tant qu'acides de Lewis sont capables de polariser la liaison disulfure.<sup>37,41,46</sup> Une fois polarisée, la coupure de cette dernière est facilitée soit par une attaque nucléophile, soit par une attaque électrophile.<sup>30</sup> Dans notre système, les ions cuivre doivent par conséquent, dans une première étape, polariser la liaison disulfure. Il s'en suit l'attaque nucléophile d'un des atomes azote d'un bras méthylpipérazine, avec de façon concomitante la coupure hétérolytique de la liaison disulfure (Figure 82).

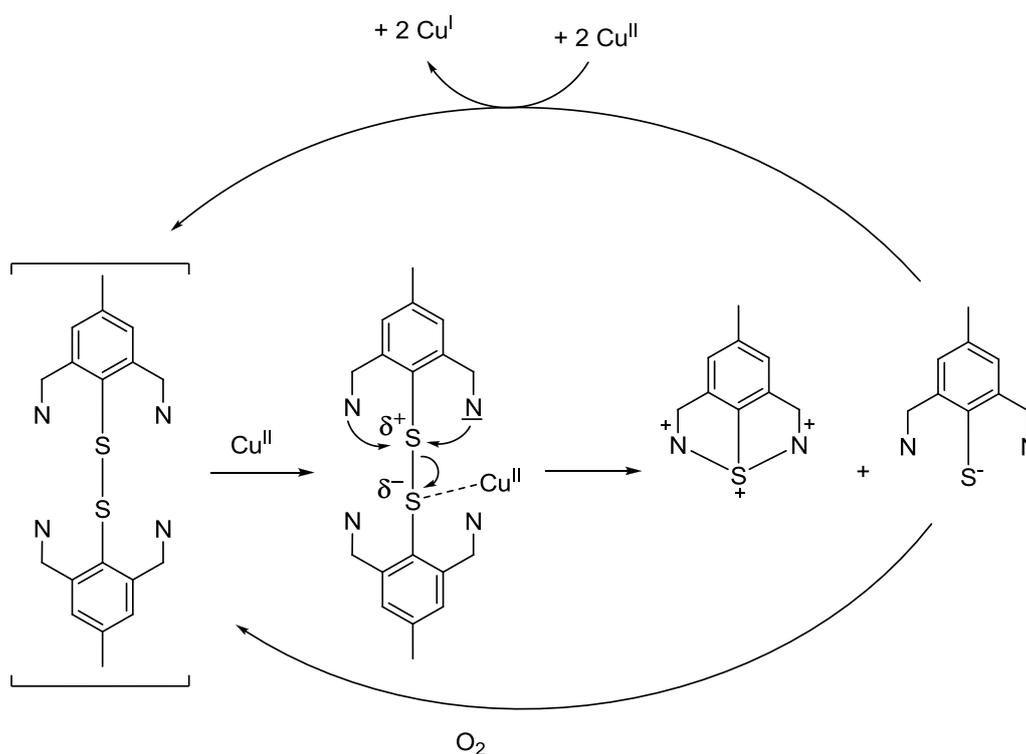


Figure 82. Mécanisme proposé de formation du cation sulfonium en présence d'ions cuivriques, en condition aérobie ou anaérobie. Pour plus de clarté seule une partie du ligand est représentée.

Il en résulte la formation de deux entités, une entité thiophénolate et une entité de type sulfonium issue de la coupure de la liaison disulfure par attaque de l'atome d'azote. Le thiophénolate formé peut soit être directement ré-oxydé en disulfure en présence de dioxygène, ou être ré-oxydé par du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en milieu anaérobie. Le sulfonium est stabilisé car les deux doublets des azotes proximaux sont suffisamment basiques pour réaliser l'attaque nucléophile. Cela implique sans doute que la sphère de coordination proposée par le ligand  $\text{L}^{\text{MePipe}^{5-5}}$  n'est pas adaptée au  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Un complexe de cuivre a pourtant été isolé et décrit avec un ligand analogue en série phénolate.<sup>47</sup> Ce dernier est sans doute

stabilisé grâce à la coordination du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par un atome d'oxygène qui est plus dur que l'atome de soufre.

## II. Cas du ligand $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$

L'ajout de quatre équivalents de  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  à une solution de ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  (0,5 mM) dans de l'acétonitrile, en milieu aérobie ou anaérobie et à température ambiante conduit à une rapide coloration du milieu réactionnel. La solution très colorée au départ se décolore alors rapidement (environ deux minutes) pour aboutir à une teinte verte pâle. Contrairement au cas précédent, aucun précipité n'est observé dans ce cas. Après 30 minutes de réaction, le milieu réactionnel est évaporé et analysé en spectrométrie de masse (Figure 83).

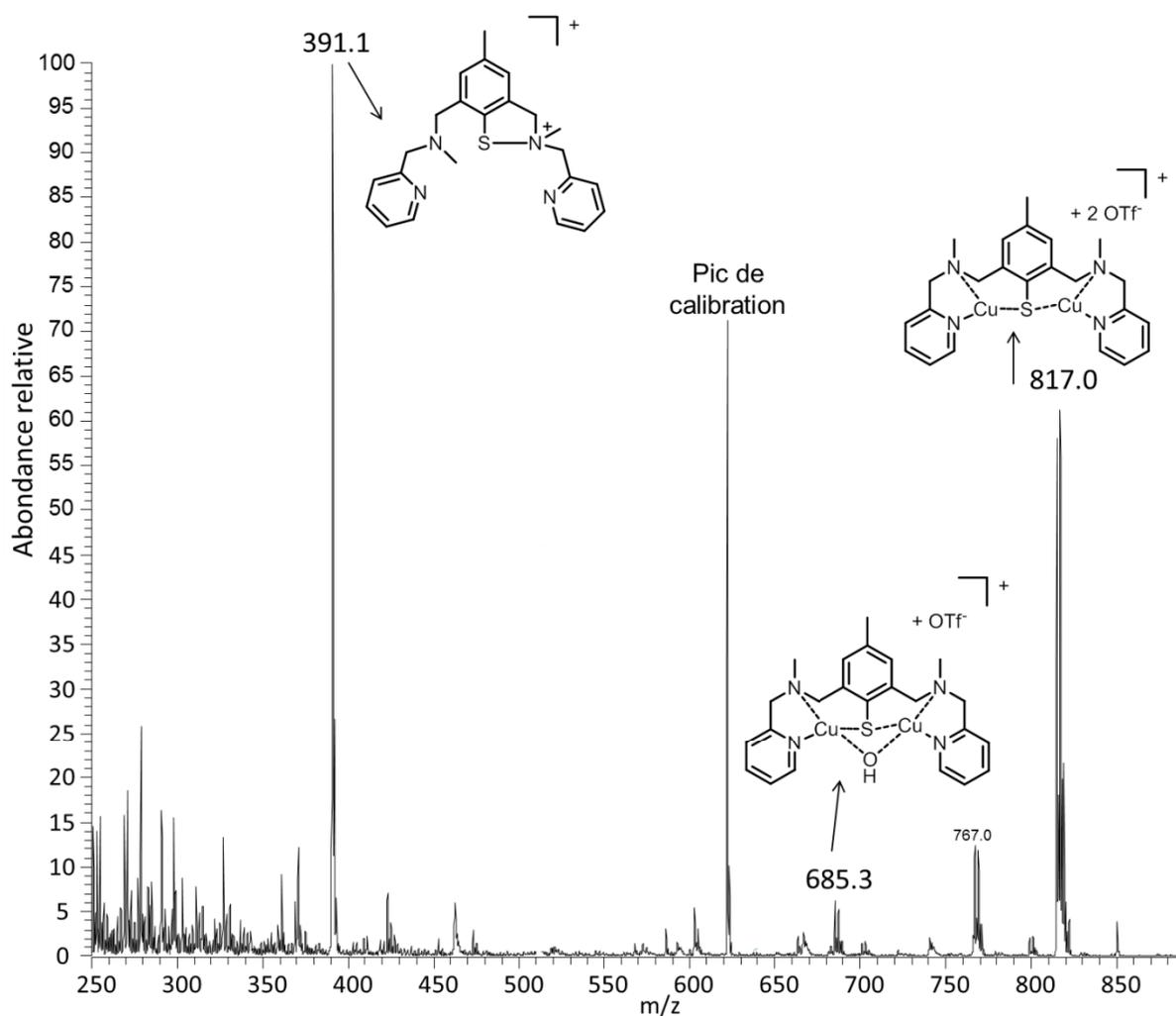


Figure 83. Spectre de masse (ESI) du milieu réactionnel. Le pic à  $m/z = 662$  provient de l'étalonnage de l'appareil.

Tout d'abord, on peut noter qu'à la différence du ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$ , deux complexes dinucléaires de cuivre sont ici détectés. Il s'agit dans un cas d'un complexe dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  monochargé possédant deux ions triflate à  $m/z = 817,0$ . Dans le second cas, à  $m/z = 685,3$ , l'un des ions triflate est remplacé

par un ligand hydroxo. La présence d'un fragment issu d'un cation sulfonium est également observé à  $m/z = 391,1$ . La coupure de la liaison disulfure a donc également eu lieu avec ce ligand. On peut supposer dans ce cas, le même mécanisme de coupure qu'exposé précédemment pour  $L^{Me}Pipe^{5-5}$ . A savoir, la coupure homolytique de la liaison disulfure assistée par un métal. Malheureusement, l'espèce de type cation sulfonium correspondante n'a pas encore pu être cristallisée. La spectrométrie de masse n'étant pas quantitative, il est impossible de déterminer le rendement de cette réaction et le rapport entre les différentes espèces observées. On peut remarquer la formation d'une entité dinucléaire de  $Cu^{II}$  ne possédant pas de ligand hydroxo. Cette espèce n'avait jamais été observée lorsque le complexe valence mixte était oxydé par du dioxygène. Le spectre UV-vis du mélange réactionnel (Figure 84) présente deux épaulements, l'un à 630 nm et l'autre à 450 nm. Ces transitions étaient également observables dans le complexe  $[Cu_2(L^{Me}MAM^5)(\mu-OH)(OTf)_2]$ .

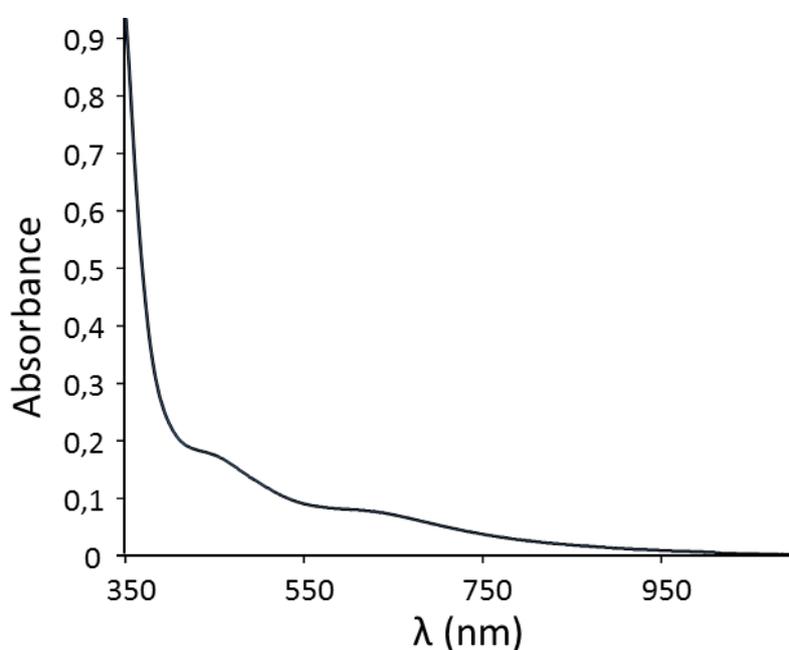


Figure 84. Spetcre UV-vis du mélange réactionnel.

Afin d'apporter de nouveaux éléments quant au mécanisme proposé précédemment, nous nous sommes assurés que le métal ne jouait pas un rôle « redox » dans cette réaction. Nous avons alors réalisé la même expérience en utilisant un sel de  $Zn^{II}$ ,  $Zn(OTf)_2$ . Les mêmes résultats sont alors obtenus (Figure 85), avec la formation d'un complexe dinucléaire de  $Zn^{II}$  dichargé à  $m/z = 335,1$  et monochargé à  $m/z = 819,0$  en plus de l'ion sulfonium. La coupure de la liaison disulfure a donc bien lieu en présence d'un métal non redox actif.

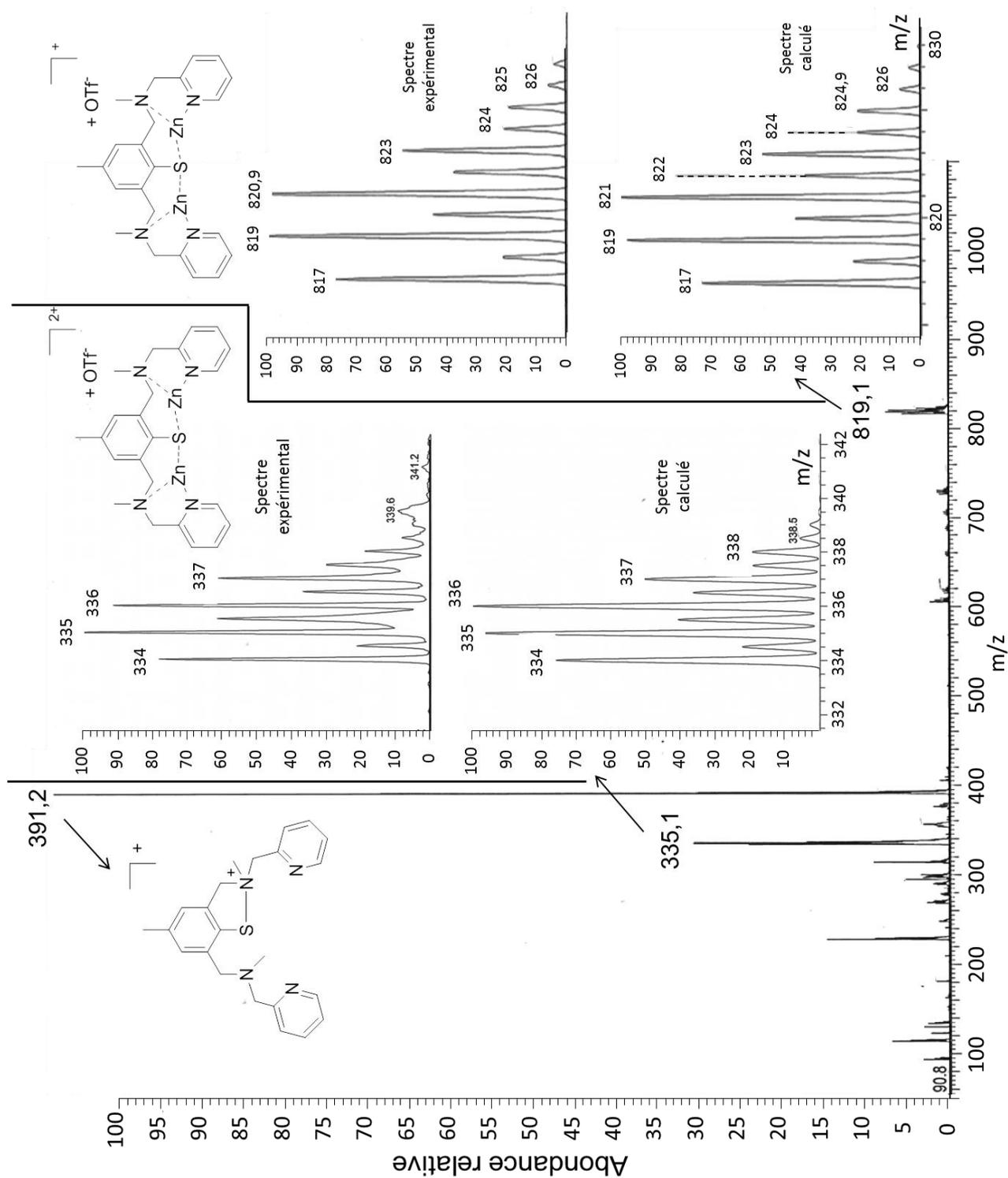


Figure 85. Spectre de masse (ESI) du milieu réactionnel, avec un sel de Zn<sup>II</sup> et spectres calculés pour les espèces dinucléaires.

On peut donc proposer un mécanisme centré sur l'acidité de Lewis des métaux de transition concernés. On observe une différence de réactivité pour les deux ligands étudiés qui est sans doute liée à la nature du site de coordination du cuivre.

### III. Cas du ligand $L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$

#### A. Synthèse

La préparation du ligand  $L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$  a été effectuée selon la même voie de synthèse que celle décrite au chapitre II pour le ligand  $L^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$ . Seule la dernière étape diffère. Ici la substitution nucléophile par la BPA en milieu basique conduit au ligand  $L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$  sous la forme d'un solide jaune (Figure 86).

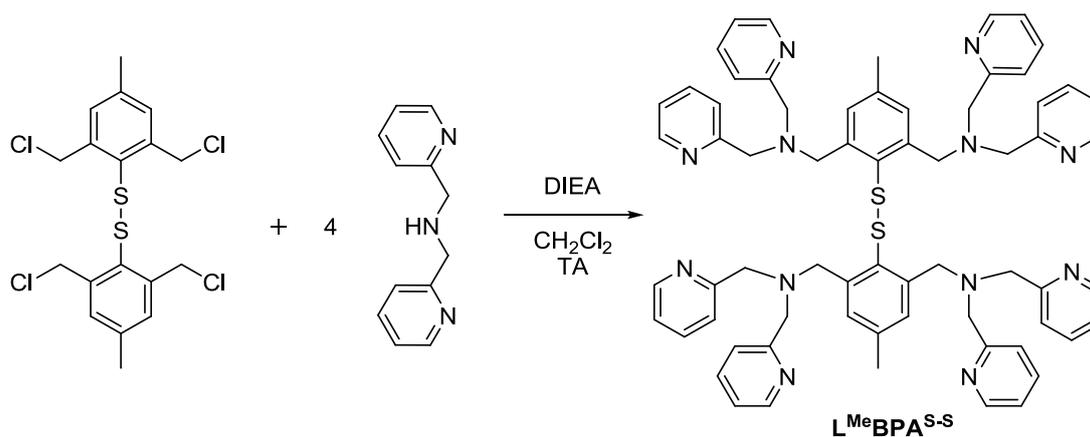


Figure 86. Dernière étape de synthèse du ligand  $L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$ .

Lorsqu'une solution de  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  dans de l'acétonitrile est ajoutée à une solution de ligand  $L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$  (0,5 mM) dans de l'acétonitrile, à température ambiante et milieu aérobie, le mélange prend une coloration bleu claire. Après 30 minutes d'agitation la solution est mise à cristalliser par diffusion en bicouche de THF dans le milieu réactionnel. Aucune précaution particulière n'a été apportée quant au maintien du système en conditions anhydre et anaérobie. Trois types de cristaux bleus ont pu être isolés, qui ne diffèrent que par leur morphologie.

Premièrement, est isolé un complexe tétranucléaire de cuivre noté  $[\text{Cu}_4(L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$ , dont la structure a été déterminée par diffraction des RX avec une résolution de 9,5 % (Figure 87). Les principales longueurs de liaison sont rassemblées dans le Tableau 18 et les données cristallographiques complètes de ce complexe sont présentées en annexe. Le ligand, et notamment la liaison disulfure restent conservés.

La seconde structure révèle, une espèce dinucléaire de cuivre  $\mu$ -sulfinate notée  $[\text{Cu}_2(L^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})](\text{OTf})^{2+}$ . La structure cristalline obtenue par diffraction des RX (Tableau 19) de l'unité dicationique montre deux ions cuivre pentacoordinés dans un environnement différent. Deux autres structures ont également pu être obtenues pour cette entité sulfinate (Tableau 20 et Tableau 21).

Ces structures diffèrent par la nature des ligands exogènes. Les données cristallographiques complètes sont rapportées en annexe.

Finalement une espèce de type dinucléaire de cuivre  $\mu$ -sulfonate notée  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})](\text{OTf})_3^+$  a pu être cristallisée. Sa structure a été déterminée par diffraction des RX avec une résolution de 6,0 %. Sa représentation ainsi que ses principales longueurs de liaison et angles sont rassemblées dans le Tableau 22. Les données cristallographiques complètes de ce complexe sont présentent en annexe. Les structures ainsi que les propriétés spectroscopiques de chaque complexe sont détaillées ci-dessous.

## B. Description et caractérisation des complexes

### 1. Complexe $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$

#### a. Structure cristallographique

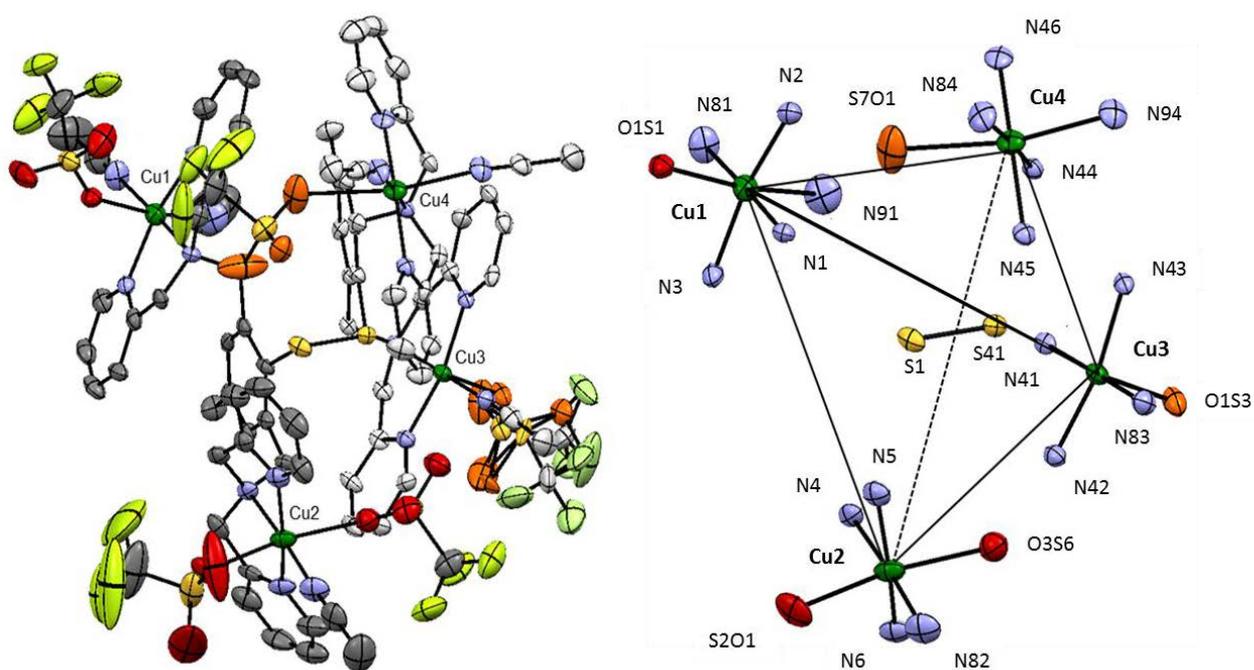


Figure 87. A gauche : structure du complexe tétranucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_5^{\text{3+}}$ . Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté. (code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre, rouge-orange = oxygène). A droite : représentation simplifiée du complexe.

Cu1		Cu2		Cu3		Cu4	
Cu1-N1	2.013(6)	Cu2-N4	2.042(6)	Cu3-N41	2.020(6)	Cu4-N44	2.037(6)
Cu1-N2	2.010(6)	Cu2-N5	1.989(7)	Cu3-N42	1.988(6)	Cu4-N45	1.978(6)
Cu1-N3	2.002(6)	Cu2-N6	1.995(7)	Cu3-N43	1.987(6)	Cu4-N46	1.999(7)
Cu1-N81	1.965(7)	Cu2-N82	1.976(8)	Cu3-N83	1.978(7)	Cu4-N84	1.974(7)
Cu1-N91	2.578(7)	Cu2-O1S2	2.408(6)	Cu3-O1S3	2.362(5)	Cu4-N94	2.458(7)
Cu1-O1S1	2.442(6)	Cu2-O3S6	2.479(7)			Cu4-O1S7	2.759(7)
Cu1-S1	5.889(7)	Cu2-S1	5.051(7)	Cu3-S1	5.153(7)	Cu4-S1	5.616(7)
Cu1-S41	6.854(9)	Cu2-S41	6.042(9)	Cu3-S41	3.283(6)	Cu4-S41	5.401(7)
Cu1-Cu2	9.781(9)	Cu2-Cu3	7.536(9)	Cu3-Cu4	7.843(9)		
Cu1-Cu3	8.963(9)	Cu2-Cu4	9.564(9)				
Cu1-Cu4	8.752(9)						
		S1-S41	2.075(3)				

Tableau 18. Longueurs de liaison caractéristiques du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{5-5})(\text{OTf})_5]^{3+}$ .

L'unité tricationique contient quatre ions cuivriques, possédant tous des ligands différents et donc des environnements différents. Tous les ions cuivre sont hexacoordinés, à l'exception du Cu3. Cependant, un doute subsiste quant à l'existence de la liaison Cu4-O1S7. En effet, cette distance est très longue pour une distance Cu<sup>II</sup>-OTf (2.759(7) Å) si on la compare à celles observées pour les précédents complexes obtenus  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^5)(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^5)(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  qui possèdent de telles liaisons à des distances inférieures à 2,3 Å. Les ions cuivre hexacoordinés possèdent une géométrie de symétrie D<sub>4h</sub>. Les Cu4 et Cu1 possèdent une sphère de coordination de type N<sub>5</sub>O, comprenant trois atomes d'azote en provenance du ligand, deux supplémentaires de molécules d'acétonitrile et un atome d'oxygène provenant d'un contre-ion triflate. Dans les deux cas, les positions axiales sont occupées par des atomes de ligands exogènes. Le Cu3 est pentacoordiné dans un environnement de type N<sub>4</sub>O. Comme pour Cu1 et Cu4, trois atomes d'azote proviennent du ligand, un d'une molécule d'acétonitrile et l'atome d'oxygène d'une molécule de triflate. La géométrie autour de ce centre métallique peut être décrite comme une pyramide à base carrée déformée avec un τ de 0,17. La position axiale est une fois encore occupée par un atome d'un ligand exogène, un contre ion triflate. Les distances moyennes Cu-N<sub>ligand</sub> sont de 2,008 (7), 2,008 (7), 1,993 (7), et 2,004 Å pour les Cu1, Cu2, Cu3 et Cu4 respectivement. Ces liaisons sont du même ordre de grandeur que celles décrites dans la littérature dans des systèmes de type Cu<sup>II</sup>-N<sub>di(pyridyl)méthyl)amine</sub>.<sup>48-50</sup> Les distances Cu-N<sub>CH<sub>3</sub>CN</sub> sont quant à elles un peu plus longues et peuvent être considérées comme faiblement coordinantes. Les distances Cu(1,2,4)-S(1,41) sont relativement importantes (de 5,051 (7) Å à 6,854(9) Å). Le Cu3 semble particulier car il présente une distance Cu3-S41 plus courte de 3,283 (6) Å. Cette interaction peut être corrélée au fait que cet ion métallique est le seul à être pentacoordiné dans la structure cristalline aux RX. La distance S1-S41 est de 2,075 (3) Å, cette valeur est quasiment identique à celle déterminée pour le ligand libre (2,066 (3) Å).<sup>42</sup> De façon très

intéressante, ce centre unique  $\{\text{Cu}_4\text{S}_2\}$  présente une analogie avec le site catalytique CuZ de la  $\text{N}_2\text{OR}$ .<sup>51</sup> Comme pour l'enzyme, les quatre ions cuivre sont principalement coordonnés par des atomes d'azote et adopte la forme d'un tétraèdre, les deux atomes de soufre étant situés au centre. Cependant, les données métriques de  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$  sont relativement plus grandes que celles observées dans l'enzyme native. On a de plus la présence de la liaison S-S, ce qui n'est pas le cas dans CuZ.

### b. Propriétés spectroscopiques.

Des cristaux ont pu être dissous en solution et les spectres UV-vis et RPE enregistrés (Figure 88).

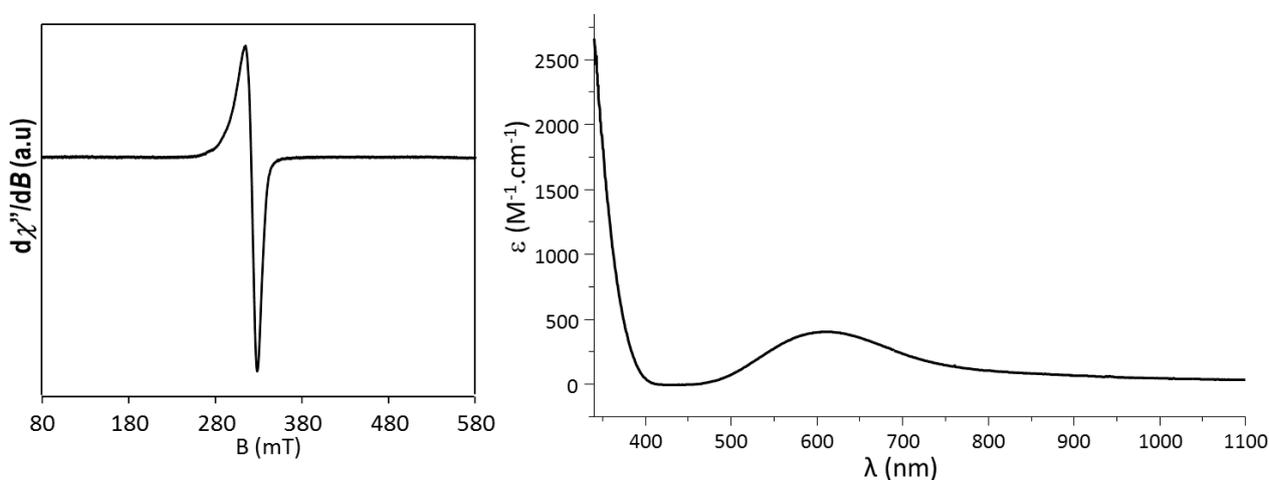


Figure 88. A droite: Spectre RPE en bande X dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$  (50/50) en solution à 10 K et à gauche spectre UV-vis dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  de  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$ .

Enregistré à 10 K et dans un mélange  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$  (50/50) le spectre ne présente pas de structure hyperfine. Malgré nos efforts pour diluer la solution, le spectre en bande X est représentatif d'un système quasi-isotrope, même à très basse concentration. Peu de choses peuvent être extraites de ce spectre qui montre néanmoins un signal large possédant une valeur moyenne de  $g = 2.08$ . Des études en puissance et de dépendance en température ne nous ont pas permis de discriminer les différents centres métalliques. Ce comportement est surprenant pour un complexe de cuivre possédant quatre ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  non magnétiquement couplés. On aurait pu s'attendre à un spectre très compliqué, mélange de quatre spectres de centre mononucléaires de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à symétrie axiale (un pour chaque cuivre). L'absence de structure hyperfine peut provenir d'interaction spin-spin entre chaque ion cuivre soit intramoléculaire, soit intermoléculaire.

Le spectre UV-vis des monocristaux de  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$  enregistré dans l'acétonitrile dans des conditions anaérobies présente une bande d'absorption à 600 nm ( $\epsilon = 450 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La dissymétrie de cette bande laisse présager la présence de plusieurs transitions dans cette zone. Un épaulement

vers 800 nm est également observé. Etant donnée la nature du complexe, ces deux transitions sont attribuées à des transitions d-d pour des ions Cu<sup>II</sup>. Ces résultats suggèrent que ce complexe possède, en solution, des géométries différentes autour des métaux.<sup>52</sup>

## 2. Caractérisation des complexes de type [Cu<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>BPA<sup>SO2</sup>)]<sup>3+</sup> (**1**), (**2**) et (**3**)

### a. Structures cristallographiques

Les trois structures présentées ci-dessous sont toutes représentatives d'espèces dinucléaire de Cu<sup>II</sup> et possèdent toutes un ligand qui a subi une oxygénation au niveau du thiophénolate. Le groupement sulfinate résultant ponté les deux ions cuivre.

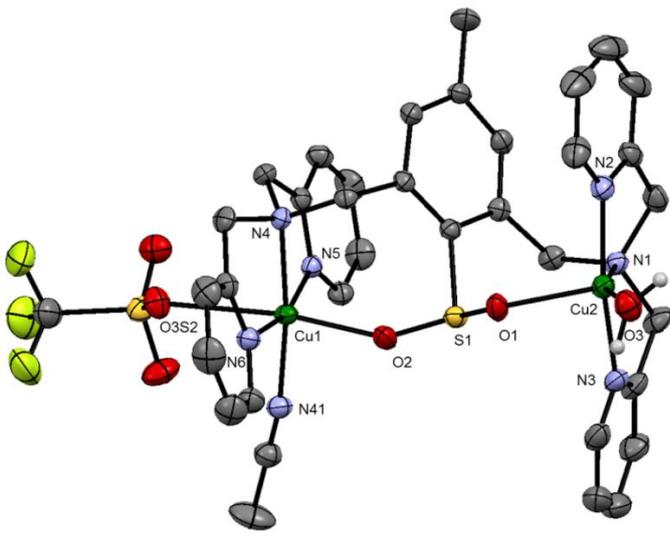
Complexe ( <b>1</b> )	Liaisons (Å)		Angles (°)	
	Cu1-Cu2	6.380(3)	O1-S1-O2	108.70(16)
	Cu1-O2	2.196(3)	N1-Cu2-N2	82.36(13)
	Cu1-N4	2.039(3)	N1-Cu2-O3	158.46(12)
	Cu1-N5	2.005(3)	N1-Cu2-N3	83.20(12)
	Cu1-N6	1.988(3)	N1-Cu2-O1	113.91(11)
	Cu1-N41	1.997(3)	N2-Cu2-O3	95.84(13)
	Cu1-O3S2	2.661(3)	N2-Cu2-N3	164.61(14)
	Cu2-O1	2.191(3)	N2-Cu2-O1	99.01(12)
	Cu2-O3	2.016(3)	O3-Cu2-N3	95.64(13)
	Cu2-N1	2.063(3)	O3-Cu2-O1	87.60(11)
	Cu2-N2	1.960(3)	N3-Cu2-O1	91.67(12)
	Cu2-N3	1.976(3)	N4-Cu1-N5	83.14(12)
	S1-O1	1.534(3)	N4-Cu1-N41	173.05(13)
	S1-O2	1.493(3)	N4-Cu1-N6	83.22(12)
			N4-Cu1-O2	94.69(11)
			N5-Cu1-N41	96.24(12)
			N5-Cu1-N6	164.81(12)
			N5-Cu1-O2	103.46(11)
		N41-Cu1-N6	96.48(12)	
		N41-Cu1-O2	92.19(12)	
		N6-Cu1-O2	84.32(11)	

Tableau 19. Droite : Représentation ORTEP de l'unité dicationique de (**1**) (150 K, code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre, rouge = oxygène). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté, exceptés ceux de la molécule d'eau. Gauche : Longueurs de liaison et angles caractéristiques du complexe.

La sphère de coordination du Cu2 est de type N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. La coordination est assurée par trois atomes d'azote et par un atome d'oxygène provenant du groupe sulfinate du ligand modifié, et par une molécule d'eau exogène. La molécule d'eau provient probablement de l'acétonitrile utilisé non distillé. La géométrie autour de ce centre métallique peut être décrite par une pyramide à base carrée légèrement déformée ( $\tau = 0,1$ ). Le Cu1 est quant à lui hexacoordiné avec un environnement de type N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. La coordination du cuivre contient les atomes d'azote du ligand, une molécule d'acétonitrile et deux atomes d'oxygène, l'un provenant du groupe sulfinate et l'autre d'un contre-

ion triflate. La participation de l'ion triflate dans la sphère de coordination peut être raisonnablement considérée comme faiblement coordinante, compte tenu de la relative grande distance de coordination Cu1-O3S2 de 2,661(3) Å. Habituellement, les distances Cu<sup>II</sup>-OSO<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> se situent entre 1,967 et 2,23 Å.<sup>53-55</sup> Cependant des distances plus grandes ont déjà été reportées. C'est le cas notamment pour un complexe dinucléaire de cuivre contenant un groupe sulfinate et ayant des ions triflate coordonnés aux métaux (2,600 Å et 2,415 Å).<sup>56</sup> Compte tenu de cette observation, la géométrie autour du Cu2 peut être considérée comme octaédrique allongée et distordue, O2 et O3 étant situé sur l'axe subissant l'effet Jahn-Teller. Pour les deux centres métalliques, le groupe di(pyridylméthyl)amine est coordonné en position équatoriale, les groupements pyridiniques sont en position *trans* l'un par rapport à l'autre. Les distances Cu-N moyennes sont de 2,007 Å et de 1,999 Å pour le Cu1 et le Cu2, respectivement. La distance Cu1-Cu2 est assez grande, 6,380 Å, et peut être expliquée par la coordination bidente du sulfinate. Ce mode de coordination n'a, à notre connaissance, jamais été reportée pour une espèce dinucléaire de Cu<sup>II</sup> basée sur un ligand dinucléant. Enfin, les distances O1-S1 et O2-S1 sont différentes (1,534(3) et 1,493(3) Å, respectivement). Cela indique que la liaison O1-S1 a un caractère de liaison simple, tandis que la liaison O2-S1 possède un caractère de double liaison. Cette tendance a déjà été signalée pour d'autres complexes de type Cu<sup>II</sup>-sulfinate.<sup>37,56,57</sup>

Une autre espèce possédant également comme ligands exogènes une molécule d'eau et d'acétonitrile a pu être cristallisée (résolution à 7,8 %). Cette fois-ci, le Cu2 est lié à la fois par la molécule d'eau et par le contre ion triflate alors que le Cu1 a perdu sa molécule d'eau. Il s'agit d'une migration concomitante de la molécule d'eau et de l'acétonitrile entre les deux espèces sulfinate décrites.

La sphère de coordination du Cu2 est ici de type N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. L'ion cuivre est coordonné par trois atomes d'azote du ligand, par un atome d'oxygène provenant du groupe sulfinate, par une molécule d'eau et par un contre ion triflate exogènes. Ce centre est donc hexacoordiné et possède une géométrie de type octaédrique légèrement allongée et distordue. Cependant la distance Cu2-O2S3 de 2,710(3) Å est grande par rapport aux distances habituellement décrites dans la littérature. La question de l'existence ou non de cette liaison peut à nouveau se poser. Le Cu1 est quant à lui dans un environnement de type N<sub>4</sub>O. Il est lié à trois atomes d'azote du ligand, à l'atome d'oxygène du sulfinate et à une molécule d'acétonitrile. La géométrie de ce centre est plutôt de type bipyramide à base carrée distordue ( $\tau = 0,25$ ).

Complexe ( <b>2</b> )	Liaisons (Å)	Angles (°)		
	Cu1-Cu2	6.473(4)	O1-S1-O2	108.70(16)
	Cu1-O1	2.173(3)	N2-Cu1-N3	166.12(16)
	Cu1-N41	1.977(4)	N2-Cu1-N1	83.21(15)
	Cu1-N1	2.023(4)	N2-Cu1-O1	96.13(14)
	Cu1-N2	1.988(4)	N41-Cu1-N1	170.55(16)
	Cu1-N3	2.003(4)	N41-Cu1-N2	97.41(16)
	Cu2-O2S3	2.710(4)	N41-Cu1-N3	95.15(17)
	Cu2-O2	2.145(3)	N41-Cu1-O1	95.07(15)
	Cu2-O3	2.048(3)	N3-Cu1-N1	83.43(15)
	Cu2-N6	1.979(4)	N3-Cu1-O1	88.60(14)
	Cu2-N5	1.961(4)	N1-Cu1-O1	94.24(13)
	Cu2-N4	2.041(4)	N5-Cu2-N6	165.75(16)
	S1-O1	1.494(4)	N5-Cu2-O3	96.26(15)
	S1-O2	1.501(3)	N5-Cu2-O2	91.00(14)
			N5-Cu2-N4	83.63(15)
			N6-Cu2-N4	82.57(15)
			N6-Cu2-O3	96.05(15)
			N6-Cu2-O2	96.88(15)
			N4-Cu2-O3	164.21(15)
			N4-Cu2-O2	109.23(13)
		O3-Cu2-O2	86.56(13)	

Tableau 20. Droite : Représentation ORTEP de l'unité dicationique de (**2**) (150 K, code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre, rouge = oxygène). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté, exceptés ceux de la molécule d'eau. Gauche : Longueurs de liaison et angles caractéristiques du complexe.

Les distances Cu-N moyennes sont de 1,998 Å et de 1,994 Å pour le Cu1 et le Cu2 respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour le complexe décrit précédemment (moins de 0,01 Å de différence). Les distances Cu(1)-O(1) et Cu(2)-O(2) respectivement de 2,173(3) Å et de 2,145(3) Å sont elles aussi du même ordre de grandeur. Les distances S(1)-O(1,2) sont également très proches 1,494(4) Å et 1,501(3) Å pour ce complexe contre 1,534(3) et 1,493(3) Å pour le complexe précédent. L'échange de ligand exogène (H<sub>2</sub>O en lieu et place de CH<sub>3</sub>CN et CH<sub>3</sub>CN en lieu et place de H<sub>2</sub>O) a peu affecté la structure du complexe mais influe sur les données métriques du groupement -SO<sub>2</sub>.

Une troisième structure a alors pu être résolue (6,93 %). Dans cette dernière les ions cuivre sont chacun dans un environnement N<sub>4</sub>O.

Complexe ( <b>3</b> )	Liaisons (Å)	Angles (°)		
	Cu1-Cu2	6.476(3)	O1-S1-O2	107.47(15)
	Cu1-N2	1.953(3)	N2-Cu1-N3	165.39(12)
	Cu1-N3	1.964(3)	N2-Cu1-N1	83.29(12)
	Cu1-N41	2.011(3)	N2-Cu1-O1	91.32(11)
	Cu1-N1	2.072(3)	N41-Cu1-N1	159.99(12)
	Cu1-O1	2.158(2)	N41-Cu1-N2	96.91(13)
	Cu2-N5	1.981(3)	N41-Cu1-N3	96.51(12)
	Cu2-N42	1.987(3)	N41-Cu1-O1	90.24(11)
	Cu2-N6	1.994(3)	N3-Cu1-N1	82.13(11)
	Cu2-N4	2.028(3)	N3-Cu1-O1	94.38(11)
	Cu2-O2	2.157(3)	N1-Cu1-O1	109.77(10)
	S1-O2	1.499(3)	N5-Cu2-N6	166.02(12)
	S1-O1	1.505(2)	N5-Cu2-N42	96.86(13)
			N5-Cu2-O2	94.19(11)
			N5-Cu2-N4	83.44(12)
			N6-Cu2-N4	83.43(12)
			N6-Cu2-N42	95.06(13)
			N6-Cu2-O2	91.69(11)
			N4-Cu2-N42	168.55(12)
			N4-Cu2-O2	94.92(11)
		N42-Cu2-O2	96.47(12)	

Tableau 21. Droite : Représentation ORTEP de l'unité tricentrique de (**3**) (150 K, code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre, rouge = oxygène). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté. Gauche : Longueurs de liaison et angles caractéristiques du complexe.

La géométrie de ces deux centres est plutôt de type bipyramide à base carrée distordue avec  $\tau = 0,22$  pour Cu1 et 0,25 pour Cu2. Cette structure présente la particularité de posséder un ligand acétonitrile sur chaque ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Les distances moyennes Cu-N sont de 2,0 Å et 1,998 Å pour Cu1 et Cu2 respectivement. Pour les trois structures, les distance Cu1-Cu2 sont quasi-identiques (6,4 Å).

### b. Propriétés spectroscopiques des complexes sulfinato

De la même façon que pour l'espèce  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$ , les spectres RPE et UV-vis ont pu être enregistrés sur des cristaux de (**2**) isolés et redissous dans l'acétonitrile (Figure 89). Au regard des trois espèces cristallisées on peut s'attendre à la présence de plusieurs espèces en solution. Cela peut alors soit conduire à un spectre correspondant à la somme des caractéristiques des trois espèces, soit si des échanges de ligands exogènes se produisent à un spectre représentatif de l'état d'équilibre.

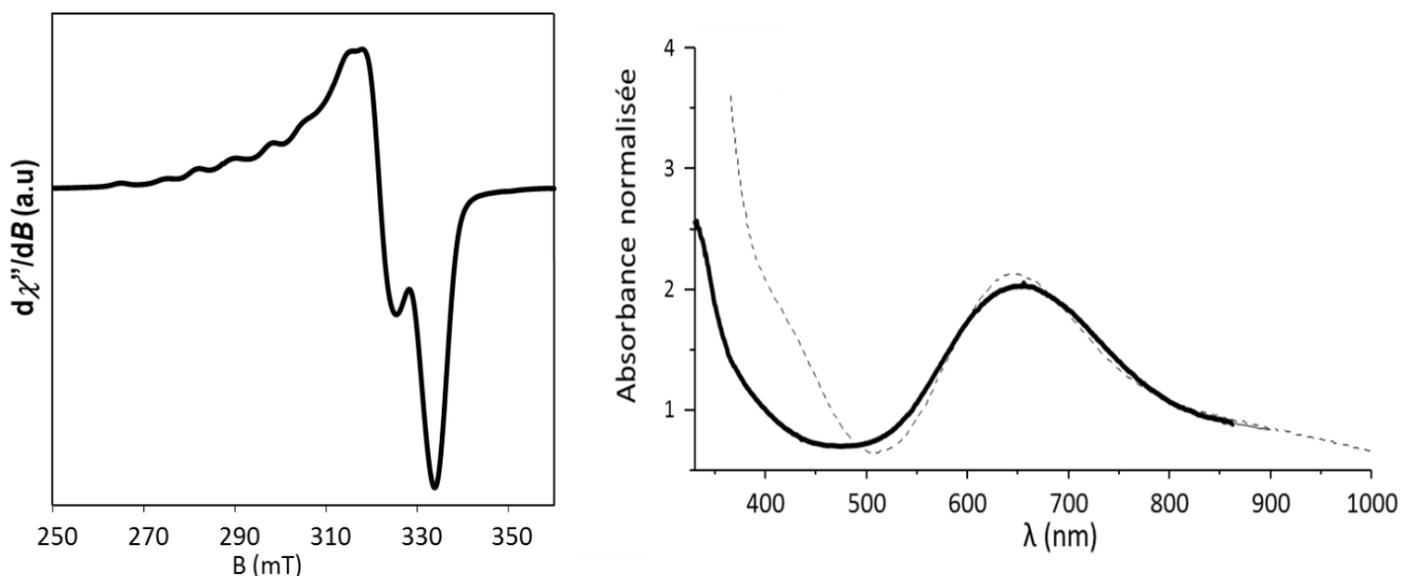


Figure 89. A gauche, spectre RPE en bande X en solution gelée à 10 K et à droite, spectre UV-vis en solution (pointillés) et des cristaux (trait plein) de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeBPA}^{\text{SO}_2})}](\text{OTf})_2^{2+}$  (**2**).

Le spectre RPE enregistré à 10 K et dans l'acétonitrile présente un spectre plus détaillé que celui de l'espèce  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{MeBPA}^{\text{S-S}}})](\text{OTf})_8$ . Au moins six raies différenciées sont présentes à bas champs. Ceci est indicatif de la présence de deux ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sans interaction qui sont dans des environnements différents. Huit raies ( $2 \times (2n + 1) = 8$ , avec  $n = 2$ ,  $S = 1/2$  et  $l_{\text{Cu}} = 3/2$ ) devraient alors être observées. Les valeurs expérimentales de  $A_{\text{Cu1}}$  et  $A_{\text{Cu2}}$  sont de 390 et 480 MHz respectivement, et de  $g_{\text{Lmoyen}} = 2,0835$  et  $g_{//} = 2,30$ . Une étude en puissance et température ne nous a pas permis de discriminer les deux ions cuivre.

Le spectre UV-vis enregistré pour (**2**) sur des cristaux dissous dans l'acétonitrile présente deux caractéristiques distinctes avec une bande à 650 nm et un épaulement à 905 nm. La première transition est attribuée au transfert de charge du ligand vers le métal ( $\text{L-SO}_2^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ) et la seconde aux transitions d-d des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ce spectre est quasiment identique à celui enregistré à l'état solide sur un cristal unique de (**2**). Compte-tenu des différentes espèces cristallisées, cette transition ne semble pas subir les variations de la solvation et des différentes sphères de coordination potentielles des ions cuivre ; ce qui confirme qu'elle est représentative d'une LMCT  $-\text{SO}_2^- \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ . De légères différences sont observables dans la région 350-400 nm. Cette différence n'est pas surprenante si l'on considère que les trois espèces cristallisées précédemment peuvent coexister après solvation.

3. Caractérisation du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})]^{3+}$ 

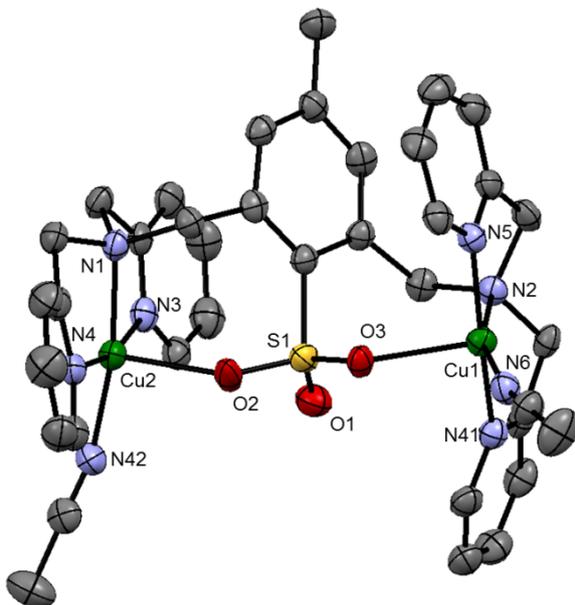
Complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})]^{3+}$	Liaisons (Å)		Angles (°)	
	Cu1-Cu2	6.523(6)	N2-Cu1-N5	83.14(13)
	Cu1-N2	2.063(3)	N2-Cu1-N6	82.30(12)
	Cu1-N5	1.958(4)	N2-Cu1-N41	162.43(12)
	Cu1-N6	1.966(4)	N2-Cu1-O3	108.15(11)
	Cu1-N41	2.006(4)	N5-Cu1-N6	165.44(13)
	Cu1-O3	2.176(3)	N5-Cu1-N41	96.93(14)
	Cu2-N1	2.024(3)	N6-Cu1-O3	93.43(12)
	Cu2-N3	1.996(4)	N6-Cu1-N41	97.02(13)
	Cu2-N4	1.997(4)	N41-Cu1-O1	89.42(11)
	Cu2-N42	1.981(4)	N1-Cu2-N3	83.56(12)
	Cu2-O2	2.178(4)	N1-Cu2-N4	83.22(12)
	S1-O1	1.335(6)	N1-Cu2-N42	170.12(13)
	S1-O2	1.469(4)	N1-Cu2-O2	92.53(12)
	S1-O3	1.475(4)	N3-Cu2-N4	166.02(11)
			N3-Cu2-N42	96.34(12)
			N3-Cu2-O2	95.43(12)
			N4-Cu2-N42	95.20(11)
			N4-Cu2-O2	89.69(12)
			N2-Cu2-O2	92.53(12)
			O1-S1-O2	107.8(3)
		O2-S1-O3	119.9(3)	

Tableau 22. Droite : Représentation ORTEP de l'unité tricationique de  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})]^{3+}$  (150 K, code couleur : gris = carbone, bleu = azote, vert = cuivre, jaune = soufre, rouge = oxygène). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Gauche : Longueurs de liaison et angles caractéristiques du complexe.

Dans cette structure, les Cu1 et Cu2 ont une sphère de coordination de type  $\text{N}_4\text{O}$  constituée par trois atomes d'azote provenant du ligand, une molécule d'acétonitrile et d'un atome d'oxygène provenant du groupe sulfonate bidenté. Pour les deux centres métalliques, la géométrie peut être décrite comme une pyramide à base carrée ( $\tau_{\text{Cu1}} = 0,05$  et  $\tau_{\text{Cu2}} = 0,07$ ). Les distances moyennes Cu1-N et Cu2-N sont de 1,998 Å et 1,999 Å, respectivement, et du même ordre de grandeur que celle des complexes  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-5}})](\text{OTf})_8$  et  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$ . Les atomes d'oxygène du groupe de  $-\text{SO}_3^-$  sont en position axiale dans la sphère de coordination du polyèdre. Les distances O(2,3)-Cu(1,2) sont à peu près identiques (1,47 Å), indiquant une délocalisation *via* O2-S1-O3 tandis que la liaison O1-S1 est plus courte (1,33 Å) et présente un caractère de double liaison. Cette courte distance O-S est en contraste avec celle déterminée dans un complexe trinuécléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , de 1,45 Å.<sup>58</sup> Dans cette structure, les trois liaisons O-S ont des distances et angles quasiment identiques. Enfin, la distance Cu1-Cu2 dans  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})]^{3+}$  de 6,52 Å est plus courte par rapport à celle observée dans l'exemple cité précédemment (8,62 Å). Cette différence est probablement due à la présence, dans

notre cas, de la substitution des positions *ortho* du groupe arylsulfonate qui maintient les deux centres métalliques à proximité.

Nous n'avons pas pu pour le moment isoler une assez grande quantité de cristaux de cette espèce pour enregistrer les spectres RPE et UV-vis.

*La réactivité de  $L^{Me}BPA^{S-S}$  avec un sel cuivrique est différente de celles des deux autres ligands. Cette différence démontre l'influence de l'environnement sur la réactivité des liaisons disulfures. Alors qu'avec les ligands  $L^{Me}Pipe^{S-S}$  et  $L^{Me}MAM^{S-S}$  on observe la formation de cation sulfonium, seule l'oxydation du soufre est observée pour  $L^{Me}BPA^{S-S}$ . Il n'est pas courant d'observer une telle réactivité, cependant la coupure de liaison disulfure assistée par des métaux de transition a déjà été documentée dans la littérature, notamment en présence de  $Cu^{II}$ .<sup>37,38,40,41,59</sup>*

*On remarque que le mode de coordination pontant du sulfinate est unique dans les complexes **(1)**, **(2)** et **(3)**. Les modes de coordination les plus rencontrés sont plutôt monodentate ou bidentate avec un seul atome d'oxygène pontant.<sup>38-41</sup>*

Compte tenu de cette spéciation en solution, il nous a paru intéressant de préciser la nature des atomes d'oxygène incorporés sur le ligand. Pour cela, des expériences ont été réalisées en boîte à gant ou en présence d'oxygène, en présence ou absence d'eau. Les réactions ont été suivies par spectrométrie de masse (ESI) et UV-vis au cours du temps.

### C. Etude mécanistique

La réaction du ligand  $L^{Me}BPA^{S-S}$  avec quatre équivalents de sel de  $Cu^{II}$  a été réalisée en boîte à gant, en absence d'oxygène et d'eau. Le spectre de masse représentatif du milieu réactionnel au temps  $t = 0$  est représenté sur la Figure 90. Les espèces présentes au temps  $t = 0$  sont représentatives des complexes de cuivre dinucléaires ou tétranucléaires. Aucun fragment pouvant correspondre au cation sulfonium n'est observé. Le pic moléculaire monochargé à  $m/z = 2388,9$  (15 %) est représentatif de l'espèce  $[Cu_4(L^{Me}BPA^{S-S})](OTf)_8$  tétranucléaire de  $Cu^{II}$  cristallisée précédemment. Ses fragments dichargés et trichargés sont à  $m/z = 1119,8$  (95 %) et  $696,8$  (43 %) respectivement. Le pic moléculaire à  $m/z = 971,0$  (100 %) est quant à lui représentatif d'une espèce dinucléaire de  $Cu^{II}$  possédant deux anions triflate  $\{[Cu_2(L^{Me}BPA^S)](OTf)_2\}^+$  (ou espèce thiolate). Son fragment dichargé est quant à lui observable à  $m/z = 410,9$  (15 %). Une espèce de type  $[Cu_2(L^{Me}BPA^{SO_2})]^{3+}$  (ou espèce sulfinate) à  $m/z = 1003,0$  (10 %) est également présente.

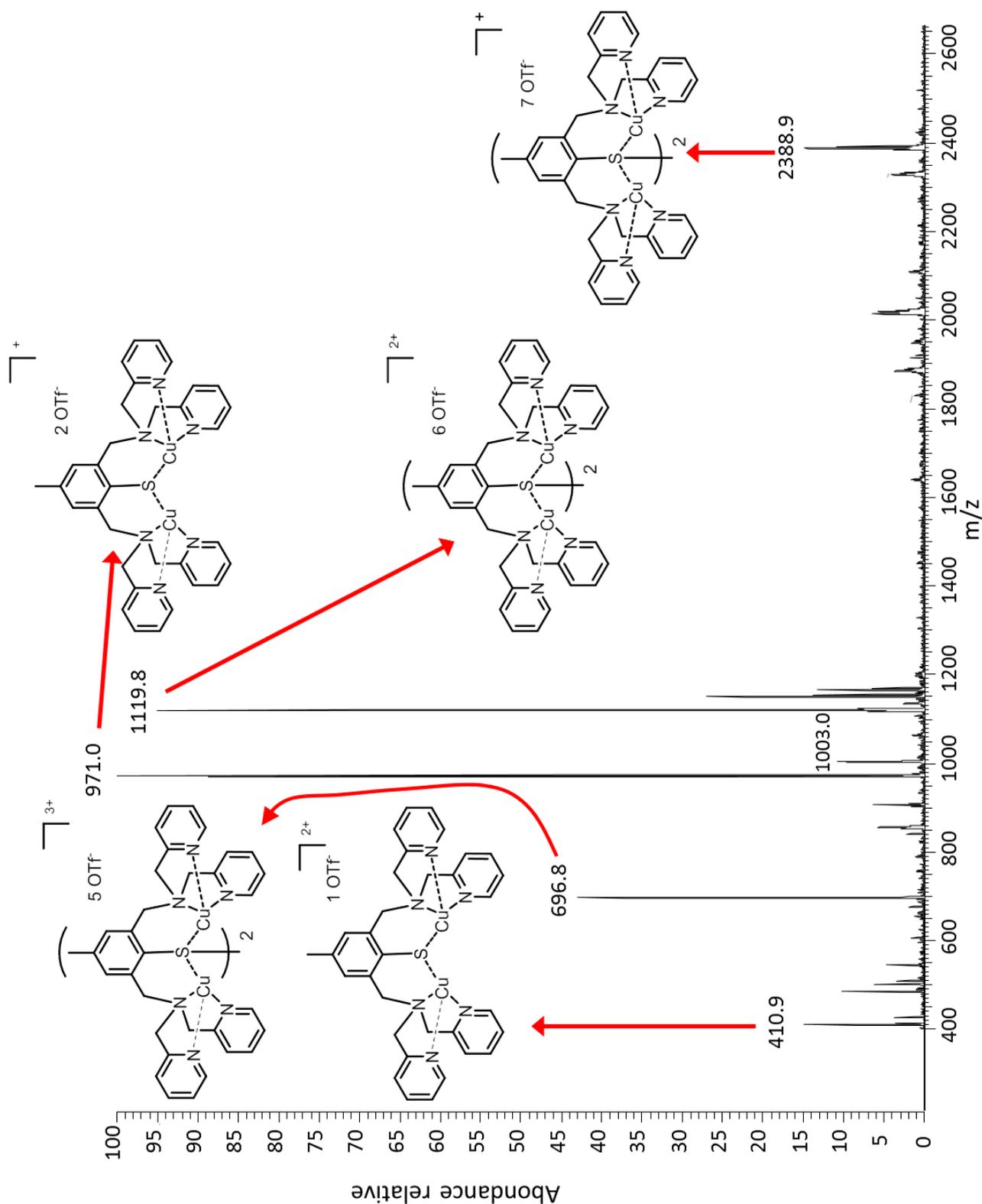


Figure 90. Spectre de masse représentatif des espèces présentes en solution à  $t = 0$ .

La fragmentation de l'espèce correspondante au pic présent à  $m/z = 2388,9$  engendre un ion à  $m/z = 970,9$  caractéristique de l'espèce dinucléaire décrite précédemment (Figure 91). Par la suite, le pic ne sera pris en compte que si l'absence du pic à 2388,9 est avérée.

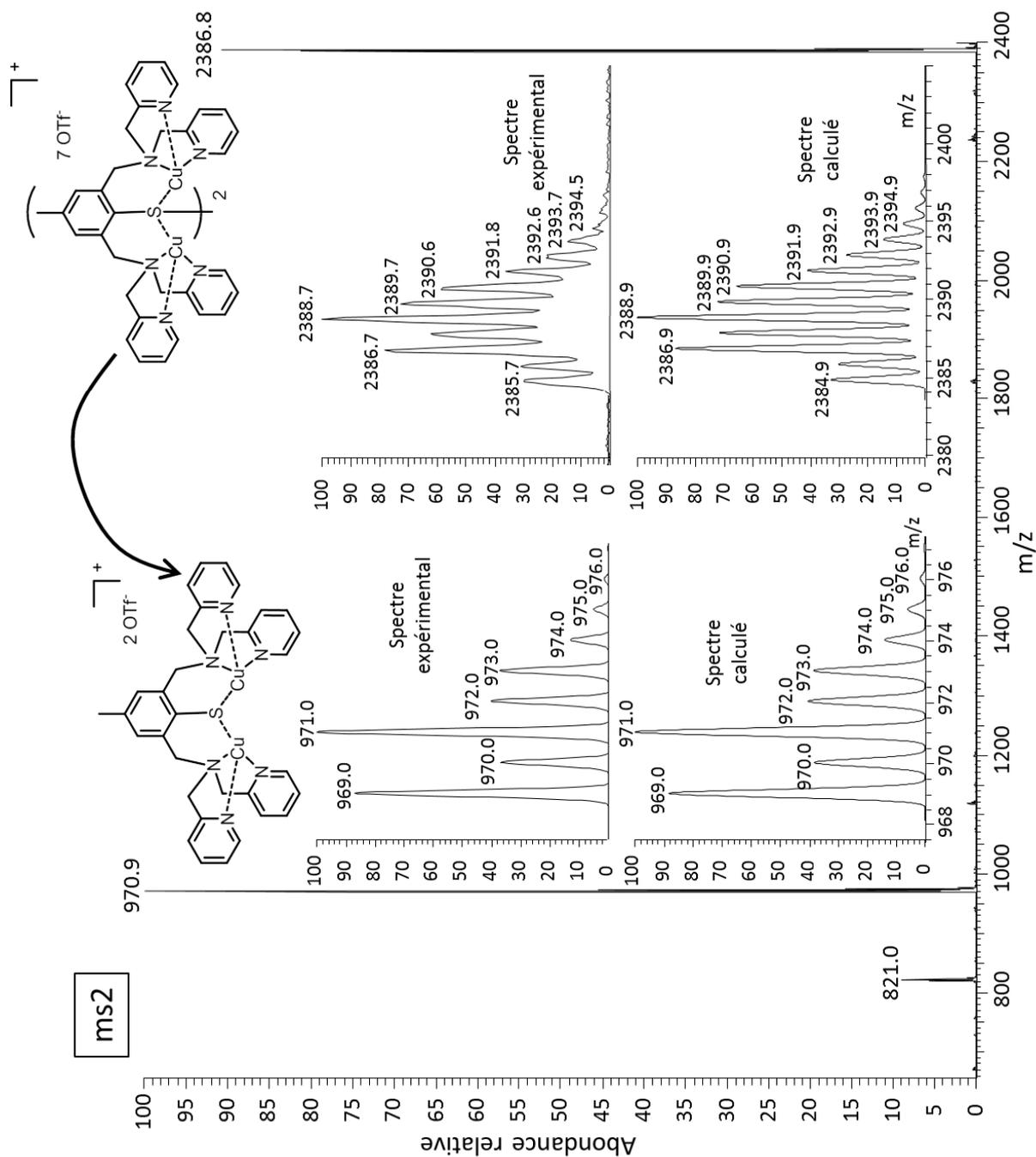


Figure 91. Fragmentation du complexe tétranucléaire et spectres simulés pour les espèces tétranucléaire et dinucléaire de  $Cu^{II}$ .

Le milieu réactionnel initial, à  $t = 0$ , est donc principalement composé de l'espèce tétranucléaire. Le spectre UV-vis de ce mélange, représenté ci-dessous, ne possède pas les caractéristiques du complexe  $[Cu_2(L^{Me}BPA^{SO_2})]^{3+}$ , à savoir une bande à 650 nm. (Figure 92, trait plein noir). Il est donc raisonnable de penser que la quantité de  $[Cu_2(L^{Me}BPA^{SO_2})]^{3+}$  présente initialement est minime. En boîte à gant, l'espèce majoritairement formée lorsque  $L^{Me}BPA^{S-S}$  réagit avec un sel cuivrique est donc le composé  $[Cu_4(L^{Me}BPA^{S-S})](OTf)_8$ .

Cette solution mère a alors été séparée en quatre lots et chacun placé dans une condition particulière. Le premier échantillon est resté en conditions anhydre et anaérobie dans la boîte à gant. Un second échantillon a été placé en présence d'oxygène, un troisième en présence de 1000 équivalents d'eau et finalement le dernier a été placé en présence de 1000 équivalents d'eau et d'oxygène. Des prélèvements ont été effectués tous les 2 jours pendant 14 jours et analysés par UV-vis et par spectrométrie de masse.

### 1. En milieu anhydre et anaérobie

Le spectre UV-vis représentatif de l'espèce tétranucléaire de départ évolue avec le temps, et ce de manière surprenante (Figure 92). Après 11 jours, quatre nouvelles transitions sont observées, une large à 900 nm, une seconde à 540 nm et deux épaulements à 420 et 650 nm. Ce dernier est caractéristique de la transition observée pour le complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$ . Le mélange obtenu semble donc se composer de l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$  et d'au moins un composé inconnu.

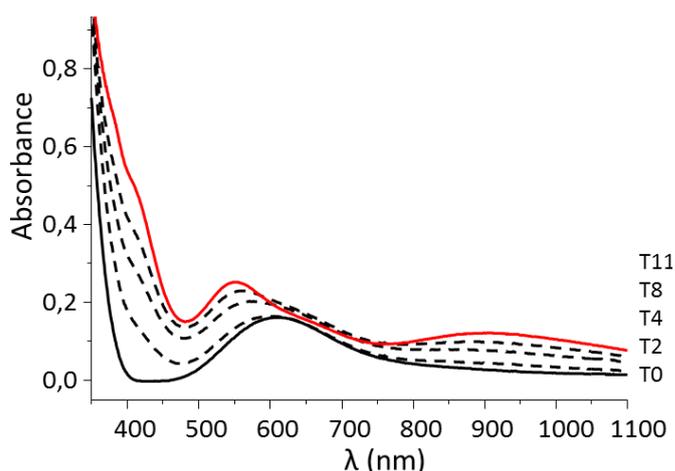


Figure 92. Spectre du mélange initial à  $t = 0$  (noir, trait plein), spectres après 2, 4 et 8 jours de réaction (pointillés) et spectre après 11 jours de réaction (rouge).

Le spectre de masse (Figure 93) enregistré sur un échantillon à 11 jours ne présente plus les fragments correspondants à l'espèce de départ. En effet, les pics moléculaires à  $m/z = 2388,9$ ,  $1119,8$  et  $696,8$  ne sont plus visibles. Cependant, on retrouve les fragments du composé  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$  à  $m/z = 1002,8$  (5 %) et le fragment de l'espèce dinucléaire  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}})](\text{OTf})_2\}^+$  (70 %).

Grâce à ces informations, couplées à l'UV-vis, nous proposons que la nouvelle entité possédant une transition à 540 nm et 900 nm soit représentative de l'espèce dinucléaire  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}})](\text{OTf})_2\}^+$ .

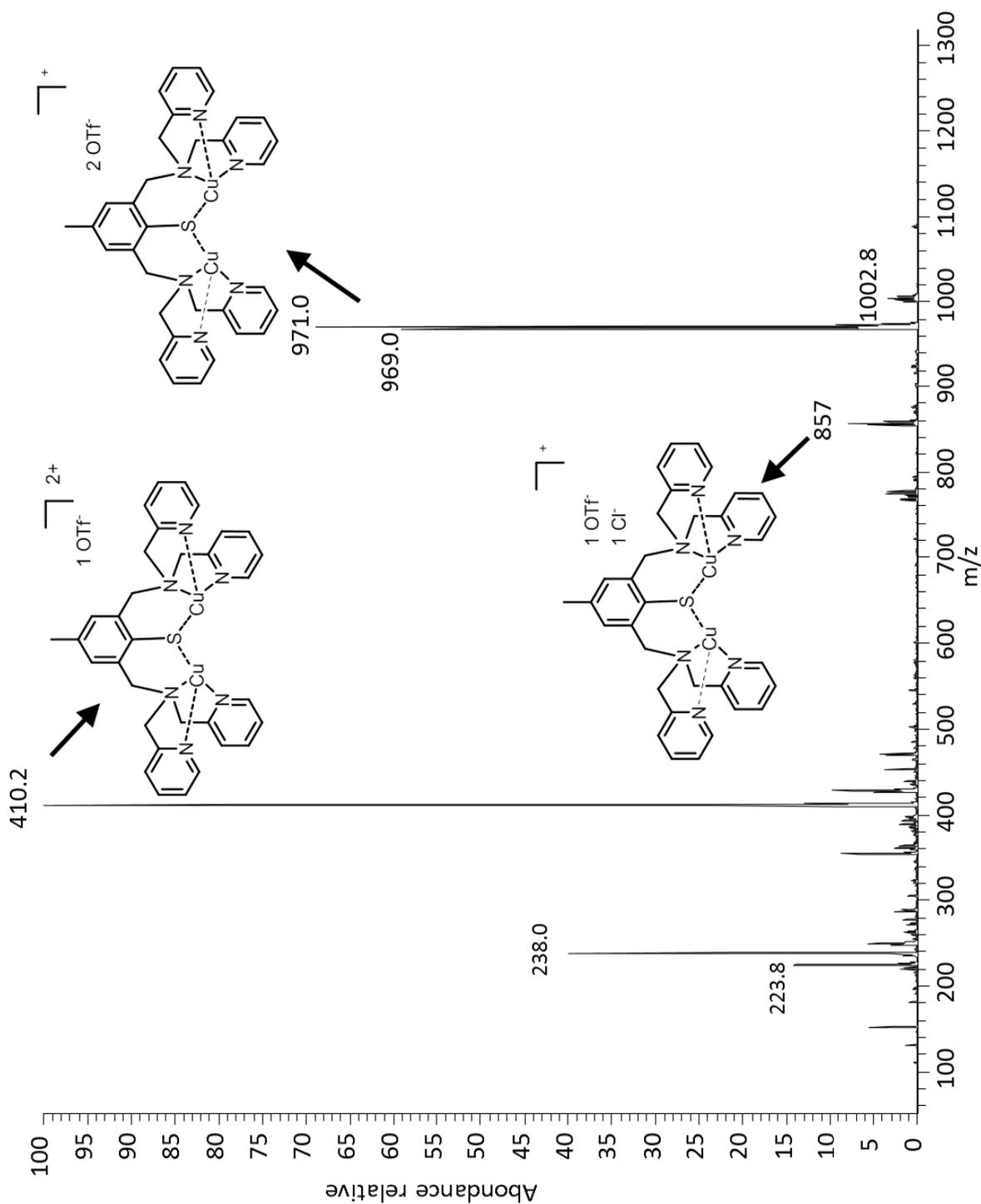


Figure 93. Spectre ESI du milieu réactionnel après 11 jours en conditions anaérobies et anhydres.

## 2. En présence d'eau en milieu anaérobies

L'évolution du spectre UV-vis vers la formation des mêmes composés est beaucoup plus rapide en présence de 1000 équivalents d'eau. Les résultats obtenus sont décrits ci-dessous (Figure 94).

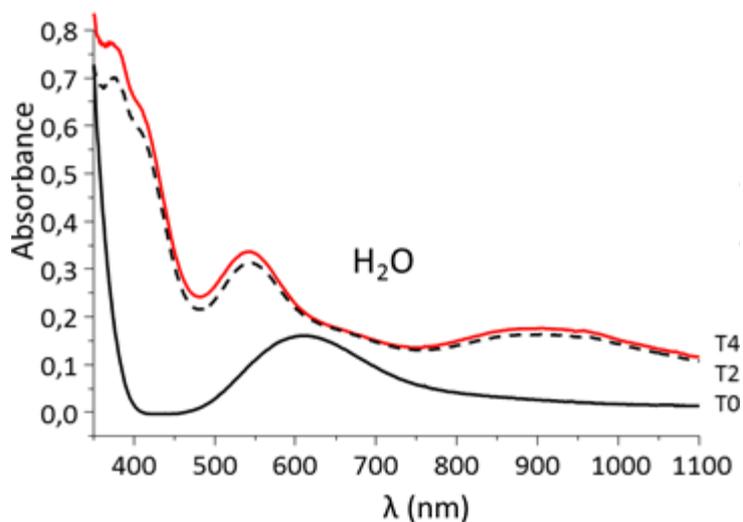


Figure 94. Spectre du mélange initial à  $t = 0$  (noir, trait plein), spectre après 2 jours de réaction (pointillés) et spectre après 4 jours de réaction (rouge).

Le suivi de la réaction en spectroscopie UV-vis montre que la réaction est terminée après deux jours. L'allure du spectre diffère légèrement de celle du spectre obtenu précédemment, rendant compte de la différence de proportion des espèces formées en milieu anaérobie stricte et anhydre. Après quatre jours, le spectre de masse (Figure 95) présente le même profil, mais avec un rapport des pic à  $m/z = 971,0$  et  $m/z = 1002,8$  différent. De nouveau, une différence de proportion et un enrichissement en espèce sulfonate ( $971,0$  (100 %)/ $1002,8$  (27 %), Figure 96) lorsqu'un excès d'eau est ajouté au milieu est observée. Ce ratio n'évolue pas entre le quatrième et le onzième jour.

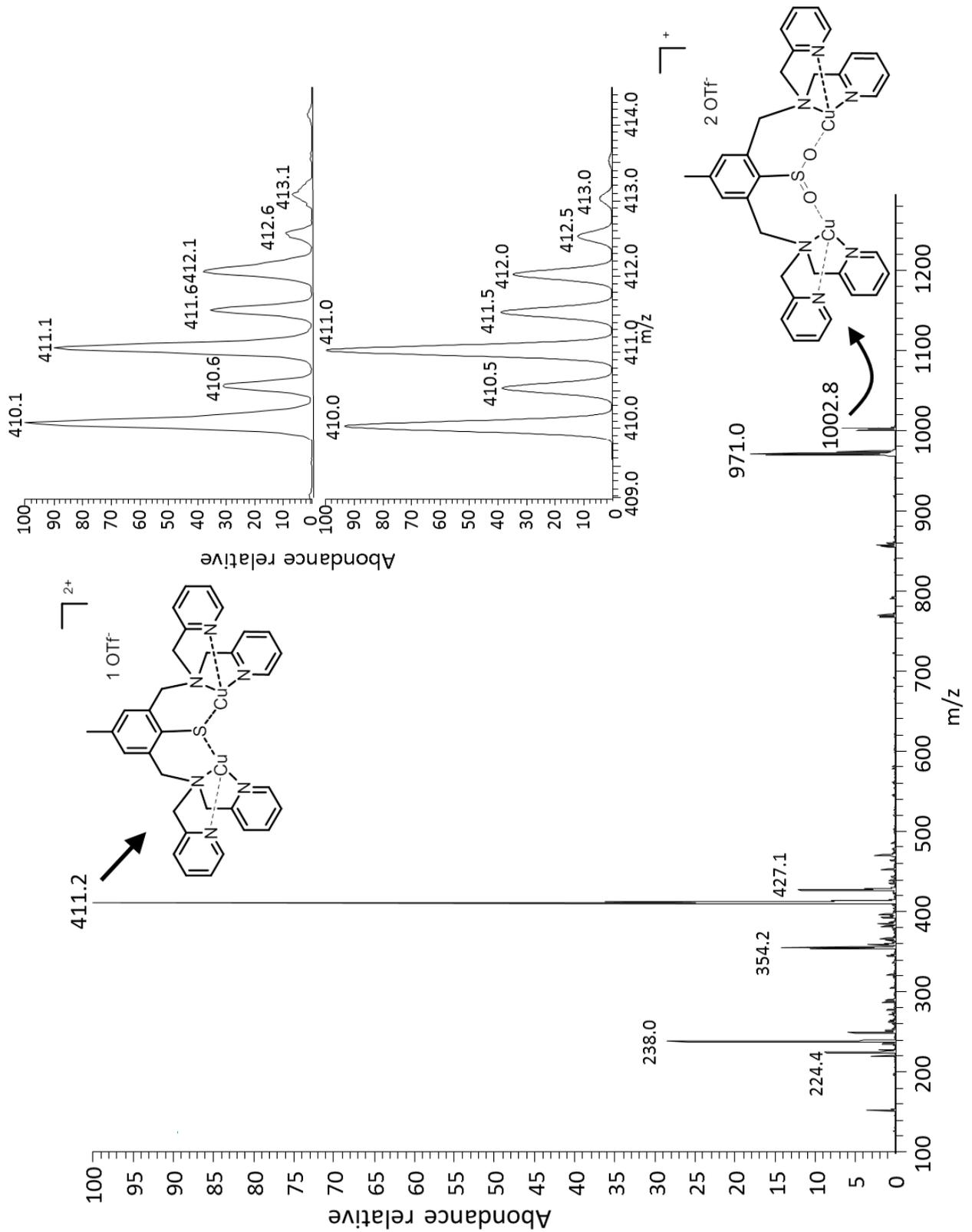


Figure 95. Spectre de masse représentatif de la composition du milieu réactionnel après 4 jours, en présence d'eau.

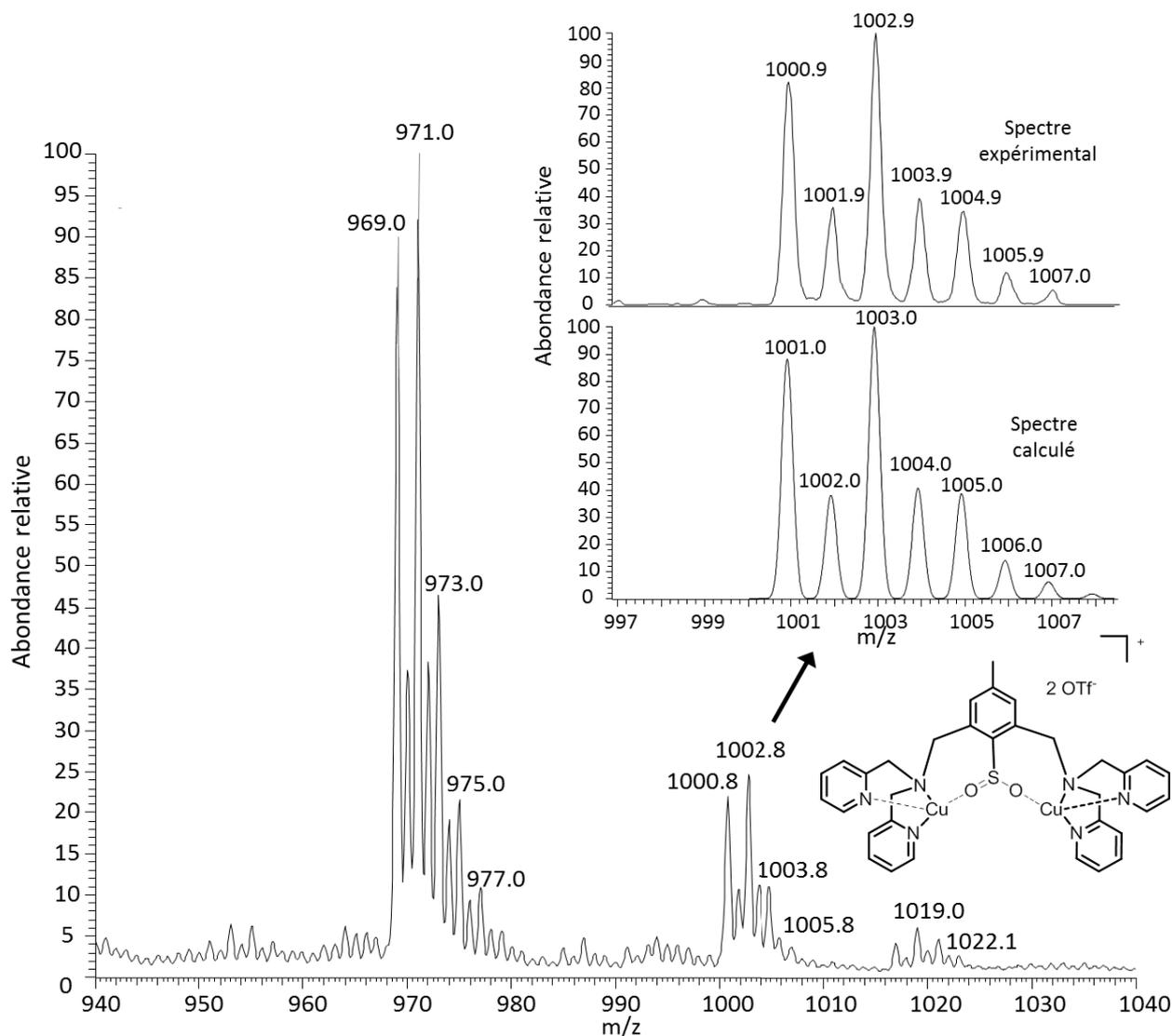


Figure 96. Zoom sur la région du spectre de masse à  $m/z$  compris entre 960-1040. Condition anaérobie + 1000 eq.  $H_2O$   $t = 4$ .

### 3. En condition aérobie et anhydre

En présence d'oxygène uniquement, l'évolution du spectre UV-vis est différente (Figure 97). Cette fois-ci, la réaction est plus lente et nous n'avons pas d'indication de son terme au bout de 11 jours. Néanmoins, la valeur de l'absorbance de la transition vers 540 nm indique un avancement conséquent de la réaction. L'allure du spectre à 11 jours est encore différente de celle du spectre obtenu dans les cas précédents, avec une proportion de la transition à 650 nm plus importante (Figure 94). Cette variation est directement corrélée à celle des ratios des fragments à  $m/z = 971$  et  $m/z = 1002,8$  observée en spectrométrie de masse (Figure 98).

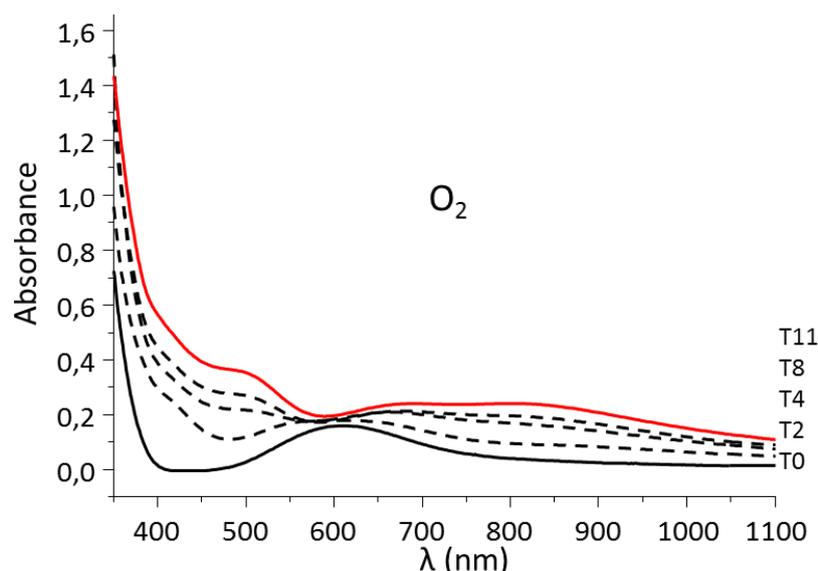


Figure 97. Spectre du mélange initial à  $t = 0$  (noir, trait plein), spectres après 2, 4 et 8 jours de réaction (pointillés) et spectre après 11 jours de réaction (rouge).

Cette fois-ci, on observe sur les spectres de masse enregistrés à 2, 4 et 11 jours la décroissance du pic moléculaire correspondant à l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}})(\text{OTf})_2]^+$  et l'augmentation de celui correspondant à l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$  (Figure 98). Le ratio entre ces deux composés n'est plus figé à 100 % / 30 % comme observé précédemment. Au bout de deux jours la quantité de sulfinate est déjà proportionnellement plus importante que dans les expériences contenant de l'eau (environ 100 % / 45 %). Au bout de quatre jours, le ratio s'inverse (70 % pour  $m/z = 971,0$  et 100 % pour  $m/z = 1002,8$ ), et il atteint 40 % / 100 % au bout de 11 jours. Cette expérience semble montrer qu'en présence d'oxygène, l'espèce thiolate est consommée au profit de la formation du complexe sulfinate. Cette corrélation démontre sans ambiguïté la contribution des transitions électroniques attribuées aux espèces  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$  et  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}})](\text{OTf})_2\}^+$  dans l'évolution des spectres UV-vis. Les transitions vers 540 nm et 900 nm sont attribuables à l'espèce dinucléaire cuivrique à pont thiolate  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}})](\text{OTf})_2\}^+$  (présent à  $m/z = 971$  en spectrométrie de masse). On remarque toutefois une différence notable du  $\lambda_{\text{max}}$  de la transition vers 540 nm par rapport au  $\lambda_{\text{max}}$  observé dans les conditions précédentes. Cette variation peut être liée à la présence d'un épaulement présent dans le spectre de l'espèce sulfinate (Figure 89, droite).

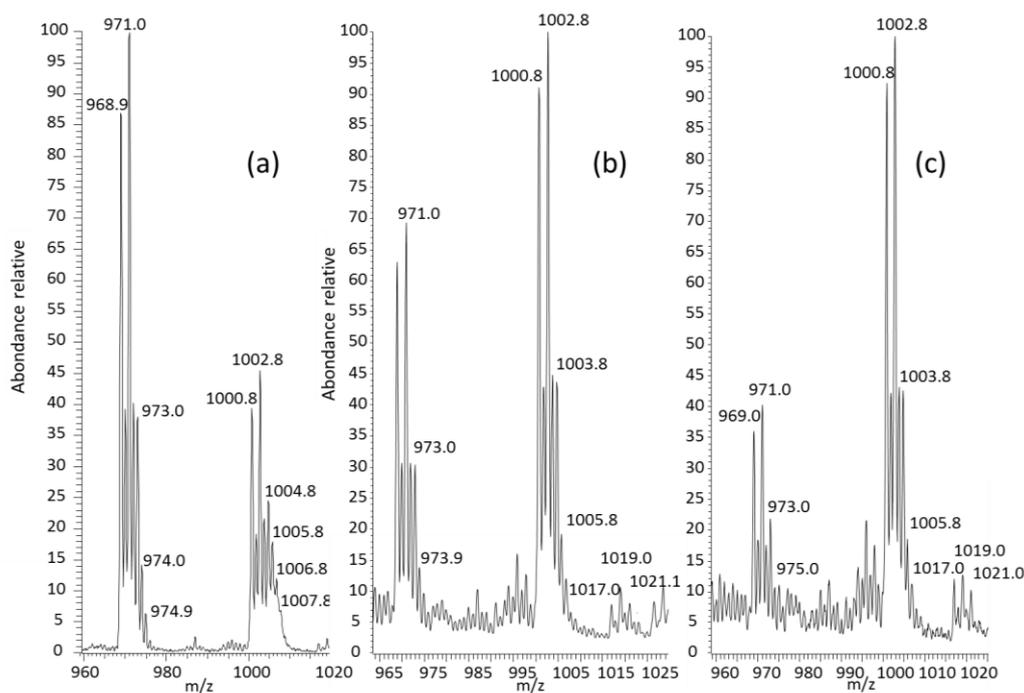


Figure 98. Zoom sur la région du spectre de masse à  $m/z$  comprise entre 960-1040. Condition aérobie (a)  $t = 2$ , (b)  $t = 4$  et (c)  $t = 11$  jours.

#### 4. En présence d'eau en milieu aérobie

L'ajout de dioxygène dans ce cas précis n'a pas augmenté la proportion en sulfinate en solution par rapport à l'espèce thiolate (Figure 99). De plus, aucun effet sur la cinétique n'a été observé (Figure 94, droite). Le dioxygène ne semble pas être « utile » dans ce cas.

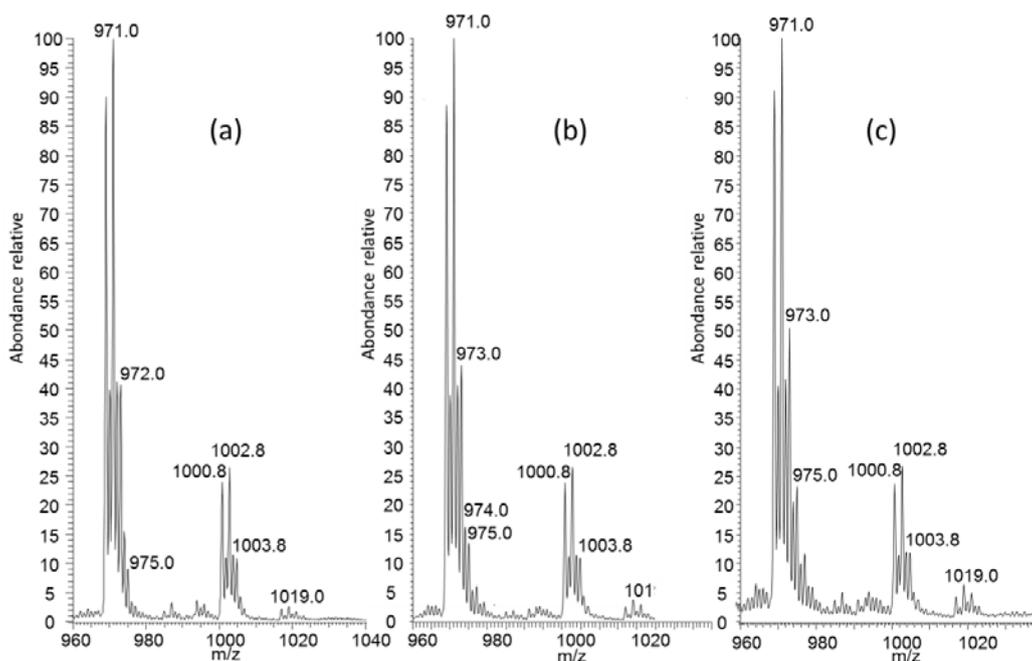


Figure 99. Zoom sur la région du spectre de masse à  $m/z$  comprise entre 960-1040. Condition aérobie + 1000 eq.  $H_2O$  (a)  $t = 2$ , (b)  $t = 4$  et (c)  $t = 11$ .

La confirmation de l'incorporation d'oxygène provenant des molécules d'eau, sur l'atome de soufre du ligand, est apportée par une expérience de marquage.

En présence de H<sub>2</sub>O marquée le taux d'incorporation de marquage est beaucoup plus important que lorsque l'on utilise O<sub>2</sub> marqué. Dans ce dernier cas, on note 84 % de complexe non marqué, 8 % de complexe simplement marqué et 8 % de complexe doublement marqués. En présence d'eau marquée, 35 % des molécules ne sont pas marquées, 32 % des molécules sont simplement marquées et 33 % des molécules sont doublement marquées. Ceci confirme que les atomes d'oxygène incorporés sur le soufre du ligand proviennent de molécules d'eau (Figure 100). Les 33 % de molécules non marquées peuvent être issus de la réaction du complexe tétranucléaire avec de l'eau présente initialement dans le solvant. Ceci explique sûrement le fait que l'on retrouve un peu d'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$  en condition anaérobie et anhydre. De plus, 1/3 des 30 % de l'espèce  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_2})]^{3+}$  n'est pas marquée, ce qui est environ équivalent aux 7 % de sulfinate formés dans l'expérience anaérobie et anhydre.

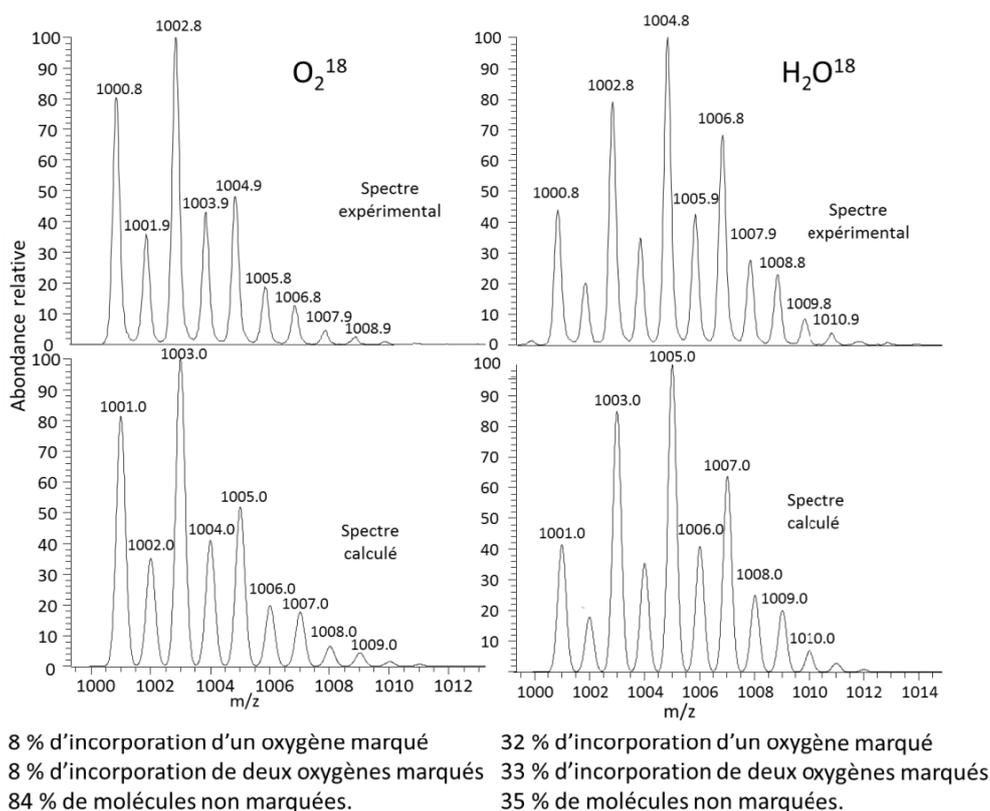


Figure 100. Massifs théoriques (bas) et expérimentaux (haut), pour une expérience en présence d'oxygène marqué (gauche) et d'eau marquée (droite).

Le suivi UV-vis (Figure 101) de la réaction confirme l'évolution observée en spectrométrie de masse, à savoir une quasiment superposition des courbes en conditions anaérobie et aérobie, en présence d'un excès d'eau. Le rôle de la molécule d'eau est donc prépondérant devant celui du dioxygène.

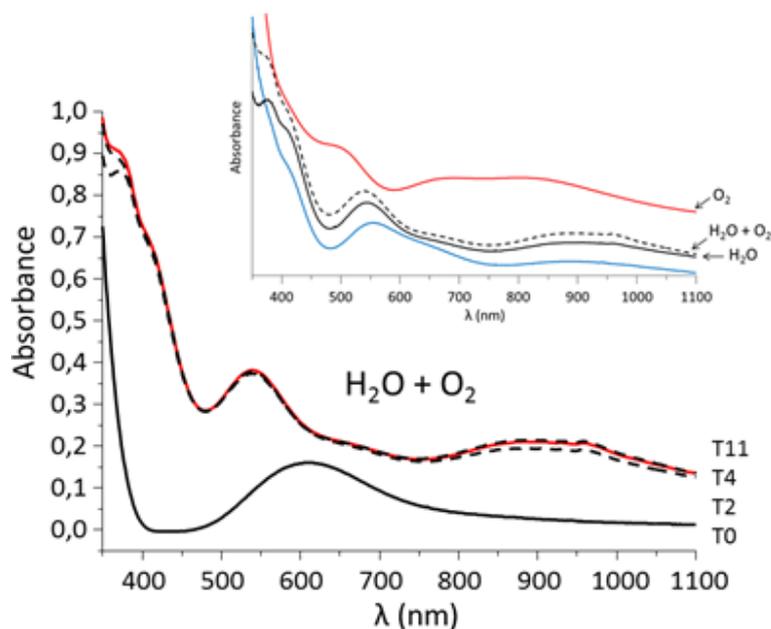


Figure 101. Spectres du mélange après 2, 4 jours (pointillés) et 11 jours de réaction (rouge) en présence de 1000 équivalents d'eau et de dioxygène. En encart : spectre à 11 jours des quatre conditions présentées précédemment, en milieu anhydre et anaérobie (bleu), en présence d'eau et de dioxygène (pointillés), en présence d'eau (noir) et en présence de dioxygène (rouge). Pour une meilleur visibilité les spectres ont été artificiellement décalés les uns par rapport aux autres, l'échelle d'absorbance n'est donc pas significative.

Pour conclure sur ce ligand, il semble qu'au bout de deux jours, le système disulfure soit transformé en deux espèces majoritaires, une espèce sulfinate et une espèce thiolate. La présence de dioxygène altère le ratio sulfinate/thiolate mais l'absence de traces d'eau ou de cuivre empêche toute transformation.

#### D. Discussion

Une proposition de mécanisme prenant en compte l'ensemble des comportements des différents ligands utilisés est représentée sur la Figure 102.

Si l'on compare les résultats obtenus pour les différents ligands disulfures, en fonction des différentes sphères de coordination du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  on s'aperçoit que les ligands qui présentent un plus faible nombre de coordination ( $\text{L}^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$  et  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$ ) excluent la formation du sulfinate au profit du sulfonium. De plus, les atomes d'azote des groupements  $\text{N}_{\text{pipérazine}}$  sont plus basiques que les atomes d'azote des pyridines et vont donc davantage stabiliser les cations sulfonium. Au contraire, les ligands plus mous (pyridines) favorisent l'oxygénation des disulfures au détriment de la formation du sulfonium. Ce comportement démontre sans ambiguïté la première étape de la réaction, à savoir une coupure hétérolytique assistée par le métal et suivie d'une attaque nucléophile. Il y a alors

compétition entre la nucléophilie de l'eau et du doublet non liant des atomes d'azote. Il faut noter que la coupure de liaison disulfure par des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est documentée, mais que le mécanisme est assez compliqué et peut suivre différentes voies.<sup>37</sup> Dans notre cas, la nature du nucléophile n'est pas encore absolument déterminée mais l'eau constitue le meilleur candidat. L'absence de métal provoque une inhibition de la réaction, il est donc envisageable que la molécule d'eau soit liée au  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , générant plus facilement un hydroxo, pouvant attaquer la liaison disulfure ou dans l'étape suivante le sulfonium. Il est également concevable que le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  polarise la liaison disulfure rendant cette dernière plus sensible aux attaques nucléophiles de l'eau.

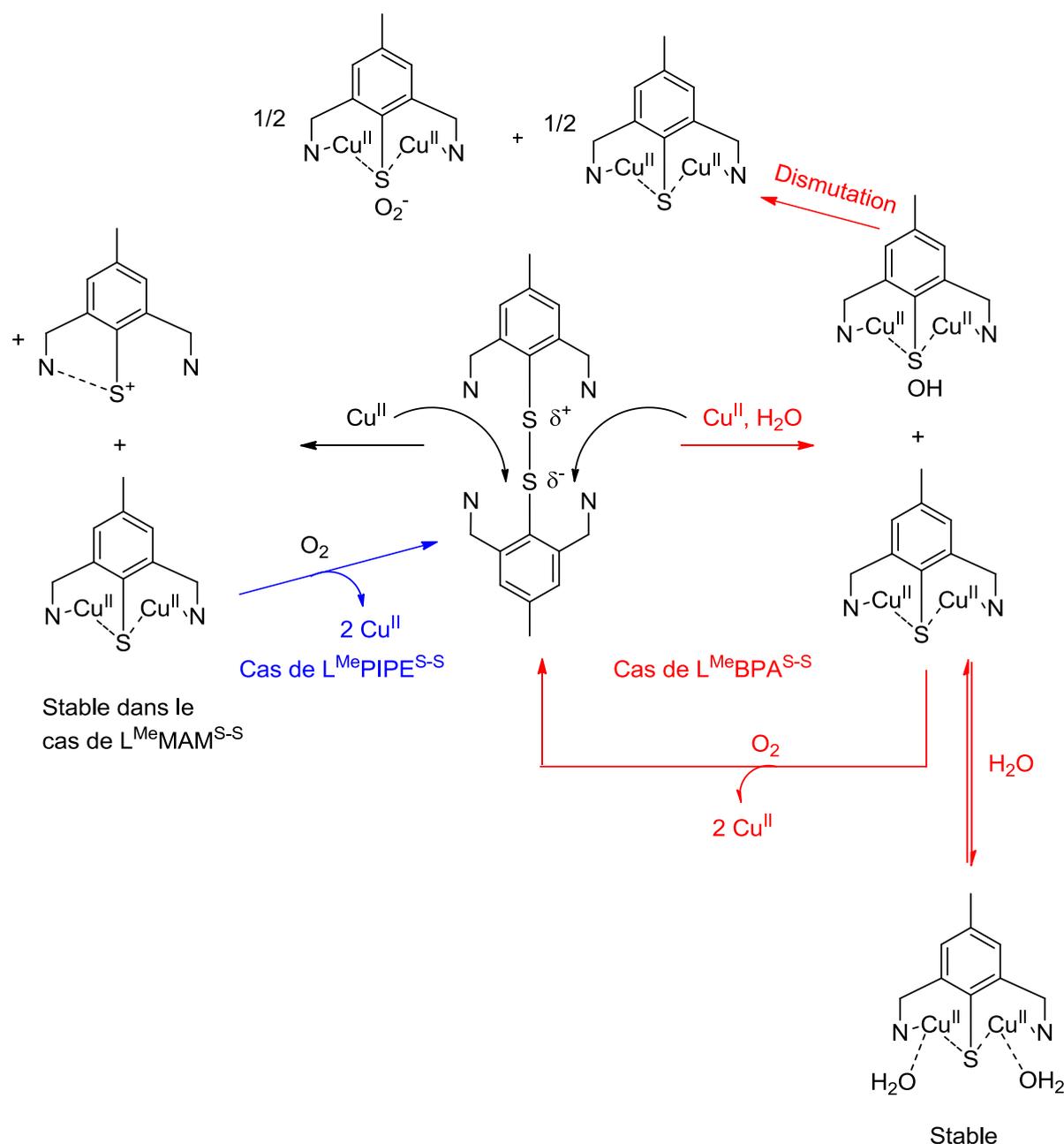


Figure 102. Mécanisme proposé pour la formation de sulfinate à partir d'un ligand disulfure de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et d'eau. Pour plus de clarté, seule une partie du ligand est représentée.



## IV. Conclusion

Cette étude démontre que le comportement des liaisons S-S peut être contrôlé en fonction de la coordination du cuivre. La première étape consiste sans ambiguïté en une coupure hétérolytique de la liaison S-S. La nature des atomes coordinants oriente la sélectivité de la réaction. La présence d'atomes d'azote très basiques (**Pipe**) conduit exclusivement à la formation de sulfoniums alors qu'à basicité moindre (**MAM** et **BPA**), une attaque nucléophile exogène est privilégiée. Cette dernière conduit aux complexes sulfinates et sulfonates. D'un point de vue plus général, cette étude peut ouvrir une voie de synthèse pour des complexes sulfinates alternative aux voies oxydatives impliquant des oxydants oxygénés.<sup>60</sup>

## V. Références bibliographiques

- (1) Belle, C.; Rammal, W.; Pierre, J. L., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, *99*, 1929-1936.
- (2) Solomon, E. I.; Penfield, K. W.; Gewirth, A. A.; Lowery, M. D.; Shadle, S. E.; Guckert, J. A.; LaCroix, L. B., *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *243*, 67-78.
- (3) Guckert, J. A.; Lowery, M. D.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 2817-2844.
- (4) Yoshizawa, K.; Kihara, N.; Kamachi, T.; Shiota, Y., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3034-3041.
- (5) Prigge, S. T.; Kolhekar, A. S.; Eipper, B. A.; Mains, R. E.; Amzel, L. M., *Nature Structural Biology* **1999**, *6*, 976-983.
- (6) Prigge, S. T.; Kolhekar, A. S.; Eipper, B. A.; Mains, R. E.; Amzel, L. M., *Science* **1997**, *278*, 1300-1305.
- (7) Prigge, S. T.; Eipper, B. A.; Mains, R. E.; Amzel, L. M., *Science* **2004**, *304*, 864-867.
- (8) Swaisgood, H. E., *Biotechnology Advances* **2005**, *23*, 71-73.
- (9) Gupta, A.; Van Vlijmen, H. W. T.; Singh, J., *Protein Science* **2004**, *13*, 2045-2058.
- (10) Meinhold, D.; Beach, M.; Shao, Y.; Osuna, R.; Colon, W., *Biochemistry* **2006**, *45*, 9767-9777.
- (11) Gilbert, B. C.; Silvester, S.; Walton, P. H.; Whitwood, A. C., *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1999**, 1891-1895.
- (12) Jacob, C.; Giles, G. L.; Giles, N. M.; Sies, H., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 4742-4758.
- (13) Humphrey, S. M.; Mole, R. A.; Rawson, J. M.; Wood, P. T., *Dalton Transactions* **2004**, 1670-1678.
- (14) Caradoc-Davies, P. L.; Hanton, L. R., *Dalton Transactions* **2003**, 1754-1758.
- (15) Horikoshi, R.; Mochida, T.; Moriyama, H., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3017-3024.
- (16) Huang, C.; Gou, S.; Zhu, H.; Huang, W., *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5537-5543.
- (17) Thompson, A.; Bardwell, D. A.; Jeffery, J. C.; Rees, L. H.; Ward, M. D., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 721-726.
- (18) Thompson, A.; Blandford, I.; Redfearn, H.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 2661-2665.
- (19) Shinkai, S.; Inuzuka, K.; Miyazaki, O.; Manabe, O., *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 3950-3955.
- (20) Murata, M.; Kojima, M.; Hioki, A.; Miyagawa, M.; Hirotsu, M.; Nakajima, K.; Kita, M.; Kashino, S.; Yoshikawa, Y., *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *174*, 109-131.
- (21) Henderson, R. K.; Bouwman, E.; Spek, A. L.; Reedijk, J., *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 4616-4617.
- (22) Tyler, L. A.; Noveron, J. C.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K., *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 357-362.
- (23) Wang, D. R.; Behrens, A.; Farahbakhsh, M.; Gatzjens, J.; Rehder, D., *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 1805-1813.
- (24) Wang, Y.; Espenson, J. H., *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 104-107.
- (25) Khiar, N.; Mallouk, S.; Valdivia, V.; Bougrin, K.; Soufiaoui, M.; Fernandez, I., *Organic Letters* **2007**, *9*, 1255-1258.
- (26) Murray, R. W.; Jindal, S. L., *Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 3516-3520.
- (27) Lowe, O. G., *Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41*, 2061-2064.
- (28) Esparza-Ruiz, A.; Gonzalez-Gomez, G.; Mijangos, E.; Pena-Hueso, A.; Lopez-Sandoval, H.; Flores-Parra, A.; Contreras, R.; Barba-Behrens, N., *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6302-6309.

- (29) Giles, N. M.; Giles, G. I.; Jacob, C., *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2003**, *300*, 1-4.
- (30) Kice, J. L., *Accounts of Chemical Research* **1968**, *1*, 58-64.
- (31) Nagashima, S.; Nakasako, M.; Dohmae, N.; Tsujimura, M.; Takio, K.; Odaka, M.; Yohda, M.; Kamiya, N.; Endo, I., *Nature structural biology* **1998**, *5*, 347-351.
- (32) Murakami, T.; Nojiri, M.; Nakayama, H.; Odaka, M.; Yohda, M.; Dohmae, N.; Takio, K.; Nagamune, T.; Endo, I., *Protein Science* **2000**, *9*, 1024-1030.
- (33) Arakawa, T.; Kawano, Y.; Katayama, Y.; Nakayama, H.; Dohmae, N.; Yohda, M.; Odaka, M., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14838-14843.
- (34) Sieracki, N. A.; Tian, S.; Hadt, R. G.; Zhang, J.-L.; Woertink, J. S.; Nilges, M. J.; Sun, F.; Solomon, E. I.; Lu, Y., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2014**, *111*, 924-929.
- (35) Scrivens, G.; Gilbert, B. C.; Lee, T. C. P., *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1995**, 955-963.
- (36) Seko, H.; Tsuge, K.; Igashira-Kamiyama, A.; Kawamoto, T.; Konno, T., *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1962-1964.
- (37) Higashi, L. S.; Lundeen, M.; Hilti, E.; Seff, K., *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 310-313.
- (38) Kimura, K.; Kimura, T.; Kinoshita, I.; Nakashima, N.; Kitano, K.; Nishioka, T.; Isobe, K., *Chemical Communications* **1999**, 497-498.
- (39) Raper, E. S., *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, *129*, 91-156.
- (40) Carballo, R.; Covelo, B.; Fernandez-Hermida, N.; Lago, A. B.; Vaquez-Lopez, E. M., *Crystengcomm* **2009**, *11*, 817-826.
- (41) Lumb, I.; Hundal, M. S.; Hundal, G., *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 7770-7779.
- (42) Torelli, S.; Orio, M.; Pecaut, J.; Jamet, H.; Le Pape, L.; Menage, P., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 8249-8252.
- (43) Nishide, K.; Miyamoto, T.; Kumar, K.; Ohsugi, S.; Node, M., *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 8569-8573.
- (44) Kobayashi, K.; Sato, S.; Horn, E.; Furukawa, N., *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 2593-2596.
- (45) Gressenbuch, M.; Kersting, B., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 1435-1437.
- (46) Zhu, H.-B.; Li, L.; Xu, G.; Gou, S.-H., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 1143-1148.
- (47) Reim, J.; Krebs, B., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 3793-3804.
- (48) Torelli, S.; Belle, C.; Philouze, C.; Pierre, J. L.; Rammal, W.; Saint-Aman, E., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2452-2457.
- (49) Berthet, N.; Martel-Frchet, V.; Michel, F.; Philouze, C.; Hamman, S.; Ronot, X.; Thomas, F., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8468-8483.
- (50) Ohta, T.; Tachiyama, T.; Yoshizawa, K.; Yamabe, T., *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 2581-2585.
- (51) Pauleta, S. R.; Dell'Acqua, S.; Moura, I., *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 332-349.
- (52) Gomila, A.; Le Poul, N.; Kerbaol, J.-M.; Cosquer, N.; Triki, S.; Douziech, B.; Conan, F.; Le Mest, Y., *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 2238-2253.
- (53) Tolman, W. B., *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 4877-4880.
- (54) Halfen, J. A.; Mahapatra, S.; Wilkinson, E. C.; Gengenbach, A. J.; Young, V. G.; Que, L.; Tolman, W. B., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 763-776.
- (55) Scott, M. J.; Holm, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11357-11367.
- (56) Ording-Wenker, E. C. M.; Siegler, M. A.; Lutz, M.; Bouwman, E., *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 13113-13122.

- (57) Odani, A.; Maruyama, T.; Yamauchi, O.; Fujiwara, T.; Tomita, K., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1982**, 646-647.
- (58) Liu, C.; Luo, F.; Liao, W.; Li, D.; Wang, X.; Dronskowski, R., *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 2282-2285.
- (59) Delgado, S.; Barrilero, A.; Molina-Ontoria, A.; Medina, M. E.; Pastor, C. J.; Jimenez-Aparicio, R.; Priego, J. L., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2746-2759.
- (60) McQuilken, A. C.; Goldberg, D. P., *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 10883-10899.



---

# Conclusions et perspectives

---



# Conclusions et perspectives

---

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de la réduction de  $N_2O$  par des complexes de métaux de transition. L'intérêt porté à ce gaz est lié à son implication dans de nombreux phénomènes environnementaux néfastes. Plus précisément, l'objectif de ce travail de thèse était la synthèse et l'étude de la réduction de  $N_2O$  par de nouveaux complexes dinucléaires de cuivre, modèles bio-inspirés du site actif CuZ de la  $N_2OR$ . La préparation de modèles structuraux a elle aussi été envisagée.

Inspiré des travaux réalisés précédemment au laboratoire sur un complexe possédant une sphère de coordination « fermée », un premier complexe présentant des positions labiles pouvant permettre de le rendre actif vis-à-vis de la réduction de  $N_2O$  a été isolé. Une étude approfondie de la nature des ligands exogènes en solution nous a permis de mettre en évidence le maintien de la structure cristalline dans l'acétone, à savoir la coordination d'une molécule d'eau et d'un contre-ion triflate. Cette relative stabilité en solution est très certainement liée à la présence d'une liaison hydrogène entre ces deux ligands exogènes. Le complexe  $[Cu_2(L^{Me}MAM^S)(H_2O)(OTf)](OTf)$  s'avère être réactif vis-à-vis de  $N_2O$  mais de façon non catalytique. L'hypothèse de travail selon laquelle des positions « facilement » échangeables aux centres métalliques sont requises pour la réactivité est donc validée. Nous avons pu mettre en évidence que la réactivité de ce complexe est directement liée à la présence d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination de l'un des centres à cuivre, cette dernière étant alors déplacée par  $N_2O$ . Des calculs théoriques, réalisés par le Docteur Maylis Orio, nous ont permis de proposer un adduit Cu- $N_2O$  pertinent, intermédiaire clef de la réduction. Ce complexe constitue ainsi le premier système moléculaire bio-inspiré de ce type, décrit dans la littérature, capable de réduire  $N_2O$  à température ambiante, pression atmosphérique et dans des temps relativement courts.

Par la suite, l'influence de différents ligands exogènes sur la réactivité a été évaluée. En utilisant un mode de préparation adapté, un second complexe dinucléaire à valence mixte possédant cette fois-ci une molécule d'acétonitrile sur chaque ion cuivre a été isolé et cristallisé. Contre toute attente, le comportement en solution de cette espèce  $[Cu_2(L^{Me}MAM^S)(CH_3CN)_2](BF_4)_2$  s'est montré difficile à étudier. Des caractéristiques spectroscopiques différentes sont observées en fonction du solvant d'étude (acétonitrile ou acétone). Il s'est finalement révélé délicat d'identifier avec certitude les espèces présentes en solution. Il ressort néanmoins que des changements notables dans les sphères de coordination des métaux ont lieu en fonction du solvant. L'analyse des propriétés de délocalisation de ces espèces, associée à ce changement de sphère de coordination s'est avérée non triviale. En particulier, la spectrophotométrie UV-vis-proche infrarouge qui est couramment utilisée

pour la caractérisation de complexes inorganiques s'est révélée peu concluante, des spectres ayant des allures identiques pouvant correspondre à des transitions de natures différentes. Il a cependant été possible de confirmer la présence, dans l'acétone, d'une et unique molécule d'eau coordonnée à l'un des ions cuivre. Cette nouvelle espèce, et seulement celle-ci, est réactive vis-à-vis de la réduction de  $N_2O$ . La réactivité huit fois supérieure de ce complexe comparée à celle du dérivé isolé dans le chapitre II peut s'expliquer par l'absence de liaison hydrogène dans ce cas, qui favoriserait en quelque sorte l'échange de la molécule d'eau avec le substrat. Aucune réactivité n'est observée dans l'acétonitrile, et ce probablement à cause d'une compétition entre l'acétonitrile et  $N_2O$  pour la coordination.

Notre travail a donc permis de démontrer la nécessité des positions labiles, occupées par des ligands faiblement coordinants, au sein de la sphère de coordination de nos composés. Cette information est en accord avec l'activité accrue observée pour l'enzyme  $N_2OR$  de *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* qui possède un site de coordination labile entre les  $Cu_I$  et  $Cu_{IV}$  du site actif  $CuZ$ . La nature des interactions entre  $N_2O$  et le centre  $CuZ$  n'est pas encore clairement établie, cependant nos résultats suggèrent la présence d'un adduit  $N_2O-CuZ$  dans le cycle catalytique de l'enzyme. De manière intéressante, nos travaux montrent que la fixation de  $N_2O$  n'affecte pas les spectres UV-vis et RPE de façons dramatiques, mais change significativement les propriétés redox du composé de départ. Des études spectroscopiques plus adaptées sont en conséquence requises pour confirmer la coordination de  $N_2O$  dans l'enzyme ou sur les complexes inorganiques. En outre, la présence d'un atome d'oxygène pontant dans l'espèce modèle finale est aussi pertinente avec la formation d'un adduit avant la libération de  $N_2$  (l'atome d'oxygène venant de  $N_2O$ ). Malheureusement, l'incapacité dans nos conditions expérimentales à stabiliser un intermédiaire réactionnel exclut pour le moment une complète démonstration. Cependant, selon ce travail, la présence d'un ligand hydroxo dans l'état réduit du site actif de l'enzyme est peu probable, au vu de l'inhibition que nous observons dans notre modèle. Finalement, la distance  $Cu-O(H)-x$  dans la structure cristallographique du centre  $CuZ$  (forme rose d'*Achromobacter cycloclastes*, 2,17 Å) est comparable avec celle observée dans le complexe cristallisé en fin de réaction, ce qui fait de ce dernier un pré-modèle structural particulièrement intéressant.

D'autre part, notre stratégie de synthèse basée sur la réduction de liaison disulfure au sein de ligands tétranucléants ouvre un champ de possibilité important concernant la synthèse de complexes dinucléaires valences mixtes. Outre la réactivité de nos ligand avec du  $Cu^I$ , nous avons montré qu'il était possible de contrôler la coupure hétérolytique de la liaison disulfure par ajout de  $Cu^{II}$  en modulant la nature des sites de coordinations proximaux. Ainsi, en fonction de la basicité des atomes d'azote voisins, nous sommes capables de stabiliser soit une espèce de type sulfonium,

générée par une attaque nucléophile intramoléculaire des atomes d'azote sur la liaison disulfure polarisée, soit une espèce sulfinate. La réactivité de nos complexes valences mixtes a également été testée en présence de dioxygène, des espèces dinucléaires de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sont ainsi formées. Avec le complexe décrit dans le chapitre II il a été possible d'observer une oxydation du groupement thiophénol du ligand en sulfinate. Ces résultats ne sont pas décrits dans le manuscrit.

Naturellement, la suite de ce travail consiste à améliorer nos systèmes à valence mixte, d'une part en termes de vitesse et d'autre part en les rendant catalytiques. La modulation du ligand au niveau du substituant en *para* du thiophénol et la modification de la nature des atomes d'azote coordinants peuvent être envisagées pour accélérer la réaction. Dans cette optique, une modification du ligand a déjà été entreprise. A ce jour, le remplacement du groupement méthyl en position *para* du thiophénol par un groupement plus donneur (-OMe) n'a pas montré de réel changement en terme d'efficacité du système envers  $\text{N}_2\text{O}$ . L'utilisation d'atomes d'azote plus mous selon la théorie HSAB tels que ceux présents sur les carbènes-N-hétérocycliques constitue également une voie intéressante à suivre. En parallèle, la modification du ligand afin de rendre le système moins réducteur pourrait permettre la capture d'intermédiaires réactionnels et ainsi apporter la preuve définitive de la fixation de  $\text{N}_2\text{O}$  sur l'un des centres métalliques. La modification du degré redox des ions cuivre a également été envisagée, les complexes analogues dinucléaires de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  se sont révélés instables en tant que systèmes capables de réduire  $\text{N}_2\text{O}$ .

Une seconde perspective, se basant sur l'existence d'un intermédiaire de type  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -oxo lors de la réaction, consisterait à transférer cet atome d'oxygène sur un substrat. Cette réaction engendrerait à la fois la valorisation de l'atome d'oxygène de  $\text{N}_2\text{O}$  et également, de façon concomitante, au système de se régénérer. Cette dernière permettrait alors d'espérer une catalyse. D'autres stratégies sont alors envisageables. Le choix d'un métal moins oxophile pourrait faciliter le transfert de cette atome d'oxygène sur un substrat exogène. Il est également possible d'ajouter un donneur d'électron sacrificiel en solution afin de réduire l'espèce dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  formée et rendre catalytique la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$ . Le greffage sur des électrodes pourrait également être une stratégie très séduisante. Le but ultime de ce système serait alors de proposer une solution hétérogène par greffage de ces complexes sur des nanotubes de carbone par exemple (ces derniers ayant l'avantage de permettre une électrocatalyse par leurs propriétés de conduction électrique).

Pour conclure, ces travaux ont permis de définir certains paramètres structuraux requis pour des catalyseurs à cuivre capables de réduire  $\text{N}_2\text{O}$  : (i) un seul atome de soufre est suffisant, (ii) l'état valence mixte est plus stable que l'état réduit, les complexes dinucléaire de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  s'étant montrés très instables en solution. Cependant avec des complexes à valence mixte, il est nécessaire qu'une

réaction redox bimoléculaire ait lieu, ce qui va ralentir la cinétique. Enfin, (iii) la fixation de  $\text{N}_2\text{O}$  sur le centre métallique est absolument requise et représente l'étape limitante.

Des paramètres essentiels pour l'élaboration de complexes capables de réduire  $\text{N}_2\text{O}$  ont ainsi été mis en évidence et permettent d'envisager l'amélioration des systèmes présentés dans le cadre de ce travail.

---

# Partie expérimentale

---



# Partie expérimentale

---

## I. Généralités

Tous les produits chimiques et solvants proviennent des sociétés Sigma-Aldrich et Acros Organics. Ils ont été utilisés sans purification, sauf cas mentionnés. Si nécessaire, les solvants ont été distillés selon des procédures décrites dans Purification of laboratory chemicals (quatrième édition) de W. L. F. Armarego et D. D. Perrin (1998). Les produits sensibles à l'oxygène sont manipulés en boîte à gant sous atmosphère d'argon.

### A. Chromatographie

#### 1. Analytique

**Les chromatographies analytiques** sont réalisées sur gel de silice 60 M (0,20 mm) avec indicateur de fluorescence UV<sub>254</sub>, déposé sur aluminium, ou sur oxyde d'aluminium neutre supporté sur une feuille de polyester (Macherey-Nagel). Les plaques sont révélées soit avec une lampe ultraviolette, soit avec une solution saturée de chlorure ferrique dans de l'éthanol à 95 %.

#### 2. Séparative

**Les chromatographies séparatives** sont réalisées sur gel de silice 60 M de granulométrie 0,04-0,063 nm (Macherey-Nagel), ou de l'alumine neutre (Macherey-Nagel).

### B. Spectrophotométrie UV-visible et proche infrarouge

**Les spectres UV-vis** en boîte à gant à température ambiante ont été enregistrés sur un appareil Shimadzu UV-1800, à l'aide d'un coupleur et de fibres optiques. Les expériences à basses températures enregistrés en condition aérobies, ont été effectuées sur un spectrophotomètre HP 8453 équipé d'un cryostat Julabo F81.

Les spectres effectués dans le domaine du proche infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 1050.

Les spectres UV-vis-solide ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 950 équipé d'une sphère d'intégration 150 mm.

### C. RPE

**Les spectres RPE en bande X** ont été obtenus en utilisant un spectromètre Bruker EMX équipé d'un cryostat Oxford ESR 910 pour les études à basses températures. La fréquence de la micro-onde (9,39 GHz) est calibrée avec un compteur de fréquence et le champ magnétique par un gaussmètre RMN. Les simulations sont obtenues en utilisant le programme EasySpin.<sup>1</sup> Les spectres obtenus sont traités en utilisant le logiciel WIN-EPR (BRUKER).

### D. RMN

**Les spectres RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F)** ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker Avance 300 MHz équipé d'une sonde QNP. Les solvants deutérés utilisés sont indiqués dans chaque cas. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm) et référencés par rapport au signal résiduel du solvant. Les constantes de couplage  $J$  sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont désignées par les abréviations suivantes :

s (singulet),

sl (singulet large),

d (doublet),

dd (double de doublet),

td (triplet de doublet),

t (triplet),

q (quadruplet)

et m (multiplet, pour une multiplicité > 4).

Le  $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$  trifluorotoluène a servi de référence pour la RMN du fluor, <sup>19</sup>F, avec un déplacement chimique de -63.73 ppm.

## E. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés au SCIB/INAC-CEA-Grenoble sur un appareil Thermoquest Finnigan LCQ à trappe d'ions utilisant la technique d'ionisation par électrospray (ESI-MS) en modes positif et négatif.

## F. Diffraction des RX

Les données de diffraction au RX sur monocristal ont été enregistrées sur un diffractomètre XCalibur S de chez Oxford instruments. La longueur d'onde de travail est celle du Mo ( $0,71073 \text{ \AA}$ ) et la température de collecte 150 K. Les structures ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le package SHELX TL.

## G. Electrochimie

Toutes les mesures d'électrochimie ont été réalisées sous atmosphère d'argon, en utilisant des solvants dégazés, en boîte à gant, à température ambiante. Les voltammétries cycliques sont réalisées avec une configuration classique à trois électrodes :

Une électrode de carbone vitreux (diamètre 3 mm) comme électrode de travail, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  non aqueuse (un fil d'argent plongé dans une solution à 0,01 M en nitrate d'argent et 0,1 M en perchlorate de tétrabutylammonium dans de l'acétonitrile). L'électrode de référence possédant un fritté Vycor est directement plongée dans la solution électrochimique. Les expériences ont été effectuées en utilisant un potentiostat EG&G PAR 273.

L'électrode de carbone est polie sur un feutre de polissage MD-Nap avec une suspension de pâte de diamant monocristallin  $1 \mu\text{m}$  et le lubrifiant bleu DP (Struers).

## H. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS à Villeurbanne.

## I. Expérience type de réduction de $\text{N}_2\text{O}$

En boîte à gant,  $\text{N}_2\text{O}$  est mis à barboter dans la solution de complexe à 0,5 mM dans de l'acétone ( $V = 2 \text{ mL}$ ), dans un tube de Schlenk de 20 mL. L'agitation est maintenue tout au long de l'expérience. Après un temps de réaction donné, la quantité de  $\text{N}_2$  libéré est quantifiée par GC-MS, par des

injections de 25 µL du gaz surnageant. La quantité de N<sub>2</sub> peut être calculée à partir de l'aire du pic correspondant sur le chromatogramme et une courbe étalon réalisée dans les mêmes conditions. Les blancs sont réalisés dans les mêmes conditions, soit en absence de complexe, soit en absence de N<sub>2</sub>O. Le rendement en N<sub>2</sub> peut être déterminé à partir de la quantité de complexe initiale introduite pour faire la réaction.

## J. Expériences de GC-MS

L'instrument utilisé pour identifier et quantifier N<sub>2</sub> issu des réactions de réduction de N<sub>2</sub>O est un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard 6890, couplé à un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5973 (Agilent). Une colonne Restek Rt<sup>®</sup>-Q-BOND (15 m x 0.53 mm x 20.0 µm) permet une bonne séparation des gaz à analyser. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium qui est maintenu à un débit de 36 mL.min<sup>-1</sup>. Le four fonctionne en mode isotherme à 40°C, la température de l'injecteur est de 250°C et celle du détecteur de 200°C. Les spectres de masses sont obtenus à une énergie d'ionisation de 70 eV. La courbe de calibration est réalisée en injectant des quantités connues de N<sub>2</sub> en GC-MS dans les mêmes conditions que les expériences de réactivité (même volume injecté de gaz surnageant, volume total du contenant (20 mL), volume de solvant (2 mL), température). L'aire du pic obtenu sur le chromatogramme est proportionnel à la quantité de gaz injectée, on peut alors tracer une courbe standard : aire du pic = f(quantité de N<sub>2</sub>).

## K. Mesures de cinétique :

En boîte à gant, une solution d'acétone est saturée en N<sub>2</sub>O pour se placer dans des conditions de *pseudo*-premier ordre. Un volume approprié de solution concentrée de complexe est ajouté à cette solution saturée. La réaction est suivie par spectrophotométrie UV-visible (Shimadzu UV-1800). On trace la variation d'absorbance de la bande de transfert de charge vers 800 nm en fonction du temps. En réalisant cette expérience à différentes concentrations et en traçant les vitesses initiales pour chaque concentration on peut obtenir l'ordre de la réaction (équations 1 et 2).



$$v = k_1[\text{complexe}]^a [\text{N}_2\text{O}]^b$$

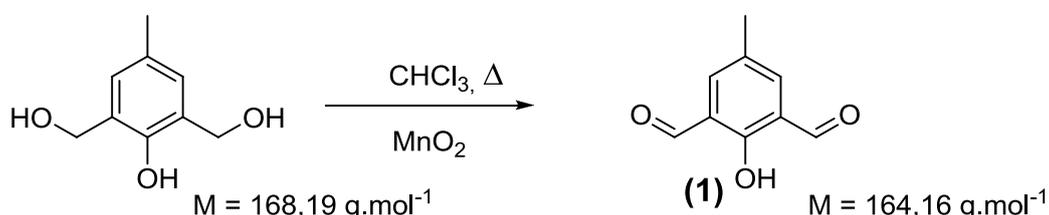
$$= k'[\text{complexe}]^a \text{ avec } k' = k_1[\text{N}_2\text{O}]^b \quad (2)$$

## L. Calculs théoriques

L'ensemble des calculs théoriques a été effectué par le Dr Maylis Orio du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de l'Université de Lille 1. Ils sont basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et ont été réalisés avec le logiciel de chimie quantique Gaussian 09.<sup>2</sup> Afin de faciliter les comparaisons entre les données expérimentales et théoriques, la procédure de minimisation de structure a été employée et les géométries des complexes ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP<sup>3,4</sup> et la base de Pople 6-31g\* pour l'ensemble des atomes.<sup>5,6</sup> Le calcul de fréquences numériques a été entrepris pour vérifier que les différentes procédures d'optimisation de géométrie avaient convergées vers un minimum réel. Les analyses de population ont été effectuées en utilisant le concept de Natural Population Analysis (NPA) et l'approche de Natural Bond Order (NBO)<sup>7,8</sup> a été employée pour la description des liaisons chimiques des systèmes étudiés. Ces calculs ont été effectués en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP combinée avec à la base triple  $\xi$  split valence TZVP.<sup>9</sup> Les propriétés optiques des systèmes étudiés ont été modélisées grâce à de nouveaux calculs DFT employant la même combinaison base - fonctionnelle que précédemment. Les transitions électroniques verticales et les moments dipolaires ont été calculés en employant la version Dépendante du Temps de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (TD-DFT)<sup>10,11</sup> dans le cadre de l'approximation Tamm-Dancoff. Pour être en accord avec les conditions expérimentales de manipulations, les effets de solvant (acétone,  $\epsilon = 36,6$ ) ont été pris en compte et incorporés à nos calculs via le modèle de solvation PCM qui est basé sur une approche de type continuum diélectrique.<sup>12-15</sup> Les paramètres RPE ont été obtenus grâce à des calculs relativistes employant la Théorie de la Réponse Linéaire et utilisant le logiciel de chimie quantique ORCA.<sup>16</sup> Les effets relativistes ont été incorporés en employant le formalisme Zeroth Order Regular Approximation (ZORA). Les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle hybride B3LYP combinée aux bases décontractées SARC def2-TZVP(-f) qui sont de type triple  $\xi$  split valence et qui ont été spécialement développées pour l'approche ZORA.<sup>17,18</sup> Ces calculs ont été réalisés avec des grilles d'intégration élevées (convention Grid4 dans ORCA) et des critères de convergence SCF affinés (convention de  $1.10^{-8}$  Eh dans ORCA). La visualisation des géométries, des orbitales moléculaires et des densités électroniques a été réalisée avec le logiciel ChemCraft.<sup>19</sup>

## II. Synthèse des ligands et complexes

### Synthèse du 2,6-diformyl-4-méthylphénol (**1**)



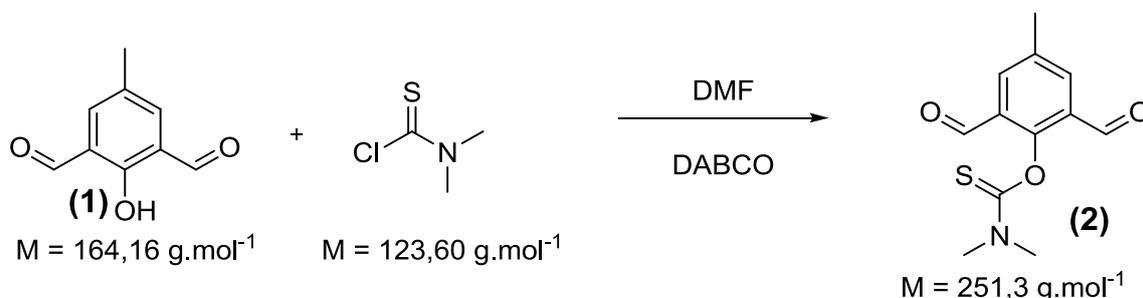
A une suspension de dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ , 40,0 g, 470 mmol, 8 eq) dans du chloroforme (250 mL), préalablement portée au reflux pendant 30 minutes sous atmosphère inerte, est additionné le 4-méthyl-2,6-bis(hydroxyméthyl)phénol commercial (10,0 g, 59,5 mmol). Ce mélange est maintenu au reflux pendant 24 heures, puis filtré à chaud sur célite. Le solvant est évaporé, ce qui permet d'obtenir le 2,6-diformyl-4-méthylphénol sous la forme d'une poudre jaune (6,80 g, 70 %) suffisamment pure pour être utilisée dans l'étape suivante sans purification.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 11,45 (s, 1H) ; 10,21 (s, 2H) ; 7,77 (s, 2H) ; 2,39 (s, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 192,3 ; 161,9 ; 138,2 ; 129,7 ; 123,0 ; 20,2.

ESI-MS:  $m/z = 165,2$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] $^+$ .

### Synthèse du *O*-(2,6-diformyl-4-méthylphényl)diméthylthiocarbamate (**2**)



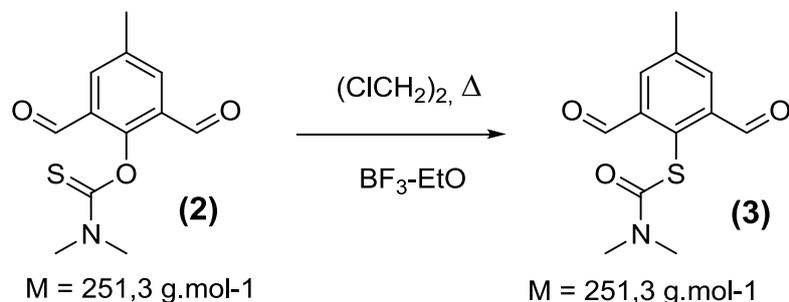
A une solution de **1** (6.80 g, 41 mmol) dans du diméthylformamide (250 mL) sous atmosphère inerte est ajouté le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO, 9,18 g, 49,7 mmol, 1,2 eq). Ce mélange est agité 15 minutes. Au mélange orange foncé, additionner le chlorure de diméthylthiocarbamoyl (6,14 g, 82 mmol, 1,2 eq) et laisser sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. La solution devenue jaune et trouble est hydrolysée pendant 1 heure par de l'eau distillée (300 mL) et un précipité jaune se forme. Ce précipité est filtré sur fritté, dissout dans du dichlorométhane, séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le solvant est évaporé. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune (6,23 g, 60 %) suffisamment pure pour être utilisée dans l'étape suivante sans purification.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 10,08 (s, 2H) ; 7,94 (s, 2H) ; 3,50 (s, 6H) ; 2,48 (s, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 187,7 ; 186,9 ; 154,5 ; 137,2 ; 135,7 ; 129,9 ; 43,8 ; 39,3 ; 20,9.

ESI-MS:  $m/z = 252,2$   $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ .

### Synthèse du S-(2,6-diformyl-4-méthylphényl)diméthylthiocarbamate (3)



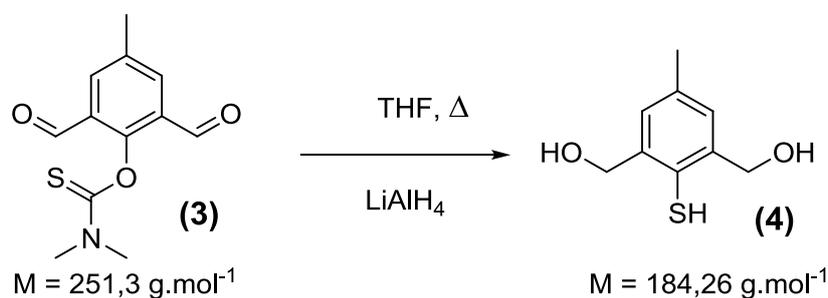
A une solution rouge-orange de **2** (3,12 g, 12,4 mmol) dans du dichloroéthane (100 mL) est additionnée goutte à goutte, *via* une ampoule à addition, une solution de  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  (3,94 mL, 14,9 mmol, 1,2 eq) dans du dichloroéthane (50 mL). Le mélange trouble et jaune obtenu est porté à reflux pendant 2 heures. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince  $\text{SiO}_2$ , éluant dichlorométhane. Le mélange est hydrolysé pendant 30 minutes par de l'eau distillée (100 mL). La solution devenue jaune foncée est extraite au dichlorométhane, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et les solvants sont évaporés pour conduire à un solide beige. Après purification sur colonne de gel de silice (hauteur 15 cm et diamètre 5 cm, éluants :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / EtOH (100 / 0  $\rightarrow$  99 / 1  $\rightarrow$  98 / 2), le produit est obtenu sous la forme d'une poudre beige (2,03 g, 65 %).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 10,53 (s, 2H) ; 8,03 (s, 2H) ; 3,23 (s, 3H) ; 3,02 (s, 3H) ; 2,48 (s, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 190,5 ; 164,0 ; 141,3 ; 138,4 ; 134,2 ; 132,0 ; 37,6 ; 37,4 ; 21,2.

ESI-MS:  $m/z = 252,2$   $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ .

### Synthèse du [4-méthyl-2,6-bis(hydroxyméthyl)]-thiophénol (4)



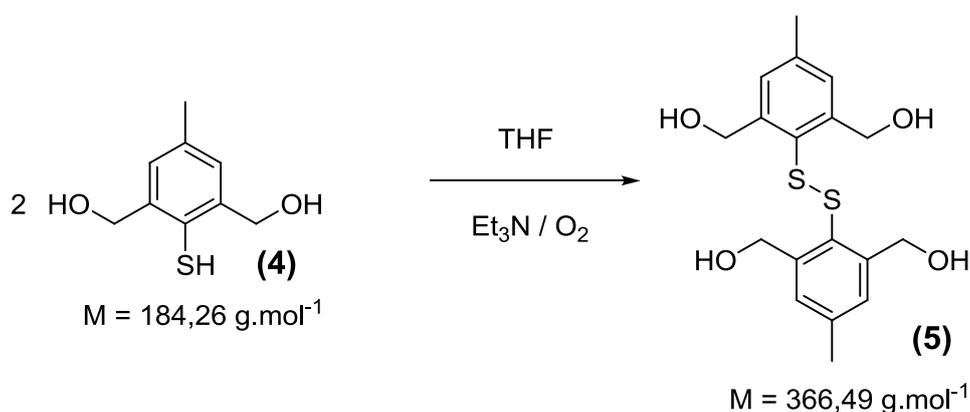
A une solution de **3** (1,94 g, 7,72 mmol) dans du tétrahydrofurane sec (150 mL), sous atmosphère inerte, sont additionnés en une fois 1,47 g (38,6 mmol, 5 eq) de  $\text{LiAlH}_4$ . Le mélange devenu jaune et épais est porté au reflux et agité pendant 12 heures sous atmosphère inerte. Après refroidissement dans un bain de glace, le milieu réactionnel est hydrolysé pendant 2 heures par une solution d'acide chlorhydrique 4 N (40 mL, 154 mmol, ajout goutte à goutte en début d'hydrolyse). Le

précipité se dissout en majorité, ne pas mettre d'excès de HCl. Ajouter 50 mL de H<sub>2</sub>O et laisser sous agitation 2h. La solution est filtrée sur célite, puis le tétrahydrofurane est évaporé à l'évaporateur rotatif. La phase aqueuse restante est mise sous agitation 1h avec 75 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est décantée, puis la phase aqueuse restante est extraite à l'acétate d'éthyle, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporées ce qui permet d'obtenir une pâte marron. Tous les résidus sont rassemblés et sont lavés plusieurs fois à l'éther éthylique jusqu'à l'obtention d'un solide beige (1,20 g, 84 %) suffisamment pur pour être utilisé dans l'étape suivante sans purification.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, MeOD, δ ppm) : 7,17 (s, 2H) ; 4,67 (s, 4H) ; 2,31 (s, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, MeOD, δ ppm) : pas assez stable dans le temps pour enregistrer le spectre

### Synthèse du [4-méthyl-2,6-bis(hydroxyméthyl)]-thiophényldisulfure (5)



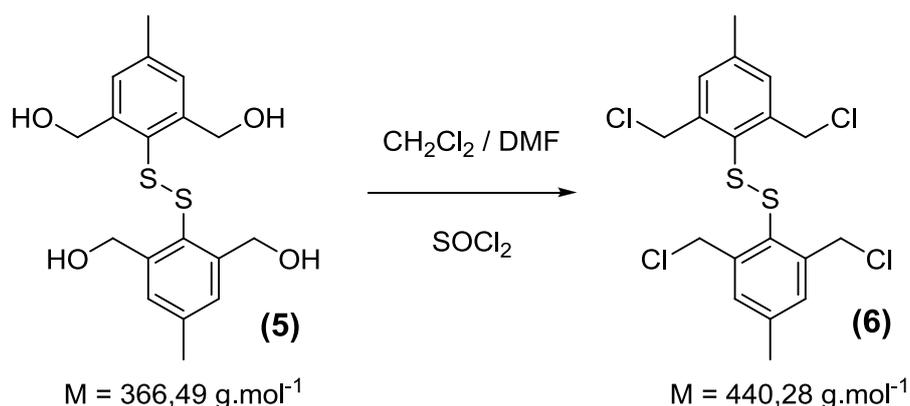
Un mélange de **4** (1,2 g, 6,51 mmol) et de triéthylamine (Et<sub>3</sub>N, 1,80 mL, 7,8 mmol, 2 eq) dans du tétrahydrofurane (100 mL) est agité en présence d'oxygène pendant 12 heures, à température ambiante. Les solvants sont évaporés et co-évaporés avec de l'éther éthylique jusqu'à l'obtention d'une mousse beige suffisamment pure pour être utilisée dans l'étape suivante sans purification. Des monocristaux exploitables par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans du méthanol.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, MeOD, δ ppm) : 7,28 (s, 2H) ; 4,89 (s, 4H) ; 2,39 (s, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, MeOD, δ ppm) : 146,9 ; 142,0 ; 128,7 ; 128,3 ; 63,0 ; 21,7.

ESI-MS: m/z = 389,2 [M+Na]<sup>+</sup>.

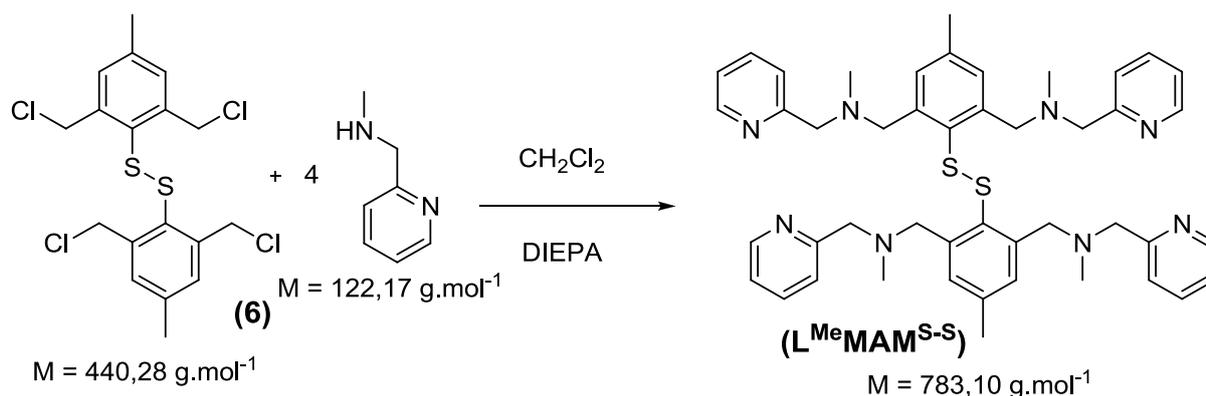
## Synthèse du [4-méthyl-2,6-bis(chloro)]-thiophényldissulfure (6)



A une suspension de **5** (0,75 g, 2,05 mmol) dans un mélange dichlorométhane anhydre (20 mL) et diméthylformamide (100  $\mu\text{L}$ ) à 0°C et sous atmosphère inerte est ajoutée, goutte à goutte, une solution de chlorure de thionyle (2,96 mL, 41 mmol, 10 eq) dans du dichlorométhane anhydre (20 mL). Le milieu réactionnel devenu rouge et limpide est maintenu sous agitation à température ambiante et sous atmosphère inerte pendant 10 heures. Après évaporation et co-évaporation à l'éther éthylique des solvants, le produit est obtenu sous forme d'une poudre marron (0,85 g, 94 %) suffisamment pure pour être utilisée dans l'étape suivante sans purification préalable. Des monocristaux exploitables par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par évaporation lente du tube RMN.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7,17 (s, 2H) ; 4,48 (s, 4H) ; 2,39 (s, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 142,5 ; 141,9 ; 131,7 ; 130,6 ; 44,4 ; 21,4.

Synthèse du 4-méthyl-2,6-bis(N,N'-méthylaminométhylpyridine)-thiophényldissulfure ( $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$ )

A une solution de N,N-diisopropyléthylamine (DIEPA, 4,8 mL, 22 mmol, 12 eq) et de [(méthylamino)méthyl]pyridine (1,40 mL, 9,10 mmol, 5 eq) dans du dichlorométhane anhydre (15 mL) à 0°C et sous atmosphère inerte, est additionnée, goutte à goutte une solution de **6** (1 g, 1,82 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (15 mL). Le mélange est maintenu sous agitations pendant

## Partie expérimentale

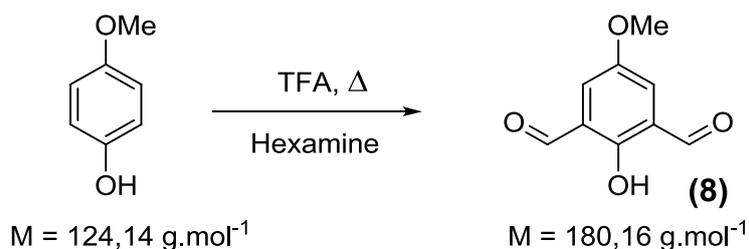
24 heures à température ambiante. Les solvants sont évaporés et co-évaporés au pentane. L'huile ainsi formée est solubilisée dans de l'éther éthylique (20 mL) et de l'eau (15 mL). Après 30 minutes d'agitation, la phase aqueuse est extraite avec de l'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporées. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile jaune-orangée (1,36 g, 95 %).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 8,51 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 4,6 Hz) ; 7,62 (td, 4H, <sup>4</sup>J = 1,7 Hz, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz) ; 7,42 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz) ; 7,27 (s, 4H) ; 7,12 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6,2 Hz) ; 3,57 (s, 8H) ; 3,52 (sl, 8H) ; 2,34 (s, 6H) ; 2,1 (s, 12H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 159,6 ; 148,7 ; 143,3 ; 139,3 ; 136,2 ; 132,3 ; 129,9 ; 122,7 ; 121,7 ; 63,5 ; 59,9 ; 42,3 ; 21,4.

ESI-MS: m/z = 783 [M+H]<sup>+</sup>, 393,2 [L<sup>Me</sup>MAM<sup>SH</sup> +H]<sup>+</sup>.

### Synthèse du 2,6-diformyl-4-méthoxyphénol (**8**)

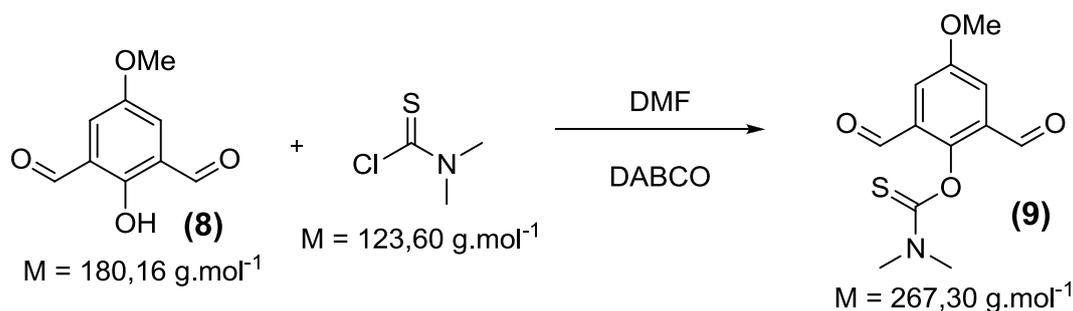


A une solution de *p*-méthoxyphénol commercial (5,243 g, 42,2 mmol, 1 eq) dans de l'acide trifluoroacétique (TFA, 60 mL), sous atmosphère inerte, est ajoutée l'hexamine (11,83 g, 84,4 mmol, 2 eq). La solution rouge translucide est maintenue sous agitation pendant 3 jours à 80 °C, puis hydrolysée avec 200 mL d'acide chlorhydrique 4 N. Après 10 minutes d'agitation, le mélange est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée avec de l'acide chloridrique 4N et une solution de chlorure de sodium saturée. Une colonne sur silice, avec les éluants CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / pentane / AcOEt (49,5 / 49,5 / 1) nous permet d'obtenir le produit pur avec un rendement de 22 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 11,11 (s, 1H) ; 10,20 (s, 2H) ; 7,50 (s, 2H) ; 3,85 (s, 3H).

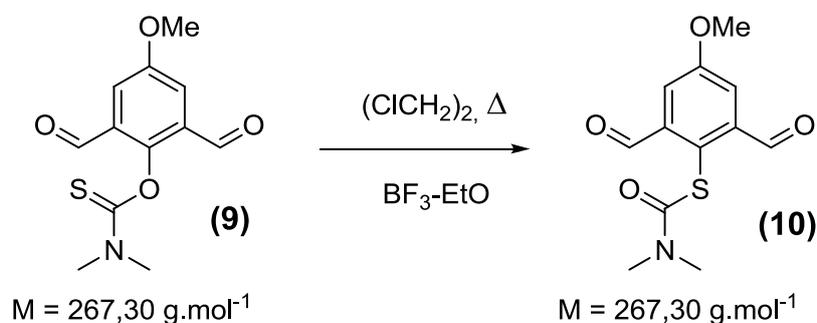
RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 191,9 ; 158,0 ; 152,6 ; 123,5 ; 122,4 ; 56,2.

ESI-MS: m/z = 181,2 [M+H]<sup>+</sup>.

Synthèse du *O*-(2,6-diformyl-4-méthoxyphényl)diméthylthiocarbamate (**9**)

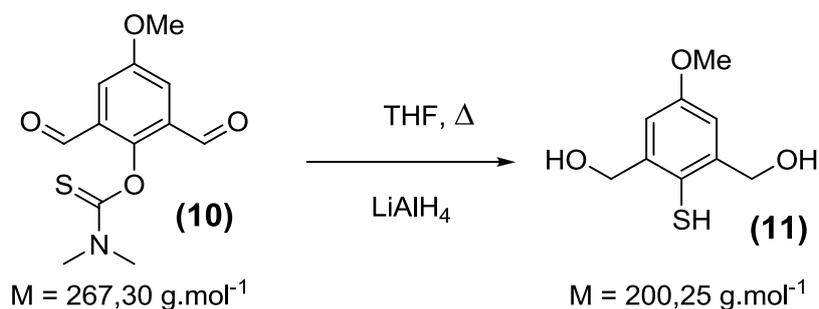
Pour cette synthèse, le même protocole que celui suivi pour la synthèse du composé **2** a été utilisé, en partant de 1,15 g de **8** (6,37 mmol, 1eq) et de 1,42 g de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO, 7,64 mmol, 1,2 eq) en solution dans du diméthylformamide (50 mL). Ce mélange est agité 15 minutes puis est ajouté 0,95 g de chlorure de diméthylthiocarbamoyl (12,7 mmol, 1,2 eq). Après hydrolyse par 250 mL d'eau distillée et traitement, on obtient un solide beige avec un rendement de 79 % utilisé sans purification.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 10,05 (s, 2H) ; 7,63 (s, 2H) ; 3,91 (s, 3H) ; 3,50 (s, 3H) ; 3,49 (s, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 187,3 ; 187,1 ; 157,7 ; 150,1 ; 131,0 ; 119,5 ; 56,1 ; 43,7 ; 39,1.  
 ESI-MS:  $m/z = 268,2$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] $^+$ .

Synthèse du *S*-(2,6-diformyl-4-méthoxyphényl)diméthylthiocarbamate (**10**)

Le protocole suivi pour cette synthèse est le même que celui utilisé pour synthétiser le composé **3**. A une solution de **9** (1,34 g, 5,01 mmol, 1eq) dans du dichloroéthane (50 mL) est additionné goutte à goutte une solution de  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  (1,59 mL, 6,01 mmol, 1,2 eq) dans du dichloroéthane (25 mL). Ce produit est purifié sur colonne de silice avec les éluants suivant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH (100 / 0  $\rightarrow$  99 / 1). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre orange foncée avec un rendement de 56 %.

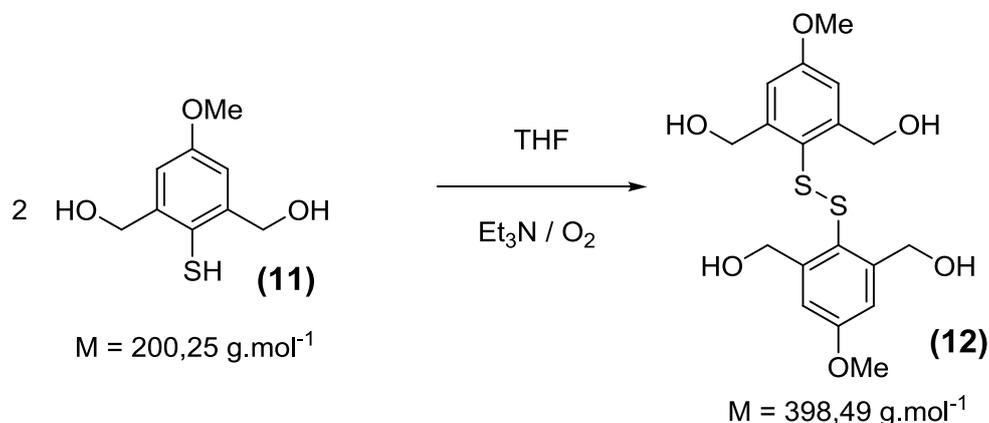
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 10,51 (s, 2H) ; 7,72 (s, 2H) ; 3,95 (s, 3H) ; 3,26 (s, 3H) ; 3,02 (s, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 190,8 ; 190,4 ; 164,3 ; 161,2 ; 140,0 ; 118,7 ; 56,0 ; 37,4 ; 37,3.  
 ESI-MS:  $m/z = 268,2$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] $^+$ .

**Synthèse du [4-méthoxy-2,6-bis(hydroxyméthyl)]-thiophénol (11)**

Le protocole suivi pour cette synthèse est le même que celui utilisé pour synthétiser le composé **4**, en partant d'une solution de **10** (1,1 g, 4,12 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (75 mL) à laquelle on additionne 0,80 g de  $\text{LiAlH}_4$  (21 mmol, 5eq). Après réaction le milieu est hydrolysé par 22 mL d'acide chloridrique 4 N (84 mmol, 20 eq) pendant 30 minutes. Une mousse marron foncée est obtenue avec un rendement de 75 % qui est utilisée dans l'étape suivante sans purification.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm) : 7,01 (s, 2H) ; 4,71 (s, 4H) ; 3,80 (s, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : pas assez stable dans le temps pour enregistrer le spectre

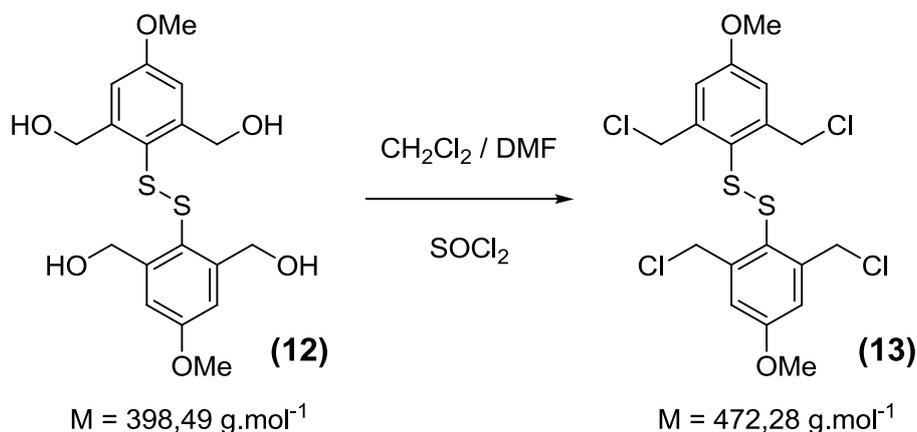
**Synthèse du [4-méthoxy-2,6-bis(hydroxyméthyl)]-thiophényldisulfure (12)**

Ce composé a été préparé de manière analogue au composé **5**, en utilisant : un mélange de 825 mg de composé **11** (2,07 mmol) et de triéthylamine (1,10 mL, 4,15 mmol, 2 eq) en solution dans du THF sec (50 mL).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm) : 7,04 (s, 4H) ; 4,88 (s, 8H) ; 3,84 (s, 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 163,11 ; 149,2 ; 122,1 ; 112,6 ; 63,0 ; 54,4.

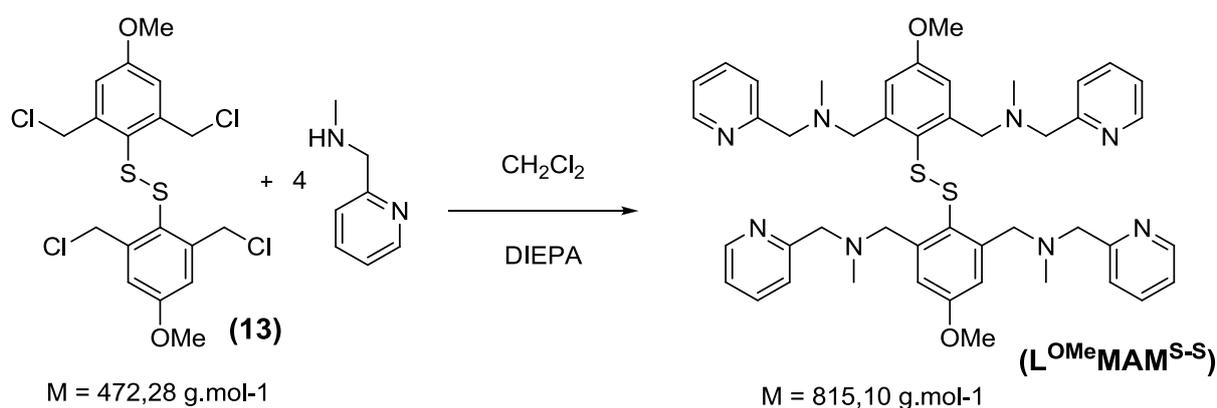
ESI-MS:  $m/z = 421,2$  [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ] $^+$ .

Synthèse du [4-méthoxy-2,6-bis(chloro)]-thiophényldisulfure (**13**)

Ce composé a été préparé de manière analogue au **6**, en utilisant 3,1 mL de  $\text{SOCl}_2$  (43 mmol, 20 eq), en solution dans du dichlorométhane anhydre, que l'on ajoute goutte à goutte à une solution de **12** (825 mg, 2,16 mmol) dans du dichlorométhane anhydre. L'agitation est maintenue 12 heures. Après purification sur colonne de silice avec les éluants  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / pentane (55 / 45) le produit est obtenu pur sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 19 %.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7,05 (s, 4H) ; 4,51 (sl, 8H) ; 3,87 (s, 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 160,0 ; 148,5 ; 125,7 ; 114,6 ; 52,4 ; 54,1.

Synthèse du 4-méthoxy-2,6-bis(N,N'-méthylaminométhylpyridine)-thiophényldisulfure ( $\text{L}^{\text{OMe}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$ )

Ce composé a été préparé de manière analogue au  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  en ajoutant goutte à goutte le composé **13** (160 mg, 0,35 mmol, 1eq) en solution dans du dichlorométhane anhydre (5 mL) à un mélange de [(méthylamino)méthyl]pyridine (216  $\mu\text{L}$ , 1,76 mmol, 5 eq) et de N,N-diisopropyléthylamine (DIEPA, 734  $\mu\text{L}$ , 4,21 mmol, 12 eq) en solution dans du dichlorométhane

## Partie expérimentale

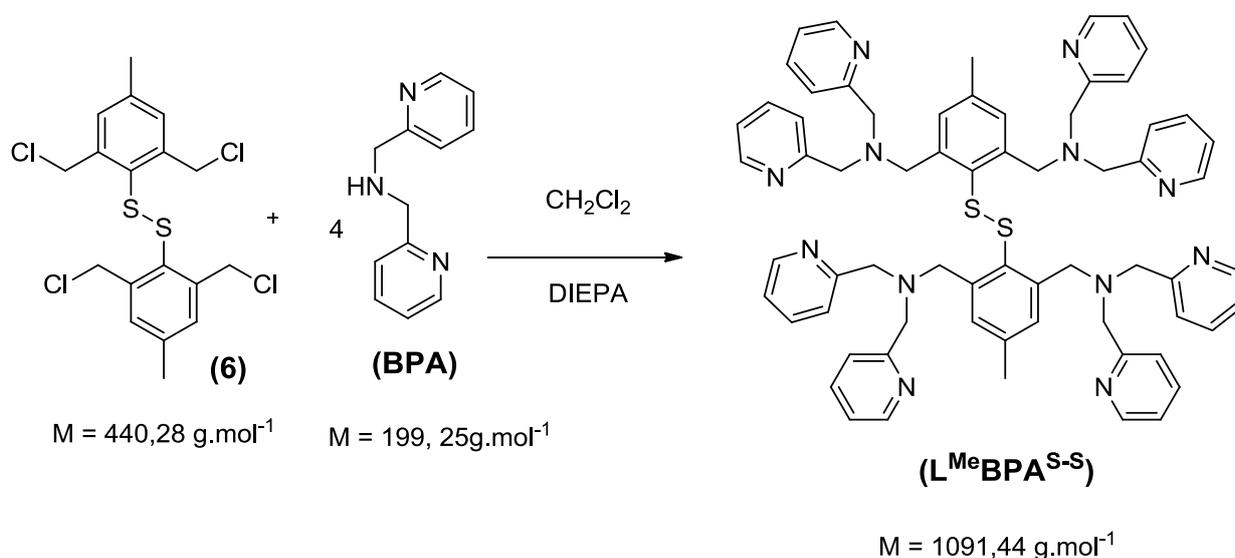
anhydre (5 mL). L'huile marron foncée obtenue après traitement est purifiée sur colonne d'alumine, en utilisant un mélange Et<sub>2</sub>O / MeOH (97,5 / 2,5) comme éluant (l'éther éthylique doit être distillé pour retirer le stabilisant, le BHT). Nous obtenons une huile marron avec un rendement de 66 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 8,6 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5 Hz) ; 7,72 (td, 4H, <sup>4</sup>J = 2 Hz, <sup>3</sup>J = 8 Hz) ; 7,6 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz) ; 7,28 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz) ; 7,28 (s, 4H) ; 4,33 (s, 8H) ; 3,42 (s, 8H) ; 2,73 (s, 18H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 163,2 ; 162,8 ; 150,3 ; 149,5 ; 137,7 ; 124,0 ; 123,9 ; 123,0 ; 121,49 ; 55,0 ; 52,4 ; 34,9 ; 29,7.

ESI-MS: m/z = 407,2 [M/2]<sup>-</sup>.

### Synthèse du ligand 2,6-bis[[bis(pyridylméthyl)amino]methyl]-4-thiophényldisulfure (L<sup>Me</sup>BPA<sup>S-S</sup>)



A une solution de N,N-diisopropyléthylamine (888 μL, 5,1 mmol, 12 eq) et de **BPA** (371 mg, 1,74 mmol, 4,1 eq) dans du dichlorométhane anhydre (15 mL) à 0°C et sous atmosphère inerte, est additionnée, goutte à goutte une solution de **(6)** (186 mg, 0,425 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (15 mL). Le mélange est agité 24 heures à température ambiante, les solvants sont évaporés et co-évaporés à l'éther éthylique. Le produit est repris dans de l'éther éthylique (20 mL), le précipité qui se forme est décanté, le surnageant est prélevé, séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporé. L'huile marron obtenue est purifiée sur colonne d'alumine, en utilisant un mélange CH<sub>3</sub>CN / MeOH (90 / 10) et CH<sub>3</sub>CN / Et<sub>3</sub>N (99 / 1) comme éluant. Nous obtenons le produit L<sup>Me</sup>BPA<sup>S-S</sup> sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 87 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 8,40 (dd, 8H, <sup>3</sup>J = 5 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz) ; 7,48 (td, 8H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,5 Hz) ; 7,33 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8 Hz) ; 7,19 (s, 4H) ; 7,00 (td, 8H, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz) ; 3,57 (sl, 24H) ; 2,21 (s, 6H).

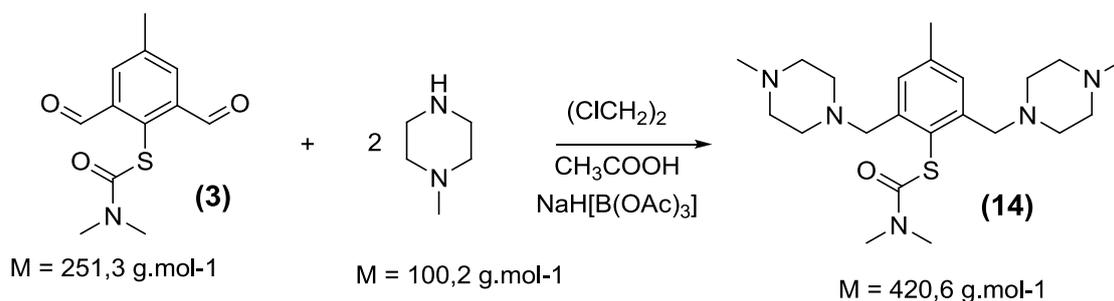
RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 159,7 ; 148,8 ; 143,4 ; 139,5 ; 136,3 ; 132,7 ; 129,4 ; 122,7 ; 121,8 ; 60,3 ; 57,3 ; 21,7.

ESI-MS: m/z = 1091,3 [M+H]<sup>+</sup>.

Analyse élémentaire calculée pour C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>N<sub>12</sub>S<sub>2</sub>: C, 72,63; H, 6,09; N, 15,40; S, 5,87.

Obtenue: C, 72,72; H, 5,99; N, 15,52; S, 6,01.

### Synthèse du 2,6-bis-méthylpiperazine-4-méthylphényl)diméthylthiocarbamate (**14**)



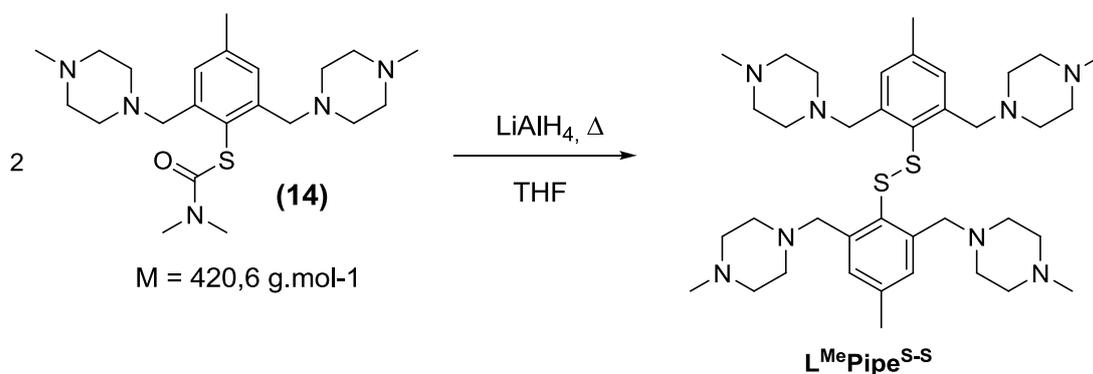
A un mélange de **3** (500 mg, 1,99 mmol) et d'acide acétique (182  $\mu\text{L}$ , 3,18 mmol, 1,6 eq) dans du dichloroéthane (100 mL) sont additionnés goutte à goutte à une solution de méthylpiperazine (465  $\mu\text{L}$ , 4,18 mmol, 2,1 eq) dans du dichloroéthane (20 mL). Après 15 min d'agitation, 1,33 g de  $\text{NaH}[\text{B}(\text{OAc})_3]$  (5,97 mmol, 3 eq) sont ajoutés au milieu réactionnel. Après 18 h d'agitation à température ambiante le milieu est hydrolysé ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  pH = 12, 1h). La phase aqueuse est extraite au dichloroéthane et évaporation, le solide obtenu est purifié sur colonne d'alumine neutre, en utilisant un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{MeOH}$  (100/0  $\rightarrow$  98/2) comme éluant. Nous obtenons le produit **14** (670 mg) sous forme d'une poudre crème avec un rendement de 81 %.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7,24 (s, 2H) ; 3,61 (s, 4H) ; 3,12 (s, 3H) ; 3,00 (s, 3H) ; 2,47-2,21 (m, 25H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 166,6 ; 143,3 ; 139,3 ; 129,9 ; 125,7 ; 61,0 ; 55,3 ; 53,1 ; 46,1 ; 37,1 ; 21,5.

ESI-MS:  $m/z = 420,4$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] $^+$ .

### Synthèse du 4-méthyl-2,6-bis(méthylpiperazine)-thiophényldisulfure ( $\text{L}^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{S-S}}$ ).



Sous atmosphère inerte, à une suspension de  $\text{LiAlH}_4$  (1 g, 26,3 mmol, 15 eq) dans du THF distillé (80 mL) est additionnés goutte à goutte une solution de **14** (750 mg, 1,79 mmol) dans du THF distillé (20 mL). L'agitation est maintenue 48 h à reflux, le milieu réactionnel est ensuite refroidi (bain

## Partie expérimentale

de glace) et le pH de la solution est amené à 1 (papier pH) par ajout d'acide chlorhydrique (4N, 30 mL). Le THF est évaporé et la phase aqueuse (préalablement amené à pH = 12 par ajout de NaOH) est extraite avec de l'éther diéthylique. Après séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporation, l'huile jaune obtenue est purifiée sur colonne d'alumine neutre en utilisant un mélange Et<sub>2</sub>O / MeOH (100/0 → 97/3) comme éluant. Nous obtenons le ligand sous la forme d'une mousse jaune pâle avec un rendement est de 65%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.14 (4H, s), 3.37 (8H, s), 2.38-2.27 (50H, m).

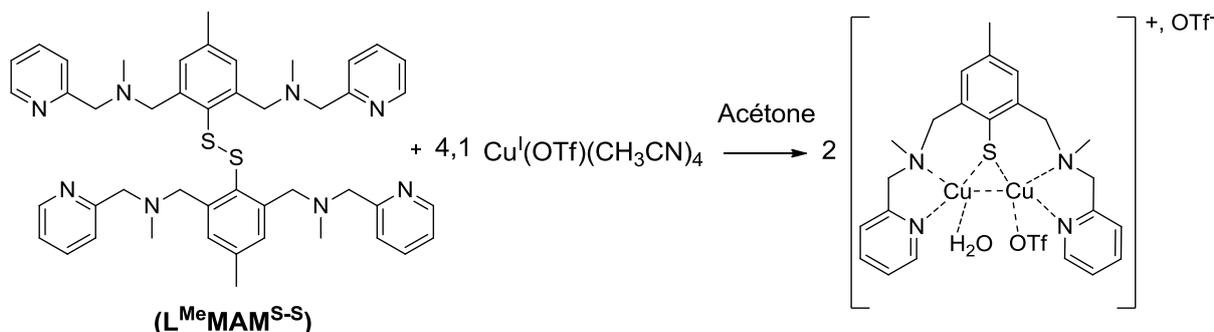
RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 143,0 ; 139,3 ; 132,4 ; 128,9 ; 60,4 ; 55,4 ; 53,2 ; 46,2 ; 21,7.

ESI-MS: m/z = 695,2 [M+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>

Synthèse de  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}}](\text{OTf})_2$ 

Tous les complexes sont préparés en boîte à gants.

## Solvant acétone



A une solution jaune de  $\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S-S}}$  (121,48 mg, 0,16 mmol) dans de l'acétone (3 mL) est additionnée, en une fois, une solution de  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{OTf})(\text{CH}_3\text{CN})_4$  (249 mg, 0,66 mmol, 4,1 eq) dans de l'acétone (1,5 mL). Le mélange réactionnel est agité 30 minutes, filtré sur filtre millipore et le solvant est évaporé. Après dissolution du solide dans un minimum d'acétone et précipitation dans un grand volume d'éther éthylique, le complexe est obtenu sous forme d'une poudre noire polycristalline avec un rendement de 67 %. Des cristaux exploitables par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion en bicouche (solution de complexe dans l'acétone / contre solvant : pentane) dans un tube de cristallisation.

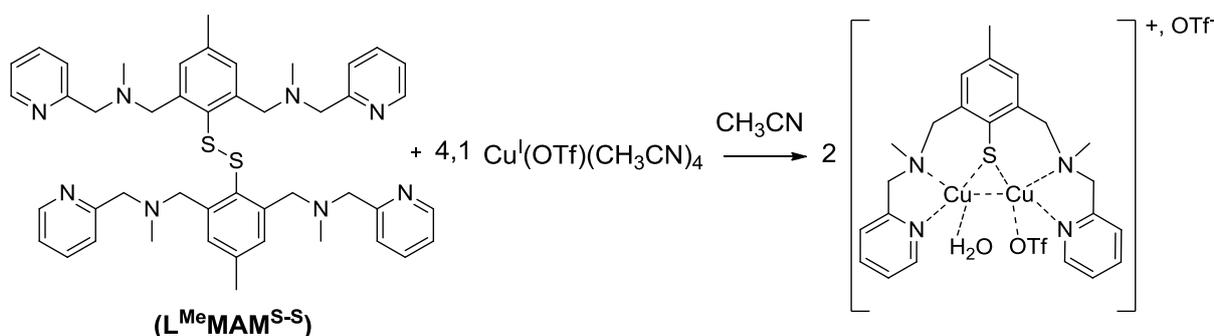
ESI-MS:  $m/z = 258,6 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}}]\}^{2+}$ ;  $666,2 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}}](\text{OTf})\}^+$ ;  $517,2 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}}]\}^+$

UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 1254 (690); 787 (735); 479 (sh 525); 425 (sh 670).

Analyse élémentaire calculée: 0,6  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C, 33,93; H, 3,29; N, 6,29; Cu, 15,81.

Obtenue: C, 33,85; H, 3,24; N, 6,51; Cu, 16,11.

## Solvant acétonitrile



## Partie expérimentale

A une solution jaune de  $L^{Me}MAM^{S-S}$  (28,43 mg, 0,036 mmol) dans de l'acétonitrile (2 mL) est additionnée, en une fois, une solution de  $Cu^I(OTf)(CH_3CN)_4$  (56 mg, 0,15 mmol, 4,1 eq) dans de l'acétonitrile (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité 30 minutes, filtré sur filtre millipore et le solvant est évaporé. Après dissolution du solide dans un minimum d'acétone et précipitation dans un grand volume d'éther éthylique, le complexe est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 63 %.

ESI-MS:  $m/z = 258,6 \{[Cu_2LMAM^S]\}^{2+}$ ;  $666,2 \{[Cu_2LMAM^S](OTf)\}^+$ ;

UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) : 1254 (690) ; 787 (735) ; 479 (sh 525) ; 425 (sh 670).

### Solvant Méthanol

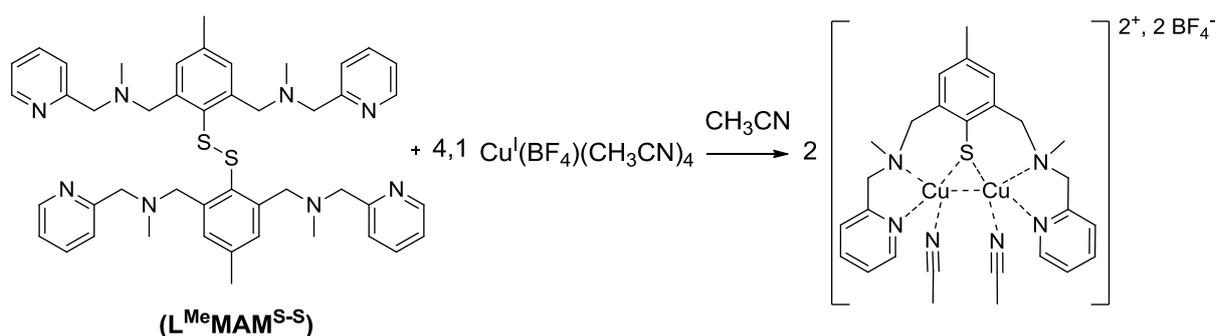
A une solution jaune de  $L^{Me}MAM^{S-S}$  (20,58 mg, 0,026 mmol) dans de l'acétonitrile (2 mL) est additionnée, en une fois, une solution de  $Cu^I(OTf)(CH_3CN)_4$  (41 mg, 0,11 mmol, 4,1 eq) dans de l'acétonitrile (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité 30 minutes, filtré sur filtre millipore et le solvant est évaporé. Après dissolution du solide dans un minimum d'acétone et précipitation dans un grand volume d'éther éthylique, le complexe est obtenu sous forme d'une poudre verte foncée avec un rendement de 77 %.

ESI-MS:  $m/z = 258,6 \{[Cu_2LMAM^S]\}^{2+}$ ;  $666,2 \{[Cu_2L^{Me}MAM^S](OTf)\}^+$  ;  $548,2 \{[Cu_2L^{Me}MAM^S](-OMe)\}^+$

UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) : 781 (553) ; 424 (sh 684)

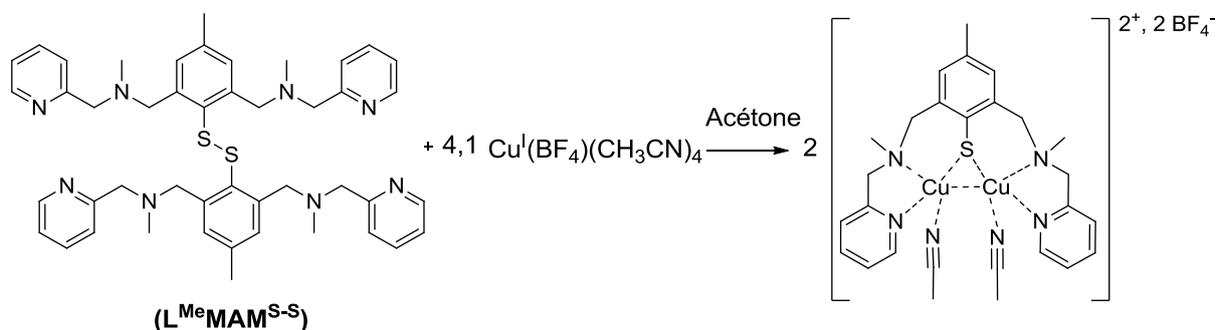
### Synthèse de $[Cu_2L^{Me}MAM^S](BF_4)_2$

#### Solvant acétonitrile

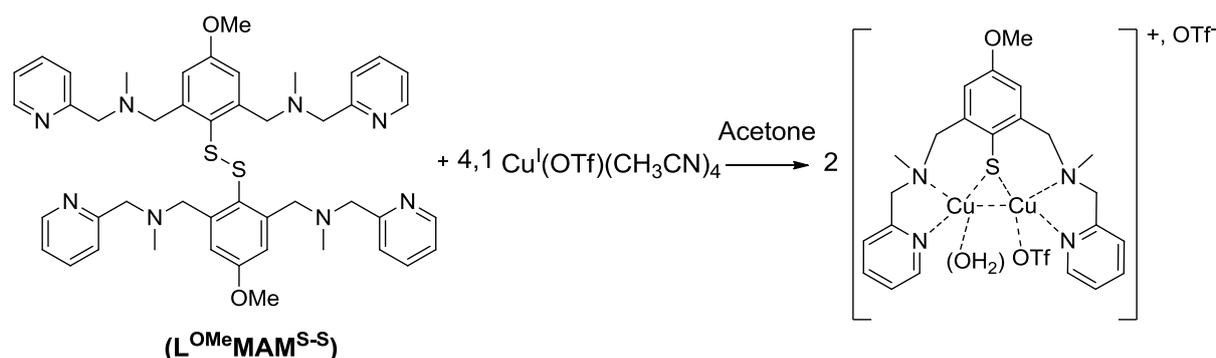


Le même protocole que pour  $[Cu_2L^{Me}MAM^S](OTf)_2$  est appliqué en utilisant :

21,0 mg de ligand  $L^{Me}MAM^{S-S}$  (0,027 mmol) en solution dans 1 mL d'acétonitrile et le sel de cuivre  $Cu^I(BF_4)(CH_3CN)_4$  (34,6 mg, 0,11 mmol, 4,1 eq) en solution dans 2 mL d'acétonitrile. Cette réaction permet d'accéder au complexe  $[Cu_2L^{Me}MAM^S](BF_4)_2$  sous forme d'une poudre bleu nuit avec un rendement de 59 %.

ESI-MS:  $m/z = 517,1 \{[Cu_2L^{Me}MAM^S]\}^+$ UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) : 1204 (736) ; 776 (819) ; 415 (sh 1137).Solvant acétone

Le même protocole que pour  $[Cu_2L^{Me}MAM^S](OTf)_2$  est appliqué en utilisant : 29,09 mg de ligand  $L^{Me}MAM^{S-S}$  (0,037 mmol) en solution dans 1 mL d'acétone et le sel de cuivre  $Cu^I(BF_4)(CH_3CN)_4$  (47,6 mg, 0,15 mmol, 4,1 eq) en solution dans 2 mL d'acétone. Cette réaction permet d'accéder au complexe  $[Cu_2L^{Me}MAM^S](BF_4)_2$  sous forme d'une poudre foncée avec les mêmes rendements.

ESI-MS:  $m/z = 517,2 \{[Cu_2L^{Me}MAM^S]\}^+$  ; 259,2  $\{[Cu_2L^{Me}MAM^S]\}^{2+}$ UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) : 1204 (736) ; 776 (819) ; 415 (sh 1137).UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) : 388 (sh 1300)**Synthèse de  $[Cu_2L^{OMe}MAM^S](OTf)_2$** 

Le même protocole que pour  $[Cu_2L^{Me}MAM^S](OTf)_2$  est appliqué en utilisant : 50 mg de ligand  $L^{OMe}MAM^{S-S}$  (0,061 mmol) en solution dans 2 mL d'acétone, auquel on additionne une solution de sel de cuivre  $Cu^I(OTf)(CH_3CN)_4$  (94,2 mg, 0,25 mmol, 4,1 eq) dans de l'acétone. Par précipitation à l'éther éthylique, le composé est obtenu sous forme d'une poudre noire métallisée avec un rendement de 72 %.

UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) : 1279 (557) ; 813 (822) ; 515 (sh 720) ; 453 (844).

ESI-MS:  $m/z = 682,1 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{OMe}}\text{MAM}^{\text{S}}](\text{OTf})\}^+$ ;  $699,1 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{OMe}}\text{MAM}^{\text{S}}](\text{OTf})(\text{OH})\}^+$ ;  $533 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{OMe}}\text{MAM}^{\text{S}}](\text{O})\}^+$

### Synthèse de $[\text{Cu}_4^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}](\text{OTf})_8$

A une solution de ligand  $\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}$  (40 mg, 0,037 mmol) dans de l'acétonitrile (3 mL) est ajouté, en une fois, une solution de sel de cuivre  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$  (54,4 mg, 0,15 mmol, 4,1 eq) dans de l'acétonitrile (1,5 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes et le solvant est évaporé de moitié. Le composé est obtenu sous la forme de cristaux bleu clair exploitables par diffraction des Rayons X par diffusion en bicouche (solution de complexe dans l'acétone / contre solvant : éther éthylique) dans un tube de Schlenk.

UV-vis (acétone,  $\lambda$  nm,  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) : 800 (sh 100) ; 600 (450).

ESI-MS:  $m/z = 2388,9 \{[\text{Cu}_4\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}](\text{OTf})_7\}^+$ ;  $1119,8 \{[\text{Cu}_4\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}](\text{OTf})_6\}^{2+}$ ;  $696,8 \{[\text{Cu}_4\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}}](\text{OTf})_5\}^{3+}$ ;  $971,0 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}}](\text{OTf})_2\}^+$ ;  $410,9 \{[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S}}](\text{OTf})_2\}^{2+}$

### III. Références bibliographiques

- (1) Stoll, S.; Schweiger, A., *J. Magn. Res.* **2006**, *178*, 42.
- (2) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.;<sup>2</sup> Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, J. R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.; Ayala, A. P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W. Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. , *Gaussian09* **2009**, *Revision A.02*, Gaussian Inc.: Pittsburg PA., 2003.
- (3) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (4) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
- (5) Hariharan, P. C.; Pople, J. A., *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- (6) Hariharan, P. C.; Pople, J. A., *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209-214.
- (7) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- (8) Wiberg, K. B., *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083-1096.
- (9) Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- (10) Casida, M. E., *Recent Advances in Density Functional Methods*.
- (11) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218-8224.
- (12) Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J., *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210-3221.
- (13) Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J., *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404-417.
- (14) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J., *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129.
- (15) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *464*, 211-226.
- (16) Neese, F., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78.
- (17) Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908-919.
- (18) Pantazis, D. A.; Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2229-2238.
- (19) chemcraft, <http://chemcraftproq.com>.



---

# Annexe :

# données cristallographiques

---

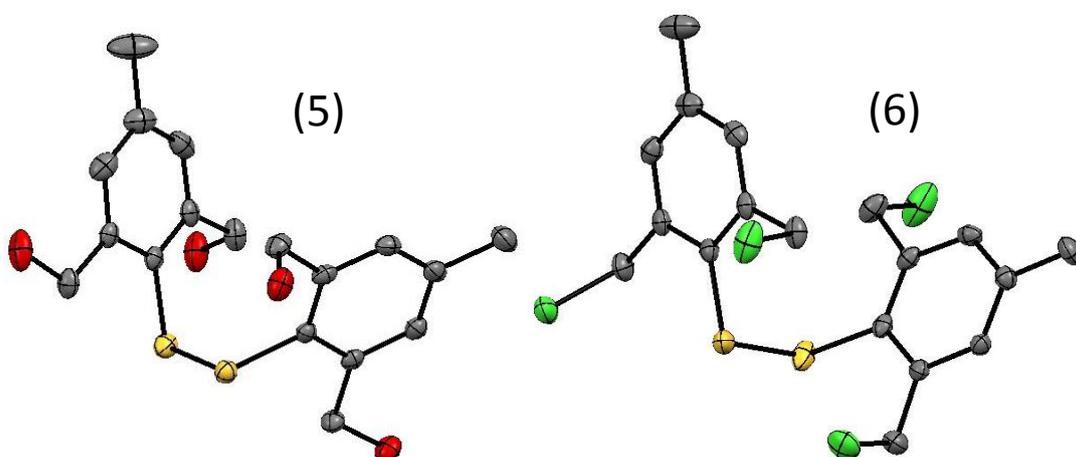


# Annexe : données cristallographiques

La résolution des structures cristallographiques a été réalisée au SCIB/INAC/CEA-Grenoble par le Dr. Jacques Pécaut. La résolution a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Oxford-Diffraction XCalibur S kappa geometry (radiation  $K\alpha$  (Mo)), monochromateur graphite  $\lambda = 0.71073$  Å. Pour prévenir l'évaporation de molécules de solvants co-cristallisés, le cristal est enduit de graisse et les données sont collectées à 150 K. Le détecteur est placé à 4.5 cm du cristal. Le Traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide des logiciels : CrysAlisPro SUPERFLIP, Olex2-1.2ac2 et SHELXTL.

Les représentations des structures cristallographiques des complexes ont été réalisées avec le logiciel Mercury avec des ellipsoïdes à 50 % de probabilité. De manière générale, l'anisotropie d'agitation thermique a été introduite pour tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont été recherchés sur les cartes de densités électroniques et affinés avec un coefficient d'agitation thermique isotrope.

Composés (5) et (6) :



Composé	(5)	(6)
Formule	$C_{19}H_{26}O_5S_2$	$C_9H_9Cl_2S_2$
Masse moléculaire	398,52	220,12
Couleur	Blanc	Jaune
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique

## Données cristallographiques

Groupe d'espace	P -1	P 1 21/c 1
a [Å]	8,5289(5)	16,8843(16)
b [Å]	10,9789(7)	7,6695(4)
c [Å]	11,4493(7)	16,947(2)
$\alpha$ [°]	87,759(5)	90
$\beta$ [°]	72,017(5)	115,956(15)
$\gamma$ [°]	78,159(5)	90
V [Å] <sup>3</sup>	997,68(11)	1976,4(3)
Z	2	8
Réflexions collectées	9120	9370
Réflexions uniques	6009	4674
Indice R (toutes les données)	R1 = 0,0810, wR2 = 0.0768	R1 = 0,0591, wR2 = 0.1012

Tableau 23. Données cristallographiques des composés (5) et (6).

Longueurs de liaisons et angles du le composé (5) :

Angles (Å)		Distances (°)	
S(1)-C(1)	1.7761(16)	C(1)-S(1)-S(2)	103.23(5)
S(1)-S(2)	2.0720(6)	C(11)-S(2)-S(1)	101.73(5)
S(2)-C(11)	1.7778(15)	C(7)-O(1)-H(10)	109.6(14)
O(1)-C(7)	1.4193(19)	C(9)-O(2)-H(20)	107.9(18)
O(1)-H(10)	0.83(2)	C(17)-O(11)-H(110)	107.9(15)
O(2)-C(9)	1.431(2)	C(19)-O(12)-H(120)	110.0(16)
O(2)-H(20)	0.72(2)	C(2)-C(1)-C(6)	120.17(14)
O(11)-C(17)	1.416(2)	C(2)-C(1)-S(1)	121.08(11)
O(11)-H(110)	0.79(2)	C(6)-C(1)-S(1)	118.71(12)
O(12)-C(19)	1.421(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.85(13)
O(12)-H(120)	0.73(2)	C(3)-C(2)-C(7)	121.13(14)
C(1)-C(2)	1.406(2)	C(1)-C(2)-C(7)	120.01(14)
C(1)-C(6)	1.4063(19)	C(2)-C(3)-C(4)	121.75(15)
C(2)-C(3)	1.389(2)	C(2)-C(3)-H(3)	119.6(9)
C(2)-C(7)	1.516(2)	C(4)-C(3)-H(3)	118.6(9)
C(3)-C(4)	1.393(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.31(15)
C(3)-H(3)	0.958(16)	C(5)-C(4)-C(8)	120.70(15)
C(4)-C(5)	1.386(2)	C(3)-C(4)-C(8)	120.97(16)
C(4)-C(8)	1.501(2)	C(6)-C(5)-C(4)	122.06(14)
C(5)-C(6)	1.386(2)	C(6)-C(5)-H(5)	119.3(10)
C(5)-H(5)	1.004(17)	C(4)-C(5)-H(5)	118.7(10)
C(6)-C(9)	1.511(2)	C(5)-C(6)-C(1)	118.85(14)

C(7)-H(7A)	0.932(16)	C(5)-C(6)-C(9)	118.57(13)
C(7)-H(7B)	0.958(17)	C(1)-C(6)-C(9)	122.49(15)
C(8)-H(8A)	0.89(3)	O(1)-C(7)-C(2)	113.73(13)
C(8)-H(8B)	0.89(3)	O(1)-C(7)-H(7A)	110.3(10)
C(8)-H(8C)	0.90(3)	C(2)-C(7)-H(7A)	108.0(9)
C(9)-H(9A)	0.988(17)	O(1)-C(7)-H(7B)	109.3(9)
C(9)-H(9B)	0.975(17)	C(2)-C(7)-H(7B)	106.9(9)
C(11)-C(12)	1.406(2)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.4(14)
C(11)-C(16)	1.407(2)	C(4)-C(8)-H(8A)	110.8(18)
C(12)-C(13)	1.387(2)	C(4)-C(8)-H(8B)	115.4(18)
C(12)-C(17)	1.506(2)	H(8A)-C(8)-H(8B)	106(2)
C(13)-C(14)	1.386(3)	C(4)-C(8)-H(8C)	111(2)
C(13)-H(13)	0.957(17)	H(8A)-C(8)-H(8C)	110(3)
C(14)-C(15)	1.386(3)	H(8B)-C(8)-H(8C)	103(3)
C(14)-C(18)	1.508(3)	O(2)-C(9)-C(6)	112.16(13)
C(15)-C(16)	1.387(2)	O(2)-C(9)-H(9A)	106.7(10)
C(15)-H(15)	0.918(18)	C(6)-C(9)-H(9A)	111.1(10)
C(16)-C(19)	1.508(2)	O(2)-C(9)-H(9B)	107.9(10)
C(17)-H(17A)	0.959(18)	C(6)-C(9)-H(9B)	107.8(10)
C(17)-H(17B)	0.95(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	111.2(14)
C(18)-H(18A)	0.95(3)	C(12)-C(11)-C(16)	120.28(14)
C(18)-H(18B)	0.93(3)	C(12)-C(11)-S(2)	119.33(12)
C(18)-H(18C)	0.90(4)	C(16)-C(11)-S(2)	120.39(12)
C(19)-H(19A)	0.990(16)	C(13)-C(12)-C(11)	118.73(15)
C(19)-H(19B)	0.977(18)	C(13)-C(12)-C(17)	118.65(16)
O(21)-C(21)	1.408(3)	C(11)-C(12)-C(17)	122.58(15)
O(21)-H(21O)	0.78(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.93(17)
C(21)-H(21A)	0.85(2)	C(14)-C(13)-H(13)	119.0(10)
C(21)-H(21B)	0.86(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.0(10)
C(21)-H(21C)	0.88(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.33(16)
O(22)-H(21O)	0.97(3)	C(13)-C(14)-C(18)	121.2(2)
O(22)-H(21C)	1.45(3)	C(15)-C(14)-C(18)	120.5(2)
		C(14)-C(15)-C(16)	122.15(16)
		C(14)-C(15)-H(15)	120.0(11)
		C(16)-C(15)-H(15)	117.8(11)
		C(15)-C(16)-C(11)	118.50(16)
		C(15)-C(16)-C(19)	120.58(15)
		C(11)-C(16)-C(19)	120.92(14)
		O(11)-C(17)-C(12)	112.71(14)
		O(11)-C(17)-H(17A)	110.2(10)
		C(12)-C(17)-H(17A)	109.8(11)
		O(11)-C(17)-H(17B)	104.7(11)
		C(12)-C(17)-H(17B)	109.3(11)
		H(17A)-C(17)-H(17B)	110.1(16)
		C(14)-C(18)-H(18A)	111.1(14)
		C(14)-C(18)-H(18B)	106.2(17)
		H(18A)-C(18)-H(18B)	109(2)

## Données cristallographiques

C(14)-C(18)-H(18C)	110(2)
H(18A)-C(18)-H(18C)	106(3)
H(18B)-C(18)-H(18C)	115(3)
O(12)-C(19)-C(16)	112.58(14)
O(12)-C(19)-H(19A)	107.9(10)
C(16)-C(19)-H(19A)	109.7(10)
O(12)-C(19)-H(19B)	109.1(11)
C(16)-C(19)-H(19B)	110.9(11)
H(19A)-C(19)-H(19B)	106.5(13)
C(21)-O(21)-H(21O)	109.7(17)
O(21)-C(21)-H(21A)	107.1(14)
O(21)-C(21)-H(21B)	111.1(16)
H(21A)-C(21)-H(21B)	109(2)
O(21)-C(21)-H(21C)	111.7(15)
H(21A)-C(21)-H(21C)	106(2)
H(21B)-C(21)-H(21C)	111(2)
H(21O)-O(22)-H(21C)	121(2)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(10)...O(11)#1	0.83(2)	1.87(2)	2.6918(19)	172(2)
O(2)-H(20)...O(1)#2	0.72(2)	2.05(2)	2.7665(18)	171(2)
O(11)-H(110)...O(12)#3	0.79(2)	1.89(2)	2.6611(19)	165(2)
O(12)-H(120)...O(21)#4	0.73(2)	1.92(2)	2.649(2)	172(2)
O(12)-H(120)...O(22)#4	0.73(2)	2.02(3)	2.71(2)	158(2)
O(21)-H(210)...O(2)#2	0.78(2)	1.99(2)	2.716(2)	156(2)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z #3 -x,-y+2,-z+1 #4 x-1,y+1,z

Longueurs de liaisons et angles du composé **(6)** :

Angles (Å)		Distances (°)	
S(1)-C(1)	1.780(2)	C(1)-S(1)-S(2)	101.68(8)
S(1)-S(2)	2.0668(9)	C(11)-S(2)-S(1)	103.18(7)
S(2)-C(11)	1.783(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119.7(2)
Cl(1)-C(7)	1.812(3)	C(2)-C(1)-S(1)	120.47(18)
Cl(2)-C(8)	1.794(2)	C(6)-C(1)-S(1)	119.80(17)
Cl(11)-C(17)	1.778(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.2(2)
Cl(12)-C(18)	1.803(3)	C(3)-C(2)-C(7)	118.8(2)
C(1)-C(2)	1.408(3)	C(1)-C(2)-C(7)	122.0(2)

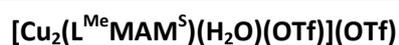
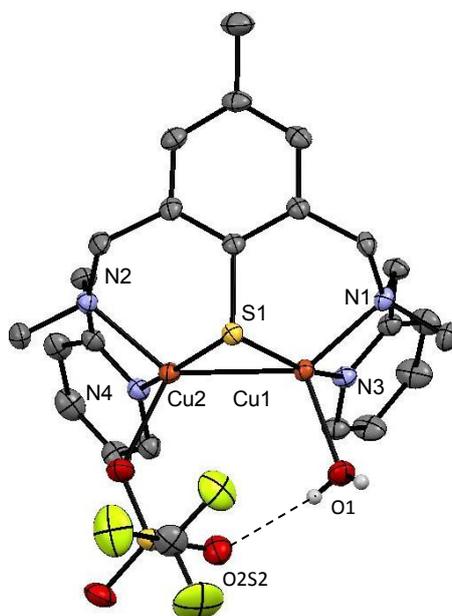
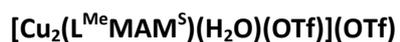
C(1)-C(6)	1.409(3)	C(2)-C(3)-C(4)	122.1(2)
C(2)-C(3)	1.392(3)	C(2)-C(3)-H(3)	118.6(15)
C(2)-C(7)	1.494(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.2(16)
C(3)-C(4)	1.394(4)	C(5)-C(4)-C(3)	117.8(2)
C(3)-H(3)	0.92(2)	C(5)-C(4)-C(9)	120.9(3)
C(4)-C(5)	1.391(3)	C(3)-C(4)-C(9)	121.3(3)
C(4)-C(9)	1.507(4)	C(4)-C(5)-C(6)	122.3(2)
C(5)-C(6)	1.394(4)	C(4)-C(5)-H(5)	119.2(17)
C(5)-H(5)	0.97(3)	C(6)-C(5)-H(5)	118.5(17)
C(6)-C(8)	1.498(3)	C(5)-C(6)-C(1)	119.0(2)
C(7)-H(7A)	0.97(3)	C(5)-C(6)-C(8)	118.6(2)
C(7)-H(7B)	0.97(3)	C(1)-C(6)-C(8)	122.4(2)
C(8)-H(8A)	0.95(3)	C(2)-C(7)-Cl(1)	111.29(17)
C(8)-H(8B)	0.93(3)	C(2)-C(7)-H(7A)	110.3(19)
C(9)-H(9A)	0.91(5)	Cl(1)-C(7)-H(7A)	105.9(19)
C(9)-H(9B)	0.85(5)	C(2)-C(7)-H(7B)	113.4(16)
C(9)-H(9C)	0.91(6)	Cl(1)-C(7)-H(7B)	106.7(17)
C(11)-C(12)	1.403(3)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109(2)
C(11)-C(16)	1.408(3)	C(6)-C(8)-Cl(2)	110.16(16)
C(12)-C(13)	1.396(3)	C(6)-C(8)-H(8A)	115.2(17)
C(12)-C(17)	1.503(3)	Cl(2)-C(8)-H(8A)	107.1(17)
C(13)-C(14)	1.389(3)	C(6)-C(8)-H(8B)	109.3(18)
C(13)-H(13)	0.93(3)	Cl(2)-C(8)-H(8B)	106.5(17)
C(14)-C(15)	1.380(3)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108(2)
C(14)-C(19)	1.504(4)	C(4)-C(9)-H(9A)	110(3)
C(15)-C(16)	1.398(3)	C(4)-C(9)-H(9B)	117(4)
C(15)-H(15)	0.91(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	101(4)
C(16)-C(18)	1.490(3)	C(4)-C(9)-H(9C)	114(3)
C(17)-H(17A)	0.92(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	111(4)
C(17)-H(17B)	0.92(4)	H(9B)-C(9)-H(9C)	104(4)
C(18)-H(18A)	0.93(3)	C(12)-C(11)-C(16)	120.0(2)
C(18)-H(18B)	0.91(3)	C(12)-C(11)-S(2)	119.94(17)
C(19)-H(19A)	0.91(5)	C(16)-C(11)-S(2)	120.04(18)
C(19)-H(19B)	0.82(6)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(2)
C(19)-H(19C)	0.85(5)	C(13)-C(12)-C(17)	117.8(2)
		C(11)-C(12)-C(17)	123.3(2)
		C(14)-C(13)-C(12)	121.8(2)
		C(14)-C(13)-H(13)	118.8(16)
		C(12)-C(13)-H(13)	119.3(16)
		C(15)-C(14)-C(13)	118.3(2)
		C(15)-C(14)-C(19)	121.3(2)
		C(13)-C(14)-C(19)	120.4(2)
		C(14)-C(15)-C(16)	122.2(2)
		C(14)-C(15)-H(15)	117.7(19)
		C(16)-C(15)-H(15)	120.1(19)
		C(15)-C(16)-C(11)	118.6(2)
		C(15)-C(16)-C(18)	117.9(2)

## Données cristallographiques

---

C(11)-C(16)-C(18)	123.5(2)
C(12)-C(17)-Cl(11)	111.34(17)
C(12)-C(17)-H(17A)	111(2)
Cl(11)-C(17)-H(17A)	106.7(19)
C(12)-C(17)-H(17B)	109(2)
Cl(11)-C(17)-H(17B)	108(2)
H(17A)-C(17)-H(17B)	110(3)
C(16)-C(18)-Cl(12)	110.75(18)
C(16)-C(18)-H(18A)	113.0(17)
Cl(12)-C(18)-H(18A)	103.6(16)
C(16)-C(18)-H(18B)	112.4(18)
Cl(12)-C(18)-H(18B)	107.0(17)
H(18A)-C(18)-H(18B)	110(2)
C(14)-C(19)-H(19A)	112(3)
C(14)-C(19)-H(19B)	117(4)
H(19A)-C(19)-H(19B)	111(4)
C(14)-C(19)-H(19C)	114(3)
H(19A)-C(19)-H(19C)	102(4)
H(19B)-C(19)-H(19C)	99(4)





Formule	$\text{C}_{25} \text{H}_{29} \text{Cu}_2 \text{F}_6 \text{N}_4 \text{O}_7 \text{S}_3$
Masse moléculaire	834.78
Couleur	Bleu
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$\text{P}^{-1}$
a [Å]	9.8541(6)
b [Å]	11.4575(8)
c [Å]	15.9521(13)
$\alpha$ [°]	93.504(6)
$\beta$ [°]	98.701(6)
$\gamma$ [°]	114.179(7)
$V$ [Å] <sup>3</sup>	1608.9(2)
Z	2
Réflexions collectées	19709
Réflexions uniques	9796
Indice R (toutes les données)	$R_1 = 0.0503, wR_2 = 0.0849$

Tableau 24. Données cristallographiques du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$ .

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(3)	1.9744(16)	N(3)-Cu(1)-N(1)	83.54(6)
Cu(1)-N(1)	2.0627(16)	N(3)-Cu(1)-O(1)	92.49(7)
Cu(1)-O(1)	2.1643(17)	N(1)-Cu(1)-O(1)	109.35(7)
Cu(1)-S(1)	2.1806(5)	N(3)-Cu(1)-S(1)	156.55(5)
Cu(1)-Cu(2)	2.5674(4)	N(1)-Cu(1)-S(1)	98.51(5)
Cu(2)-N(4)	1.9562(17)	O(1)-Cu(1)-S(1)	108.57(5)
Cu(2)-N(2)	2.0737(16)	N(3)-Cu(1)-Cu(2)	110.63(5)
Cu(2)-S(1)	2.1686(5)	N(1)-Cu(1)-Cu(2)	138.77(5)
Cu(2)-O(1S2)	2.2115(15)	O(1)-Cu(1)-Cu(2)	108.46(5)
S(1)-C(1)	1.800(2)	S(1)-Cu(1)-Cu(2)	53.604(15)
O(1)-H(10)	0.80(3)	N(4)-Cu(2)-N(2)	84.81(7)
O(1)-H(20)	0.68(3)	N(4)-Cu(2)-S(1)	159.31(5)
N(1)-C(22)	1.473(3)	N(2)-Cu(2)-S(1)	99.61(5)
N(1)-C(10)	1.483(3)	N(4)-Cu(2)-O(1S2)	92.51(7)
N(1)-C(7)	1.490(2)	N(2)-Cu(2)-O(1S2)	103.17(6)
N(2)-C(16)	1.481(3)	S(1)-Cu(2)-O(1S2)	105.95(5)
N(2)-C(23)	1.483(3)	N(4)-Cu(2)-Cu(1)	109.85(5)
N(2)-C(8)	1.483(3)	N(2)-Cu(2)-Cu(1)	137.82(5)
N(3)-C(15)	1.342(3)	S(1)-Cu(2)-Cu(1)	54.038(15)
N(3)-C(11)	1.353(3)	O(1S2)-Cu(2)-Cu(1)	114.93(4)
N(4)-C(17)	1.346(3)	C(1)-S(1)-Cu(2)	97.40(6)
N(4)-C(21)	1.348(3)	C(1)-S(1)-Cu(1)	95.90(6)
C(1)-C(6)	1.403(3)	Cu(2)-S(1)-Cu(1)	72.358(17)
C(1)-C(2)	1.404(3)	Cu(1)-O(1)-H(10)	124(2)
C(2)-C(3)	1.395(3)	Cu(1)-O(1)-H(20)	110(2)
C(2)-C(7)	1.504(3)	H(10)-O(1)-H(20)	105(3)
C(3)-C(4)	1.393(3)	C(22)-N(1)-C(10)	110.76(16)
C(3)-H(3)	0.93(2)	C(22)-N(1)-C(7)	108.56(16)
C(4)-C(5)	1.393(3)	C(10)-N(1)-C(7)	111.39(16)
C(4)-C(9)	1.506(3)	C(22)-N(1)-Cu(1)	108.40(13)
C(5)-C(6)	1.391(3)	C(10)-N(1)-Cu(1)	104.09(12)
C(5)-H(5)	0.93(3)	C(7)-N(1)-Cu(1)	113.58(11)
		C(16)-N(2)-C(23)	110.11(16)
		C(16)-N(2)-C(8)	111.94(17)
		C(23)-N(2)-C(8)	108.00(16)
		C(16)-N(2)-Cu(2)	101.55(12)
		C(23)-N(2)-Cu(2)	111.90(13)
		C(8)-N(2)-Cu(2)	113.28(12)
		C(15)-N(3)-C(11)	118.64(17)
		C(15)-N(3)-Cu(1)	128.08(14)
		C(11)-N(3)-Cu(1)	113.13(13)
		C(17)-N(4)-C(21)	118.95(18)
		C(17)-N(4)-Cu(2)	112.00(13)

## Données cristallographiques

C(6)-C(8)	1.515(3)	C(21)-N(4)-Cu(2)	128.38(15)
C(7)-H(7A)	0.97(2)	C(6)-C(1)-C(2)	120.00(18)
C(7)-H(7B)	0.92(2)	C(6)-C(1)-S(1)	120.41(14)
C(8)-H(8A)	0.93(3)	C(2)-C(1)-S(1)	119.57(15)
C(8)-H(8B)	0.99(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.41(18)
C(9)-H(9A)	0.93(3)	C(3)-C(2)-C(7)	119.14(17)
C(9)-H(9B)	0.92(4)	C(1)-C(2)-C(7)	121.42(18)
C(9)-H(9C)	0.95(4)	C(4)-C(3)-C(2)	121.66(19)
C(10)-C(11)	1.503(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.3(15)
C(10)-H(10A)	0.97(2)	C(2)-C(3)-H(3)	119.0(15)
C(10)-H(10B)	0.97(2)	C(5)-C(4)-C(3)	117.56(19)
		C(5)-C(4)-C(9)	121.3(2)
		C(3)-C(4)-C(9)	121.1(2)
		C(6)-C(5)-C(4)	122.7(2)
		C(6)-C(5)-H(5)	119.2(16)
		C(4)-C(5)-H(5)	118.1(16)
		C(5)-C(6)-C(1)	118.59(18)
		C(5)-C(6)-C(8)	119.22(18)
		C(1)-C(6)-C(8)	122.05(18)
		N(1)-C(7)-C(2)	112.51(15)
		N(1)-C(7)-H(7A)	106.5(14)
		C(2)-C(7)-H(7A)	111.2(13)
		N(1)-C(7)-H(7B)	109.1(14)
		C(2)-C(7)-H(7B)	108.6(14)
		H(7A)-C(7)-H(7B)	108.9(18)
		N(2)-C(8)-C(6)	114.67(16)
		N(2)-C(8)-H(8A)	110.3(15)
		C(6)-C(8)-H(8A)	107.0(15)
		N(2)-C(8)-H(8B)	107.2(13)
		C(6)-C(8)-H(8B)	109.3(12)
		H(8A)-C(8)-H(8B)	108(2)
		C(4)-C(9)-H(9A)	111.0(19)
		C(4)-C(9)-H(9B)	114(2)
		H(9A)-C(9)-H(9B)	105(3)
		C(4)-C(9)-H(9C)	115(2)
		H(9A)-C(9)-H(9C)	107(3)
		H(9B)-C(9)-H(9C)	105(3)
		N(1)-C(10)-C(11)	109.96(16)
		N(1)-C(10)-H(10A)	110.4(14)
		C(11)-C(10)-H(10A)	107.0(14)
		N(1)-C(10)-H(10B)	112.6(14)
		C(11)-C(10)-H(10B)	110.0(15)
		H(10A)-C(10)-H(10B)	107(2)
		N(3)-C(11)-C(12)	121.81(19)
		N(3)-C(11)-C(10)	115.57(17)
		C(12)-C(11)-C(10)	122.58(19)
		C(11)-C(12)-C(13)	119.0(2)

---

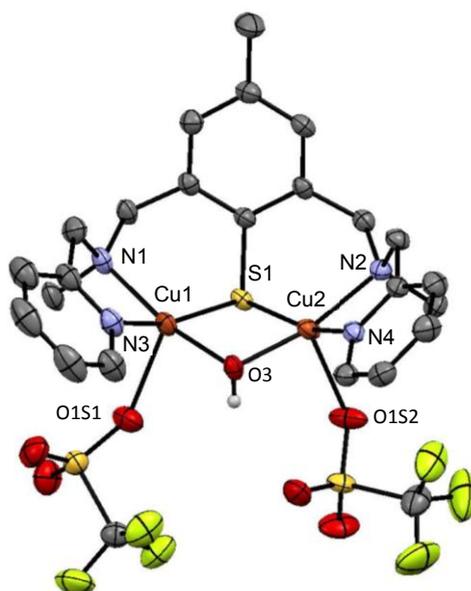
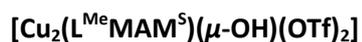
C(11)-C(12)-H(12)	118.5(16)
C(13)-C(12)-H(12)	122.3(16)
C(14)-C(13)-C(12)	119.2(2)
C(14)-C(13)-H(13)	122.1(18)
C(12)-C(13)-H(13)	118.6(18)
C(13)-C(14)-C(15)	119.0(2)
C(13)-C(14)-H(14)	124.2(17)
C(15)-C(14)-H(14)	116.8(18)
N(3)-C(15)-C(14)	122.3(2)
N(3)-C(15)-H(15)	116.5(14)
C(14)-C(15)-H(15)	121.1(14)
N(2)-C(16)-C(17)	109.57(17)
N(2)-C(16)-H(16A)	106.4(14)
C(17)-C(16)-H(16A)	109.8(14)
N(2)-C(16)-H(16B)	110.6(16)
C(17)-C(16)-H(16B)	110.5(16)
H(16A)-C(16)-H(16B)	110(2)
N(4)-C(17)-C(18)	121.73(19)
N(4)-C(17)-C(16)	115.64(17)
C(18)-C(17)-C(16)	122.63(19)
C(17)-C(18)-C(19)	118.9(2)
C(17)-C(18)-H(18)	117.8(15)
C(19)-C(18)-H(18)	123.3(15)
C(20)-C(19)-C(18)	119.2(2)
C(20)-C(19)-H(19)	121.5(16)
C(18)-C(19)-H(19)	119.2(16)
C(21)-C(20)-C(19)	118.9(2)
C(21)-C(20)-H(20)	122(2)
C(19)-C(20)-H(20)	119(2)
N(4)-C(21)-C(20)	122.2(2)
N(4)-C(21)-H(21)	116.5(14)
C(20)-C(21)-H(21)	121.1(14)
N(1)-C(22)-H(22A)	108.4(13)
N(1)-C(22)-H(22B)	108.2(15)
H(22A)-C(22)-H(22B)	110(2)
N(1)-C(22)-H(22C)	110.7(15)
H(22A)-C(22)-H(22C)	107(2)
H(22B)-C(22)-H(22C)	112(2)
N(2)-C(23)-H(23A)	108.7(14)
N(2)-C(23)-H(23B)	105.8(16)
H(23A)-C(23)-H(23B)	112(2)
N(2)-C(23)-H(23C)	108.6(15)
H(23A)-C(23)-H(23C)	111(2)
H(23B)-C(23)-H(23C)	110(2)
O(3S2)-S(2)-O(2S2)	115.53(10)
O(3S2)-S(2)-O(1S2)	114.41(10)
O(2S2)-S(2)-O(1S2)	114.49(10)

## Données cristallographiques

O(3S2)-S(2)-C(2S)	103.65(11)
O(2S2)-S(2)-C(2S)	103.47(11)
O(1S2)-S(2)-C(2S)	103.03(11)
S(2)-O(1S2)-Cu(2)	131.04(10)
F(3S2)-C(2S)-F(2S2)	107.6(2)
F(3S2)-C(2S)-F(1S2)	108.1(2)
F(2S2)-C(2S)-F(1S2)	107.9(2)
F(3S2)-C(2S)-S(2)	111.08(18)
F(2S2)-C(2S)-S(2)	110.83(19)
F(1S2)-C(2S)-S(2)	111.23(17)
O(2S3)-S(3)-O(3S3)	116.29(15)
O(2S3)-S(3)-O(1S3)	114.48(11)
O(3S3)-S(3)-O(1S3)	113.97(13)
O(2S3)-S(3)-C(3S)	103.46(13)
O(3S3)-S(3)-C(3S)	103.45(14)
O(1S3)-S(3)-C(3S)	102.81(12)
F(1S3)-C(3S)-F(3S3)	107.4(2)
F(1S3)-C(3S)-F(2S3)	107.5(2)
F(3S3)-C(3S)-F(2S3)	107.7(2)
F(1S3)-C(3S)-S(3)	112.27(18)
F(3S3)-C(3S)-S(3)	111.2(2)
F(2S3)-C(3S)-S(3)	110.53(18)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1O)...O(1S3)#1	0.80(3)	1.99(3)	2.786(3)	174(3)
O(1)-H(2O)...O(2S2)	0.68(3)	2.13(3)	2.801(3)	167(3)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1 x+1,y,z



Composé	$[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$
Formule	$\text{C}_{25} \text{H}_{28} \text{Cu}_2 \text{F}_6 \text{N}_4 \text{O}_7 \text{S}_3$
Masse moléculaire	833.77
Couleur	vert
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	9.6497(5)
b [Å]	10.7181(5)
c [Å]	16.8890(8)
$\alpha$ [°]	73.733(4)
$\beta$ [°]	86.706(4)
$\gamma$ [°]	69.619(4)
V [Å] <sup>3</sup>	1570.30(13)
Z	2
Réflexions collectées	19076
Réflexions uniques	9486
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.1164, wR2 = 0.1123

Tableau 25. Données cristallographiques du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$ .

## Données cristallographiques

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-O(3)	1.915(3)	O(3)-Cu(1)-N(3)	92.60(12)
Cu(1)-N(3)	2.017(3)	O(3)-Cu(1)-N(1)	166.78(12)
Cu(1)-N(1)	2.027(3)	N(3)-Cu(1)-N(1)	81.45(12)
Cu(1)-O(1S1)	2.313(3)	O(3)-Cu(1)-O(1S1)	88.64(11)
Cu(1)-S(1)	2.3242(9)	N(3)-Cu(1)-O(1S1)	96.11(11)
Cu(1)-Cu(2)	2.9447(6)	N(1)-Cu(1)-O(1S1)	103.67(11)
Cu(2)-O(3)	1.926(3)	O(3)-Cu(1)-S(1)	87.60(8)
Cu(2)-N(4)	2.009(3)	N(3)-Cu(1)-S(1)	164.28(9)
Cu(2)-N(2)	2.056(3)	N(1)-Cu(1)-S(1)	94.95(8)
Cu(2)-O(1S2)	2.271(2)	O(1S1)-Cu(1)-S(1)	99.60(7)
Cu(2)-S(1)	2.3268(9)	O(3)-Cu(1)-Cu(2)	40.07(8)
S(1)-C(1)	1.786(3)	N(3)-Cu(1)-Cu(2)	123.38(9)
O(3)-H(3O)	0.9500	N(1)-Cu(1)-Cu(2)	136.11(8)
N(1)-C(10)	1.480(5)	O(1S1)-Cu(1)-Cu(2)	108.06(7)
N(1)-C(22)	1.485(5)	S(1)-Cu(1)-Cu(2)	50.76(2)
N(1)-C(7)	1.493(4)	O(3)-Cu(2)-N(4)	91.58(12)
N(2)-C(23)	1.483(4)	O(3)-Cu(2)-N(2)	166.29(11)
N(2)-C(16)	1.493(4)	N(4)-Cu(2)-N(2)	82.31(11)
N(2)-C(8)	1.499(4)	O(3)-Cu(2)-O(1S2)	95.24(11)
N(3)-C(11)	1.338(5)	N(4)-Cu(2)-O(1S2)	99.52(11)
N(3)-C(15)	1.350(4)	N(2)-Cu(2)-O(1S2)	97.87(10)
N(4)-C(17)	1.341(5)	O(3)-Cu(2)-S(1)	87.28(8)
N(4)-C(21)	1.347(4)	N(4)-Cu(2)-S(1)	164.32(9)
C(1)-C(6)	1.393(5)	N(2)-Cu(2)-S(1)	95.29(8)
C(1)-C(2)	1.408(5)	O(1S2)-Cu(2)-S(1)	96.16(7)
C(2)-C(3)	1.396(5)	O(3)-Cu(2)-Cu(1)	39.81(8)
C(2)-C(7)	1.500(5)	N(4)-Cu(2)-Cu(1)	122.33(9)
C(3)-C(4)	1.385(5)	N(2)-Cu(2)-Cu(1)	136.10(8)
C(3)-H(3)	0.9500	O(1S2)-Cu(2)-Cu(1)	111.01(7)
C(4)-C(5)	1.389(5)	S(1)-Cu(2)-Cu(1)	50.68(2)
C(4)-C(9)	1.515(5)	C(1)-S(1)-Cu(1)	95.85(11)
C(5)-C(6)	1.394(5)	C(1)-S(1)-Cu(2)	95.32(11)
C(5)-H(5)	0.9500	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	78.56(3)
C(6)-C(8)	1.500(5)	Cu(1)-O(3)-Cu(2)	100.12(11)
C(7)-H(7A)	0.9900	Cu(1)-O(3)-H(3O)	129.9
C(7)-H(7B)	0.9900	Cu(2)-O(3)-H(3O)	129.9
C(8)-H(8A)	0.9900	C(10)-N(1)-C(22)	109.9(3)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(10)-N(1)-C(7)	109.0(3)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-N(1)-C(7)	107.7(3)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(10)-N(1)-Cu(1)	107.3(2)
C(9)-H(9C)	0.9800	C(22)-N(1)-Cu(1)	107.7(2)
C(10)-C(11)	1.496(5)	C(7)-N(1)-Cu(1)	115.2(2)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(23)-N(2)-C(16)	108.9(3)
C(10)-H(10B)	0.9900	C(23)-N(2)-C(8)	109.0(2)
C(11)-C(12)	1.378(5)	C(16)-N(2)-C(8)	109.2(3)

C(12)-C(13)	1.362(6)	C(23)-N(2)-Cu(2)	111.2(2)
C(12)-H(12)	0.9500	C(16)-N(2)-Cu(2)	103.68(19)
C(13)-C(14)	1.365(7)	C(8)-N(2)-Cu(2)	114.6(2)
C(13)-H(13)	0.9500	C(11)-N(3)-C(15)	119.2(3)
C(14)-C(15)	1.389(6)	C(11)-N(3)-Cu(1)	115.1(2)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-N(3)-Cu(1)	125.4(3)
C(15)-H(15)	0.9500	C(17)-N(4)-C(21)	119.3(3)
C(16)-C(17)	1.508(5)	C(17)-N(4)-Cu(2)	114.0(2)
C(16)-H(16A)	0.9900	C(21)-N(4)-Cu(2)	126.7(3)
C(16)-H(16B)	0.9900	C(6)-C(1)-C(2)	120.2(3)
C(17)-C(18)	1.384(5)	C(6)-C(1)-S(1)	120.1(3)
C(18)-C(19)	1.384(5)	C(2)-C(1)-S(1)	119.7(3)
C(18)-H(18)	0.9500	C(3)-C(2)-C(1)	118.6(3)
C(19)-C(20)	1.369(6)	C(3)-C(2)-C(7)	121.3(3)
C(19)-H(19)	0.9500	C(1)-C(2)-C(7)	120.0(3)
C(20)-C(21)	1.380(5)	C(4)-C(3)-C(2)	122.0(3)
C(20)-H(20)	0.9500	C(4)-C(3)-H(3)	119.0
C(21)-H(21)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	119.0
C(22)-H(22A)	0.9800	C(3)-C(4)-C(5)	118.1(3)
C(22)-H(22B)	0.9800	C(3)-C(4)-C(9)	120.8(4)
C(22)-H(22C)	0.9800	C(5)-C(4)-C(9)	121.1(4)
C(23)-H(23A)	0.9800	C(4)-C(5)-C(6)	121.8(3)
C(23)-H(23B)	0.9800	C(4)-C(5)-H(5)	119.1
C(23)-H(23C)	0.9800	C(6)-C(5)-H(5)	119.1
S(11)-O(2S1)	1.442(3)	C(1)-C(6)-C(5)	119.0(3)
S(11)-O(3S1)	1.442(3)	C(1)-C(6)-C(8)	121.0(3)
S(11)-O(1S1)	1.449(3)	C(5)-C(6)-C(8)	119.9(3)
S(11)-C(1S)	1.813(4)	N(1)-C(7)-C(2)	114.9(3)
F(1S1)-C(1S)	1.339(4)	N(1)-C(7)-H(7A)	108.5
F(2S1)-C(1S)	1.335(4)	C(2)-C(7)-H(7A)	108.5
F(3S1)-C(1S)	1.327(4)	N(1)-C(7)-H(7B)	108.5
S(12)-O(2S2)	1.430(3)	C(2)-C(7)-H(7B)	108.5
S(12)-O(3S2)	1.432(3)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.5
S(12)-O(1S2)	1.453(2)	N(2)-C(8)-C(6)	114.3(3)
S(12)-C(2S)	1.814(4)	N(2)-C(8)-H(8A)	108.7
F(1S2)-C(2S)	1.324(4)	C(6)-C(8)-H(8A)	108.7
F(2S2)-C(2S)	1.324(4)	N(2)-C(8)-H(8B)	108.7
F(3S2)-C(2S)	1.329(5)	C(6)-C(8)-H(8B)	108.7
		H(8A)-C(8)-H(8B)	107.6
		C(4)-C(9)-H(9A)	109.5
		C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
		H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
		C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
		H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
		H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
		N(1)-C(10)-C(11)	109.9(3)
		N(1)-C(10)-H(10A)	109.7

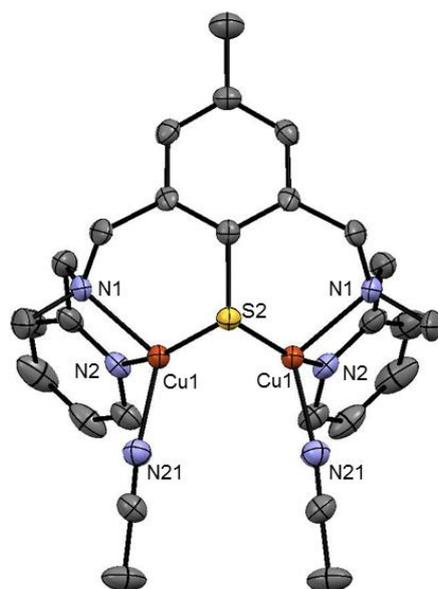
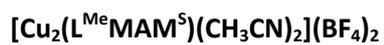
---

C(11)-C(10)-H(10A)	109.7
N(1)-C(10)-H(10B)	109.7
C(11)-C(10)-H(10B)	109.7
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.2
N(3)-C(11)-C(12)	121.8(4)
N(3)-C(11)-C(10)	113.7(3)
C(12)-C(11)-C(10)	124.3(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.6(4)
C(13)-C(12)-H(12)	120.2
C(11)-C(12)-H(12)	120.2
C(12)-C(13)-C(14)	118.9(4)
C(12)-C(13)-H(13)	120.5
C(14)-C(13)-H(13)	120.5
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(4)
C(13)-C(14)-H(14)	119.9
C(15)-C(14)-H(14)	119.9
N(3)-C(15)-C(14)	120.2(4)
N(3)-C(15)-H(15)	119.9
C(14)-C(15)-H(15)	119.9
N(2)-C(16)-C(17)	109.8(3)
N(2)-C(16)-H(16A)	109.7
C(17)-C(16)-H(16A)	109.7
N(2)-C(16)-H(16B)	109.7
C(17)-C(16)-H(16B)	109.7
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.2
N(4)-C(17)-C(18)	121.6(3)
N(4)-C(17)-C(16)	113.9(3)
C(18)-C(17)-C(16)	124.5(3)
C(19)-C(18)-C(17)	118.9(4)
C(19)-C(18)-H(18)	120.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.5
C(20)-C(19)-C(18)	119.3(4)
C(20)-C(19)-H(19)	120.3
C(18)-C(19)-H(19)	120.3
C(19)-C(20)-C(21)	119.4(4)
C(19)-C(20)-H(20)	120.3
C(21)-C(20)-H(20)	120.3
N(4)-C(21)-C(20)	121.5(4)
N(4)-C(21)-H(21)	119.3
C(20)-C(21)-H(21)	119.3
N(1)-C(22)-H(22A)	109.5
N(1)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(1)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(2)-C(23)-H(23A)	109.5

---

N(2)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
N(2)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(2S1)-S(11)-O(3S1)	116.43(17)
O(2S1)-S(11)-O(1S1)	114.34(17)
O(3S1)-S(11)-O(1S1)	114.77(17)
O(2S1)-S(11)-C(1S)	103.74(18)
O(3S1)-S(11)-C(1S)	102.83(17)
O(1S1)-S(11)-C(1S)	102.05(18)
S(11)-O(1S1)-Cu(1)	141.51(17)
F(3S1)-C(1S)-F(2S1)	108.1(3)
F(3S1)-C(1S)-F(1S1)	107.2(3)
F(2S1)-C(1S)-F(1S1)	106.9(3)
F(3S1)-C(1S)-S(11)	112.4(3)
F(2S1)-C(1S)-S(11)	110.9(3)
F(1S1)-C(1S)-S(11)	111.0(3)
O(2S2)-S(12)-O(3S2)	116.82(18)
O(2S2)-S(12)-O(1S2)	114.06(16)
O(3S2)-S(12)-O(1S2)	113.93(15)
O(2S2)-S(12)-C(2S)	103.05(19)
O(3S2)-S(12)-C(2S)	104.30(18)
O(1S2)-S(12)-C(2S)	102.26(18)
S(12)-O(1S2)-Cu(2)	130.50(14)
F(1S2)-C(2S)-F(2S2)	108.0(3)
F(1S2)-C(2S)-F(3S2)	107.2(3)
F(2S2)-C(2S)-F(3S2)	106.2(4)
F(1S2)-C(2S)-S(12)	111.3(3)
F(2S2)-C(2S)-S(12)	112.7(3)
F(3S2)-C(2S)-S(12)	111.2(3)

## Données cristallographiques



Composé	$[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$
Formule	$\text{C}_{27} \text{H}_{33} \text{B}_2 \text{Cu}_2 \text{F}_8 \text{N}_6 \text{S}$
Masse moléculaire	774.35
Couleur	Bleu
Système cristallin	Orthorombique
Groupe d'espace	$P n m a$
a [Å]	10.8076(5)
b [Å]	11.8288(6)
c [Å]	25.7878(12)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	90.0
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å] <sup>3</sup>	3296.8(3)
Z	4
Réflexions collectées	17034
Réflexions uniques	5240
Indice R (toutes les données)	$R1 = 0.1369, wR2 = 0.1613$

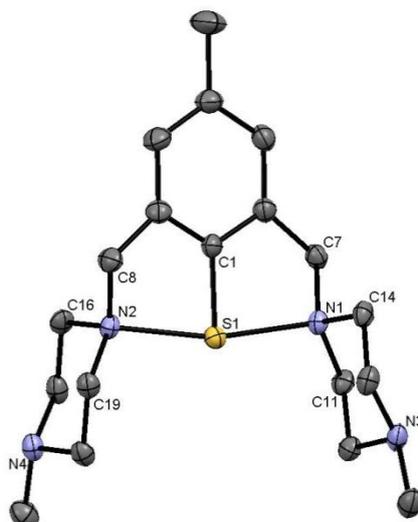
Tableau 26. Données cristallographiques du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{MAM}^{\text{S}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(2)	1.986(4)	N(2)-Cu(1)-N(21)	97.85(17)
Cu(1)-N(21)	2.073(4)	N(2)-Cu(1)-N(1)	83.68(17)
Cu(1)-N(1)	2.073(4)	N(21)-Cu(1)-N(1)	114.24(16)
Cu(1)-S(2)	2.1772(14)	N(2)-Cu(1)-S(2)	155.49(12)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.6605(11)	N(21)-Cu(1)-S(2)	103.52(13)
S(2)-C(1)	1.793(6)	N(1)-Cu(1)-S(2)	98.12(12)
S(2)-Cu(1)#1	2.1772(14)	N(2)-Cu(1)-Cu(1)#1	111.55(12)
N(1)-C(8)	1.466(7)	N(21)-Cu(1)-Cu(1)#1	102.17(12)
N(1)-C(7)	1.478(7)	N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	138.35(11)
N(1)-C(6)	1.496(7)	S(2)-Cu(1)-Cu(1)#1	52.34(3)
N(2)-C(9)	1.338(6)	C(1)-S(2)-Cu(1)#1	97.74(17)
N(2)-C(13)	1.340(6)	C(1)-S(2)-Cu(1)	97.74(17)
C(1)-C(2)	1.396(5)	Cu(1)#1-S(2)-Cu(1)	75.32(6)
C(1)-C(2)#1	1.396(5)	C(8)-N(1)-C(7)	111.0(5)
C(2)-C(3)	1.394(6)	C(8)-N(1)-C(6)	110.9(4)
C(2)-C(6)	1.509(6)	C(7)-N(1)-C(6)	108.7(4)
C(3)-C(4)	1.379(6)	C(8)-N(1)-Cu(1)	104.5(3)
C(4)-C(3)#1	1.379(6)	C(7)-N(1)-Cu(1)	108.9(3)
C(4)-C(5)	1.502(10)	C(6)-N(1)-Cu(1)	112.7(3)
C(8)-C(9)	1.507(8)	C(9)-N(2)-C(13)	118.7(5)
C(9)-C(10)	1.390(8)	C(9)-N(2)-Cu(1)	113.2(3)
C(10)-C(11)	1.354(10)	C(13)-N(2)-Cu(1)	127.3(4)
C(11)-C(12)	1.384(10)	C(2)-C(1)-C(2)#1	120.6(6)
C(12)-C(13)	1.382(8)	C(2)-C(1)-S(2)	119.7(3)
N(21)-C(21)	1.125(6)	C(2)#1-C(1)-S(2)	119.7(3)
C(21)-C(22)	1.445(8)	C(3)-C(2)-C(1)	118.4(5)
B(1)-F(2)#1	1.376(6)	C(3)-C(2)-C(6)	120.6(4)
B(1)-F(2)	1.376(6)	C(1)-C(2)-C(6)	120.8(4)
B(1)-F(3)	1.382(9)	C(4)-C(3)-C(2)	122.4(5)
B(1)-F(1)	1.395(9)	C(3)-C(4)-C(3)#1	117.8(6)
B(2)-F(11B)	1.20(4)	C(3)-C(4)-C(5)	121.1(3)
B(2)-F(11B)#1	1.20(4)	C(3)#1-C(4)-C(5)	121.1(3)
B(2)-F(12)	1.309(13)	N(1)-C(6)-C(2)	114.0(4)
B(2)-F(11)#1	1.349(9)	N(1)-C(8)-C(9)	110.5(4)
B(2)-F(11)	1.349(9)	N(2)-C(9)-C(10)	121.5(5)
B(2)-F(13)	1.472(16)	N(2)-C(9)-C(8)	115.6(5)
B(2)-F(13B)	1.62(4)	C(10)-C(9)-C(8)	122.9(5)
F(11)-F(11B)	0.71(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(7)
F(12)-F(13B)	1.70(4)	C(10)-C(11)-C(12)	118.5(6)
F(13)-F(11B)#1	1.62(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119.4(6)
F(13)-F(11B)	1.62(4)	N(2)-C(13)-C(12)	121.8(6)
		C(21)-N(21)-Cu(1)	169.7(4)
		N(21)-C(21)-C(22)	178.7(7)
		F(2)#1-B(1)-F(2)	111.5(7)
		F(2)#1-B(1)-F(3)	109.2(4)

---

F(2)-B(1)-F(3)	109.2(4)
F(2)#1-B(1)-F(1)	108.7(4)
F(2)-B(1)-F(1)	108.7(4)
F(3)-B(1)-F(1)	109.5(7)
F(11B)-B(2)-F(11B)#1	115(4)
F(11B)-B(2)-F(12)	120(2)
F(11B)#1-B(2)-F(12)	120(2)
F(11B)-B(2)-F(11)#1	121.5(19)
F(11B)#1-B(2)-F(11)#1	31.6(17)
F(12)-B(2)-F(11)#1	116.8(8)
F(11B)-B(2)-F(11)	31.6(17)
F(11B)#1-B(2)-F(11)	121.5(19)
F(12)-B(2)-F(11)	116.8(8)
F(11)#1-B(2)-F(11)	109.2(9)
F(11B)-B(2)-F(13)	74(2)
F(11B)#1-B(2)-F(13)	74(2)
F(12)-B(2)-F(13)	102.3(8)
F(11)#1-B(2)-F(13)	105.0(9)
F(11)-B(2)-F(13)	105.0(9)
F(11B)-B(2)-F(13B)	110(2)
F(11B)#1-B(2)-F(13B)	110(2)
F(12)-B(2)-F(13B)	69.9(13)
F(11)#1-B(2)-F(13B)	79.3(10)
F(11)-B(2)-F(13B)	79.3(10)
F(13)-B(2)-F(13B)	172.2(15)
F(11B)-F(11)-B(2)	62(3)
B(2)-F(12)-F(13B)	63.8(12)
B(2)-F(13)-F(11B)#1	45.4(15)
B(2)-F(13)-F(11B)	45.4(15)
F(11B)#1-F(13)-F(11B)	78(3)
F(11)-F(11B)-B(2)	86(4)
F(11)-F(11B)-F(13)	146(5)
B(2)-F(11B)-F(13)	60.9(19)
B(2)-F(13B)-F(12)	46.3(11)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1 x,-y+1/2,z



molécule	$(L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S-N}})^{3+}$
Formule	$\text{C}_{29.11} \text{H}_{47.21} \text{F}_9 \text{N}_4 \text{O}_{10.78} \text{S}_4$
Masse moléculaire	924.89
Couleur	jaune
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/n
a [Å]	10.1629(4)
b [Å]	16.1559(7)
c [Å]	25.8612(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.567
$\gamma$ [°]	90
V [Å] <sup>3</sup>	4218.3(3)
Z	4
Réflexions collectées	16971
Réflexions uniques	8584
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.1083, wR2 = 0.1840
Final R indices	R1 = 0.0729, wr2 = 0.1651

Tableau 27. Données cristallographiques du composé  $(L^{\text{Me}}\text{Pipe}^{\text{N-S-N}})^{3+}$ .

## Données cristallographiques

Angles (Å)		Distances (°)	
S(1)-C(1)	1.756(4)	C(1)-S(1)-N(1)	83.58(16)
S(1)-N(1)	2.073(3)	C(1)-S(1)-N(2)	82.93(16)
S(1)-N(2)	2.114(3)	N(1)-S(1)-N(2)	166.46(14)
N(1)-C(7)	1.484(5)	C(7)-N(1)-C(14)	110.5(3)
N(1)-C(14)	1.493(5)	C(7)-N(1)-C(11)	111.4(3)
N(1)-C(11)	1.496(5)	C(14)-N(1)-C(11)	110.3(3)
N(2)-C(8)	1.477(6)	C(7)-N(1)-S(1)	104.3(2)
N(2)-C(19)	1.480(5)	C(14)-N(1)-S(1)	109.4(2)
N(2)-C(16)	1.493(5)	C(11)-N(1)-S(1)	110.7(3)
N(3)-C(15)	1.493(6)	C(8)-N(2)-C(19)	111.3(3)
N(3)-C(13)	1.494(6)	C(8)-N(2)-C(16)	110.3(3)
N(3)-C(12)	1.498(5)	C(19)-N(2)-C(16)	110.4(3)
N(3)-H(3N)	0.77(5)	C(8)-N(2)-S(1)	102.9(2)
N(4)-C(20)	1.478(6)	C(19)-N(2)-S(1)	111.4(2)
N(4)-C(18)	1.501(5)	C(16)-N(2)-S(1)	110.3(3)
N(4)-C(17)	1.505(5)	C(15)-N(3)-C(13)	112.6(4)
N(4)-H(4N)	0.91(5)	C(15)-N(3)-C(12)	112.6(4)
C(1)-C(6)	1.385(6)	C(13)-N(3)-C(12)	109.4(3)
C(1)-C(2)	1.390(6)	C(15)-N(3)-H(3N)	104(3)
C(2)-C(3)	1.386(6)	C(13)-N(3)-H(3N)	111(3)
C(2)-C(7)	1.491(6)	C(12)-N(3)-H(3N)	107(3)
C(3)-C(4)	1.406(6)	C(20)-N(4)-C(18)	111.8(3)
C(3)-H(3)	0.92(5)	C(20)-N(4)-C(17)	112.4(4)
C(4)-C(5)	1.399(6)	C(18)-N(4)-C(17)	109.1(3)
C(4)-C(9)	1.508(6)	C(20)-N(4)-H(4N)	111(3)
C(5)-C(6)	1.389(6)	C(18)-N(4)-H(4N)	108(3)
C(5)-H(5)	1.00(5)	C(17)-N(4)-H(4N)	104(3)
C(6)-C(8)	1.493(6)	C(6)-C(1)-C(2)	122.1(4)
C(7)-H(7A)	0.94(4)	C(6)-C(1)-S(1)	119.4(3)
C(7)-H(7B)	0.86(5)	C(2)-C(1)-S(1)	118.5(3)
C(8)-H(8A)	0.83(5)	C(3)-C(2)-C(1)	118.6(4)
C(8)-H(8B)	0.93(5)	C(3)-C(2)-C(7)	127.7(4)
C(9)-H(9A)	0.91(7)	C(1)-C(2)-C(7)	113.7(4)
C(9)-H(9B)	0.98(9)	C(2)-C(3)-C(4)	120.6(4)
C(9)-H(9C)	1.02(8)	C(2)-C(3)-H(3)	120(3)
C(11)-C(12)	1.509(6)	C(4)-C(3)-H(3)	120(3)
C(11)-H(11A)	1.04(4)	C(5)-C(4)-C(3)	119.2(4)
C(11)-H(11B)	1.07(4)	C(5)-C(4)-C(9)	120.7(4)
C(12)-H(12A)	0.89(4)	C(3)-C(4)-C(9)	120.2(4)
C(12)-H(12B)	0.93(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)
C(13)-C(14)	1.499(6)	C(6)-C(5)-H(5)	122(3)
C(13)-H(13A)	0.94(4)	C(4)-C(5)-H(5)	117(3)
C(13)-H(13B)	1.02(4)	C(1)-C(6)-C(5)	118.8(4)

C(14)-H(14A)	1.02(4)	C(1)-C(6)-C(8)	113.1(4)
C(14)-H(14B)	1.01(5)	C(5)-C(6)-C(8)	128.0(4)
C(15)-H(15A)	0.90(5)	N(1)-C(7)-C(2)	106.6(3)
C(15)-H(15B)	0.95(5)	N(1)-C(7)-H(7A)	110(2)
C(15)-H(15C)	1.02(6)	C(2)-C(7)-H(7A)	110(2)
C(16)-C(17)	1.501(6)	N(1)-C(7)-H(7B)	109(3)
C(16)-H(16A)	1.00(4)	C(2)-C(7)-H(7B)	116(3)
C(16)-H(16B)	0.81(4)	H(7A)-C(7)-H(7B)	105(4)
C(17)-H(17A)	0.93(4)	N(2)-C(8)-C(6)	107.6(4)
C(17)-H(17B)	0.76(5)	N(2)-C(8)-H(8A)	108(3)
C(18)-C(19)	1.512(6)	C(6)-C(8)-H(8A)	113(3)
C(18)-H(18A)	0.94(4)	N(2)-C(8)-H(8B)	113(3)
C(18)-H(18B)	0.93(5)	C(6)-C(8)-H(8B)	108(3)
C(19)-H(19A)	1.00(4)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108(4)
C(19)-H(19B)	0.86(4)	C(4)-C(9)-H(9A)	111(4)
C(20)-H(20A)	0.94(5)	C(4)-C(9)-H(9B)	107(5)
C(20)-H(20B)	0.90(6)	H(9A)-C(9)-H(9B)	110(6)
C(20)-H(20C)	0.94(4)	C(4)-C(9)-H(9C)	108(4)
O(21)-C(21)	1.384(9)	H(9A)-C(9)-H(9C)	106(6)
O(21)-C(24)	1.413(8)	H(9B)-C(9)-H(9C)	114(6)
C(21)-C(22)	1.399(15)	N(1)-C(11)-C(12)	112.0(3)
C(21)-H(21A)	0.9900	N(1)-C(11)-H(11A)	113(2)
C(21)-H(21B)	0.9900	C(12)-C(11)-H(11A)	106(2)
C(22)-C(23)	1.498(14)	N(1)-C(11)-H(11B)	103(2)
C(22)-H(22A)	0.9900	C(12)-C(11)-H(11B)	110(2)
C(22)-H(22B)	0.9900	H(11A)-C(11)-H(11B)	113(3)
C(23)-C(24)	1.410(12)	N(3)-C(12)-C(11)	110.5(4)
C(23)-H(23A)	0.9900	N(3)-C(12)-H(12A)	111(3)
C(23)-H(23B)	0.9900	C(11)-C(12)-H(12A)	108(3)
C(24)-H(24A)	0.9900	N(3)-C(12)-H(12B)	104(2)
C(24)-H(24B)	0.9900	C(11)-C(12)-H(12B)	114(2)
O(31)-C(34)	1.390(10)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109(4)
O(31)-C(31)	1.391(8)	N(3)-C(13)-C(14)	109.5(4)
C(31)-C(32)	1.426(11)	N(3)-C(13)-H(13A)	106(3)
C(31)-H(31A)	0.9900	C(14)-C(13)-H(13A)	112(2)
C(31)-H(31B)	0.9900	N(3)-C(13)-H(13B)	105(2)
C(32)-C(33)	1.570(14)	C(14)-C(13)-H(13B)	113(2)
C(32)-H(32A)	0.9900	H(13A)-C(13)-H(13B)	111(3)
C(32)-H(32B)	0.9900	N(1)-C(14)-C(13)	112.1(4)
C(33)-C(34)	1.498(13)	N(1)-C(14)-H(14A)	108(2)
C(33)-H(33A)	0.9900	C(13)-C(14)-H(14A)	115(2)
C(33)-H(33B)	0.9900	N(1)-C(14)-H(14B)	110(2)
C(34)-H(34A)	0.9900	C(13)-C(14)-H(14B)	112(2)
C(34)-H(34B)	0.9900	H(14A)-C(14)-H(14B)	101(3)
S(13)-O(3S3)	1.436(3)	N(3)-C(15)-H(15A)	107(3)
S(13)-O(2S3)	1.436(3)	N(3)-C(15)-H(15B)	106(3)
S(13)-O(1S3)	1.446(3)	H(15A)-C(15)-H(15B)	124(4)

## Données cristallographiques

S(13)-C(3S)	1.827(6)	N(3)-C(15)-H(15C)	105(3)
F(1S3)-C(3S)	1.325(6)	H(15A)-C(15)-H(15C)	106(4)
F(2S3)-C(3S)	1.317(6)	H(15B)-C(15)-H(15C)	108(4)
F(3S3)-C(3S)	1.340(7)	N(2)-C(16)-C(17)	112.3(3)
S(11)-O(2S1)	1.433(3)	N(2)-C(16)-H(16A)	110(2)
S(11)-O(3S1)	1.435(3)	C(17)-C(16)-H(16A)	110(2)
S(11)-O(1S1)	1.443(3)	N(2)-C(16)-H(16B)	107(3)
S(11)-C(1S)	1.813(6)	C(17)-C(16)-H(16B)	111(3)
F(1S1)-C(1S)	1.346(6)	H(16A)-C(16)-H(16B)	106(4)
F(2S1)-C(1S)	1.327(6)	C(16)-C(17)-N(4)	110.5(4)
F(3S1)-C(1S)	1.326(6)	C(16)-C(17)-H(17A)	108(3)
S(12)-O(1S2)	1.425(3)	N(4)-C(17)-H(17A)	108(3)
S(12)-O(3S2)	1.427(3)	C(16)-C(17)-H(17B)	113(4)
S(12)-O(2S2)	1.447(3)	N(4)-C(17)-H(17B)	106(3)
S(12)-C(2S)	1.811(6)	H(17A)-C(17)-H(17B)	110(4)
F(1S2)-C(2S)	1.317(7)	N(4)-C(18)-C(19)	110.8(3)
F(2S2)-C(2S)	1.330(7)	N(4)-C(18)-H(18A)	107(2)
F(3S2)-C(2S)	1.310(7)	C(19)-C(18)-H(18A)	115(3)
		N(4)-C(18)-H(18B)	111(3)
		C(19)-C(18)-H(18B)	110(3)
		H(18A)-C(18)-H(18B)	103(3)
		N(2)-C(19)-C(18)	112.4(3)
		N(2)-C(19)-H(19A)	105(2)
		C(18)-C(19)-H(19A)	112(2)
		N(2)-C(19)-H(19B)	109(3)
		C(18)-C(19)-H(19B)	106(3)
		H(19A)-C(19)-H(19B)	113(4)
		N(4)-C(20)-H(20A)	108(3)
		N(4)-C(20)-H(20B)	102(4)
		H(20A)-C(20)-H(20B)	116(4)
		N(4)-C(20)-H(20C)	107(3)
		H(20A)-C(20)-H(20C)	110(4)
		H(20B)-C(20)-H(20C)	113(4)
		C(21)-O(21)-C(24)	110.4(6)
		O(21)-C(21)-C(22)	108.2(8)
		O(21)-C(21)-H(21A)	110.1
		C(22)-C(21)-H(21A)	110.1
		O(21)-C(21)-H(21B)	110.1
		C(22)-C(21)-H(21B)	110.1
		H(21A)-C(21)-H(21B)	108.4
		C(21)-C(22)-C(23)	107.3(8)
		C(21)-C(22)-H(22A)	110.3
		C(23)-C(22)-H(22A)	110.3
		C(21)-C(22)-H(22B)	110.3
		C(23)-C(22)-H(22B)	110.3
		H(22A)-C(22)-H(22B)	108.5
		C(24)-C(23)-C(22)	105.8(9)

---

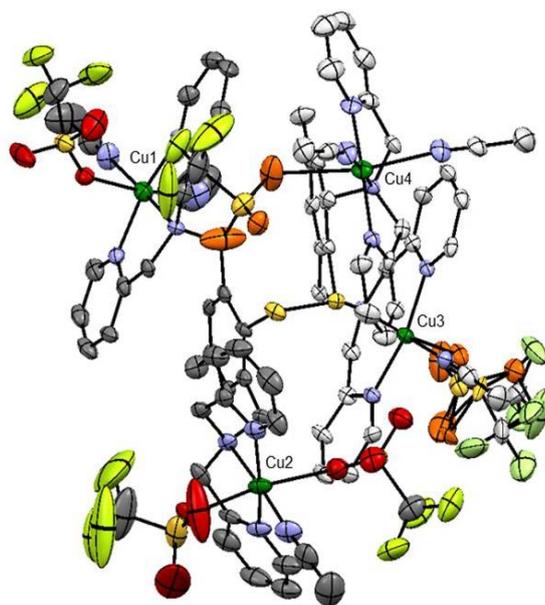
C(24)-C(23)-H(23A)	110.6
C(22)-C(23)-H(23A)	110.6
C(24)-C(23)-H(23B)	110.6
C(22)-C(23)-H(23B)	110.6
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.7
C(23)-C(24)-O(21)	107.9(7)
C(23)-C(24)-H(24A)	110.1
O(21)-C(24)-H(24A)	110.1
C(23)-C(24)-H(24B)	110.1
O(21)-C(24)-H(24B)	110.1
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.4
C(34)-O(31)-C(31)	103.7(7)
O(31)-C(31)-C(32)	110.2(7)
O(31)-C(31)-H(31A)	109.6
C(32)-C(31)-H(31A)	109.6
O(31)-C(31)-H(31B)	109.6
C(32)-C(31)-H(31B)	109.6
H(31A)-C(31)-H(31B)	108.1
C(31)-C(32)-C(33)	100.3(8)
C(31)-C(32)-H(32A)	111.7
C(33)-C(32)-H(32A)	111.7
C(31)-C(32)-H(32B)	111.7
C(33)-C(32)-H(32B)	111.7
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(34)-C(33)-C(32)	101.2(8)
C(34)-C(33)-H(33A)	111.5
C(32)-C(33)-H(33A)	111.5
C(34)-C(33)-H(33B)	111.5
C(32)-C(33)-H(33B)	111.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.3
O(31)-C(34)-C(33)	110.8(8)
O(31)-C(34)-H(34A)	109.5
C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
O(31)-C(34)-H(34B)	109.5
C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	108.1
O(3S3)-S(13)-O(2S3)	115.3(2)
O(3S3)-S(13)-O(1S3)	114.6(2)
O(2S3)-S(13)-O(1S3)	114.8(2)
O(3S3)-S(13)-C(3S)	103.5(3)
O(2S3)-S(13)-C(3S)	102.6(2)
O(1S3)-S(13)-C(3S)	103.6(2)
F(2S3)-C(3S)-F(1S3)	108.5(5)
F(2S3)-C(3S)-F(3S3)	107.3(5)
F(1S3)-C(3S)-F(3S3)	107.3(5)
F(2S3)-C(3S)-S(13)	112.0(4)
F(1S3)-C(3S)-S(13)	110.7(4)

## Données cristallographiques

F(3S3)-C(3S)-S(13)	110.8(4)
O(2S1)-S(11)-O(3S1)	115.7(2)
O(2S1)-S(11)-O(1S1)	113.57(19)
O(3S1)-S(11)-O(1S1)	115.3(2)
O(2S1)-S(11)-C(1S)	103.2(2)
O(3S1)-S(11)-C(1S)	103.0(2)
O(1S1)-S(11)-C(1S)	103.8(2)
F(3S1)-C(1S)-F(2S1)	108.2(4)
F(3S1)-C(1S)-F(1S1)	106.9(4)
F(2S1)-C(1S)-F(1S1)	106.8(4)
F(3S1)-C(1S)-S(11)	112.3(3)
F(2S1)-C(1S)-S(11)	110.9(4)
F(1S1)-C(1S)-S(11)	111.5(4)
O(1S2)-S(12)-O(3S2)	115.7(2)
O(1S2)-S(12)-O(2S2)	114.9(2)
O(3S2)-S(12)-O(2S2)	114.4(2)
O(1S2)-S(12)-C(2S)	104.0(3)
O(3S2)-S(12)-C(2S)	102.8(3)
O(2S2)-S(12)-C(2S)	102.5(2)
F(3S2)-C(2S)-F(1S2)	106.8(5)
F(3S2)-C(2S)-F(2S2)	107.1(5)
F(1S2)-C(2S)-F(2S2)	108.1(5)
F(3S2)-C(2S)-S(12)	111.6(5)
F(1S2)-C(2S)-S(12)	112.0(4)
F(2S2)-C(2S)-S(12)	110.9(4)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3N)...O(1S1)	0.77(5)	2.11(5)	2.749(5)	141(4)
N(3)-H(3N)...O(1S3)	0.77(5)	2.34(5)	2.890(5)	129(4)
N(4)-H(4N)...O(2S2)	0.91(5)	1.91(5)	2.812(5)	175(4)



$[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$ 

complexe	$[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$
Formule	$\text{C}_{91.49} \text{H}_{92.24} \text{Cu}_4 \text{F}_{24} \text{N}_{20.75} \text{O}_{24} \text{S}_{10}$
Masse moléculaire	2897.17
Couleur	bleu
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	$\text{P}^{-1}$
a [Å]	13.9189(6)
b [Å]	17.8863(10)
c [Å]	25.2254(13)
$\alpha$ [°]	87.155(4)
$\beta$ [°]	77.418(4)
$\gamma$ [°]	75.588(5)
V [Å] <sup>3</sup>	5936.3(5)
Z	2
Réflexions collectées	48265
Réflexions uniques	24071
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.1894, wR2 = 0.2686
Final R indices	R1 = 0.0953, wr2 = 0.2170

Tableau 28. Données cristallographiques du complexe  $[\text{Cu}_4(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{S-S}})](\text{OTf})_8$ .

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(81)	1.965(7)	N(81)-Cu(1)-N(3)	96.6(3)
Cu(1)-N(3)	2.002(6)	N(81)-Cu(1)-N(2)	99.1(3)
Cu(1)-N(2)	2.010(6)	N(3)-Cu(1)-N(2)	164.3(3)
Cu(1)-N(1)	2.013(6)	N(81)-Cu(1)-N(1)	176.7(3)
Cu(2)-N(82)	1.976(8)	N(3)-Cu(1)-N(1)	82.4(3)
Cu(2)-N(5)	1.989(7)	N(2)-Cu(1)-N(1)	81.9(2)
Cu(2)-N(6)	1.995(7)	N(82)-Cu(2)-N(5)	99.2(2)
Cu(2)-N(4)	2.042(6)	N(82)-Cu(2)-N(6)	97.1(2)
Cu(2)-O(1S2)	2.408(6)	N(5)-Cu(2)-N(6)	163.6(3)
Cu(3)-N(83)	1.978(7)	N(82)-Cu(2)-N(4)	176.7(2)
Cu(3)-N(43)	1.987(6)	N(5)-Cu(2)-N(4)	82.3(3)
Cu(3)-N(42)	1.988(6)	N(6)-Cu(2)-N(4)	81.5(3)
Cu(3)-N(41)	2.020(6)	N(82)-Cu(2)-O(1S2)	88.8(3)
Cu(3)-O(1S3)	2.362(5)	N(5)-Cu(2)-O(1S2)	90.30(19)
Cu(4)-N(84)	1.974(7)	N(6)-Cu(2)-O(1S2)	92.0(2)
Cu(4)-N(45)	1.987(6)	N(4)-Cu(2)-O(1S2)	88.23(17)
Cu(4)-N(46)	1.999(7)	N(83)-Cu(3)-N(43)	97.30(18)
Cu(4)-N(44)	2.037(6)	N(83)-Cu(3)-N(42)	96.37(19)
Cu(4)-N(94)#1	2.458(7)	N(43)-Cu(3)-N(42)	165.7(3)
S(1)-C(1)	1.808(8)	N(83)-Cu(3)-N(41)	176.04(19)
S(1)-S(41)	2.075(3)	N(43)-Cu(3)-N(41)	82.9(2)
N(1)-C(10)	1.482(9)	N(42)-Cu(3)-N(41)	83.2(2)
N(1)-C(16)	1.486(9)	N(83)-Cu(3)-O(1S3)	89.8(2)
N(1)-C(7)	1.524(9)	N(43)-Cu(3)-O(1S3)	90.10(16)
N(2)-C(15)	1.334(10)	N(42)-Cu(3)-O(1S3)	94.04(17)
N(2)-C(11)	1.341(9)	N(41)-Cu(3)-O(1S3)	94.16(16)
N(3)-C(17)	1.330(10)	N(84)-Cu(4)-N(45)	97.7(2)
N(3)-C(21)	1.338(10)	N(84)-Cu(4)-N(46)	96.9(2)
N(4)-C(22)	1.474(9)	N(45)-Cu(4)-N(46)	164.6(3)
N(4)-C(28)	1.479(11)	N(84)-Cu(4)-N(44)	174.5(2)
N(4)-C(8)	1.510(9)	N(45)-Cu(4)-N(44)	83.0(2)
N(5)-C(27)	1.320(11)	N(46)-Cu(4)-N(44)	81.9(3)
N(5)-C(23)	1.373(10)	N(84)-Cu(4)-N(94)#1	93.8(3)
N(6)-C(29)	1.317(11)	N(45)-Cu(4)-N(94)#1	92.81(17)
N(6)-C(33)	1.346(11)	N(46)-Cu(4)-N(94)#1	90.94(19)
C(1)-C(6)	1.404(10)	N(44)-Cu(4)-N(94)#1	91.56(16)
C(1)-C(2)	1.427(10)	C(1)-S(1)-S(41)	99.2(2)
C(2)-C(3)	1.372(11)	C(10)-N(1)-C(16)	111.8(6)
C(2)-C(7)	1.521(10)	C(10)-N(1)-C(7)	108.9(6)
C(3)-C(4)	1.390(11)	C(16)-N(1)-C(7)	114.6(5)
C(4)-C(5)	1.401(11)	C(10)-N(1)-Cu(1)	104.7(4)
C(4)-C(9)	1.502(11)	C(16)-N(1)-Cu(1)	107.2(4)
C(5)-C(6)	1.377(11)	C(7)-N(1)-Cu(1)	109.2(5)

## Données cristallographiques

C(6)-C(8)	1.498(10)	C(15)-N(2)-C(11)	119.0(7)
C(10)-C(11)	1.495(10)	C(15)-N(2)-Cu(1)	128.0(6)
C(11)-C(12)	1.393(11)	C(11)-N(2)-Cu(1)	113.0(5)
C(12)-C(13)	1.380(12)	C(17)-N(3)-C(21)	119.8(7)
C(13)-C(14)	1.368(12)	C(17)-N(3)-Cu(1)	113.1(5)
C(14)-C(15)	1.381(12)	C(21)-N(3)-Cu(1)	127.1(6)
C(16)-C(17)	1.494(11)	C(22)-N(4)-C(28)	112.9(6)
C(17)-C(18)	1.408(11)	C(22)-N(4)-C(8)	114.2(6)
C(18)-C(19)	1.374(12)	C(28)-N(4)-C(8)	111.5(6)
C(19)-C(20)	1.394(12)	C(22)-N(4)-Cu(2)	105.7(5)
C(20)-C(21)	1.377(11)	C(28)-N(4)-Cu(2)	104.1(5)
C(22)-C(23)	1.454(12)	C(8)-N(4)-Cu(2)	107.6(4)
C(23)-C(24)	1.379(11)	C(27)-N(5)-C(23)	119.8(8)
C(24)-C(25)	1.345(14)	C(27)-N(5)-Cu(2)	127.3(6)
C(25)-C(26)	1.389(14)	C(23)-N(5)-Cu(2)	112.9(6)
C(26)-C(27)	1.405(13)	C(29)-N(6)-C(33)	119.5(8)
C(28)-C(29)	1.532(11)	C(29)-N(6)-Cu(2)	113.9(5)
C(29)-C(30)	1.411(13)	C(33)-N(6)-Cu(2)	126.3(7)
C(30)-C(31)	1.374(14)	C(6)-C(1)-C(2)	120.8(7)
C(31)-C(32)	1.355(15)	C(6)-C(1)-S(1)	119.3(6)
C(32)-C(33)	1.372(14)	C(2)-C(1)-S(1)	119.4(6)
S(41)-C(41)	1.801(7)	C(3)-C(2)-C(1)	118.1(7)
N(41)-C(47)	1.505(9)	C(3)-C(2)-C(7)	121.1(7)
N(41)-C(56)	1.511(8)	C(1)-C(2)-C(7)	120.8(7)
N(41)-C(50)	1.512(9)	C(2)-C(3)-C(4)	122.9(7)
N(42)-C(51)	1.334(9)	C(3)-C(4)-C(5)	116.9(7)
N(42)-C(55)	1.356(9)	C(3)-C(4)-C(9)	121.1(7)
N(43)-C(61)	1.346(9)	C(5)-C(4)-C(9)	122.0(7)
N(43)-C(57)	1.353(9)	C(6)-C(5)-C(4)	123.5(7)
N(44)-C(68)	1.484(9)	C(5)-C(6)-C(1)	117.5(7)
N(44)-C(62)	1.489(9)	C(5)-C(6)-C(8)	120.3(7)
N(44)-C(48)	1.519(9)	C(1)-C(6)-C(8)	122.2(7)
N(45)-C(63)	1.331(9)	C(2)-C(7)-N(1)	115.6(6)
N(45)-C(67)	1.354(10)	C(6)-C(8)-N(4)	115.0(6)
N(46)-C(73)	1.307(10)	N(1)-C(10)-C(11)	109.6(6)
N(46)-C(69)	1.357(10)	N(2)-C(11)-C(12)	121.6(7)
C(41)-C(46)	1.393(9)	N(2)-C(11)-C(10)	114.4(7)
C(41)-C(42)	1.408(10)	C(12)-C(11)-C(10)	124.0(7)
C(42)-C(43)	1.404(10)	C(13)-C(12)-C(11)	118.3(8)
C(42)-C(47)	1.499(9)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(8)
C(43)-C(44)	1.387(10)	C(13)-C(14)-C(15)	118.4(8)
C(44)-C(45)	1.394(11)	N(2)-C(15)-C(14)	122.6(8)
C(44)-C(49)	1.502(10)	N(1)-C(16)-C(17)	108.4(6)
C(45)-C(46)	1.402(10)	N(3)-C(17)-C(18)	121.7(8)
C(46)-C(48)	1.512(10)	N(3)-C(17)-C(16)	116.7(7)
C(50)-C(51)	1.522(10)	C(18)-C(17)-C(16)	121.6(7)
C(51)-C(52)	1.385(10)	C(19)-C(18)-C(17)	117.9(8)

C(52)-C(53)	1.387(11)	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(8)
C(53)-C(54)	1.376(12)	C(21)-C(20)-C(19)	118.1(9)
C(54)-C(55)	1.371(11)	N(3)-C(21)-C(20)	122.3(9)
C(56)-C(57)	1.491(10)	C(23)-C(22)-N(4)	111.4(7)
C(57)-C(58)	1.381(10)	N(5)-C(23)-C(24)	120.7(9)
C(58)-C(59)	1.383(11)	N(5)-C(23)-C(22)	115.6(7)
C(59)-C(60)	1.383(11)	C(24)-C(23)-C(22)	123.7(8)
C(60)-C(61)	1.386(10)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(9)
C(62)-C(63)	1.499(10)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(9)
C(63)-C(64)	1.385(10)	C(25)-C(26)-C(27)	118.4(10)
C(64)-C(65)	1.373(11)	N(5)-C(27)-C(26)	121.1(9)
C(65)-C(66)	1.355(11)	N(4)-C(28)-C(29)	107.0(7)
C(66)-C(67)	1.383(11)	N(6)-C(29)-C(30)	122.2(8)
C(68)-C(69)	1.516(11)	N(6)-C(29)-C(28)	114.5(7)
C(69)-C(70)	1.374(12)	C(30)-C(29)-C(28)	123.3(9)
C(70)-C(71)	1.384(13)	C(31)-C(30)-C(29)	116.8(10)
C(71)-C(72)	1.350(14)	C(32)-C(31)-C(30)	120.8(10)
C(72)-C(73)	1.408(14)	C(31)-C(32)-C(33)	119.3(10)
N(81)-C(81)	1.115(12)	N(6)-C(33)-C(32)	121.3(11)
C(81)-C(82)	1.493(16)	C(41)-S(41)-S(1)	102.3(2)
N(82)-C(83)	1.156(12)	C(47)-N(41)-C(56)	111.4(5)
C(83)-C(84)	1.466(14)	C(47)-N(41)-C(50)	105.8(5)
N(83)-C(85)	1.123(10)	C(56)-N(41)-C(50)	113.6(5)
C(85)-C(86)	1.464(12)	C(47)-N(41)-Cu(3)	115.4(4)
N(84)-C(87)	1.137(10)	C(56)-N(41)-Cu(3)	105.4(4)
C(87)-C(88)	1.434(12)	C(50)-N(41)-Cu(3)	105.3(4)
N(91)-C(91)	1.078(13)	C(51)-N(42)-C(55)	120.0(7)
C(91)-C(92)	1.50(2)	C(51)-N(42)-Cu(3)	113.3(5)
N(92)-C(93)	1.153(9)	C(55)-N(42)-Cu(3)	126.7(6)
C(93)-C(94)	1.433(9)	C(61)-N(43)-C(57)	120.4(6)
N(93)-C(95)	1.22(3)	C(61)-N(43)-Cu(3)	126.8(5)
C(95)-C(96)	1.51(3)	C(57)-N(43)-Cu(3)	112.7(5)
N(94)-C(97)	1.127(9)	C(68)-N(44)-C(62)	113.4(5)
N(94)-Cu(4)#2	2.458(7)	C(68)-N(44)-C(48)	113.0(6)
C(97)-C(98)	1.447(11)	C(62)-N(44)-C(48)	112.4(5)
N(95)-C(99)	1.140(9)	C(68)-N(44)-Cu(4)	104.9(4)
C(99)-C(100)	1.442(9)	C(62)-N(44)-Cu(4)	105.0(4)
S(11)-O(3S1)	1.395(6)	C(48)-N(44)-Cu(4)	107.3(4)
S(11)-O(1S1)	1.420(5)	C(63)-N(45)-C(67)	119.7(7)
S(11)-O(2S1)	1.469(7)	C(63)-N(45)-Cu(4)	113.4(5)
S(11)-C(1S)	1.797(12)	C(67)-N(45)-Cu(4)	126.8(5)
F(1S1)-C(1S)	1.294(13)	C(73)-N(46)-C(69)	119.9(8)
F(2S1)-C(1S)	1.349(11)	C(73)-N(46)-Cu(4)	127.3(7)
F(3S1)-C(1S)	1.357(12)	C(69)-N(46)-Cu(4)	112.9(5)
S(12)-O(3S2)	1.379(11)	C(46)-C(41)-C(42)	121.0(7)
S(12)-O(1S2)	1.413(6)	C(46)-C(41)-S(41)	120.4(6)
S(12)-O(2S2)	1.414(10)	C(42)-C(41)-S(41)	118.5(5)

## Données cristallographiques

S(12)-C(2S)	1.720(15)	C(43)-C(42)-C(41)	118.0(7)
F(1S2)-C(2S)	1.23(2)	C(43)-C(42)-C(47)	117.1(7)
F(2S2)-C(2S)	1.297(17)	C(41)-C(42)-C(47)	124.8(6)
F(3S2)-C(2S)	1.40(2)	C(44)-C(43)-C(42)	122.7(7)
S(13)-O(2S3)	1.267(18)	C(43)-C(44)-C(45)	117.4(7)
S(13)-O(3S3)	1.449(11)	C(43)-C(44)-C(49)	120.6(7)
S(13)-O(1S3)	1.452(7)	C(45)-C(44)-C(49)	122.0(7)
S(13)-C(3S)	1.808(18)	C(44)-C(45)-C(46)	122.5(7)
F(1S3)-C(3S)	1.32(2)	C(41)-C(46)-C(45)	118.4(7)
F(2S3)-C(3S)	1.25(2)	C(41)-C(46)-C(48)	124.1(6)
F(3S3)-C(3S)	1.36(2)	C(45)-C(46)-C(48)	117.2(6)
S(13B)-O(1S3)	1.406(12)	C(42)-C(47)-N(41)	116.5(6)
S(13B)-O(4S3)	1.46(4)	C(46)-C(48)-N(44)	116.5(5)
S(13B)-O(5S3)	1.64(4)	N(41)-C(50)-C(51)	107.9(6)
S(13B)-C(3SB)	1.736(15)	N(42)-C(51)-C(52)	122.4(7)
F(4S3)-C(3SB)	1.30(2)	N(42)-C(51)-C(50)	116.0(6)
F(5S3)-C(3SB)	1.33(3)	C(52)-C(51)-C(50)	121.6(7)
F(6S3)-C(3SB)	1.26(3)	C(51)-C(52)-C(53)	117.0(8)
S(14)-O(3S4)	1.3947	C(54)-C(53)-C(52)	120.8(8)
S(14)-O(1S4)	1.4227	C(55)-C(54)-C(53)	119.2(8)
S(14)-O(2S4)	1.4677	N(42)-C(55)-C(54)	120.6(8)
S(14)-C(4S)	1.7988	C(57)-C(56)-N(41)	108.0(6)
F(1S4)-C(4S)	1.3065	N(43)-C(57)-C(58)	120.6(7)
F(2S4)-C(4S)	1.3465	N(43)-C(57)-C(56)	116.4(6)
F(3S4)-C(4S)	1.3389	C(58)-C(57)-C(56)	123.1(7)
S(14B)-O(6S4)	1.3947	C(57)-C(58)-C(59)	119.6(8)
S(14B)-O(4S4)	1.4227	C(60)-C(59)-C(58)	119.4(8)
S(14B)-O(5S4)	1.4677	C(59)-C(60)-C(61)	119.1(8)
S(14B)-C(4SB)	1.7988	N(43)-C(61)-C(60)	120.9(7)
F(4S4)-C(4SB)	1.3064	N(44)-C(62)-C(63)	109.1(5)
F(5S4)-C(4SB)	1.3465	N(45)-C(63)-C(64)	121.2(7)
F(6S4)-C(4SB)	1.3389	N(45)-C(63)-C(62)	115.8(6)
S(15)-O(2S5)	1.420(8)	C(64)-C(63)-C(62)	123.0(7)
S(15)-O(1S5)	1.422(8)	C(65)-C(64)-C(63)	118.9(7)
S(15)-O(3S5)	1.426(9)	C(66)-C(65)-C(64)	120.0(8)
S(15)-C(5S)	1.790(13)	C(65)-C(66)-C(67)	119.4(8)
F(1S5)-C(5S)	1.337(12)	N(45)-C(67)-C(66)	120.7(8)
F(2S5)-C(5S)	1.323(12)	N(44)-C(68)-C(69)	108.0(6)
F(3S5)-C(5S)	1.310(13)	N(46)-C(69)-C(70)	121.5(8)
S(16)-O(3S6)	1.429(7)	N(46)-C(69)-C(68)	115.0(7)
S(16)-O(2S6)	1.444(6)	C(70)-C(69)-C(68)	123.6(8)
S(16)-O(1S6)	1.445(7)	C(69)-C(70)-C(71)	118.3(9)
S(16)-C(6S)	1.811(10)	C(72)-C(71)-C(70)	120.3(9)
F(1S6)-C(6S)	1.361(12)	C(71)-C(72)-C(73)	118.7(9)
F(2S6)-C(6S)	1.313(11)	N(46)-C(73)-C(72)	121.4(10)
F(3S6)-C(6S)	1.321(12)	C(81)-N(81)-Cu(1)	169.8(9)
S(17)-O(1S7)	1.403(7)	N(81)-C(81)-C(82)	176.7(13)

S(17)-O(2S7)	1.437(8)	C(83)-N(82)-Cu(2)	177.4(9)
S(17)-O(3S7)	1.453(6)	N(82)-C(83)-C(84)	178.4(12)
S(17)-C(7S)	1.778(11)	C(85)-N(83)-Cu(3)	175.3(7)
F(1S7)-C(7S)	1.330(14)	N(83)-C(85)-C(86)	178.2(10)
F(2S7)-C(7S)	1.311(13)	C(87)-N(84)-Cu(4)	161.0(7)
F(3S7)-C(7S)	1.341(11)	N(84)-C(87)-C(88)	178.4(10)
S(18)-O(3S8)	1.431(6)	N(91)-C(91)-C(92)	176.3(15)
S(18)-O(2S8)	1.432(6)	N(92)-C(93)-C(94)	172(2)
S(18)-O(1S8)	1.435(7)	N(93)-C(95)-C(96)	178(2)
S(18)-C(8S)	1.799(10)	C(97)-N(94)-Cu(4)#2	169.4(7)
F(1S8)-C(8S)	1.335(12)	N(94)-C(97)-C(98)	178.0(10)
F(2S8)-C(8S)	1.340(10)	N(95)-C(99)-C(100)	155(3)
F(3S8)-C(8S)	1.315(12)	O(3S1)-S(11)-O(1S1)	116.1(4)
		O(3S1)-S(11)-O(2S1)	115.1(5)
		O(1S1)-S(11)-O(2S1)	113.8(4)
		O(3S1)-S(11)-C(1S)	103.9(5)
		O(1S1)-S(11)-C(1S)	103.5(4)
		O(2S1)-S(11)-C(1S)	101.9(6)
		F(1S1)-C(1S)-F(2S1)	110.1(9)
		F(1S1)-C(1S)-F(3S1)	109.0(11)
		F(2S1)-C(1S)-F(3S1)	105.4(10)
		F(1S1)-C(1S)-S(11)	111.8(9)
		F(2S1)-C(1S)-S(11)	110.6(8)
		F(3S1)-C(1S)-S(11)	109.7(7)
		O(3S2)-S(12)-O(1S2)	114.1(8)
		O(3S2)-S(12)-O(2S2)	115.2(9)
		O(1S2)-S(12)-O(2S2)	113.9(5)
		O(3S2)-S(12)-C(2S)	102.6(10)
		O(1S2)-S(12)-C(2S)	105.3(6)
		O(2S2)-S(12)-C(2S)	103.8(10)
		S(12)-O(1S2)-Cu(2)	130.6(4)
		F(1S2)-C(2S)-F(2S2)	109.1(19)
		F(1S2)-C(2S)-F(3S2)	98.7(13)
		F(2S2)-C(2S)-F(3S2)	103.5(17)
		F(1S2)-C(2S)-S(12)	117.8(17)
		F(2S2)-C(2S)-S(12)	115.7(11)
		F(3S2)-C(2S)-S(12)	109.8(15)
		O(2S3)-S(13)-O(3S3)	102.8(9)
		O(2S3)-S(13)-O(1S3)	125.5(9)
		O(3S3)-S(13)-O(1S3)	112.0(6)
		O(2S3)-S(13)-C(3S)	104.8(10)
		O(3S3)-S(13)-C(3S)	103.7(7)
		O(1S3)-S(13)-C(3S)	105.9(7)
		F(2S3)-C(3S)-F(1S3)	110.6(15)
		F(2S3)-C(3S)-F(3S3)	109.3(16)
		F(1S3)-C(3S)-F(3S3)	104.0(14)
		F(2S3)-C(3S)-S(13)	112.5(14)

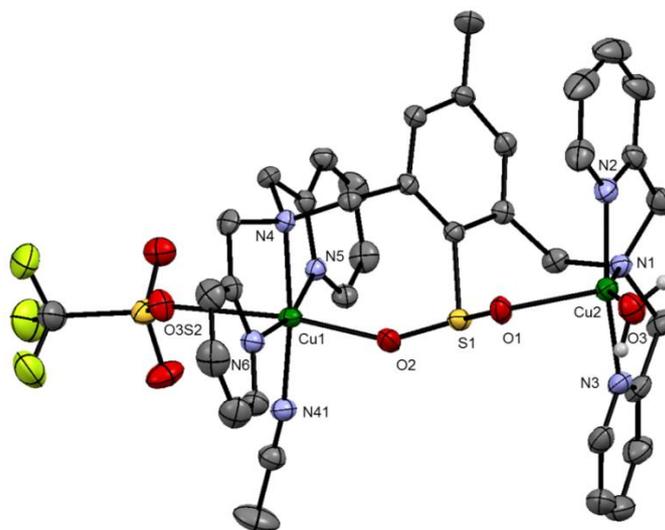
---

F(1S3)-C(3S)-S(13)	111.3(12)
F(3S3)-C(3S)-S(13)	108.8(12)
O(1S3)-S(13B)-O(4S3)	115.2(17)
O(1S3)-S(13B)-O(5S3)	105.4(15)
O(4S3)-S(13B)-O(5S3)	137(2)
O(1S3)-S(13B)-C(3SB)	105.5(9)
O(4S3)-S(13B)-C(3SB)	109.8(16)
O(5S3)-S(13B)-C(3SB)	70.5(14)
F(6S3)-C(3SB)-F(4S3)	109.2(18)
F(6S3)-C(3SB)-F(5S3)	107(2)
F(4S3)-C(3SB)-F(5S3)	102.4(15)
F(6S3)-C(3SB)-S(13B)	111.0(15)
F(4S3)-C(3SB)-S(13B)	116.2(15)
F(5S3)-C(3SB)-S(13B)	110.5(14)
O(3S4)-S(14)-O(1S4)	116.3
O(3S4)-S(14)-O(2S4)	114.8
O(1S4)-S(14)-O(2S4)	114.1
O(3S4)-S(14)-C(4S)	104.0
O(1S4)-S(14)-C(4S)	103.5
O(2S4)-S(14)-C(4S)	101.6
F(1S4)-C(4S)-F(3S4)	108.5
F(1S4)-C(4S)-F(2S4)	109.4
F(3S4)-C(4S)-F(2S4)	106.9
F(1S4)-C(4S)-S(14)	111.3
F(3S4)-C(4S)-S(14)	110.3
F(2S4)-C(4S)-S(14)	110.4
S(13B)-O(1S3)-S(13)	29.1(4)
S(13B)-O(1S3)-Cu(3)	149.9(6)
S(13)-O(1S3)-Cu(3)	134.2(4)
O(6S4)-S(14B)-O(4S4)	116.2
O(6S4)-S(14B)-O(5S4)	114.8
O(4S4)-S(14B)-O(5S4)	114.1
O(6S4)-S(14B)-C(4SB)	104.0
O(4S4)-S(14B)-C(4SB)	103.5
O(5S4)-S(14B)-C(4SB)	101.6
F(4S4)-C(4SB)-F(6S4)	108.5
F(4S4)-C(4SB)-F(5S4)	109.4
F(6S4)-C(4SB)-F(5S4)	106.9
F(4S4)-C(4SB)-S(14B)	111.3
F(6S4)-C(4SB)-S(14B)	110.3
F(5S4)-C(4SB)-S(14B)	110.4
O(2S5)-S(15)-O(1S5)	114.9(6)
O(2S5)-S(15)-O(3S5)	115.1(7)
O(1S5)-S(15)-O(3S5)	114.1(5)
O(2S5)-S(15)-C(5S)	103.6(6)
O(1S5)-S(15)-C(5S)	103.1(6)
O(3S5)-S(15)-C(5S)	103.9(5)

F(3S5)-C(5S)-F(2S5)	109.3(11)
F(3S5)-C(5S)-F(1S5)	106.8(10)
F(2S5)-C(5S)-F(1S5)	107.0(9)
F(3S5)-C(5S)-S(15)	111.7(8)
F(2S5)-C(5S)-S(15)	111.3(9)
F(1S5)-C(5S)-S(15)	110.4(9)
O(3S6)-S(16)-O(2S6)	113.4(4)
O(3S6)-S(16)-O(1S6)	114.4(4)
O(2S6)-S(16)-O(1S6)	117.1(4)
O(3S6)-S(16)-C(6S)	103.6(5)
O(2S6)-S(16)-C(6S)	102.2(5)
O(1S6)-S(16)-C(6S)	103.8(4)
F(2S6)-C(6S)-F(3S6)	108.8(9)
F(2S6)-C(6S)-F(1S6)	108.0(9)
F(3S6)-C(6S)-F(1S6)	106.0(9)
F(2S6)-C(6S)-S(16)	112.1(7)
F(3S6)-C(6S)-S(16)	111.9(8)
F(1S6)-C(6S)-S(16)	109.8(7)
O(1S7)-S(17)-O(2S7)	113.5(6)
O(1S7)-S(17)-O(3S7)	115.7(4)
O(2S7)-S(17)-O(3S7)	115.8(4)
O(1S7)-S(17)-C(7S)	103.0(5)
O(2S7)-S(17)-C(7S)	102.9(6)
O(3S7)-S(17)-C(7S)	103.5(4)
F(2S7)-C(7S)-F(1S7)	106.3(11)
F(2S7)-C(7S)-F(3S7)	107.5(9)
F(1S7)-C(7S)-F(3S7)	108.1(10)
F(2S7)-C(7S)-S(17)	111.8(9)
F(1S7)-C(7S)-S(17)	109.2(8)
F(3S7)-C(7S)-S(17)	113.6(8)
O(3S8)-S(18)-O(2S8)	114.7(4)
O(3S8)-S(18)-O(1S8)	112.2(4)
O(2S8)-S(18)-O(1S8)	116.7(4)
O(3S8)-S(18)-C(8S)	103.4(5)
O(2S8)-S(18)-C(8S)	103.5(4)
O(1S8)-S(18)-C(8S)	104.4(5)
F(3S8)-C(8S)-F(1S8)	107.3(9)
F(3S8)-C(8S)-F(2S8)	106.5(9)
F(1S8)-C(8S)-F(2S8)	106.1(9)
F(3S8)-C(8S)-S(18)	112.1(8)
F(1S8)-C(8S)-S(18)	112.1(8)
F(2S8)-C(8S)-S(18)	112.3(6)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1  $x+1,y-1,z$  #2  $x-1,y+1,z$

## Données cristallographiques



complexe	(1)
Formule	$\text{C}_{20} \text{H}_{21.50} \text{Cu} \text{F}_{4.50} \text{N}_{3.50} \text{O}_{6.25} \text{S}_2$
Masse moléculaire	624.07
Couleur	bleu
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 1 21/c 1
a [Å]	12.1289(3)
b [Å]	19.7968(14)
c [Å]	22.2550(11)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	101.161(4)
$\gamma$ [°]	90
$V$ [Å] <sup>3</sup>	5242.7
Z	8
Réflexions collectées	32392
Réflexions uniques	15853
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.1094, wR2 = 0.1808
Final R indices	R1 = 0.0643, wr2 = 0.1585

Tableau 29. Données cristallographiques du complexe (1).

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(6)	1.987(3)	N(6)-Cu(1)-N(41)	96.50(12)
Cu(1)-N(41)	1.997(3)	N(6)-Cu(1)-N(5)	164.81(12)
Cu(1)-N(5)	2.004(3)	N(41)-Cu(1)-N(5)	96.24(12)
Cu(1)-N(4)	2.039(3)	N(6)-Cu(1)-N(4)	83.22(12)
Cu(1)-O(2)	2.196(3)	N(41)-Cu(1)-N(4)	173.06(13)
Cu(2)-N(2)	1.959(3)	N(5)-Cu(1)-N(4)	83.13(12)
Cu(2)-N(3)	1.975(3)	N(6)-Cu(1)-O(2)	84.30(11)
Cu(2)-O(3)	2.016(3)	N(41)-Cu(1)-O(2)	92.19(12)
Cu(2)-N(1)	2.062(3)	N(5)-Cu(1)-O(2)	103.44(11)
Cu(2)-O(1)	2.191(3)	N(4)-Cu(1)-O(2)	94.68(11)
S(1)-O(2)	1.493(3)	N(2)-Cu(2)-N(3)	164.63(14)
S(1)-O(1)	1.533(3)	N(2)-Cu(2)-O(3)	96.08(14)
S(1)-C(1)	1.825(3)	N(3)-Cu(2)-O(3)	95.41(14)
N(1)-C(16)	1.488(5)	N(2)-Cu(2)-N(1)	82.35(13)
N(1)-C(10)	1.493(5)	N(3)-Cu(2)-N(1)	83.23(12)
N(1)-C(7)	1.515(5)	O(3)-Cu(2)-N(1)	158.52(13)
N(2)-C(11)	1.346(5)	N(2)-Cu(2)-O(1)	98.96(12)
N(2)-C(15)	1.352(5)	N(3)-Cu(2)-O(1)	91.70(12)
N(3)-C(21)	1.352(5)	O(3)-Cu(2)-O(1)	87.53(12)
N(3)-C(17)	1.358(5)	N(1)-Cu(2)-O(1)	113.91(11)
N(4)-C(22)	1.480(4)	O(2)-S(1)-O(1)	108.73(16)
N(4)-C(28)	1.493(4)	O(2)-S(1)-C(1)	106.44(16)
N(4)-C(8)	1.509(5)	O(1)-S(1)-C(1)	100.05(15)
N(5)-C(27)	1.342(5)	S(1)-O(1)-Cu(2)	108.62(15)
N(5)-C(23)	1.351(4)	S(1)-O(2)-Cu(1)	131.20(16)
N(6)-C(33)	1.344(4)	C(16)-N(1)-C(10)	112.1(3)
N(6)-C(29)	1.349(5)	C(16)-N(1)-C(7)	107.8(3)
C(1)-C(2)	1.391(5)	C(10)-N(1)-C(7)	111.7(3)
C(1)-C(6)	1.410(5)	C(16)-N(1)-Cu(2)	105.3(2)
C(2)-C(3)	1.403(4)	C(10)-N(1)-Cu(2)	104.5(2)
C(2)-C(7)	1.522(5)	C(7)-N(1)-Cu(2)	115.5(2)
C(3)-C(4)	1.379(5)	C(11)-N(2)-C(15)	119.5(4)
C(4)-C(5)	1.397(5)	C(11)-N(2)-Cu(2)	114.3(3)
C(4)-C(9)	1.507(5)	C(15)-N(2)-Cu(2)	126.1(3)
C(5)-C(6)	1.395(4)	C(21)-N(3)-C(17)	119.3(4)
C(6)-C(8)	1.516(5)	C(21)-N(3)-Cu(2)	125.1(3)
C(10)-C(11)	1.497(6)	C(17)-N(3)-Cu(2)	114.5(2)
C(11)-C(12)	1.391(5)	C(22)-N(4)-C(28)	111.3(3)
C(12)-C(13)	1.373(8)	C(22)-N(4)-C(8)	112.5(3)
C(13)-C(14)	1.379(8)	C(28)-N(4)-C(8)	108.7(3)
C(14)-C(15)	1.388(6)	C(22)-N(4)-Cu(1)	105.9(2)
C(16)-C(17)	1.502(5)	C(28)-N(4)-Cu(1)	105.4(2)
C(17)-C(18)	1.381(6)	C(8)-N(4)-Cu(1)	112.8(2)
C(18)-C(19)	1.391(6)	C(27)-N(5)-C(23)	119.2(3)
C(19)-C(20)	1.395(7)	C(27)-N(5)-Cu(1)	127.6(2)

## Données cristallographiques

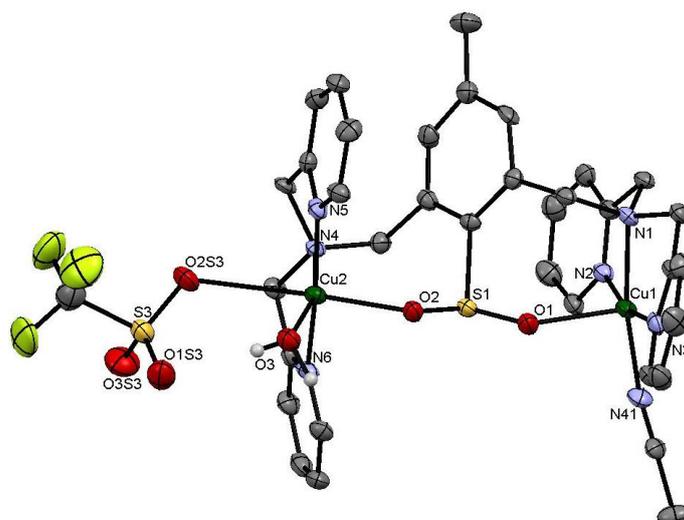
C(20)-C(21)	1.369(6)	C(23)-N(5)-Cu(1)	113.0(2)
C(22)-C(23)	1.500(5)	C(33)-N(6)-C(29)	119.2(3)
C(23)-C(24)	1.390(5)	C(33)-N(6)-Cu(1)	126.1(3)
C(24)-C(25)	1.377(6)	C(29)-N(6)-Cu(1)	114.1(2)
C(25)-C(26)	1.388(6)	C(2)-C(1)-C(6)	120.0(3)
C(26)-C(27)	1.385(5)	C(2)-C(1)-S(1)	115.8(3)
C(28)-C(29)	1.514(5)	C(6)-C(1)-S(1)	123.9(3)
C(29)-C(30)	1.387(5)	C(1)-C(2)-C(3)	119.4(3)
C(30)-C(31)	1.383(6)	C(1)-C(2)-C(7)	123.1(3)
C(31)-C(32)	1.369(7)	C(3)-C(2)-C(7)	117.6(3)
C(32)-C(33)	1.389(6)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(3)
N(41)-C(41)	1.119(5)	C(3)-C(4)-C(5)	118.1(3)
C(41)-C(42)	1.451(6)	C(3)-C(4)-C(9)	121.3(3)
S(2)-O(1S2)	1.437(3)	C(5)-C(4)-C(9)	120.6(4)
S(2)-O(2S2)	1.437(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.8(3)
S(2)-O(3S2)	1.447(3)	C(5)-C(6)-C(1)	118.7(3)
S(2)-C(2S)	1.828(5)	C(5)-C(6)-C(8)	116.3(3)
F(1S2)-C(2S)	1.323(6)	C(1)-C(6)-C(8)	125.1(3)
F(2S2)-C(2S)	1.333(5)	N(1)-C(7)-C(2)	114.2(3)
F(3S2)-C(2S)	1.318(6)	N(4)-C(8)-C(6)	113.7(3)
S(3)-O(1S3)	1.429(3)	N(1)-C(10)-C(11)	109.5(3)
S(3)-O(2S3)	1.439(3)	N(2)-C(11)-C(12)	121.4(4)
S(3)-O(3S3)	1.445(3)	N(2)-C(11)-C(10)	115.6(3)
S(3)-C(3S)	1.821(5)	C(12)-C(11)-C(10)	123.0(4)
F(1S3)-C(3S)	1.335(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.3(5)
F(2S3)-C(3S)	1.320(5)	C(12)-C(13)-C(14)	119.3(4)
F(3S3)-C(3S)	1.339(5)	C(13)-C(14)-C(15)	119.5(5)
S(4)-O(3S4)	1.437(4)	N(2)-C(15)-C(14)	120.9(5)
S(4)-O(2S4)	1.437(4)	N(1)-C(16)-C(17)	109.6(3)
S(4)-O(1S4)	1.452(4)	N(3)-C(17)-C(18)	121.8(4)
S(4)-C(4S)	1.830(6)	N(3)-C(17)-C(16)	113.9(3)
S(4B)-O(4S4)	1.418(10)	C(18)-C(17)-C(16)	124.3(4)
S(4B)-O(5S4)	1.420(10)	C(17)-C(18)-C(19)	119.1(4)
S(4B)-O(6S4)	1.422(10)	C(18)-C(19)-C(20)	118.4(4)
S(4B)-C(4S)	1.64(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(4)
F(1S4)-C(4S)	1.263(7)	N(3)-C(21)-C(20)	121.2(4)
F(2S4)-C(4S)	1.319(6)	N(4)-C(22)-C(23)	109.9(3)
F(3S4)-C(4S)	1.343(7)	N(5)-C(23)-C(24)	121.4(3)
O(51)-C(51)	1.350(13)	N(5)-C(23)-C(22)	115.4(3)
O(51)-C(54)	1.389(9)	C(24)-C(23)-C(22)	123.1(3)
C(51)-C(52)	1.513(16)	C(25)-C(24)-C(23)	118.9(3)
C(52)-C(53)	1.414(16)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)
C(53)-C(54)	1.579(14)	C(27)-C(26)-C(25)	118.1(4)
		N(5)-C(27)-C(26)	122.4(3)
		N(4)-C(28)-C(29)	109.0(3)
		N(6)-C(29)-C(30)	122.0(3)
		N(6)-C(29)-C(28)	114.3(3)

---

C(30)-C(29)-C(28)	123.7(3)
C(31)-C(30)-C(29)	118.3(4)
C(32)-C(31)-C(30)	119.8(4)
C(31)-C(32)-C(33)	119.4(4)
N(6)-C(33)-C(32)	121.2(4)
C(41)-N(41)-Cu(1)	169.5(3)
N(41)-C(41)-C(42)	178.8(5)
O(1S2)-S(2)-O(2S2)	115.64(19)
O(1S2)-S(2)-O(3S2)	113.55(17)
O(2S2)-S(2)-O(3S2)	115.47(18)
O(1S2)-S(2)-C(2S)	103.28(19)
O(2S2)-S(2)-C(2S)	103.0(2)
O(3S2)-S(2)-C(2S)	103.6(2)
F(3S2)-C(2S)-F(1S2)	107.7(4)
F(3S2)-C(2S)-F(2S2)	108.0(4)
F(1S2)-C(2S)-F(2S2)	107.4(4)
F(3S2)-C(2S)-S(2)	110.7(4)
F(1S2)-C(2S)-S(2)	111.4(3)
F(2S2)-C(2S)-S(2)	111.4(3)
O(1S3)-S(3)-O(2S3)	116.7(2)
O(1S3)-S(3)-O(3S3)	113.9(2)
O(2S3)-S(3)-O(3S3)	114.1(2)
O(1S3)-S(3)-C(3S)	103.7(2)
O(2S3)-S(3)-C(3S)	103.3(2)
O(3S3)-S(3)-C(3S)	102.8(2)
F(2S3)-C(3S)-F(1S3)	107.9(4)
F(2S3)-C(3S)-F(3S3)	106.3(4)
F(1S3)-C(3S)-F(3S3)	107.8(4)
F(2S3)-C(3S)-S(3)	111.7(3)
F(1S3)-C(3S)-S(3)	111.6(3)
F(3S3)-C(3S)-S(3)	111.2(3)
O(3S4)-S(4)-O(2S4)	114.7(3)
O(3S4)-S(4)-O(1S4)	115.7(3)
O(2S4)-S(4)-O(1S4)	113.9(2)
O(3S4)-S(4)-C(4S)	105.2(3)
O(2S4)-S(4)-C(4S)	101.4(3)
O(1S4)-S(4)-C(4S)	103.7(3)
O(4S4)-S(4B)-O(5S4)	108(4)
O(4S4)-S(4B)-O(6S4)	128(3)
O(5S4)-S(4B)-O(6S4)	107(3)
O(4S4)-S(4B)-C(4S)	112(2)
O(5S4)-S(4B)-C(4S)	85(2)
O(6S4)-S(4B)-C(4S)	108(2)
F(1S4)-C(4S)-F(2S4)	109.2(6)
F(1S4)-C(4S)-F(3S4)	105.3(5)
F(2S4)-C(4S)-F(3S4)	106.0(5)
F(1S4)-C(4S)-S(4B)	135.0(11)

## Données cristallographiques

					F(2S4)-C(4S)-S(4B)	98.1(7)
					F(3S4)-C(4S)-S(4B)	100.5(11)
					F(1S4)-C(4S)-S(4)	112.8(4)
					F(2S4)-C(4S)-S(4)	113.1(4)
					F(3S4)-C(4S)-S(4)	109.9(5)
					S(4B)-C(4S)-S(4)	22.3(9)
					C(51)-O(51)-C(54)	110.7(6)
					O(51)-C(51)-C(52)	102.7(7)
					C(53)-C(52)-C(51)	102.4(10)
					C(52)-C(53)-C(54)	101.9(7)
					O(51)-C(54)-C(53)	103.9(7)
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)		
O(3)-H(2O3)...O(3S3)	0.71(6)	2.09(6)	2.782(5)	162(7)		



complexe	(2)
Formule	C <sub>40</sub> H <sub>41</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>9</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>
Masse moléculaire	1252.13
Couleur	Bleu
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	p <sup>-1</sup>
a [Å]	10.6575(10)
b [Å]	13.0035(10)
c [Å]	19.8434(17)
α [°]	98.134(7)
β [°]	97.383(7)
γ [°]	111.138(8)
V [Å] <sup>3</sup>	2490.7(4)
Z	2
Réflexions collectées	29478
Réflexions uniques	15081
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.1745, wR2 = 0.1555
Final R indices	R1 = 0.0785, wr2 = 0.1225

Tableau 30. Données cristallographiques du complexe (2).

## Données cristallographiques

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(41)	1.977(4)	N(41)-Cu(1)-N(2)	97.41(16)
Cu(1)-N(2)	1.988(4)	N(41)-Cu(1)-N(3)	95.15(17)
Cu(1)-N(3)	2.003(4)	N(2)-Cu(1)-N(3)	166.12(16)
Cu(1)-N(1)	2.023(4)	N(41)-Cu(1)-N(1)	170.55(16)
Cu(1)-O(1)	2.173(3)	N(2)-Cu(1)-N(1)	83.21(15)
Cu(2)-N(5)	1.961(4)	N(3)-Cu(1)-N(1)	83.43(15)
Cu(2)-N(6)	1.979(4)	N(41)-Cu(1)-O(1)	95.07(15)
Cu(2)-N(4)	2.041(4)	N(2)-Cu(1)-O(1)	96.13(14)
Cu(2)-O(3)	2.048(3)	N(3)-Cu(1)-O(1)	88.60(14)
Cu(2)-O(2)	2.145(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	94.24(13)
S(1)-O(1)	1.494(4)	N(5)-Cu(2)-N(6)	165.75(16)
S(1)-O(2)	1.501(3)	N(5)-Cu(2)-N(4)	83.63(15)
S(1)-C(1)	1.840(4)	N(6)-Cu(2)-N(4)	82.57(15)
S(3)-O(3S3)	1.435(4)	N(5)-Cu(2)-O(3)	96.26(15)
S(3)-O(2S3)	1.437(3)	N(6)-Cu(2)-O(3)	96.05(15)
S(3)-O(1S3)	1.448(4)	N(4)-Cu(2)-O(3)	164.21(15)
S(3)-C(3S)	1.802(6)	N(5)-Cu(2)-O(2)	91.00(14)
F(1S3)-C(3S)	1.322(7)	N(6)-Cu(2)-O(2)	96.88(15)
F(2S3)-C(3S)	1.326(7)	N(4)-Cu(2)-O(2)	109.23(13)
F(3S3)-C(3S)	1.313(7)	O(3)-Cu(2)-O(2)	86.56(13)
O(3)-H(3A)	0.98(5)	O(1)-S(1)-O(2)	107.96(19)
O(3)-H(3B)	0.70(5)	O(1)-S(1)-C(1)	106.2(2)
N(1)-C(16)	1.485(6)	O(2)-S(1)-C(1)	102.13(19)
N(1)-C(10)	1.485(5)	O(3S3)-S(3)-O(2S3)	115.6(2)
N(1)-C(8)	1.509(6)	O(3S3)-S(3)-O(1S3)	114.4(2)
N(2)-C(11)	1.327(6)	O(2S3)-S(3)-O(1S3)	113.4(2)
N(2)-C(15)	1.346(5)	O(3S3)-S(3)-C(3S)	104.9(3)
N(3)-C(21)	1.321(6)	O(2S3)-S(3)-C(3S)	103.8(3)
N(3)-C(17)	1.348(5)	O(1S3)-S(3)-C(3S)	102.8(3)
N(4)-C(22)	1.488(6)	S(1)-O(1)-Cu(1)	128.40(19)
N(4)-C(28)	1.489(5)	S(1)-O(2)-Cu(2)	120.24(18)
N(4)-C(7)	1.503(5)	Cu(2)-O(3)-H(3A)	120(3)
N(5)-C(27)	1.340(5)	Cu(2)-O(3)-H(3B)	119(5)
N(5)-C(23)	1.347(6)	H(3A)-O(3)-H(3B)	98(5)
N(6)-C(33)	1.339(6)	C(16)-N(1)-C(10)	112.9(3)
N(6)-C(29)	1.350(6)	C(16)-N(1)-C(8)	108.1(3)
N(41)-C(41)	1.125(6)	C(10)-N(1)-C(8)	113.5(4)
C(1)-C(2)	1.396(6)	C(16)-N(1)-Cu(1)	104.3(3)
C(1)-C(6)	1.416(6)	C(10)-N(1)-Cu(1)	105.7(2)
C(1A)-C(4)	1.377(6)	C(8)-N(1)-Cu(1)	112.1(3)
C(1A)-C(2)	1.384(6)	C(11)-N(2)-C(15)	119.0(4)
C(1A)-H(1A)	0.9500	C(11)-N(2)-Cu(1)	114.3(3)
C(1B)-C(4)	1.503(7)	C(15)-N(2)-Cu(1)	125.7(3)
C(1B)-H(1BA)	0.9800	C(21)-N(3)-C(17)	118.6(4)
C(1B)-H(1BB)	0.9800	C(21)-N(3)-Cu(1)	127.6(3)

C(1B)-H(1BC)	0.9800	C(17)-N(3)-Cu(1)	112.4(3)
C(2)-C(7)	1.517(6)	C(22)-N(4)-C(28)	112.2(4)
C(41)-C(42)	1.451(6)	C(22)-N(4)-C(7)	113.3(3)
C(4)-C(5)	1.380(7)	C(28)-N(4)-C(7)	107.0(3)
C(5)-C(6)	1.391(6)	C(22)-N(4)-Cu(2)	105.0(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(28)-N(4)-Cu(2)	104.5(3)
C(6)-C(8)	1.508(7)	C(7)-N(4)-Cu(2)	114.6(3)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(27)-N(5)-C(23)	118.1(4)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(27)-N(5)-Cu(2)	126.2(3)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(23)-N(5)-Cu(2)	114.5(3)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(33)-N(6)-C(29)	119.0(4)
C(9)-C(31)	1.372(7)	C(33)-N(6)-Cu(2)	126.9(3)
C(9)-C(33)	1.374(6)	C(29)-N(6)-Cu(2)	113.9(3)
C(9)-H(9)	0.9500	C(41)-N(41)-Cu(1)	166.6(4)
C(10)-C(11)	1.522(6)	C(2)-C(1)-C(6)	119.3(4)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(2)-C(1)-S(1)	115.9(3)
C(10)-H(10B)	0.9900	C(6)-C(1)-S(1)	124.8(4)
C(11)-C(12)	1.376(7)	C(4)-C(1A)-C(2)	122.9(5)
C(12)-C(13)	1.393(7)	C(4)-C(1A)-H(1A)	118.5
C(12)-H(12)	0.9500	C(2)-C(1A)-H(1A)	118.5
C(13)-C(14)	1.381(7)	C(4)-C(1B)-H(1BA)	109.5
C(13)-H(13)	0.9500	C(4)-C(1B)-H(1BB)	109.5
C(14)-C(15)	1.362(7)	H(1BA)-C(1B)-H(1BB)	109.5
C(14)-H(14)	0.9500	C(4)-C(1B)-H(1BC)	109.5
C(15)-H(15)	0.9500	H(1BA)-C(1B)-H(1BC)	109.5
C(16)-C(17)	1.503(6)	H(1BB)-C(1B)-H(1BC)	109.5
C(16)-H(16A)	0.9900	C(1A)-C(2)-C(1)	119.4(4)
C(16)-H(16B)	0.9900	C(1A)-C(2)-C(7)	117.4(4)
C(17)-C(18)	1.370(6)	C(1)-C(2)-C(7)	123.2(4)
C(18)-C(19)	1.388(7)	N(41)-C(41)-C(42)	178.2(5)
C(18)-H(18)	0.9500	F(3S3)-C(3S)-F(1S3)	108.2(5)
C(19)-C(20)	1.386(7)	F(3S3)-C(3S)-F(2S3)	107.8(5)
C(19)-H(19)	0.9500	F(1S3)-C(3S)-F(2S3)	106.8(5)
C(20)-C(21)	1.375(7)	F(3S3)-C(3S)-S(3)	111.5(5)
C(20)-H(20)	0.9500	F(1S3)-C(3S)-S(3)	111.6(5)
C(21)-H(21)	0.9500	F(2S3)-C(3S)-S(3)	110.7(4)
C(22)-C(23)	1.511(6)	C(1A)-C(4)-C(5)	116.7(5)
C(22)-H(22A)	0.9900	C(1A)-C(4)-C(1B)	122.4(5)
C(22)-H(22B)	0.9900	C(5)-C(4)-C(1B)	120.9(5)
C(23)-C(24)	1.375(6)	C(4)-C(5)-C(6)	123.5(4)
C(24)-C(25)	1.382(7)	C(4)-C(5)-H(5)	118.3
C(24)-H(24)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	118.3
C(25)-C(26)	1.367(7)	C(5)-C(6)-C(1)	117.9(4)
C(25)-H(25)	0.9500	C(5)-C(6)-C(8)	116.2(4)
C(26)-C(27)	1.372(6)	C(1)-C(6)-C(8)	125.8(4)
C(26)-H(26)	0.9500	N(4)-C(7)-C(2)	114.5(3)
C(27)-H(27)	0.9500	N(4)-C(7)-H(7A)	108.6

## Données cristallographiques

C(28)-C(29)	1.497(6)	C(2)-C(7)-H(7A)	108.6
C(28)-H(28A)	0.9900	N(4)-C(7)-H(7B)	108.6
C(28)-H(28B)	0.9900	C(2)-C(7)-H(7B)	108.6
C(29)-C(30)	1.363(6)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.6
C(30)-C(31)	1.372(7)	C(6)-C(8)-N(1)	114.3(4)
C(30)-H(30)	0.9500	C(6)-C(8)-H(8A)	108.7
C(31)-H(31)	0.9500	N(1)-C(8)-H(8A)	108.7
C(42)-H(42A)	0.9800	C(6)-C(8)-H(8B)	108.7
C(42)-H(42B)	0.9800	N(1)-C(8)-H(8B)	108.7
C(42)-H(42C)	0.9800	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.6
C(33)-H(33)	0.9500	C(31)-C(9)-C(33)	117.7(5)
S(2)-O(2S2)	1.433(3)	C(31)-C(9)-H(9)	121.1
S(2)-O(3S2)	1.435(4)	C(33)-C(9)-H(9)	121.1
S(2)-O(1S2)	1.451(3)	N(1)-C(10)-C(11)	108.6(3)
S(2)-C(2S)	1.822(5)	N(1)-C(10)-H(10A)	110.0
F(1S2)-C(2S)	1.331(6)	C(11)-C(10)-H(10A)	110.0
F(2S2)-C(2S)	1.317(5)	N(1)-C(10)-H(10B)	110.0
F(3S2)-C(2S)	1.339(5)	C(11)-C(10)-H(10B)	110.0
S(4)-O(3S4)	1.432(4)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.3
S(4)-O(1S4)	1.436(4)	N(2)-C(11)-C(12)	122.3(4)
S(4)-O(2S4)	1.441(4)	N(2)-C(11)-C(10)	113.9(4)
S(4)-C(4S)	1.805(7)	C(12)-C(11)-C(10)	123.8(4)
F(1S4)-C(4S)	1.319(7)	C(11)-C(12)-C(13)	118.7(5)
F(2S4)-C(4S)	1.311(8)	C(11)-C(12)-H(12)	120.7
F(3S4)-C(4S)	1.349(7)	C(13)-C(12)-H(12)	120.7
N(42B)-C(43B)	1.178(10)	C(14)-C(13)-C(12)	118.6(5)
C(43B)-C(44B)	1.356(10)	C(14)-C(13)-H(13)	120.7
C(44B)-H(44D)	0.9800	C(12)-C(13)-H(13)	120.7
C(44B)-H(44E)	0.9800	C(15)-C(14)-C(13)	119.3(5)
C(44B)-H(44F)	0.9800	C(15)-C(14)-H(14)	120.4
N(42)-C(43)	1.159(8)	C(13)-C(14)-H(14)	120.4
C(43)-C(44)	1.400(8)	N(2)-C(15)-C(14)	122.1(5)
C(44)-H(44A)	0.9800	N(2)-C(15)-H(15)	118.9
C(44)-H(44B)	0.9800	C(14)-C(15)-H(15)	118.9
C(44)-H(44C)	0.9800	N(1)-C(16)-C(17)	108.5(4)
		N(1)-C(16)-H(16A)	110.0
		C(17)-C(16)-H(16A)	110.0
		N(1)-C(16)-H(16B)	110.0
		C(17)-C(16)-H(16B)	110.0
		H(16A)-C(16)-H(16B)	108.4
		N(3)-C(17)-C(18)	122.3(5)
		N(3)-C(17)-C(16)	113.9(4)
		C(18)-C(17)-C(16)	123.8(4)
		C(17)-C(18)-C(19)	119.0(5)
		C(17)-C(18)-H(18)	120.5
		C(19)-C(18)-H(18)	120.5
		C(20)-C(19)-C(18)	118.4(5)

---

C(20)-C(19)-H(19)	120.8
C(18)-C(19)-H(19)	120.8
C(21)-C(20)-C(19)	118.9(5)
C(21)-C(20)-H(20)	120.6
C(19)-C(20)-H(20)	120.6
N(3)-C(21)-C(20)	122.8(5)
N(3)-C(21)-H(21)	118.6
C(20)-C(21)-H(21)	118.6
N(4)-C(22)-C(23)	109.2(4)
N(4)-C(22)-H(22A)	109.8
C(23)-C(22)-H(22A)	109.8
N(4)-C(22)-H(22B)	109.8
C(23)-C(22)-H(22B)	109.8
H(22A)-C(22)-H(22B)	108.3
N(5)-C(23)-C(24)	122.6(4)
N(5)-C(23)-C(22)	114.0(4)
C(24)-C(23)-C(22)	123.4(4)
C(23)-C(24)-C(25)	118.3(5)
C(23)-C(24)-H(24)	120.9
C(25)-C(24)-H(24)	120.9
C(26)-C(25)-C(24)	119.4(5)
C(26)-C(25)-H(25)	120.3
C(24)-C(25)-H(25)	120.3
C(25)-C(26)-C(27)	119.4(5)
C(25)-C(26)-H(26)	120.3
C(27)-C(26)-H(26)	120.3
N(5)-C(27)-C(26)	122.1(5)
N(5)-C(27)-H(27)	119.0
C(26)-C(27)-H(27)	119.0
N(4)-C(28)-C(29)	108.7(4)
N(4)-C(28)-H(28A)	109.9
C(29)-C(28)-H(28A)	109.9
N(4)-C(28)-H(28B)	109.9
C(29)-C(28)-H(28B)	109.9
H(28A)-C(28)-H(28B)	108.3
N(6)-C(29)-C(30)	121.0(5)
N(6)-C(29)-C(28)	114.4(4)
C(30)-C(29)-C(28)	124.6(4)
C(29)-C(30)-C(31)	119.6(5)
C(29)-C(30)-H(30)	120.2
C(31)-C(30)-H(30)	120.2
C(9)-C(31)-C(30)	120.1(5)
C(9)-C(31)-H(31)	119.9
C(30)-C(31)-H(31)	119.9
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5

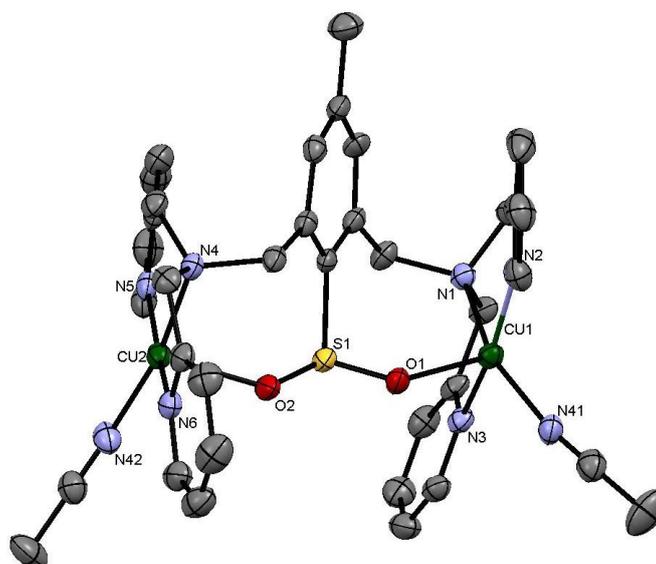
---

C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
N(6)-C(33)-C(9)	122.5(5)
N(6)-C(33)-H(33)	118.7
C(9)-C(33)-H(33)	118.7
O(2S2)-S(2)-O(3S2)	115.1(2)
O(2S2)-S(2)-O(1S2)	115.0(2)
O(3S2)-S(2)-O(1S2)	115.3(2)
O(2S2)-S(2)-C(2S)	103.3(2)
O(3S2)-S(2)-C(2S)	103.3(2)
O(1S2)-S(2)-C(2S)	102.3(2)
F(2S2)-C(2S)-F(1S2)	107.4(4)
F(2S2)-C(2S)-F(3S2)	107.2(4)
F(1S2)-C(2S)-F(3S2)	107.4(4)
F(2S2)-C(2S)-S(2)	112.0(3)
F(1S2)-C(2S)-S(2)	111.2(4)
F(3S2)-C(2S)-S(2)	111.4(4)
O(3S4)-S(4)-O(1S4)	114.9(3)
O(3S4)-S(4)-O(2S4)	115.1(2)
O(1S4)-S(4)-O(2S4)	115.1(2)
O(3S4)-S(4)-C(4S)	103.8(3)
O(1S4)-S(4)-C(4S)	103.5(3)
O(2S4)-S(4)-C(4S)	102.0(3)
F(2S4)-C(4S)-F(1S4)	108.0(6)
F(2S4)-C(4S)-F(3S4)	105.9(5)
F(1S4)-C(4S)-F(3S4)	106.4(5)
F(2S4)-C(4S)-S(4)	111.8(5)
F(1S4)-C(4S)-S(4)	112.4(5)
F(3S4)-C(4S)-S(4)	112.0(5)
N(42B)-C(43B)-C(44B)	158(5)
C(43B)-C(44B)-H(44D)	109.5
C(43B)-C(44B)-H(44E)	109.4
H(44D)-C(44B)-H(44E)	109.5
C(43B)-C(44B)-H(44F)	109.5
H(44D)-C(44B)-H(44F)	109.5
H(44E)-C(44B)-H(44F)	109.5
N(42)-C(43)-C(44)	175.4(11)
C(43)-C(44)-H(44A)	109.5
C(43)-C(44)-H(44B)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
C(43)-C(44)-H(44C)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5
H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(7)-H(7A)...N(42B)	0.99	2.58	3.54(11)	165.8
C(7)-H(7A)...N(42)	0.99	2.70	3.595(10)	150.6
C(9)-H(9)...O(2S2)#1	0.95	2.48	3.366(6)	155.9
C(12)-H(12)...O(2S4)#2	0.95	2.62	3.112(6)	112.3
C(12)-H(12)...O(3S4)#2	0.95	2.67	3.525(6)	150.0
C(21)-H(21)...O(1)#3	0.95	2.64	3.483(6)	147.4
C(22)-H(22B)...O(3S4)	0.99	2.48	3.356(6)	147.8
C(24)-H(24)...O(3S4)	0.95	2.58	3.400(6)	145.4
C(26)-H(26)...O(3S2)#4	0.95	2.45	3.298(6)	148.5
C(30)-H(30)...O(2S4)#5	0.95	2.40	3.132(6)	134.0
C(42)-H(42A)...O(2)#3	0.98	2.28	3.252(6)	169.7
C(42)-H(42B)...O(1S2)#6	0.98	2.55	3.383(6)	142.8
O(3)-H(3A)...O(1S2)	0.98(5)	1.84(6)	2.815(5)	172(5)
O(3)-H(3B)...O(1S3)	0.70(5)	2.16(6)	2.814(5)	156(6)
C(44B)-H(44F)...O(1S4)	0.98	1.61	2.40(8)	134.1

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1 -x+2,-y+1,-z #2 -x+2,-y,-z+1 #3 -x+2,-y,-z #4 -x+1,-y,-z #5 -x+2,-y+1,-z+1 #6 x+1,y,z

## Données cristallographiques



complexe

**(3)**

Formule	$\text{C}_{40} \text{H}_{39} \text{Cu}_2 \text{F}_9 \text{N}_8 \text{O}_{11} \text{S}_4$
Masse moléculaire	1234.11
Couleur	Bleu
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/n
a [Å]	13.0427(3)
b [Å]	18.9430(5)
c [Å]	20.9206(7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	104.456(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å] <sup>3</sup>	5005.2(2)
Z	4
Réflexions collectées	55078
Réflexions uniques	15257
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.1321, wR2 = 0.1527
Final R indices	R1 = 0.0693, wr2 = 0.1296

Tableau 31. Données cristallographiques du complexe **(3)**.

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(2)	1.953(3)	N(2)-Cu(1)-N(3)	165.39(12)
Cu(1)-N(3)	1.964(3)	N(2)-Cu(1)-N(41)	96.91(13)
Cu(1)-N(41)	2.011(3)	N(3)-Cu(1)-N(41)	96.51(12)
Cu(1)-N(1)	2.072(3)	N(2)-Cu(1)-N(1)	83.29(12)
Cu(1)-O(1)	2.158(2)	N(3)-Cu(1)-N(1)	82.13(11)
Cu(2)-N(5)	1.981(3)	N(41)-Cu(1)-N(1)	159.99(12)
Cu(2)-N(42)	1.987(3)	N(2)-Cu(1)-O(1)	91.32(11)
Cu(2)-N(6)	1.994(3)	N(3)-Cu(1)-O(1)	94.38(11)
Cu(2)-N(4)	2.028(3)	N(41)-Cu(1)-O(1)	90.24(11)
Cu(2)-O(2)	2.157(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	109.77(10)
S(1)-O(2)	1.499(3)	N(5)-Cu(2)-N(42)	96.86(13)
S(1)-O(1)	1.505(2)	N(5)-Cu(2)-N(6)	166.02(12)
S(1)-C(1)	1.841(3)	N(42)-Cu(2)-N(6)	95.06(13)
N(1)-C(16)	1.488(4)	N(5)-Cu(2)-N(4)	83.44(12)
N(1)-C(10)	1.500(5)	N(42)-Cu(2)-N(4)	168.55(12)
N(1)-C(7)	1.501(4)	N(6)-Cu(2)-N(4)	83.43(12)
N(2)-C(15)	1.336(5)	N(5)-Cu(2)-O(2)	94.19(11)
N(2)-C(11)	1.349(5)	N(42)-Cu(2)-O(2)	96.47(12)
N(3)-C(21)	1.343(5)	N(6)-Cu(2)-O(2)	91.69(11)
N(3)-C(17)	1.350(4)	N(4)-Cu(2)-O(2)	94.92(11)
N(4)-C(22)	1.483(4)	O(2)-S(1)-O(1)	107.47(15)
N(4)-C(28)	1.492(4)	O(2)-S(1)-C(1)	106.63(15)
N(4)-C(8)	1.517(4)	O(1)-S(1)-C(1)	101.19(14)
N(5)-C(27)	1.341(5)	S(1)-O(1)-Cu(1)	116.03(13)
N(5)-C(23)	1.361(5)	S(1)-O(2)-Cu(2)	136.36(16)
N(6)-C(33)	1.346(5)	C(16)-N(1)-C(10)	113.2(3)
N(6)-C(29)	1.349(5)	C(16)-N(1)-C(7)	107.6(3)
N(41)-C(41)	1.123(5)	C(10)-N(1)-C(7)	111.7(3)
N(42)-C(43)	1.127(5)	C(16)-N(1)-Cu(1)	102.8(2)
C(1)-C(2)	1.401(5)	C(10)-N(1)-Cu(1)	104.4(2)
C(1)-C(6)	1.402(5)	C(7)-N(1)-Cu(1)	117.0(2)
C(2)-C(3)	1.393(5)	C(15)-N(2)-C(11)	119.6(3)
C(2)-C(7)	1.519(5)	C(15)-N(2)-Cu(1)	124.1(3)
C(3)-C(4)	1.385(5)	C(11)-N(2)-Cu(1)	115.2(2)
C(3)-H(3)	0.9500	C(21)-N(3)-C(17)	119.3(3)
C(4)-C(5)	1.396(5)	C(21)-N(3)-Cu(1)	125.5(2)
C(4)-C(9)	1.506(5)	C(17)-N(3)-Cu(1)	114.4(2)
C(5)-C(6)	1.381(5)	C(22)-N(4)-C(28)	112.7(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(22)-N(4)-C(8)	113.5(3)
C(6)-C(8)	1.512(5)	C(28)-N(4)-C(8)	107.7(3)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(22)-N(4)-Cu(2)	105.6(2)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(28)-N(4)-Cu(2)	104.5(2)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(8)-N(4)-Cu(2)	112.6(2)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(27)-N(5)-C(23)	118.9(3)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(27)-N(5)-Cu(2)	126.7(3)

## Données cristallographiques

C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-N(5)-Cu(2)	113.5(2)
C(9)-H(9C)	0.9800	C(33)-N(6)-C(29)	118.5(3)
C(10)-C(11)	1.509(5)	C(33)-N(6)-Cu(2)	127.9(3)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(29)-N(6)-Cu(2)	112.7(2)
C(10)-H(10B)	0.9900	C(41)-N(41)-Cu(1)	171.4(3)
C(11)-C(12)	1.383(5)	C(43)-N(42)-Cu(2)	164.2(3)
C(12)-C(13)	1.382(6)	C(2)-C(1)-C(6)	119.0(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(2)-C(1)-S(1)	116.3(2)
C(13)-C(14)	1.376(6)	C(6)-C(1)-S(1)	124.6(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(3)-C(2)-C(1)	119.8(3)
C(14)-C(15)	1.370(5)	C(3)-C(2)-C(7)	116.8(3)
C(14)-H(14)	0.9500	C(1)-C(2)-C(7)	123.3(3)
C(15)-H(15)	0.9500	C(4)-C(3)-C(2)	121.9(3)
C(16)-C(17)	1.510(5)	C(4)-C(3)-H(3)	119.1
C(16)-H(16A)	0.9900	C(2)-C(3)-H(3)	119.1
C(16)-H(16B)	0.9900	C(3)-C(4)-C(5)	117.0(3)
C(17)-C(18)	1.375(5)	C(3)-C(4)-C(9)	122.1(4)
C(18)-C(19)	1.378(6)	C(5)-C(4)-C(9)	120.9(3)
C(18)-H(18)	0.9500	C(6)-C(5)-C(4)	122.9(3)
C(19)-C(20)	1.384(5)	C(6)-C(5)-H(5)	118.6
C(19)-H(19)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5)	118.6
C(20)-C(21)	1.373(5)	C(5)-C(6)-C(1)	119.1(3)
C(20)-H(20)	0.9500	C(5)-C(6)-C(8)	115.9(3)
C(21)-H(21)	0.9500	C(1)-C(6)-C(8)	125.0(3)
C(22)-C(23)	1.500(5)	N(1)-C(7)-C(2)	114.2(3)
C(22)-H(22A)	0.9900	N(1)-C(7)-H(7A)	108.7
C(22)-H(22B)	0.9900	C(2)-C(7)-H(7A)	108.7
C(23)-C(24)	1.385(5)	N(1)-C(7)-H(7B)	108.7
C(24)-C(25)	1.378(6)	C(2)-C(7)-H(7B)	108.7
C(24)-H(24)	0.9500	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.6
C(25)-C(26)	1.383(6)	C(6)-C(8)-N(4)	113.9(3)
C(25)-H(25)	0.9500	C(6)-C(8)-H(8A)	108.8
C(26)-C(27)	1.380(6)	N(4)-C(8)-H(8A)	108.8
C(26)-H(26)	0.9500	C(6)-C(8)-H(8B)	108.8
C(27)-H(27)	0.9500	N(4)-C(8)-H(8B)	108.8
C(28)-C(29)	1.497(5)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.7
C(28)-H(28A)	0.9900	C(4)-C(9)-H(9A)	109.5
C(28)-H(28B)	0.9900	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
C(29)-C(30)	1.376(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(30)-C(31)	1.401(6)	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
C(30)-H(30)	0.9500	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(31)-C(32)	1.371(6)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(31)-H(31)	0.9500	N(1)-C(10)-C(11)	108.9(3)
C(32)-C(33)	1.372(6)	N(1)-C(10)-H(10A)	109.9
C(32)-H(32)	0.9500	C(11)-C(10)-H(10A)	109.9
C(33)-H(33)	0.9500	N(1)-C(10)-H(10B)	109.9
C(41)-C(42)	1.485(6)	C(11)-C(10)-H(10B)	109.9

C(42)-H(42A)	0.9800	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.3
C(42)-H(42B)	0.9800	N(2)-C(11)-C(12)	121.8(3)
C(42)-H(42C)	0.9800	N(2)-C(11)-C(10)	114.3(3)
C(43)-C(44)	1.446(6)	C(12)-C(11)-C(10)	123.9(3)
C(44)-H(44A)	0.9800	C(13)-C(12)-C(11)	117.9(4)
C(44)-H(44B)	0.9800	C(13)-C(12)-H(12)	121.1
C(44)-H(44C)	0.9800	C(11)-C(12)-H(12)	121.1
S(11)-O(3S1)	1.424(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.9(4)
S(11)-O(1S1)	1.430(3)	C(14)-C(13)-H(13)	120.0
S(11)-O(2S1)	1.433(4)	C(12)-C(13)-H(13)	120.0
S(11)-C(1S)	1.782(6)	C(15)-C(14)-C(13)	119.3(4)
F(1S1)-C(1S)	1.313(5)	C(15)-C(14)-H(14)	120.3
F(2S1)-C(1S)	1.367(6)	C(13)-C(14)-H(14)	120.3
F(3S1)-C(1S)	1.334(5)	N(2)-C(15)-C(14)	121.4(4)
S(12)-O(1S2)	1.423(4)	N(2)-C(15)-H(15)	119.3
S(12)-O(2S2)	1.432(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.3
S(12)-O(3S2)	1.436(3)	N(1)-C(16)-C(17)	107.7(3)
S(12)-C(2S)	1.816(5)	N(1)-C(16)-H(16A)	110.2
F(1S2)-C(2S)	1.310(5)	C(17)-C(16)-H(16A)	110.2
F(2S2)-C(2S)	1.341(6)	N(1)-C(16)-H(16B)	110.2
F(3S2)-C(2S)	1.330(5)	C(17)-C(16)-H(16B)	110.2
S(13)-O(2S3)	1.429(7)	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.5
S(13)-O(3S3)	1.439(8)	N(3)-C(17)-C(18)	121.5(3)
S(13)-O(1S3)	1.491(12)	N(3)-C(17)-C(16)	113.5(3)
S(13)-C(3S)	1.826(7)	C(18)-C(17)-C(16)	124.9(3)
F(1S3)-C(3S)	1.330(11)	C(17)-C(18)-C(19)	118.7(4)
F(2S3)-C(3S)	1.320(8)	C(17)-C(18)-H(18)	120.6
F(3S3)-C(3S)	1.426(16)	C(19)-C(18)-H(18)	120.6
S(13B)-O(4S3)	1.31(4)	C(18)-C(19)-C(20)	120.0(4)
S(13B)-O(5S3)	1.421(13)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0
S(13B)-O(6S3)	1.436(16)	C(20)-C(19)-H(19)	120.0
S(13B)-C(3SB)	1.83(2)	C(21)-C(20)-C(19)	118.5(4)
F(4S3)-C(3SB)	1.33(3)	C(21)-C(20)-H(20)	120.7
F(5S3)-C(3SB)	1.37(3)	C(19)-C(20)-H(20)	120.7
F(6S3)-C(3SB)	1.27(2)	N(3)-C(21)-C(20)	121.9(3)
		N(3)-C(21)-H(21)	119.0
		C(20)-C(21)-H(21)	119.0
		N(4)-C(22)-C(23)	109.1(3)
		N(4)-C(22)-H(22A)	109.9
		C(23)-C(22)-H(22A)	109.9
		N(4)-C(22)-H(22B)	109.9
		C(23)-C(22)-H(22B)	109.9
		H(22A)-C(22)-H(22B)	108.3
		N(5)-C(23)-C(24)	121.1(3)
		N(5)-C(23)-C(22)	114.0(3)
		C(24)-C(23)-C(22)	124.9(3)
		C(25)-C(24)-C(23)	119.2(4)

---

C(25)-C(24)-H(24)	120.4
C(23)-C(24)-H(24)	120.4
C(24)-C(25)-C(26)	119.8(4)
C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(27)-C(26)-C(25)	118.4(4)
C(27)-C(26)-H(26)	120.8
C(25)-C(26)-H(26)	120.8
N(5)-C(27)-C(26)	122.6(4)
N(5)-C(27)-H(27)	118.7
C(26)-C(27)-H(27)	118.7
N(4)-C(28)-C(29)	108.3(3)
N(4)-C(28)-H(28A)	110.0
C(29)-C(28)-H(28A)	110.0
N(4)-C(28)-H(28B)	110.0
C(29)-C(28)-H(28B)	110.0
H(28A)-C(28)-H(28B)	108.4
N(6)-C(29)-C(30)	122.1(4)
N(6)-C(29)-C(28)	114.2(3)
C(30)-C(29)-C(28)	123.7(3)
C(29)-C(30)-C(31)	118.7(4)
C(29)-C(30)-H(30)	120.7
C(31)-C(30)-H(30)	120.7
C(32)-C(31)-C(30)	118.9(4)
C(32)-C(31)-H(31)	120.5
C(30)-C(31)-H(31)	120.5
C(31)-C(32)-C(33)	119.4(4)
C(31)-C(32)-H(32)	120.3
C(33)-C(32)-H(32)	120.3
N(6)-C(33)-C(32)	122.3(4)
N(6)-C(33)-H(33)	118.8
C(32)-C(33)-H(33)	118.8
N(41)-C(41)-C(42)	179.1(5)
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
N(42)-C(43)-C(44)	179.8(5)
C(43)-C(44)-H(44A)	109.5
C(43)-C(44)-H(44B)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
C(43)-C(44)-H(44C)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5
H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
O(3S1)-S(11)-O(1S1)	116.9(2)

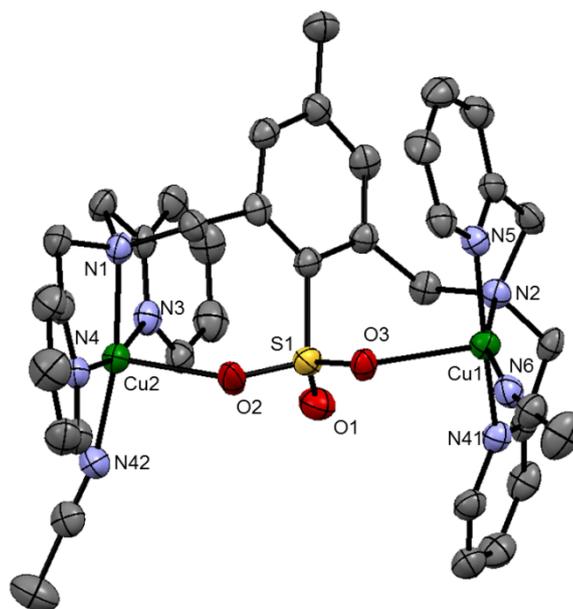
---

O(3S1)-S(11)-O(2S1)	113.5(3)
O(1S1)-S(11)-O(2S1)	114.6(2)
O(3S1)-S(11)-C(1S)	102.8(2)
O(1S1)-S(11)-C(1S)	103.3(3)
O(2S1)-S(11)-C(1S)	103.2(3)
F(1S1)-C(1S)-F(3S1)	108.3(4)
F(1S1)-C(1S)-F(2S1)	104.9(5)
F(3S1)-C(1S)-F(2S1)	105.3(4)
F(1S1)-C(1S)-S(11)	113.5(4)
F(3S1)-C(1S)-S(11)	112.5(4)
F(2S1)-C(1S)-S(11)	111.8(3)
O(1S2)-S(12)-O(2S2)	114.8(2)
O(1S2)-S(12)-O(3S2)	115.6(2)
O(2S2)-S(12)-O(3S2)	114.73(19)
O(1S2)-S(12)-C(2S)	103.7(2)
O(2S2)-S(12)-C(2S)	103.1(2)
O(3S2)-S(12)-C(2S)	102.4(2)
F(1S2)-C(2S)-F(3S2)	107.9(4)
F(1S2)-C(2S)-F(2S2)	108.1(4)
F(3S2)-C(2S)-F(2S2)	105.9(4)
F(1S2)-C(2S)-S(12)	112.2(4)
F(3S2)-C(2S)-S(12)	111.8(3)
F(2S2)-C(2S)-S(12)	110.6(3)
O(2S3)-S(13)-O(3S3)	115.9(5)
O(2S3)-S(13)-O(1S3)	113.4(7)
O(3S3)-S(13)-O(1S3)	114.9(9)
O(2S3)-S(13)-C(3S)	102.6(4)
O(3S3)-S(13)-C(3S)	103.4(4)
O(1S3)-S(13)-C(3S)	104.4(6)
F(2S3)-C(3S)-F(1S3)	107.1(6)
F(2S3)-C(3S)-F(3S3)	110.8(9)
F(1S3)-C(3S)-F(3S3)	111.0(8)
F(2S3)-C(3S)-S(13)	111.0(5)
F(1S3)-C(3S)-S(13)	111.1(6)
F(3S3)-C(3S)-S(13)	105.9(8)
O(4S3)-S(13B)-O(5S3)	114.7(16)
O(4S3)-S(13B)-O(6S3)	113.6(15)
O(5S3)-S(13B)-O(6S3)	116.5(10)
O(4S3)-S(13B)-C(3SB)	104.5(19)
O(5S3)-S(13B)-C(3SB)	105.9(9)
O(6S3)-S(13B)-C(3SB)	99.1(10)
F(6S3)-C(3SB)-F(4S3)	109.3(16)
F(6S3)-C(3SB)-F(5S3)	126(2)
F(4S3)-C(3SB)-F(5S3)	91.0(17)
F(6S3)-C(3SB)-S(13B)	112.8(13)
F(4S3)-C(3SB)-S(13B)	109.9(15)
F(5S3)-C(3SB)-S(13B)	105.3(17)

## Données cristallographiques

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(10)-H(10A)...O(3S1)#1	0.99	2.52	3.389(5)	146.8
C(12)-H(12)...O(2S1)#1	0.95	2.58	3.452(6)	152.4
C(16)-H(16B)...O(2S3)#1	0.99	2.34	3.300(6)	162.1
C(18)-H(18)...O(1S3)#1	0.95	2.43	3.346(17)	161.6
C(18)-H(18)...O(4S3)#1	0.95	2.47	3.38(4)	161.4
C(21)-H(21)...O(3S3)	0.95	2.15	3.040(8)	154.7
C(21)-H(21)...O(6S3)	0.95	2.45	3.386(17)	169.8
C(24)-H(24)...O(1S1)#2	0.95	2.47	3.282(5)	143.2
C(28)-H(28B)...O(1S2)	0.99	2.61	3.582(5)	166.2
C(42)-H(42A)...F(6S3)	0.98	2.60	3.476(13)	149.2
C(44)-H(44A)...O(1)#3	0.98	2.35	3.311(5)	168.4
C(44)-H(44C)...O(3S1)#3	0.98	2.47	3.324(6)	145.2

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2 -  
 $x-1/2, y+1/2, -z+1/2$  #3  $-x, -y+1, -z$



complexe	$[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})]^{3+}$
Formule	$\text{C}_{40} \text{H}_{39} \text{Cu}_2 \text{F}_9 \text{N}_8 \text{O}_{11.58} \text{S}_4$
Masse moléculaire	1234.39
Couleur	Bleu
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 1 21/n 1$
a [Å]	13.0878(10)
b [Å]	18.9012(13)
c [Å]	20.7938(14)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	104.188(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å] <sup>3</sup>	4986.9(6)
Z	4
Réflexions collectées	22949
Réflexions uniques	10154
Indice R (toutes les données)	R1 = 0.0979, wR2 = 0.1761
Final R indices	R1 = 0.0603, wr2 = 0.1461

Tableau 32. Données cristallographiques du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Me}}\text{BPA}^{\text{SO}_3})]^{3+}$ .

## Données cristallographiques

Angles (Å)		Distances (°)	
Cu(1)-N(5)	1.958(4)	N(5)-Cu(1)-N(6)	165.44(16)
Cu(1)-N(6)	1.966(4)	N(5)-Cu(1)-N(41)	96.93(16)
Cu(1)-N(41)	2.006(4)	N(6)-Cu(1)-N(41)	97.02(16)
Cu(1)-N(2)	2.063(4)	N(5)-Cu(1)-N(2)	83.14(16)
Cu(1)-O(3)	2.176(3)	N(6)-Cu(1)-N(2)	82.30(15)
Cu(2)-N(42)	1.981(4)	N(41)-Cu(1)-N(2)	162.43(16)
Cu(2)-N(3)	1.996(4)	N(5)-Cu(1)-O(3)	90.87(14)
Cu(2)-N(4)	1.997(4)	N(6)-Cu(1)-O(3)	93.43(14)
Cu(2)-N(1)	2.024(4)	N(41)-Cu(1)-O(3)	89.42(14)
Cu(2)-O(2)	2.178(4)	N(2)-Cu(1)-O(3)	108.15(14)
S(1)-O(1)	1.335(6)	N(42)-Cu(2)-N(3)	96.34(18)
S(1)-O(2)	1.469(4)	N(42)-Cu(2)-N(4)	95.90(18)
S(1)-O(3)	1.475(3)	N(3)-Cu(2)-N(4)	166.02(17)
S(1)-C(1)	1.814(5)	N(42)-Cu(2)-N(1)	170.12(17)
N(1)-C(16)	1.484(6)	N(3)-Cu(2)-N(1)	83.56(16)
N(1)-C(10)	1.485(6)	N(4)-Cu(2)-N(1)	83.22(16)
N(1)-C(7)	1.506(6)	N(42)-Cu(2)-O(2)	97.31(16)
N(2)-C(29)	1.489(6)	N(3)-Cu(2)-O(2)	95.43(15)
N(2)-C(23)	1.494(6)	N(4)-Cu(2)-O(2)	89.69(16)
N(2)-C(8)	1.503(6)	N(1)-Cu(2)-O(2)	92.53(15)
N(3)-C(15)	1.319(6)	O(1)-S(1)-O(2)	107.8(3)
N(3)-C(11)	1.347(6)	O(1)-S(1)-O(3)	119.9(3)
N(4)-C(21)	1.337(7)	O(2)-S(1)-O(3)	108.3(2)
N(4)-C(17)	1.338(6)	O(1)-S(1)-C(1)	109.7(3)
N(5)-C(28)	1.323(6)	O(2)-S(1)-C(1)	107.3(2)
N(5)-C(24)	1.347(6)	O(3)-S(1)-C(1)	103.1(2)
N(6)-C(34)	1.334(6)	S(1)-O(2)-Cu(2)	132.9(2)
N(6)-C(30)	1.344(6)	S(1)-O(3)-Cu(1)	121.46(19)
C(1)-C(2)	1.402(7)	C(16)-N(1)-C(10)	112.5(4)
C(1)-C(6)	1.410(7)	C(16)-N(1)-C(7)	107.6(4)
C(2)-C(3)	1.397(7)	C(10)-N(1)-C(7)	113.3(4)
C(2)-C(7)	1.508(7)	C(16)-N(1)-Cu(2)	104.6(3)
C(3)-C(4)	1.381(7)	C(10)-N(1)-Cu(2)	105.3(3)
C(4)-C(5)	1.374(7)	C(7)-N(1)-Cu(2)	113.3(3)
C(4)-C(9)	1.508(7)	C(29)-N(2)-C(23)	112.8(4)
C(5)-C(6)	1.401(6)	C(29)-N(2)-C(8)	107.6(4)
C(6)-C(8)	1.505(6)	C(23)-N(2)-C(8)	112.7(4)
C(10)-C(11)	1.495(7)	C(29)-N(2)-Cu(1)	102.6(3)
C(11)-C(12)	1.382(7)	C(23)-N(2)-Cu(1)	104.0(3)
C(12)-C(13)	1.381(8)	C(8)-N(2)-Cu(1)	116.9(3)
C(13)-C(14)	1.384(8)	C(15)-N(3)-C(11)	120.4(4)
C(14)-C(15)	1.389(8)	C(15)-N(3)-Cu(2)	126.4(3)
C(16)-C(17)	1.495(7)	C(11)-N(3)-Cu(2)	112.5(3)
C(17)-C(18)	1.379(8)	C(21)-N(4)-C(17)	119.5(5)
C(18)-C(19)	1.399(8)	C(21)-N(4)-Cu(2)	126.9(4)

C(19)-C(20)	1.372(8)	C(17)-N(4)-Cu(2)	112.5(3)
C(20)-C(21)	1.380(8)	C(28)-N(5)-C(24)	119.4(4)
C(23)-C(24)	1.503(7)	C(28)-N(5)-Cu(1)	124.5(3)
C(24)-C(25)	1.378(7)	C(24)-N(5)-Cu(1)	114.9(3)
C(25)-C(26)	1.386(8)	C(34)-N(6)-C(30)	119.7(4)
C(26)-C(27)	1.373(8)	C(34)-N(6)-Cu(1)	125.6(3)
C(27)-C(28)	1.369(7)	C(30)-N(6)-Cu(1)	113.9(3)
C(29)-C(30)	1.511(7)	C(2)-C(1)-C(6)	119.3(4)
C(30)-C(31)	1.382(7)	C(2)-C(1)-S(1)	123.2(4)
C(31)-C(32)	1.366(8)	C(6)-C(1)-S(1)	117.5(3)
C(32)-C(33)	1.380(8)	C(3)-C(2)-C(1)	118.9(4)
C(33)-C(34)	1.360(7)	C(3)-C(2)-C(7)	115.0(4)
N(41)-C(41)	1.120(6)	C(1)-C(2)-C(7)	126.1(4)
C(41)-C(42)	1.464(7)	C(4)-C(3)-C(2)	122.6(5)
N(42)-C(43)	1.122(6)	C(5)-C(4)-C(3)	117.8(4)
C(43)-C(44)	1.447(7)	C(5)-C(4)-C(9)	121.7(5)
S(11)-O(2S1)	1.423(5)	C(3)-C(4)-C(9)	120.5(5)
S(11)-O(1S1)	1.424(5)	C(4)-C(5)-C(6)	122.3(5)
S(11)-O(3S1)	1.431(4)	C(5)-C(6)-C(1)	118.9(4)
S(11)-C(1S)	1.793(8)	C(5)-C(6)-C(8)	116.5(4)
F(1S1)-C(1S)	1.327(7)	C(1)-C(6)-C(8)	124.5(4)
F(2S1)-C(1S)	1.302(7)	N(1)-C(7)-C(2)	114.4(4)
F(3S1)-C(1S)	1.360(8)	N(2)-C(8)-C(6)	114.4(4)
S(12)-O(2S2)	1.421(5)	N(1)-C(10)-C(11)	108.9(4)
S(12)-O(3S2)	1.428(4)	N(3)-C(11)-C(12)	120.5(5)
S(12)-O(1S2)	1.444(4)	N(3)-C(11)-C(10)	115.2(4)
S(12)-C(2S)	1.801(7)	C(12)-C(11)-C(10)	124.3(5)
F(1S2)-C(2S)	1.323(8)	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(5)
F(2S2)-C(2S)	1.327(7)	C(12)-C(13)-C(14)	119.1(5)
F(3S2)-C(2S)	1.330(8)	C(13)-C(14)-C(15)	118.4(5)
F(1S3)-C(3SB)	1.20(3)	N(3)-C(15)-C(14)	122.0(5)
F(1S3)-C(3S)	1.351(10)	N(1)-C(16)-C(17)	108.0(4)
F(2S3)-C(3S)	1.318(9)	N(4)-C(17)-C(18)	122.1(5)
F(2S3)-C(3SB)	1.53(3)	N(4)-C(17)-C(16)	114.3(4)
O(1S3)-S(13)	1.414(6)	C(18)-C(17)-C(16)	123.6(5)
O(1S3)-S(13B)	1.426(12)	C(17)-C(18)-C(19)	118.5(5)
S(13)-O(2S3)	1.414(9)	C(20)-C(19)-C(18)	118.8(6)
S(13)-O(3S3)	1.425(12)	C(19)-C(20)-C(21)	119.6(5)
S(13)-C(3S)	1.814(10)	N(4)-C(21)-C(20)	121.6(5)
F(3S3)-C(3S)	1.332(11)	N(2)-C(23)-C(24)	109.2(4)
S(13B)-O(4S3)	1.404(19)	N(5)-C(24)-C(25)	121.8(5)
S(13B)-O(5S3)	1.41(3)	N(5)-C(24)-C(23)	113.9(4)
S(13B)-C(3SB)	1.88(4)	C(25)-C(24)-C(23)	124.3(5)
F(4S3)-C(3SB)	1.29(3)	C(24)-C(25)-C(26)	118.0(5)
		C(27)-C(26)-C(25)	119.5(5)
		C(28)-C(27)-C(26)	119.2(5)
		N(5)-C(28)-C(27)	122.0(5)

---

N(2)-C(29)-C(30)	107.3(4)
N(6)-C(30)-C(31)	121.0(5)
N(6)-C(30)-C(29)	114.0(4)
C(31)-C(30)-C(29)	125.0(5)
C(32)-C(31)-C(30)	118.5(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(5)
C(34)-C(33)-C(32)	118.5(5)
N(6)-C(34)-C(33)	122.0(5)
C(41)-N(41)-Cu(1)	169.8(4)
N(41)-C(41)-C(42)	179.6(6)
C(43)-N(42)-Cu(2)	163.5(5)
N(42)-C(43)-C(44)	178.8(6)
O(2S1)-S(11)-O(1S1)	113.9(3)
O(2S1)-S(11)-O(3S1)	116.5(3)
O(1S1)-S(11)-O(3S1)	114.7(3)
O(2S1)-S(11)-C(1S)	103.0(3)
O(1S1)-S(11)-C(1S)	103.0(4)
O(3S1)-S(11)-C(1S)	103.2(3)
F(2S1)-C(1S)-F(1S1)	109.1(6)
F(2S1)-C(1S)-F(3S1)	105.5(6)
F(1S1)-C(1S)-F(3S1)	105.7(6)
F(2S1)-C(1S)-S(11)	113.4(5)
F(1S1)-C(1S)-S(11)	111.9(5)
F(3S1)-C(1S)-S(11)	110.8(5)
O(2S2)-S(12)-O(3S2)	114.4(3)
O(2S2)-S(12)-O(1S2)	115.4(3)
O(3S2)-S(12)-O(1S2)	115.0(3)
O(2S2)-S(12)-C(2S)	104.2(3)
O(3S2)-S(12)-C(2S)	103.5(3)
O(1S2)-S(12)-C(2S)	101.9(3)
F(1S2)-C(2S)-F(2S2)	106.4(6)
F(1S2)-C(2S)-F(3S2)	108.1(6)
F(2S2)-C(2S)-F(3S2)	106.9(6)
F(1S2)-C(2S)-S(12)	111.5(5)
F(2S2)-C(2S)-S(12)	112.4(4)
F(3S2)-C(2S)-S(12)	111.3(5)
C(3SB)-F(1S3)-C(3S)	45.8(14)
C(3S)-F(2S3)-C(3SB)	40.4(9)
S(13)-O(1S3)-S(13B)	22.3(4)
O(2S3)-S(13)-O(1S3)	113.4(4)
O(2S3)-S(13)-O(3S3)	114.4(7)
O(1S3)-S(13)-O(3S3)	114.3(6)
O(2S3)-S(13)-C(3S)	102.5(6)
O(1S3)-S(13)-C(3S)	106.3(4)
O(3S3)-S(13)-C(3S)	104.4(7)
F(2S3)-C(3S)-F(3S3)	110.3(7)
F(2S3)-C(3S)-F(1S3)	107.5(8)

---

F(3S3)-C(3S)-F(1S3)	106.1(7)
F(2S3)-C(3S)-S(13)	111.2(6)
F(3S3)-C(3S)-S(13)	110.8(7)
F(1S3)-C(3S)-S(13)	110.7(6)
O(4S3)-S(13B)-O(5S3)	117.1(15)
O(4S3)-S(13B)-O(1S3)	107.3(10)
O(5S3)-S(13B)-O(1S3)	122.6(14)
O(4S3)-S(13B)-C(3SB)	103.1(15)
O(5S3)-S(13B)-C(3SB)	98.2(16)
O(1S3)-S(13B)-C(3SB)	105.4(12)
F(1S3)-C(3SB)-F(4S3)	116(3)
F(1S3)-C(3SB)-F(2S3)	103(2)
F(4S3)-C(3SB)-F(2S3)	125.0(18)
F(1S3)-C(3SB)-S(13B)	109.7(18)
F(4S3)-C(3SB)-S(13B)	106(3)
F(2S3)-C(3SB)-S(13B)	93.9(18)

# Publication

---

CrossMark  
click for updates

Cite this: DOI: 10.1039/c4sc01487a

## N<sub>2</sub>O reduction at a dissymmetric {Cu<sub>2</sub>S}-containing mixed-valent center†

 Charlène Esmieu,<sup>abc</sup> Maylis Orio,<sup>d</sup> Stéphane Torelli,<sup>\*abc</sup> Laurent Le Pape,<sup>abc</sup>  
 Jacques Pécaut,<sup>bef</sup> Colette Lebrun<sup>bef</sup> and Stéphane Ménage<sup>abc</sup>

Through our bio-inspired approach toward replicating nitrous oxide reductase (N<sub>2</sub>Or) activity, treatment of the L<sup>Me(MAM)S-S</sup> ligand with [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](OTf) (OTf = trifluoromethanesulfonate ion) leads to the isolation of a new dissymmetric mixed-valent (MV) dicopper(II, I) [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> containing a {Cu<sub>2</sub>S} core with labile triflate and water molecules at the copper centers. Whilst [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> is prone to ligand exchange under particular conditions, a raft of spectroscopic investigations, combined with theoretical calculations demonstrate that its structure is retained in acetone solution. Compared to our previously reported inactive parent complex [1] (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49 (44), 8249–8252) featuring a symmetric and saturated coordination sphere (N and S atoms from the ligand), [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> is reactive towards nitrous oxide in acetone. Spectroscopic and theoretical studies combined with kinetic measurements show that exchangeable positions are required for N<sub>2</sub>O interaction. The isolation of the final product and its characterization by X-ray crystallography as a doubly bridged (μ-thiophenolato)(μ-hydroxo) dicopper(II) species [3·(μ-OH)(OTf)<sub>2</sub>] help to support the proposed reaction pathway. Implications for N<sub>2</sub>Or mechanism are discussed.

Received 21st May 2014  
Accepted 4th August 2014

DOI: 10.1039/c4sc01487a

www.rsc.org/chemicalscience

## Introduction

Alternatives for decreasing or at least limiting the effect of pollutants on the environment are nowadays of crucial interest. Among them, nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) has recently emerged as a major target since it is both a potent greenhouse agent (with a global warming potential more than 300 times higher than CO<sub>2</sub>)<sup>1</sup> and an ozone-depleting gas.<sup>2</sup> N<sub>2</sub>O is generated by abiotic processes such as those found in hypersaline ponds,<sup>3</sup> but is mainly a by-product of bacterial nitrification and denitrification respiratory pathways.

Its accumulation is significantly enhanced by extensive fertilization in modern agriculture and the consequence is a disturbance of the global nitrogen cycle. Despite its inertness, N<sub>2</sub>O reduction is thermodynamically favorable (N<sub>2</sub>O + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, E<sup>0</sup> = 1.35 V at pH 7.0) and its activation consequently attractive in order to propose efficient sequestration or degradation systems.<sup>4</sup> Oxidation reactions with O-atom transfer from N<sub>2</sub>O onto a substrate with release of N<sub>2</sub>(g) could be achieved.<sup>5</sup> However, few catalytic metal based-systems active under mild conditions have been reported so far.<sup>6</sup> The determination of factors that control the inherent reduction of N<sub>2</sub>O by a metal is of critical importance for their design.

In nature, N<sub>2</sub>O is reduced by a copper-containing metalloenzyme called nitrous oxide reductase (N<sub>2</sub>Or) during the last step of bacterial denitrification to dinitrogen and water.<sup>7</sup> Until 2011, based on spectroscopic,<sup>8</sup> theoretical,<sup>9</sup> and X-ray crystallography data,<sup>10</sup> it was believed that the active site consisted of a unique tetranuclear copper site with a μ<sub>4</sub>-bridging sulfide ligand and an extra solvent-derived molecule coordinated at the edge of the copper cluster (known as Cu<sub>Z</sub><sup>\*</sup>). This edge part was proposed to be the location of N<sub>2</sub>O binding (Cu<sub>I</sub>-Cu<sub>IV</sub>, Fig. 1, left). The 1-hole (3Cu<sup>I</sup>1Cu<sup>II</sup>) resting state undergoes slow reductive activation in presence of methyl viologen to access a fully reduced (4Cu<sup>I</sup>) active state. However, upon purification under anaerobic conditions, a different form has recently been identified by X-ray crystallography. The active site, denoted Cu<sub>Z</sub>, possesses a sulfide ligand at the Cu<sub>I</sub>-Cu<sub>IV</sub> edge (Fig. 1, right).<sup>11</sup> A detailed comparative study of the reactivity of both active sites

<sup>a</sup>CNRS, UMR 5249, Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, F-38054 Grenoble Cedex 9, France. E-mail: stephane.torelli@cea.fr

<sup>b</sup>Univ. Grenoble Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>c</sup>CEA-Grenoble, DSV/iRTSV, Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>d</sup>Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Bâtiment C5 – UMR CNRS 8516, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>e</sup>CNRS, UMR\_E 3, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>f</sup>CEA-Grenoble, INAC, Service de Chimie Inorganique et Biologique, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental section; synthesis, characterization, kinetics, temperature dependent NMR, electrochemistry and DFT details. CCDC reference number for (C), (D), [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> and [3·(μ-OH)(OTf)<sub>2</sub>]. CCDC 948576, 948575, 948574 and 948577. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4sc01487a

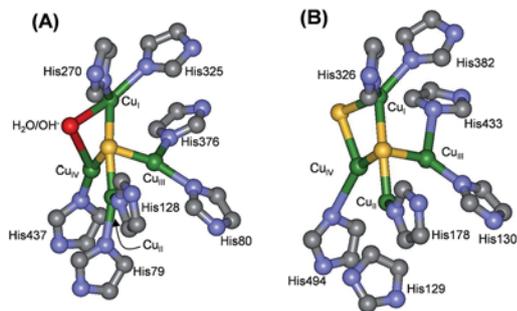


Fig. 1 Representations of the Cu<sub>2</sub> centers in *P. Denitrificans* (left, PDB ID 1FWX) and purple *P. Stutzeri* (right, PDB ID 3SBQ).

indicates that 1-hole Cu<sub>2</sub> reacts with N<sub>2</sub>O at a very slow rate, and that the fully reduced Cu<sub>2</sub><sup>\*</sup> is catalytically active at a higher rate.<sup>12</sup>

The mechanism of N<sub>2</sub>O reduction is still under debate, with a μ-1,3-bent coordination mode at two copper ions previously proposed.<sup>13</sup> However, a recent *in crystallo* study showed that N<sub>2</sub>O could also interact with three Cu centers and the two bridging sulfur atoms.<sup>14</sup> It is proposed that the electrons needed for reduction would come from the Cu<sub>A</sub> site located in close proximity to the Cu<sub>Z</sub>. Given these data, the interaction between the active site and N<sub>2</sub>O, along with the redox role of the copper centers, and consequently the reaction mechanism, remain unclear. Through model compounds, chemists have investigated the field by preparing copper–sulfur assemblies<sup>15</sup> with the aim at elucidating the reaction mechanism and at proposing alternative systems for N<sub>2</sub>O remediation. The unique example of bio-inspired N<sub>2</sub>O reactivity has been reported by Tolman and co-workers, and consists of a trinuclear mixed-valent (MV) [L<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> complex.<sup>16</sup>

Spurred by our bio-inspired approach toward replicating N<sub>2</sub>O reactivity, we reported in a previous paper the full characterization of a dinuclear MV complex ([1], Chart 1) containing a {Cu<sub>2</sub>S} core as a minimal structural motif of the Cu<sub>2</sub> center.<sup>17</sup> [1] was unfortunately unreactive towards N<sub>2</sub>O, presumably due to the poor ligating ability of the substrate and the saturated

copper coordination sphere. On this basis, it was reasoned that a new generation of complexes containing exchangeable position(s) at the metal center(s) would allow for at least N<sub>2</sub>O interaction. The strategy was to modify the L<sup>Me(BPA)</sup>S–S ligand by replacing two methylpyridine arms with methyl groups (Chart 1).

Herein, we report the preparation and characterization of a new MV compound, [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>, isolated from the reductive cleavage of the L<sup>Me(MAM)</sup>S–S ligand by [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](OTf). Solution studies show that while the structure of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> is maintained in solution, the complex is prone to ligand exchange processes. We also demonstrate that [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> represents the only example, reported so far, of a dinuclear dissymmetric copper MV complex capable of N<sub>2</sub>O reduction. A combination of mechanistic and theoretical studies suggests an interaction between N<sub>2</sub>O and the title complex during the reaction pathway. Isolation of the reaction product as a dinuclear μ-hydroxo copper complex [3·(μ-OH)(OTf)<sub>2</sub>] illustrates the relevance of this extra ligand in the copper coordination sphere of N<sub>2</sub>O. A few of the copper complex properties for a rationale of N<sub>2</sub>O activation/reduction are then highlighted. Implications on N<sub>2</sub>O reactivity are also discussed.

## Results and discussion

### Synthesis and solid-state characterization of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>

The preparation of the L<sup>Me(MAM)</sup>S–S ligand (ESI<sup>†</sup>) differs from our previously reported procedure for L<sup>Me(BPA)</sup>S–S. The new synthetic route (Scheme 1) provides an alternative, in which the pivotal tetrachloro intermediate (D) can be further functionalized by various amines under mild conditions. Reduction of the *S*-thiocarbamate (A) with lithium aluminum hydride yielded the free thiophenol (B) that was unstable under aerobic conditions. The corresponding disulfide tetraol (C) (Tables S1, S2 and Fig. S3<sup>†</sup>) was obtained using Et<sub>3</sub>N/O<sub>2</sub>/THF conditions. Chlorination allowed the transformation to the tetrachlorinated analogue (D) (Tables S1, S3 Fig. S3<sup>†</sup>) and subsequent nucleophilic

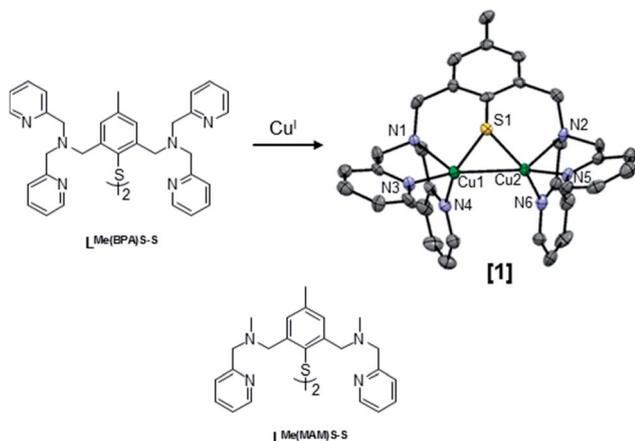
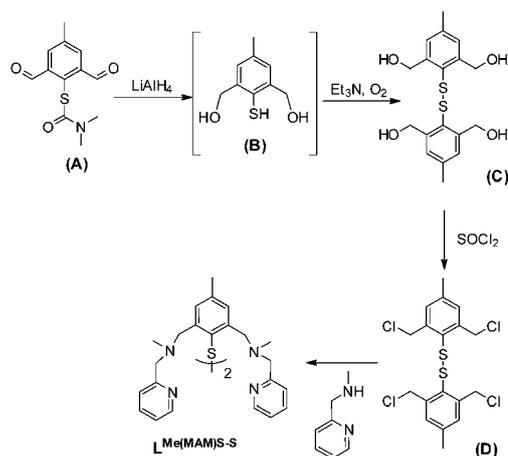


Chart 1 (Top) preparation of the previously reported complex [1] and (bottom) structure of the targeted L<sup>Me(MAM)</sup>S–S ligand for this work.



Scheme 1

substitution with 2-[(methylamino)methyl]pyridine finally gave the targeted  $L^{\text{Me(MAM)S-S}}$  ligand (global yield 7%).

Like  $L^{\text{Me(BPA)S-S}}$ , combination of the  $L^{\text{Me(MAM)S-S}}$  ligand with 4 eq. of  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{OTf})$  in acetone under anaerobic conditions resulted in the isolation of an intensely colored violet powder. Suitable X-ray diffraction single crystals were obtained upon layering pentane onto an acetone solution of the complex. The solid-state structure of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  (the corresponding complex will herein be abbreviated to  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ ) reveals a unique example of a  $\{\text{Cu}_2\text{S}\}$  core bearing non-equivalent exogenous ligands (Fig. 2). Selected bond lengths and angles (in comparison with [1]) are listed in Table 1 (see also Tables S1 and S4† for additional crystallographic data).

Like [1], the monocationic unit is consistent with a MV state. The structure shows a dissymmetric dinuclear moiety, each copper ion being pentacoordinated with two nitrogen and one sulfur atoms from the ligand, one Cu and an extra position occupied either by an oxygen from a water molecule or from a triflate anion. For the two metal centers, the geometry can be best described as distorted tetragonal with  $\tau$  values for  $\text{Cu}_1$  and  $\text{Cu}_2$  of 0.29 and 0.36 respectively.<sup>18</sup> The main common feature for both complexes is the presence of a Cu–Cu bond (confirmed by theoretical calculations, see below). By comparison with the literature, these Cu–Cu distances remain the largest ever reported (usually, Cu–Cu bonds range between 2.39 and 2.45 Å<sup>19</sup>). Interestingly, differences in the metal coordination sphere between [1] and  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (N pyridine atoms replaced by O from water and triflate) have limited effects on the overall bond lengths since only the tripodal N–Cu distances are affected. A relatively short stabilizing hydrogen bond between

Table 1 Selected bond distances (Å) and angles (°) for  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  and [1]

$[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$		[1] <sup>17</sup>	
Cu(1)–Cu(2)	2.5674(4)	Cu(1)–Cu(2)	2.576(13)
Cu(1)–S1	2.1806(5)	Cu(1)–S(1)	2.177(2)
Cu(1)–N(1)	2.0627(16)	Cu(1)–N(1)	2.127(7)
Cu(1)–N(3)	1.9774(16)	Cu(1)–N(3)	2.119(6)
Cu(1)–O(1)	2.1643(17)	Cu(1)–N(4)	1.98(7)
Cu(2)–S1	2.1686(5)	Cu(2)–N(2)	2.115(7)
Cu(2)–O(1)S(2)	2.2115(15)	Cu(2)–N(5)	2.124(7)
Cu(2)–N(2)	2.0737(16)	Cu(2)–N(6)	1.998(7)
Cu(2)–N(4)	1.9562(17)	Cu(2)–S(1)	2.193(2)
Cu(1)–S–Cu(2)	72.358(17)	Cu(1)–S–Cu(2)	71.53(9)
S–Cu(1)–Cu(2)	53.604(15)	S(1)–Cu(1)–Cu(2)	53.69(4)
S–Cu(2)–Cu(1)	54.038(15)	S–Cu(2)–Cu(1)	54.78(6)

the coordinated triflate and water molecules ( $\text{S}_2\text{O}_2 \cdots \text{H-O1} = 2.132$  Å,  $\text{S}_2\text{O}_2\text{–H–O1} = 137^\circ$ ) is also present within the unit, that may account for the stabilization of the structure. The Cu–OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> distance is intermediate compared to others reported in the literature for copper centers being at the +I or +II oxidation states<sup>20</sup> or to  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  (*vide infra*). Consequently, the redox states of both copper in  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  are not crystallographically distinguishable.

The electronic structure of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  was then investigated by theoretical methods. The DFT-optimized geometry (Table S5, Fig. S4†) compares well with the crystallographic data. Mülliken spin population analysis indicates an equally distributed spin density between the copper and sulfur atoms with positive spin populations found at  $\text{Cu}_1$  (0.27),  $\text{Cu}_2$  (0.27) and S (0.23). The spin density of the Cu and S atoms accounts for 77% of the total spin density and the remaining 23% are spread over the pyridine rings (Fig. S5†). Not surprisingly, the Singly Occupied Molecular Orbital (SOMO) of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  displays 57% Cu character and 20% S character featuring the  $\sigma$  antibonding interaction between the Cu  $3d_z^2$  orbitals and the S  $3p_x$  orbital (Fig. S5†). Contribution of the S atom in the SOMO suggests a non-negligible degree of covalency for the Cu–S bond. These results evidence a class III mixed-valence state for  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  which is further confirmed by Natural Population Analysis (NPA). The NPA analysis shows two identically positive copper centers (0.97 and 1.00, respectively) and a partially negative sulfur (–0.25), matching the expectations for a fully delocalized  $\text{Cu}^{+1.5}\text{Cu}^{+1.5}$  state in  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ . The relevance of the Cu–Cu bond was investigated using Natural Bond Order (NBO) analysis. The Wiberg bond index obtained in  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  has a similar value compared to the one determined for [1] (0.39 against 0.40, respectively, Table S6†). This value reveals that the Cu–Cu bond features a character intermediate between covalent and ionic which suggests that the two copper ions are linked together by one three-electron bond (odd electron bond). An unequivocal representation of the Cu–Cu bond extracted from the NBO analyses indicates a  $\sigma$  (sd/sd) overlap between the two metal centers. The corresponding orbital is depicted in Fig. 3, highlighting the hydrogen bond between the coordinated triflate and water molecules (Fig. 3, right, dotted line).

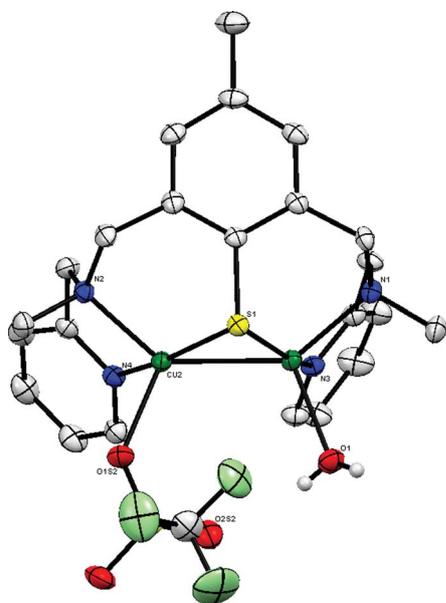


Fig. 2 Single-crystal X-ray structure of the monocationic unit of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  with thermal ellipsoids plotted at 50% occupancy. Hydrogen atoms are omitted for clarity except for the coordinated water molecule.

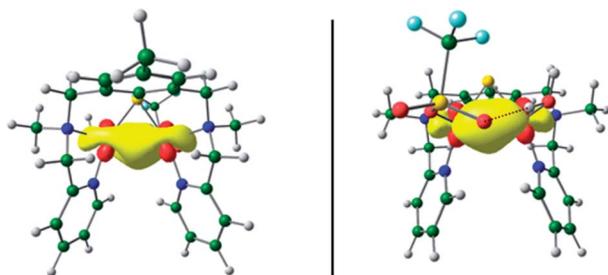


Fig. 3 Selected views for the occupied natural orbital relevant to the Cu–Cu bond in  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ .

### Solution studies of $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$

As we wish to investigate the reactivity of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  towards  $\text{N}_2\text{O}$ , whether or not its structure is retained in solution needs to be clarified. All the following experiments were performed using crystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ , acetone (Ac) as solvent (acetone was chosen because of its low coordinating ability for copper centers) and under inert atmosphere unless otherwise specified. Upon dissolution, due to possible ligand exchange processes, several species have to be considered (Chart 2).  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  is the X-ray isolated material,  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  has two coordinated water molecules (the extra one coming from the solvent), and  $[2 \cdot (\text{OTf})_2]$  two triflate ions. The coordinating acetone counterparts are also of interest. The electrospray ionization (ESI) mass spectrum of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in acetone (Fig. S6†) displayed a prominent peak at  $m/z = 666.0$  corresponding to a monocationic mono triflate-containing fragment  $[\text{L}^{\text{Me}(\text{MAM})\text{S}^-} + 2\text{Cu} + 1\text{OTf}]^+$ .

### UV-vis and near-IR spectrophotometry

Spectra recorded for  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in solid-state and in acetone are depicted in Fig. 4. In solution, transitions are observed at 1254 nm ( $\epsilon = 690 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 787 nm ( $\epsilon = 735 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 479 nm (sh,  $\epsilon = 525 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and 425 nm (sh,  $\epsilon = 670 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). The energy of the near-IR band is strongly solvent-dependent, and is in the same range as for **[1]** and other MV synthetic models (Table S7†). These transitions are usually assigned to  $\Psi \rightarrow \Psi^*$  transitions or Inter Valence Charge Transfer (IVCT) processes.<sup>21</sup> In strongly coupled systems like

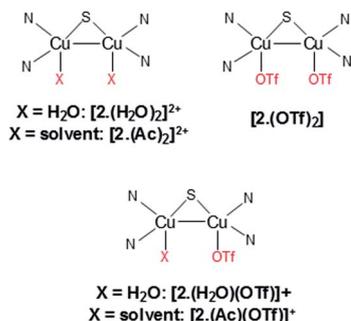


Chart 2 Possible speciation upon dissolution of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in acetone.

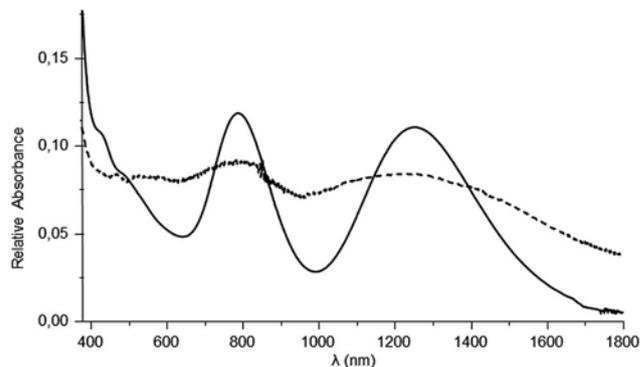


Fig. 4 Electronic absorption spectra of polycrystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in acetone (solid line) and in solid-state (dotted line). See the main text for  $\lambda_{\text{max}}$  and Table S7† for  $\epsilon$  values and comparison with other MV systems.

biological  $\text{Cu}_A$ , these features are observed in the visible region (780–810 nm).<sup>22</sup> The solid-state spectrum exhibits very broad peaks (1235 nm and 802 nm), but its resemblance to the solution spectrum suggests that the structure of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  is maintained upon solvation.

Acid–base titration followed by UV-visible spectrophotometry then provided a mean to assess the presence of a coordinated water molecule. Addition of a non-coordinating organic base such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) into an acetone solution of polycrystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  resulted in drastic changes of the starting material up to one molar equivalent (Fig. 5). We observed the disappearance of the two main features of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  concomitantly with the appearance of new shoulders at 675 nm ( $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and 570 nm ( $\epsilon = 170 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). ESI-MS analysis of the end product shows the presence of a monocationic species, consistent with a hydroxo ligand within the complex ion before fragmentation (Fig. S7†). This new species is oxygen sensitive and upon exposure to  $\text{O}_2$ , the final UV-visible spectrum is comparable to

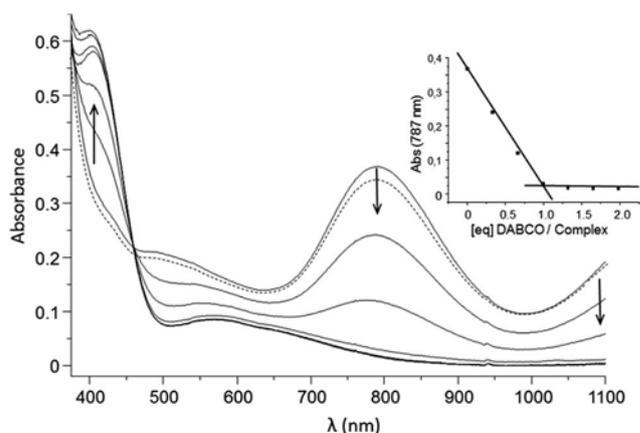


Fig. 5 Changes in the UV-vis spectrum of crystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (0.5 mM in acetone) upon progressive addition of DABCO (0 to 2 molar equiv.). The dotted line spectrum corresponds to the back-titration with methanesulfonic acid (1 molar equiv.).

that of  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  (Fig. S8,† see also the reactivity section), re-enforcing its assignment as a MV complex. Moreover, this transformation is reversible with the addition of methanesulfonic acid (Fig. 5, dotted line). Such spectroscopic data infers for coordination of one water molecule at the metal centers, that is deprotonated upon addition of the organic base. This result suggests that the structure of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  is maintained in acetone solution. A plausible structure for this new species could be formulated as  $[2 \cdot (\text{OH})(\text{OTf})]$ , which is neutral in the MV state.

Moreover, addition of excess triflate (NaOTf, 200 molar equiv.) to a solution of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  is accompanied by slight but significant changes on the UV-vis spectrum (Fig. S9†), again indicating modifications at the metal centers, which suggests that the water molecule of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  could be exchanged with one triflate to give  $[2 \cdot (\text{OTf})_2]$ . A similar behavior has been reported reported by Latour and co-workers for ligand exchanges processes at a MV diiron compound.<sup>23</sup>

To fully assign the electronic features of the UV-Vis-NIR spectrum of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ , TD-DFT calculations were performed in acetone as solvent on the DFT-optimized structure. The calculated electronic excitations (Fig. S10†) are in good agreement with the experimental ones (1254 nm<sub>exp</sub>/1205 nm<sub>calc</sub>, 787 nm<sub>exp</sub>/758 nm<sub>calc</sub> and 425 nm<sub>exp</sub>/452 nm<sub>calc</sub>). Based on the data predicted by TD-DFT, the main features of the experimental spectrum were assigned. The solvent-dependent near-IR band is attributed to  $\Psi \rightarrow \Psi^*$  transitions (reminiscent of class III MV systems), as the contribution of both copper centers is identical for the donor and acceptor orbitals. The two other bands correspond to expected  $N_{\text{ligand}} \rightarrow \text{Cu}$  and  $S_{\text{ligand}} \rightarrow \text{Cu}$  LMCT transitions (425 nm and 787 nm respectively, Fig. S10 and Table S8†).

### <sup>19</sup>F NMR spectroscopy

The presence of triflate ions in crystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  allows the use of <sup>19</sup>F NMR as an additional tool for solution studies. A unique broad peak at  $-73.30$  ppm was observed at 298 K upon dissolution of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in acetone. A subsequent sharpening and shift (from  $-73.30$  ppm to  $-79.60$  ppm, Fig. 6) upon lowering the temperature was observed, suggesting a rapid solution exchange process compared to the NMR timescale. Interestingly, the 208 K peak lies in the region where diamagnetic (NaOTf), or non-coordinated triflates ( $[\text{Cu}(\text{OTf})_2]$ , Fig. S11†) were detected in our experimental conditions. Using an internal reference, an integral value close to 6 (corresponding to two triflates) was obtained at room temperature; while a value of 3 (one triflate) was determined at 208 K. This result suggests that the loss of intensity is related to the existence of a highly paramagnetic triflate-containing species having too fast relaxation time to be observed at low temperature.

Consequently, we propose that the observed exchange is occurring between the triflate counter-ion and the coordinated one (Fig. 6, inset). At low temperature, the observed signal mainly originates from the non-coordinated ion and is less subject to the metal paramagnetism while at room temperature the peak gets broader due to the effect of Cu paramagnetism on

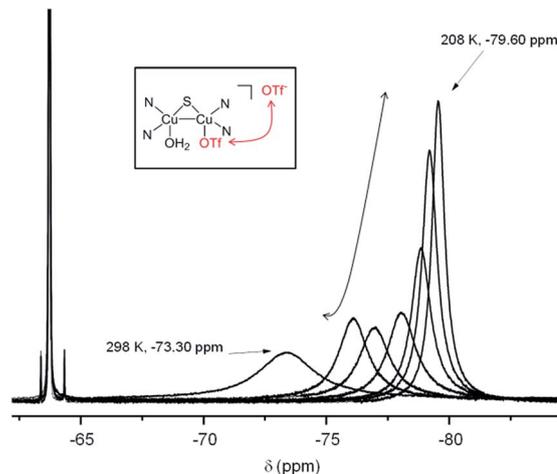


Fig. 6 Temperature dependence of the <sup>19</sup>F NMR spectrum for poly-crystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in  $d_6$ -acetone. Inset: postulated observed exchange. The peak at  $-63.73$  ppm refers as the internal standard.

the electronic properties of both triflates. This assertion is supported by comparison of the temperature-dependence of the unique resonance for  $[1]$  (Fig. S12†). The plot of the variation of the chemical shift as a function of the temperature for  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  displayed an exponential trend while a straight line behavior was obtained for  $[1]$ . For the latter, as the metal coordination sphere is saturated, the trend accounts for non-coordinating triflates and is directly correlated to the temperature dependence of the paramagnetic susceptibility ( $\Delta\delta = 2.40$  ppm). The fact that a different behaviour is observed for  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  implies that another phenomenon is present on top of susceptibility variation, *i.e.* an exchange process involving triflates(s) ions coordinated to the copper centers ( $\Delta\delta = 6.30$  ppm).

### Electrochemical studies

To further corroborate the presence of an exchangeable position at the metal center, the electrochemical properties of poly-crystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in acetone were investigated by cyclic voltammetry. Starting from the open circuit potential, the CV curve of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (Fig. 12, trace (A)) exhibited two prominent quasi-reversible waves. The first one ( $E_{\text{pa}1} = -40$  mV,  $E_{\text{pc}1} = -180$  mV,  $E_{1/2} = -110$  mV,  $\Delta E_p = 140$  mV) is assigned to a  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  system and the second ( $E_{\text{pa}2} = 490$  mV,  $E_{\text{pc}2} = 345$  mV,  $E_{1/2} = 417$  mV,  $\Delta E_p = 145$  mV) to a  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  redox process. The large  $\Delta E_p$  values (compared to  $\text{Fc}^{\text{I}}/\text{Fc}$  in our experimental conditions,  $\Delta E_p = 85$  mV) are consistent with highly energetic reorganization processes at the copper coordination spheres.

Upon deprotonation, the cyclovoltamogram of the resulting new species exhibits two irreversible waves at  $E_{\text{pa}} = 16$  mV and  $E_{\text{pc}} = -475$  mV *vs.*  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (Fig. S13†). This behavior differs from the starting material, confirming ligand modifications at the metal coordination spheres. In particular, the shift toward a lower  $E_{\text{pa}}$  value is consistent with the presence of more donating ligand(s) prone to stabilize  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , *i.e.*  $\text{OH}^-$ . Moreover, addition of

a large excess of NaOTf (200 molar equiv., Fig. S14†) to a solution of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  caused a shift of the 417 mV signal to  $E_{1/2} = 365$  mV ( $\Delta E = 52$  mV) while the other redox system was less affected ( $\Delta E = 20$  mV). This result accounts for the influence of an exchange process reaction equilibrium on a “square scheme” framework involving successive oxidation states of the complex. Accordingly, the change in ligand selectivity induces the standard potential of the two couples to be different. In our case, addition of a ligand stronger than that of a water molecule into the solution causes the resulting MV system to become easier to oxidize, as expected. This again confirms that exchanges occur at the redox active centers and that it is possible to introduce an additional triflate molecule (in place of the water molecule) to give  $[2 \cdot (\text{OTf})_2]$ . Consequently, the slight changes observed at the lower redox potential system is assigned to the Cu with the OTf ligand ( $\text{Cu}_2$  in the X-ray structure) and the other to the Cu/ $\text{H}_2\text{O}$  counterpart ( $\text{Cu}_1$ ). Such a behavior is also exhibited in a mixed valent diiron complex involved in ligands exchange processes.<sup>23</sup> Finally, upon  $\text{O}_2$  bubbling into either one of the above solutions, the resulting CV corresponds to that of  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  (Fig. 12, trace (C)).

### EPR spectroscopy

The EPR spectrum (Fig. 7) recorded at 10 K in acetone for polycrystalline  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  shows a seven lines pattern consistent with the presence of a fully delocalized mixed-valent dicopper system ( $2nI + 1 = 7$  with  $I = 3/2$ ,  $n = 2$  for  $S = 1/2$ ). This spectrum can be best simulated using parameters consistent with this observation (90%,  $g = 2.137, 2.100, 2.028$ ;  $\text{ACu}_1 = \text{ACu}_2 = 224, 40, 55$  MHz), together with an extra mononuclear  $\text{Cu}^{\text{II}}$  species (10%,  $g = 2.272, 2.095, 2.006$ ;  $\text{ACu}_3 = 360, 0, 0$  MHz) from  $\text{O}_2$  contamination. The signal vanished above 40 K and no differences were observed as a function of power saturation. The observed  $g$  values compare well with the calculated ones ( $g = 2.118, 2.101, 2.034$ ). As full delocalized systems are usually consistent with symmetrical complexes (see for example ref.

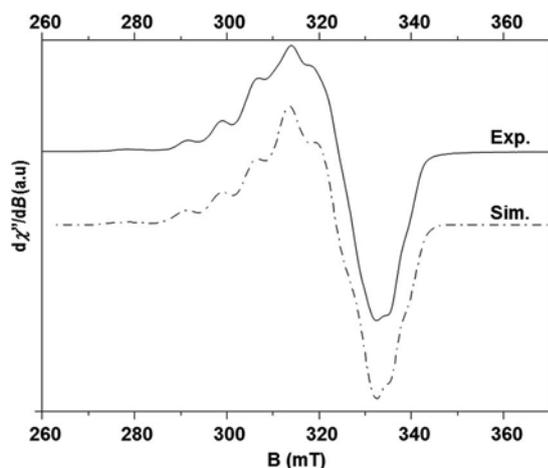


Fig. 7 X-band EPR spectrum (9.39 GHz) of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in acetone 0.14 mM at 10 K. Dotted line: simulation with parameters given in the text.

19b, d–f and 24), this result is rather surprising since  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  is not symmetrical. Minor modifications occurred upon addition of 200 molar equiv. of NaOTf (changes in intensity without altering either  $g$  or  $A$  values, Fig. S15†), as observed by UV-vis and electrochemistry. The introduction of an extra triflate ion (in place of the water molecule) has thus moderate effects on the EPR spectrum.

Conversely, addition of DABCO to the starting  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  complex revealed a localized MV state (upon exposure to air the signal vanished), with the EPR signature and parameters in agreement with a mononuclear  $\text{Cu}^{\text{II}}$  species (Fig. S16†).

To finalize the description of our system, we tried to evaluate the relative stability of the other dinuclear complexes possibly relevant in solution. Four species depending on the nature of the exchangeable ligand found in axial positions (water, triflate or acetone) were considered and electronic structure calculations were undertaken on DFT-optimized  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ ,  $[2 \cdot (\text{OTf})_2]$ ,  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  and  $[2 \cdot (\text{Ac})_2]^{2+}$  models. For energetic analysis, the total electronic energies of the complexes were shifted by subtracting from them the electronic energy of the corresponding optimized axial ligands. Consequently, the basis set superposition error was accounted for in the calculation of the final energies of the complexes. The calculated free energies for the four complexes in acetone predict  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  to be lower in energy by 6.32, 7.50 and 10.02 kcal mol<sup>-1</sup> at 300 K when compared to  $[2 \cdot (\text{OTf})_2]$ ,  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  and  $[2 \cdot (\text{Ac})_2]^{2+}$  (Chart 2, Fig. 8), respectively. The results of these calculations are in good agreement with our experimental data, particularly the X-ray ones, with both predicting the same stable species.

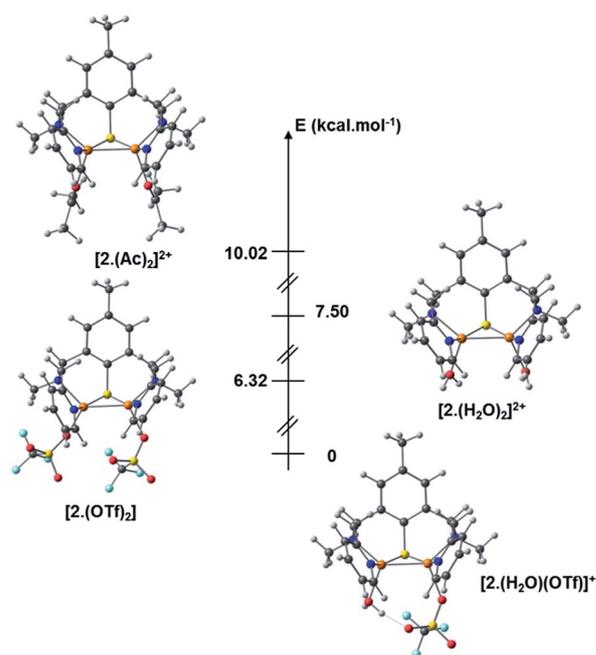


Fig. 8 Calculated relative energies for the possible relevant species in solution  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ ,  $[2 \cdot (\text{OTf})_2]$ ,  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  and  $[2 \cdot (\text{Ac})_2]^{2+}$ .

In combination, these spectroscopic data have established that  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  is the predominant species in acetone solution. We suggest that its stability is related to the presence of the hydrogen bond between the triflate and the water molecule. A fast exchange between the coordinated water and the triflate ion may account for the observation of fully delocalized system. Upon deprotonation, a new  $[2 \cdot (\text{OH})(\text{OTf})]$  derivative with peculiar spectroscopic properties has been characterized.

### Reactivity toward $\text{N}_2\text{O}$ and mechanistic studies

When  $\text{N}_2\text{O}$  was bubbled into an acetone solution of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ , under an Ar atmosphere and at room temperature, significant changes occurred on the UV-vis spectrum, with the initial dark blue solution gradually turning to a pale green after 12 minutes (Fig. 9).

The spectrum of the starting material completely vanished with the appearance of new shoulders at 785 nm (sh,  $\epsilon = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and 572 nm (sh,  $\epsilon = 380 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and a peak at 422 nm ( $\epsilon = 1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). The presence of an isosbestic point at 660 nm could indicate that the starting material is converted to the final species in a single step, or through an intermediate having no distinct features. The formation of an oxidized species becomes relevant since the spectrum is not further modified upon exposure to air. Monitoring the evolution of the EPR spectrum upon progressive  $\text{N}_2\text{O}$  bubbling showed the complete loss of the  $S = 1/2$  signal (Fig. S17†) without the observation of distinct transient resonances. In addition, GC-MS analyses were carried out on the reaction headspace gas. After various control experiments (glove box atmosphere,  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  alone), clear evidence of  $\text{N}_2$  release was observed only in presence of the title complex with  $\text{N}_2\text{O}$  (Fig. S18†). The calculated  $\text{N}_2/\text{O}_2$  ratio suggests that no  $\text{O}_2$  contamination occurred during the experiment. ESI-MS

experiments on the final reaction mixture reveals the presence of a monocationic molecular peak at  $m/z = 685.1$  that is tentatively assigned to a dinuclear copper(II) complex with an extra hydroxide (Fig. S19†). The chemical structure of the final product was then confirmed through isolation of single crystals suitable for X-ray diffraction, which were grown by dissolving the reaction product (green powder after evaporation) in acetone and layering with diisopropyl ether. The structure (Fig. 10) shows the presence of a dinuclear entity in which the two copper centers are bridged by the sulfur atom from the ligand and by a hydroxo ion. The coordination sphere is completed by the nitrogen atoms from the ligand and by oxygen atoms from the triflate counter-ions.

The Cu–Cu distance in  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  is larger compared to the starting complex, due to the electrostatic repulsion between the two  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions but is in the range of other reported ( $\mu\text{-phenoxo}$ )( $\mu\text{-OH}$ ) dicopper complexes<sup>25</sup> and shorter compared to a bis( $\mu\text{-thiophenolate}$ ) dinuclear compound.<sup>26</sup> For the two metal centers, the geometry can be described as nearly ideal tetragonal with  $\tau$  values for  $\text{Cu}_1$  and  $\text{Cu}_2$  of 0.041 and 0.038 respectively. This structure, with a heterodiatomically bridged  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-OH})\}$  core constitutes to the best of our knowledge, a unique example of such an arrangement for a dicopper system. Furthermore, as observed in the bulk mixture at the end of the reaction, this compound is EPR-silent in acetone. It also exhibits identical UV-vis and electrochemical properties compared to the bulk mixture upon  $\text{N}_2\text{O}$  reduction.

Spectroscopic, kinetic and theoretical studies were then performed to get mechanistic insights. *First*, UV-visible and EPR showed the complete conversion of the starting material to the final  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  species, as evidenced by the identical extinction coefficient of the 420 nm band characteristic of isolated  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$ . As the full conversion of the starting material is accompanied by the release of 0.4 eq. of  $\text{N}_2$ , a 0.5

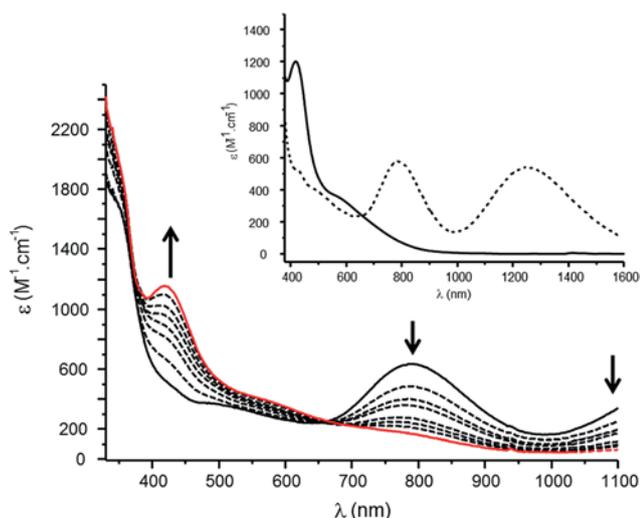


Fig. 9 Evolution of the UV-vis spectrum recorded upon progressive  $\text{N}_2\text{O}$  bubbling (0–12 min) into a 0.67 mM acetone solution of  $[2 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (black). The red line corresponds to the final spectrum. The inset shows the UV-vis NIR spectra upon (dashed line) and after (solid line, 12 min)  $\text{N}_2\text{O}$  exposure.

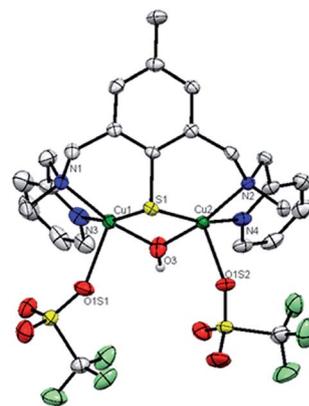


Fig. 10 Single-crystal X-ray structure of the neutral unit of  $[3 \cdot (\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  with thermal ellipsoids plotted at 50% occupancy. Hydrogen atoms are omitted for clarity except for the coordinated hydroxo ligand. Selected bond lengths (Å):  $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ , 2.9447(6);  $\text{Cu}_1\text{-S1}$ , 2.3242(9);  $\text{Cu}_2\text{-S1}$ , 2.3268(9);  $\text{Cu}_1\text{-N1}$ , 2.027(3);  $\text{Cu}_1\text{-N3}$ , 2.017(3);  $\text{Cu}_2\text{-N2}$ , 2.056(3);  $\text{Cu}_2\text{-N4}$ , 2.009(3);  $\text{Cu}_1\text{-O1S1}$ , 2.313(3);  $\text{Cu}_2\text{-O1S2}$ , 2.271(2);  $\text{Cu}_1\text{-O3H}$ , 1.915(3);  $\text{Cu}_2\text{-O3H}$ , 1.926(3); see Table S9† for complete crystallographic data.

$\text{N}_2\text{O}/[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  stoichiometry for the reaction was determined. It reflects the fact that two electrons are required for  $\text{N}_2\text{O}$  reduction.

Second, the existence of a reaction intermediate was evidenced using  $^{19}\text{F}$  NMR and electrochemistry. At the early stage of the reaction (*i.e.* slight changes in the hyperfine structure of the EPR spectrum compared to the starting material), a new signal was observed at  $-77.3$  ppm that differs from the starting MV ( $-73.3$  ppm) and the final  $\mu$ -hydroxo ( $-77.9$  ppm) species (Fig. 11).

The  $-77.3$  ppm signal is sharper compared to the starting complex, but still broader compared to the final  $\mu$ -hydroxo compound. The triflate(s) ion(s) exchange process regime evidenced for the starting complex has then been modified, arguing for changes occurring in their close environment. One possibility is that  $\text{N}_2\text{O}$  competes with the water molecule at the copper coordination sphere and that this phenomenon affects the whole molecule. No shifts were observed when using [1] in a similar experiment. Independently, the evolution of the CV recorded from the open circuit potential of  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (Fig. 12, trace (A)), through the early stage of the reaction ( $\text{N}_2\text{O}$  bubbling with no EPR changes (trace B)) and after 12 minutes when  $[3\cdot(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  is formed (trace C) also indicates an interaction between the title complex and the substrate. The profile of trace (B) resembles the one obtained in the presence of excess triflate (Fig. S14<sup>†</sup>), but with a larger shift for the  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  redox system from 417 to 270 mV ( $\Delta E = 148$  mV). The CV curve starting from the open circuit potential (whatever the scan direction) in (B) indicates that the MV character of the complex is conserved at this stage of the reaction. The  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$  system is not affected while the  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  one shifts towards more reductive potentials. As discussed in the solution studies section, we propose that ligand exchange occurs at the Cu center coordinated by the water molecule. As only  $\text{N}_2\text{O}$  is present as an extra molecule in the reaction mixture, this result enforces its coordination at the MV center. Then, the final product  $[3\cdot(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  was observed after 12 minutes. No shift occurred in the case of [1] in a similar experiment, confirming the ligand exchange process presented for  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ .

All together, these data are consistent with  $\text{N}_2\text{O}$  binding at the dicopper center, and more than likely in place of the water molecule.

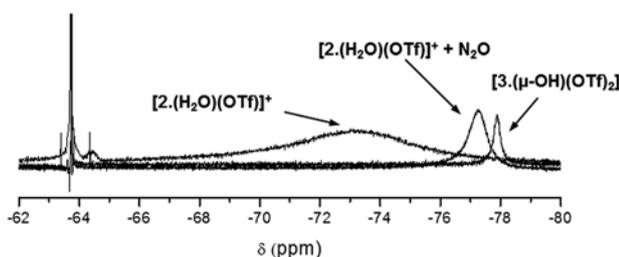


Fig. 11  $^{19}\text{F}$  NMR spectra (acetone- $d_6$ ) for the starting  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ ,  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+ + \text{N}_2\text{O}$  (early stage of the reaction) and the final  $[3\cdot(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]$  species. The peak at  $-63.73$  ppm refers as the internal standard.

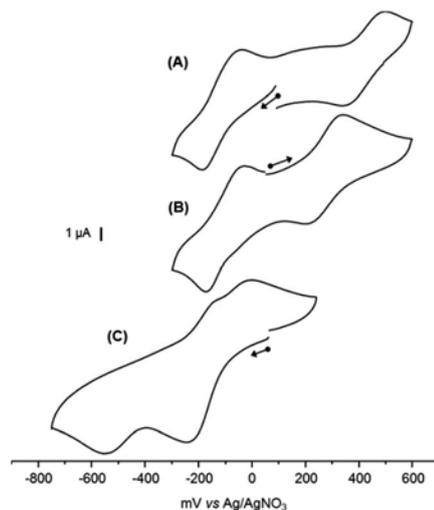
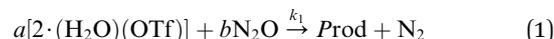


Fig. 12 Evolution of the electrochemical behavior of  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  upon  $\text{N}_2\text{O}$  bubbling in acetone. (A) Starting material; (B) early stage of the reaction and (C) after completion of the reaction (12 min). Experimental conditions: acetone +  $0.1$  M  $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{NO}_3)$  ( $0.01$  M in  $0.1$  M  $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ ) with glassy carbon disk as working electrode at  $100$   $\text{mV s}^{-1}$ .

Third, the reaction rate order  $a$  related to  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  species was determined under *pseudo* first-order conditions (excess  $\text{N}_2\text{O}$ , eqn (1) and (2), Fig. S20 and S21<sup>†</sup>). A  $a$  value of  $0.9 \pm 0.1$  was obtained while plotting  $\ln k'$  as a function of  $\ln [2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ . This result excludes a direct conversion of  $\text{N}_2\text{O}$  by 2 molar equiv. of  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  required for a concerted mechanism. In this case, a rate order of two should have been obtained.



$$v = k_1[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^a[\text{N}_2\text{O}]^b = k'[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^a \quad (2)$$

with  $k' = k_1[\text{N}_2\text{O}]^b$

Consequently, the kinetic data led us to consider a rate limiting step coming from coupled reaction involving an intermediate that consumes the starting complex. A second order rate constant of  $0.03 \pm 0.001 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  was estimated under atmospheric  $\text{N}_2\text{O}$  pressure. Moreover, the displacement of the water molecule in the reaction pathway was also evidenced: upon addition of one equivalent of DABCO to an acetone solution of  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ , the resulting hydroxo-containing complex exhibited no reactivity towards  $\text{N}_2\text{O}$  (Fig. S22<sup>†</sup>). This result indicates that the presence of a stronger ligand in the metal coordination sphere prevents  $\text{N}_2\text{O}$  coordination. The reaction was also inhibited by the presence of excess triflate but to a lesser extent.

$\text{N}_2\text{O}$  binding at the copper complex has finally been investigated by theoretical calculations. The reaction of  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  with  $\text{N}_2\text{O}$  lead us to consider five possible adducts resulting from  $\text{N}_2\text{O}$  binding at the  $\{\text{Cu}_2\text{S}\}$  core (Fig. 13).

(1) and (2) correspond to ligand exchange between the water molecule of  $[2\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . In these structures,  $\text{N}_2\text{O}$

binds in a monodentate way to only one copper center, through the nitrogen or the oxygen atom. The three other adducts correspond to the coordination modes involving both copper ions. Upon geometry optimization, the electronic structures of the five adducts were computed along with the prediction of their respective absorption spectra (Fig. S23<sup>†</sup>). Since the follow-up of the reaction by UV-vis showed an isosbestic point and that EPR does not indicate the presence of new features compared to the starting complex, we suggest that the N<sub>2</sub>O-adduct exhibits spectroscopic properties close to that of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>. Based on the DFT results, only (1) and (2), featuring either a linear η<sup>1</sup>-N or η<sup>1</sup>-O N<sub>2</sub>O binding mode, possesses a fully delocalized mixed-valent character together with a spectral signatures similar to that of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>. The η<sup>1</sup>-O analogue (2) has been estimated to be 2 kcal disfavored compared to (1). The calculated UV-vis spectrum of (1) remarkably resembles the one of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> (Fig. 14). According to the geometry-optimized structure (Fig. 14, inset), the predicted Cu–Cu bond length of 2.58 angstroms is similar to that of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> showing that the Cu–Cu bond remains even after N<sub>2</sub>O binding. The spin density plot as well as the SOMO of this adduct are depicted in Fig. S24.<sup>†</sup> (1) and [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> display similar spin distribution patterns which mainly involve the copper and sulfur atoms (0.20 on Cu<sub>1</sub>, 0.28 on Cu<sub>2</sub> and 0.23 on S). The SOMO of (1) is also consistent with a σ antibonding interaction between the metal and the sulfur orbitals.

Several reaction pathways can be envisaged but all are initiated by N<sub>2</sub>O binding, involving an equilibrium between [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> and [2·(N<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>, as evidenced above. The latter species ((1) or (2), Scheme 2) can either be directly reduced by the starting complex to provide [3·(μ-OH)(OTf)<sub>2</sub>], or being reduced after N<sub>2</sub> evolution, to form intermediate HV, proposed as a high-valent copper(III,II) or a ligand-centered radical [Cu(II)Cu(II)L] species. The first reaction is not thermodynamically favored due to the redox potentials observed for the intermediate (270 mV) compared to the starting complex (417 mV). Moreover, if the unique O-atom source was N<sub>2</sub>O, the

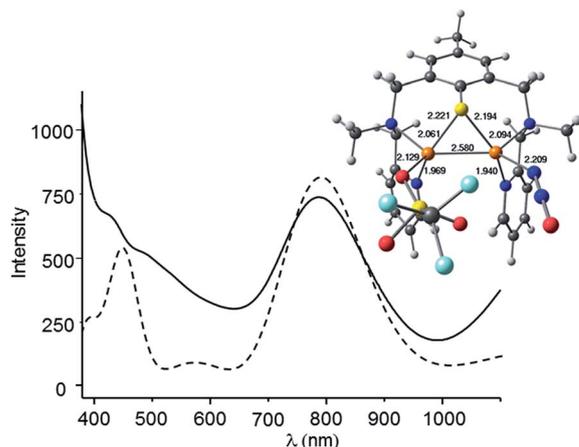
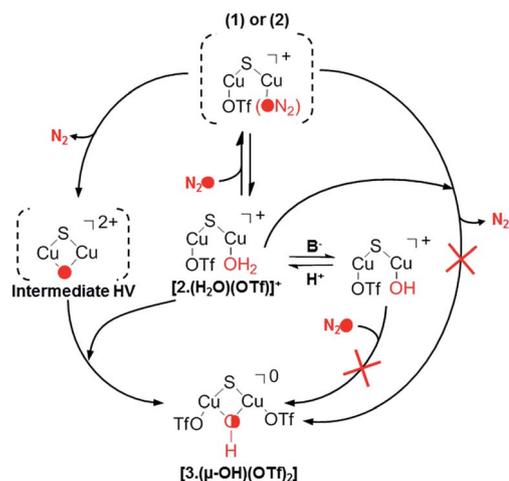


Fig. 14 UV-vis spectra of [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> (solid line) in acetone and of the calculated (dotted line) (1). Inset: geometry-optimized structure for (1), with selected bond lengths.



Scheme 2 Proposed reaction pathway for N<sub>2</sub>O reduction by [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>.

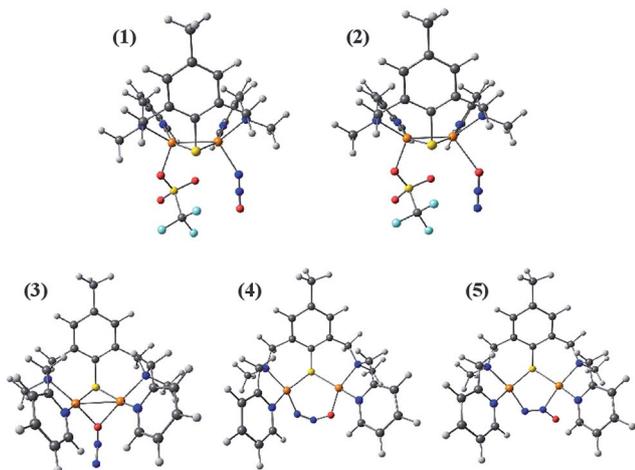


Fig. 13 Possible intermediates generated upon N<sub>2</sub>O reaction with [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup>.

0.5 N<sub>2</sub>O/[2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> ratio is not realistic since only 0.5 equiv. of the final [3·(μ-OH)(OTf)<sub>2</sub>] compound should have been isolated. The consequence is that the oxygen atom for the other half of the final complex, together with the required proton come from the bimolecular reaction between [2·(H<sub>2</sub>O)(OTf)]<sup>+</sup> and intermediate HV. Given these results, a consistent reaction pathway can be proposed (Scheme 2).

### Implications for N<sub>2</sub>O reductase mechanism

Our study demonstrates that the presence of labile sites (weak coordinating ligands) is required to provide N<sub>2</sub>O reduction. This is in line with the high activity of N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> from *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* which contains an open coordination site at the Cu<sub>I</sub>-Cu<sub>II</sub> edge. In this case the binding of iodine causes an inhibition of the reactivity. Recent work reported by Solomon and co-workers also reached the same conclusion.<sup>12a</sup> In this case, the reactivity of the active site of N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> having an extra

sulfide anion at the  $\text{Cu}_I\text{-Cu}_{IV}$  edge is impressively low. Our system has a second order rate constant of  $0.03 \pm 0.001 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  which is closer to  $\text{Cu}_Z^*$  (corresponding to the resting state of the enzyme containing an  $\text{OH}^-/\text{OH}_2$  bridge) compared to  $\text{Cu}_Z$  under steady state conditions (S-containing active state). The interaction between  $\text{N}_2\text{O}$  with  $\text{Cu}_Z^*$  is yet to be fully established, but these results combined with previously reported research strongly suggests the presence of a  $\text{N}_2\text{O-Cu}_Z$  adduct. Interestingly, our study illustrates that  $\text{N}_2\text{O}$  binding does not dramatically affect the UV-visible (mainly displaying CT bands) and EPR spectra, but significantly alters the redox properties of our starting complex. Sophisticated spectroscopies are therefore required to confirm  $\text{N}_2\text{O}$  ligation in enzymes or inorganic complexes. Furthermore, the presence of an oxygen-based bridge in the final mimic complex is also relevant to a possible  $\text{N}_2\text{O}$  adduct prior to  $\text{N}_2$  release (the oxygen atom originating from  $\text{N}_2\text{O}$ ). Unfortunately, the absence of intermediate stabilization in our experimental conditions precludes its absolute demonstration at this time. However, we propose that the presence of such a ligand in the active reduced state of the enzyme is unlikely since in our case the reactivity is fully inhibited. Finally, the observed  $\text{Cu-O(H)}_x$  distance in the X-ray crystal structure of  $\text{Cu}_Z$  center from the pink form of *Achromobacter cycloclastes* (2.14 Å) is comparable with that of the hydroxide bond to our complex, giving our novel complex particular structural relevance.

## Conclusion

A new type of MV dicopper species with two different exchangeable ligands at the metal centers has been fully characterized. Spectroscopic, electrochemical and theoretical studies indicate that the predominant species in solution is identical to the complex characterized by X-ray crystallography. Interestingly, the electronic properties of this species are not representative of its dissymmetry. This complex is capable of  $\text{N}_2\text{O}$  reduction, as illustrated by  $\text{N}_2$  release. Once again, a combination of experimental and theoretical considerations helped in providing a realistic reaction pathway, as well as allowing the proposal of a structure consistent with an  $\text{N}_2\text{O}$ -bound adduct. We have unequivocally proven the labile water molecule to be essential for the reactivity. Even if our system is non-catalytic, our study illustrates that a bio-inspired approach remains a valuable strategy for the design of accurate molecules capable of  $\text{N}_2\text{O}$  activation. Additional experiments are in progress in our lab to identify metal-based intermediates.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Labex ARCANÉ ANR-11-LABX-0003-01, the CNRS, CEA and the University of Grenoble-Alpes for supporting this work. We thank Dr J. M. Latour for fruitful discussion during the writing of the manuscript, Dr L. Dubois for his assistance in recording solid state UV-vis NIR spectra and Dr T. Simmons for his careful reading of the manuscript.

## References

- S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. M. B. Tignor and H. L. Miller, *Contribution of Working Group I to the fourth Assessment report of the Intergovernmental Panel on climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
- A. R. Ravishankara, J. S. Daniel and R. W. Portmann, *Science*, 2009, **326**, 123–125.
- V. A. Samarkin, M. T. Madigan, M. W. Bowles, K. L. Casciotti, J. C. Prisco, C. P. McKay and S. B. Joye, *Nat. Geosci.*, 2010, **3**, 341–344.
- A. Leont'ev, O. g. Fomicheva, M. Proskurnina and N. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, **70**, 91–104.
- D. J. Xiao, E. D. Bloch, J. A. Mason, W. L. Queen, M. R. Hudson, N. Planas, J. Borycz, A. L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocellà, J. Yano, S. Bordiga, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. M. Brown and J. R. Long, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 590–595.
- (a) E. K. Beloglazkina, A. G. Majouga, A. A. Moiseeva, N. V. Zyk and N. S. Zefirov, *Mendeleev Commun.*, 2009, **19**, 69–71; (b) R. Ben-Daniel, L. Weiner and R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8788–8789; (c) A. N. Chernysheva, E. K. Beloglazkina, A. A. Moiseeva, R. L. Antipin, N. V. Zyk and N. S. Zefirov, *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 70–72; (d) J. Ettegui and R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4–5; (e) H. Goldberg, D. Kumar, G. N. Sastry, G. Leitun and R. Neumann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, **356**, 152–157; (f) K. Hashimoto, Y. Kitaichi, H. Tanaka, T. Ikeno and T. Yamada, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 922–923; (g) K. Hashimoto, H. Tanaka, T. Ikeno and T. Yamada, *Chem. Lett.*, 2002, **31**, 582–583; (h) G. Kiefer, L. Jeanbourquin and K. Severin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 6302–6305; (i) H. Tanaka, K. Hashimoto, K. Suzuki, Y. Kitaichi, M. Sato, T. Ikeno and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 1905–1914; (j) A. G. Tskhovrebov, E. Solari, R. Scopelliti and K. Severin, *Organometallics*, 2012, **31**, 7235–7240; (k) T. Yamada, K. Hashimoto, Y. Kitaichi, K. Suzuki and T. Ikeno, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 268–269; (l) T. Yamada, K. Suzuki, K. Hashimoto and T. Ikeno, *Chem. Lett.*, 1999, **28**, 1043–1044.
- S. Dell'Acqua, S. Pauleta, P. Paes de Sousa, E. Monzani, L. Casella, J. Moura and I. Moura, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2010, **15**, 967–976.
- P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh and E. I. Solomon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4132–4140.
- S. Ghosh, S. I. Gorelsky, S. DeBeer George, J. M. Chan, I. Cabrito, D. M. Dooley, J. J. G. Moura, I. Moura and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3955–3965.
- (a) K. Brown, K. Djinnovic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. J. G. Moura, I. Moura, M. Tegoni and C. Cambillau, *J. Biol. Chem.*, 2000, **275**, 41133–41136; (b) K. Brown, M. Tegoni, M. Prudencio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura and C. Cambillau, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 2000, **7**, 191–195; (c) T. Haltia, K. Brown, M. Tegoni, C. Cambillau, M. Saraste, K. Mattila and

- K. Djinovic-Carugo, *Biochem. J.*, 2003, **369**, 77–88; (d) K. Paraskevopoulos, M. Sundararajan, R. Surendran, M. A. Hough, R. R. Eady, I. H. Hillier and S. S. Hasnain, *Dalton Trans.*, 2006, 3067–3076.
- 11 A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck and O. Einsle, *Nature*, 2011, **477**, 234–237.
- 12 (a) E. M. Johnston, S. Dell'Acqua, S. Ramos, S. R. Pauleta, I. Moura and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 614–617; (b) S. R. Pauleta, S. Dell'Acqua and I. Moura, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 332–349.
- 13 S. I. Gorelsky, S. Ghosh and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 278–290.
- 14 A. Wust, L. Schneider, A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck and O. Einsle, *Biol. Chem.*, 2012, **393**, 1067–1077.
- 15 (a) I. Bar-Nahum, J. T. York, V. G. Young and W. B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 533–536; (b) E. C. Brown, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, G. Aullon, S. Alvarez and W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3335–3337; (c) E. C. Brown, I. Bar-Nahum, J. T. York, N. W. Aboeella and W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 486–496; (d) E. C. Brown, J. T. York, W. E. Antholine, E. Ruiz, S. Alvarez and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13752–13753; (e) P. Chen, K. Fujisawa, M. E. Helton, K. D. Karlin and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6394–6408; (f) M. E. Helton, P. Chen, P. P. Paul, Z. Tyeklár, R. D. Sommer, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1160–1161; (g) M. E. Helton, D. Maiti, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, J. A. Porco and K. D. Karlin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 1138–1141; (h) Y. Lee, A. A. N. Sarjeant and K. D. Karlin, *Chem. Commun.*, 2006, 621–623; (i) D. Maiti, J. S. Woertink, M. A. Vance, A. E. Milligan, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8882–8892; (j) J. T. York, I. Bar-Nahum and W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8105–8107; (k) J. T. York, I. Bar-Nahum and W. B. Tolman, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 885–893.
- 16 I. Bar-Nahum, A. K. Gupta, S. M. Huber, M. Z. Ertem, C. J. Cramer and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2812–2814.
- 17 S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape and S. Ménage, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8249–8252.
- 18 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 19 (a) R. Gupta, Z. H. Zhang, D. Powell, M. P. Hendrich and A. S. Borovik, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5100–5106; (b) J. R. Hagadorn, T. I. Zahn, J. L. Que and W. B. Tolman, *Dalton Trans.*, 2003, **0**, 1790–1794; (c) S. Kababya, J. Nelson, C. Calle, F. Neese and D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2017–2029; (d) J. Kuzelka, S. Mukhopadhyay, B. Spingler and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1751–1761; (e) D. D. LeCloux, R. Davydov and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6810–6811; (f) D. D. LeCloux, R. Davydov and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6814–6826.
- 20 J. Irangu, M. J. Ferguson and R. B. Jordan, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1619–1625.
- 21 (a) P. Day, N. S. Hush and R. J. H. Clark, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2008, **366**, 5–14; (b) M. Robin and D. Peter, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, **10**, 247–422.
- 22 D. R. Gamelin, D. W. Randall, M. T. Hay, R. P. Houser, T. C. Mulder, G. W. Canters, S. de Vries, W. B. Tolman, Y. Lu and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5246–5263.
- 23 S. Chardon-Noblat, O. Horner, B. Chabut, F. Avenier, N. Debaecker, P. Jones, J. Pécaut, L. Dubois, C. Jeandey, J.-L. Oddou, A. Deronzier and J.-M. Latour, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1638–1648.
- 24 R. P. Houser, V. G. Young and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2101–2102.
- 25 (a) C. Belle, C. Beguin, I. Gautier-Luneau, S. Hamman, C. Philouze, J. L. Pierre, F. Thomas and S. Torelli, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 479–491; (b) S. Torelli, C. Belle, I. Gautier-Luneau, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, J. M. Latour, L. Le Pape and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3526–3536.
- 26 W. Rammal, C. Belle, C. Beguin, C. Duboc, C. Philouze, J. L. Pierre, L. Le Pape, S. Bertaina, E. Saint-Aman and S. Torelli, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10355–10362.