



**HAL**  
open science

# Etude de complexes pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène ou d'azote : de la synthèse à la photoactivation

Clémence Ducloiset

► **To cite this version:**

Clémence Ducloiset. Etude de complexes pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène ou d'azote : de la synthèse à la photoactivation. Chimie inorganique. Université Paris-Saclay, 2017. Français. NNT : 2017SACLS252 . tel-01766744

**HAL Id: tel-01766744**

**<https://theses.hal.science/tel-01766744v1>**

Submitted on 14 Apr 2018

**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.

NNT : 2017SACLS252

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N° 571  
Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**Mme Clémence Ducloiset**

Etude de complexes pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène ou d'azote :  
de la synthèse à la photoactivation

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 21 Septembre 2017**

**Composition du Jury :**

Madame Schulz, Emmanuelle	Directeur de recherche, Université Paris-Sud	Présidente
Madame Desage-El Murr, Marine	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
Monsieur Siri, Olivier	Directeur de recherche CNRS, Université Aix-Marseille	Rapporteur
Madame Collomb, Marie-Noëlle	Directeur de recherche CNRS, Université de Grenoble	Examinatrice
Monsieur Aukauloo, Ally	Professeur, Université Paris-Sud	Directeur de thèse
Madame Sircoglou, Marie	Maître de Conférence, Université Paris-Sud	Co-Encadrante de thèse



# Remerciements

La vie est faite de rencontres. Ce sont elles qui permettent de se construire, de grandir et d'évoluer.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury : les directeurs de recherche Emmanuelle Schulz (Université Paris-Sud), Olivier Siri (Université Aix-Marseille) et Marie-Noëlle Collomb (Université de Grenoble) ainsi que le Professeur Marine Desage-El Murr (Université de Strasbourg). Merci d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit et d'être venus discuter avec moi. Merci pour vos questions et vos remarques qui m'ont permis de voir de nouvelles perspectives au travail effectué.

Ma rencontre avec le Pr. Ally Aukauloo s'est faite sur les bancs de l'université. Comment un enseignant de deuxième année de master arrive à vous faire rêver, à adhérer à ses idées, à vouloir travailler avec lui ? Pourquoi parmi tous ces étudiants c'est avec vous qu'il veut travailler, c'est en vous qu'il croit, c'est vous qu'il soutient ? Merci Ally de m'avoir ouvert les portes de ton équipe et de m'avoir confié un sujet aussi passionnant. Merci d'avoir accepté que, moi, je te ferme la porte du laboratoire (tu ne vas quand même pas tout mettre en désordre !). Merci pour ta présence souvent lointaine mais toujours là.

Je me souviens encore du premier entretien avec le Dr. Marie Sircoglou et de son accueil. Merci pour ta patience et pour ta franchise. Merci pour le temps que tu m'as consacré et pour tes conseils. Merci de m'avoir montré la voie. Merci de m'avoir prise par la main et épaulée. Merci de m'avoir poussé afin que, moi, je repousse mes limites. Ce travail n'aurait jamais pu aller aussi loin sans toi.

Merci au Pr. Jean-Pierre Mahy puis au Pr. David Aitken de m'avoir accueilli à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux. Merci au Pr. Talal Malah de l'accueil au sein de l'équipe de Chimie Inorganique.

Merci au Dr. Winfried Leibl et au Dr. Annamaria Quaranta pour m'avoir accueilli au CEA, pour m'avoir fait découvrir et aimer la photophysique et pour avoir répondu à toutes mes questions. Merci également au Dr. Rajaa Farran pour m'avoir accompagnée dans la recherche du bon accepteur d'électron et surtout pour tous ses précieux conseils et avis. Thank you Phillippe for your smile and your kindness. Thank you for your time to explain lots of things when I arrived at CEA. Merci à toutes les personnes ayant partagé un peu de leur temps et de leur expérience autour du traditionnel café de 10h.

Merci à l'ensemble des permanents du LCI pour leurs conseils et leur soutien tout au long de ces trois années. Merci à Fred pour ces nombreux conseils sur mon sujet ; à Eric pour la résolution des pannes informatiques ; à Anne L., Laure et Katell pour m'avoir confié des heures d'enseignements que j'ai eu grand plaisir à effectuer. Merci à Giulia et Anne B. pour leurs sourires encourageants ; à Marie-Laure et Yu pour leurs attentions à mon égard particulièrement lorsque j'étais la dernière au laboratoire. Merci à Amélie pour sa vitalité et à Sandra pour ses encouragements (souvent autour d'une bière). Merci à Vincent et à Jean-Jacques pour toutes les discussions autres que la chimie. Merci

à Cyril entre autre pour le paintball et à Ibrahim pour les échanges de verreries. Merci à Jean-Noël pour les discussions et les blagues. Merci à Zak pour l'aide, le soutien, les « bonjour » sonores et bon courage pour maintenir le laboratoire propre sans « Maman Clémence » !

Merci à l'ensemble des personnes de la plateforme techniques (sans larme cette fois ^^). Merci à Jean-Pierre et Amandine pour l'aide en RMN, pour les discussions, les « bon appétit » le midi. Merci à Tanya et Delphine pour tous les spectres de masse (et il y en a eu beaucoup !). Merci à Régis pour sa patience avec mes cristaux souvent capricieux. Merci à Pierre Dorlet pour le dépannage en RPE au moment critique. Merci à Christian pour avoir pris le temps de m'apprendre la RPE, l'anglais, et surtout à ouvrir une bière avec un briquet !

Merci aux Dr. Philippe Dauban (ICSN), Dr. Julien Buendia (ICSN) pour les conseils sur la catalyse aux dimères de rhodiums. Merci au Dr. Maylis Orio (CNRS) et au Pr. Vincent Gandon (ICMMO) pour les calculs théoriques. Merci au Dr. Elisa Paredes et au Pr. Claude Gros ainsi qu'à son équipe pour leur aide sur la synthèse.

Un grand merci à mes chers petits stagiaires, Pauline Jouin et Pauline Colinet, qui ont été terriblement efficaces sur les synthèses tout en apportant une joie de vivre communicative, des fous rires, des discussions animées, des potins,... Merci à Tam et Jinyu pour le coup de pouce sur la synthèse. Bon courage à Tam : tu seras enfin libre dans le labo mais tu auras Marie et Ally pour toi tout seul ;-)

Un gigantesque merci à Stéphanie. C'est une réelle amitié qui s'est créée entre nous. Un soutien à toute épreuve. Tu m'as cernée très rapidement. Ta joie de vivre, ta tchatte et notre incapacité à trouver nos hôtels lors des congrès m'auront beaucoup fait rire. Malheureusement pour toi, tu ne seras pas débarrassée de moi après !

Merci aux anciens : Jérôme, Baptiste, Gabriella, Virgile, Charlotte, Robinson, Feng et Fatima. Pour m'avoir accueillie, pour m'avoir donnée envie de faire une thèse, pour m'avoir montrée que la vie au LCI était vraiment bien.

Aux jeunes : Antoine, Linh, Lucile, Yiting, Luqiong merci pour les recettes, les discussions, les fous rires, les adresses de bars et restaurants. Bon courage pour la suite. And Linh, don't forget, I will be always there for you : anywhere, anytime !

Merci à Olga pour sa vodka mais pas que, pour les discussions, pour la présence et pour le sourire. Merci à Loan et Hachem pour leurs présences apaisantes. Merci à Guillaume et Arnaud. Pour avoir maintenu un bureau propre malgré Benjamin, pour la chanson du jour, pour la « bonne bouffe du mercredi » mais surtout pour le soutien, pour les conseils, pour votre présence et votre bonne humeur comme vos énervements. Prenez soin de vos rhumatismes les Papys, Camille viendra vous rendre visite en maison de retraite :P Merci à Mauri. Comme je l'ai toujours dit tu es un peu mon grand-frère du labo. Toujours là. A savoir si ça va ou pas. A donner des conseils. A faire des fautes de français mais surtout des barbecues. On se reverra en Espagne ^^

Merci à mes conscrits de thèse : Benjamin, Marie, Alice et Salomé. Le soutien, les sorties, les coups de blues, la joie des résultats, le stress de la rédaction. On a tout partagé ensemble. Cette aventure a été possible grâce à vous.

Merci à ces amis. Pas du labo mais qui justement de leurs visions extérieures me faisaient relativiser et décompresser. Merci à Emilie et Fabien, à Maëlle et Hugo, à Claire M., à Mathilde, à Claire A., à Jérémie, à Etienne et Marlène, à FX, à Ambroise, à Camille, à Thibault,...

Un énorme merci à Salomé (encore là ^^), Gaëtan, Emmeline et Yoann. Vous m'avez acceptée avec mes qualités et mes défauts, avec mes angoisses et mes blagues. Merci pour le soutien inconditionnel et surtout pour votre amitié.

Merci à tous mes professeurs rencontrés au cours de mes études, surtout ceux de chimie avec une pensée particulière pour Mme Bisinger, M. Cherbuy, M. Chauvet et Mme Roger. C'est grâce à vous que j'ai décidé de continuer en chimie.

Et enfin, merci à ma famille. A mon grand-père paternel curieux de nature et ne t'inquiètes pas je continue de chercher « un truc ». A mes grand-mères, mes cousins, cousines, oncles et tantes qui ont acceptés que je les délaisse un peu pour me consacrer à ma thèse et son sujet un peu flou pour vous.

A mes sœurs Julie, Hélène et Mathilde (et leurs chéris) ainsi qu'à mes parents, Maman et Poupouyou, ces quelques lignes ne refléteront jamais assez l'amour et la reconnaissance que j'ai pour vous. Merci pour votre soutien et votre amour inconditionnel malgré tout ce que je vous fais subir (mais bon, je ne serais pas la plus grande méchante de l'univers sinon). Merci pour le modèle de courage et de force mais aussi pour l'écoute et la compréhension. Pour monter haut, il faut que la base soit solide...et c'est mon cas. On se retrouve dans l'espace ^^



« Comme toujours, une thèse commence par essayer de résoudre un problème et finit presque toujours par en soulever d'autres que les questions initiales soient résolues ou non »

Sadok Senoussi, Du sahara au cœur de la physique.

A ma petite tribu.



# Sommaire

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>3</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>9</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b> .....	<b>15</b>
<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>25</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES REACTIONS DE TRANSFERT D'ATOME(S)</b> .....	<b>31</b>
<b>A) Méthodes actuelles</b> .....	<b>33</b>
1. Comment synthétiser une liaison C-O ? .....	33
2. Et une liaison C-N ? .....	35
<b>B) Les processus biologiques</b> .....	<b>36</b>
1. Formation des liaisons C-N dans le monde du vivant .....	36
2. Les cytochromes P450 .....	37
3. La photosynthèse : un pouvoir (sur)naturel .....	38
<b>C) Formation de l'espèce active</b> .....	<b>40</b>
1. Espèces actives pour le transfert d'atome d'oxygène .....	40
a) Pourquoi le métal-oxo ? .....	40
b) Quelles sources d'oxygène ? .....	41
2. Espèces actives pour le transfert d'azote .....	42
a) Pourquoi le métal-nitrène ? .....	42
b) Quelles sources d'azote ? .....	44
3. Source d'énergie .....	45
<b>D) Objectifs de ce travail de thèse</b> .....	<b>46</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>48</b>
<b>CHAPITRE II : NOUVEAUX LIGANDS F5DPPY ET F5DPBI : DU DESIGN POUR LES REACTIONS PAR TRANSFERT D'ATOME D'OXYGENE A LA FLUORESCENCE DU COMPLEXE DE ZINC</b> .....	<b>51</b>
<b>A) Etat de l'art sur les familles de ligands utilisés en catalyse d'oxydation</b> .....	<b>51</b>
1. Les porphyrines .....	51

2. Les salens.....	53
3. Les ligands tétraamido macrocycliques ou TAML .....	54
4. Les ligands polyazotés neutres.....	57
<b>B) Design d'une nouvelle famille de ligands.....</b>	<b>59</b>
<b>C) Synthèse et caractérisations des ligands.....</b>	<b>61</b>
1. Synthèses.....	61
a) F <sub>5</sub> DPPy .....	61
i. Synthèse des synthons Boc-PyPy (2) et PyPy (3) .....	62
ii. Synthèse du synthon F <sub>5</sub> DPPyH <sub>2</sub> (4).....	63
iii. Synthèse de F <sub>5</sub> DPPy (5).....	64
b) F <sub>5</sub> DPBI.....	64
i. Première voie de synthèse .....	65
ii. Deuxième voie de synthèse.....	66
2. Caractérisations des ligands .....	68
a) Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H et spectrométrie de masse .....	68
b) Structures résolues par diffraction des rayons X .....	70
c) Absorption UV-vis.....	72
d) Electrochimie.....	72
<b>D) Etude de la fluorescence du ligand F<sub>5</sub>DPPy et de son complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy .....</b>	<b>74</b>
1. Présentation d'une famille de molécules fluorescentes : les BODIPY.....	74
a) Rappel sur la fluorescence .....	74
b) Modulation de la fluorescence chez les BODIPY.....	75
c) Les systèmes ON/OFF .....	76
d) Effet CHEF.....	77
2. Etude des propriétés de fluorescence du ligand F <sub>5</sub> DPPy et de son complexe de zinc.....	77
a) Synthèse de Zn-F <sub>5</sub> DPPy.....	78
b) Comparaison des propriétés électroniques et structurales.....	79
c) Comparaison des propriétés de fluorescence.....	80
<b>Conclusion .....</b>	<b>83</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>84</b>
<b>CHAPITRE III : COMPLEXES DE RUTHENIUM ASSOCIES AUX LIGANDS F<sub>5</sub>DPPY ET F<sub>5</sub>DPBI POUR LA REACTION DE TRANSFERT D'ATOME D'OXYGENE.....</b>	<b>89</b>

<b>A) Etat de l'art sur les différentes familles de catalyseurs étudiés pour les réactions de transfert d'atome d'oxygène.....</b>	<b>89</b>
1. Les complexes de porphyrines .....	89
2. Les complexes de salens.....	92
3. Les complexes de TAML .....	94
4. Les complexes de ligands polyazotés neutres.....	96

<b>B) Synthèse et caractérisations de nouveaux complexes de ruthénium .....</b>	<b>99</b>
1. Synthèses.....	99
a) Précurseur de ruthénium .....	99
b) Ru-F <sub>5</sub> DPBI .....	101
c) Ru-F <sub>5</sub> DPPy .....	102
2. Caractérisations optique et électrochimique des complexes Ru-F <sub>5</sub> DPBI et Ru-F <sub>5</sub> DPPy.....	105
a) Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	105
b) Electrochimie.....	106
<b>C) Réactivité du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy.....</b>	<b>108</b>
1. Oxydation à un électron par voie électrochimique.....	108
2. Oxydation à deux électrons.....	110
a) Par voie électrochimique.....	111
b) Par voie chimique.....	112
3. Oxydation de substrat .....	115
a) Oxydation de l'eau.....	116
b) Oxydation de substrat organique.....	117
<b>Conclusion .....</b>	<b>120</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>121</b>

## **CHAPITRE IV : ETUDE D'UN MECANISME D'ACTIVATION DE TYPE PCET EN CATALYSE D'AMINATION PAR TRANSFERT D'AZOTE.....127**

<b>A) Etat de l'art.....</b>	<b>127</b>
1. Les différentes familles de catalyseurs métalliques pour l'amination par transfert d'azote.....	127
a) Les complexes de porphyrines et dérivées .....	128
b) Les complexes de salens .....	129
c) Les dimères de rhodium .....	130
2. Mécanismes d'activation proposés pour le dimère Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> .....	132
<b>B) Etude d'un mécanisme par PCET .....</b>	<b>137</b>
1. Propriétés d'oxydo-réduction des dimères de rhodium .....	137
2. Etude du premier transfert PCET avec Rh <sub>2</sub> (S-nta) <sub>4</sub> .....	138
3. Etude du premier transfert PCET avec Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> .....	141
a) Approche PT, ET .....	141
i. Ajout de sulfonamide sur Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> : PT .....	142
ii. Oxydation électrochimique : ET.....	145
b) Approche ET, PT .....	147
i. Oxydation électrochimique de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> en l'absence de sulfonamide : ET .....	147
ii. Coordination du sulfonamide à l'intermédiaire [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> : PT .....	149
c) Par oxydation chimique .....	150
d) Nature électronique de l'espèce [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] <sup>1-</sup> .....	153
4. Etude du second transfert PCET .....	154

a) Par voie électrochimique.....	154
b) Par voie chimique.....	156
<b>C) Réactions d'amination .....</b>	<b>159</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>165</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>166</b>
<b>CHAPITRE V : VERS L'AMINATION PHOTOCATALYTIQUE PAR TRANSFERT D'AZOTE, ETUDE DE L'ACTIVATION DU COMPLEXE <math>Rh_2(esp)_2</math> PAR PCET PHOTOINDUITS .....</b>	<b>169</b>
<b>A) De la catalyse à la photocatalyse .....</b>	<b>169</b>
1. Principe de la photocatalyse .....	169
a) Par transfert d'énergie .....	170
b) Photocatalyse directe.....	171
c) Photocatalyse indirecte .....	171
2. Exemples de réactions de transfert d'atome(s) photo-induites .....	173
a) Réactions de transfert d'atome d'oxygène .....	174
b) Réactions d'amination photo-induite .....	176
<b>B) Etude par spectroscopie transitoire de la photoactivation du catalyseur <math>Rh_2(esp)_2</math>.....</b>	<b>178</b>
1. Système d'étude choisi.....	178
Figure 12 : Diagramme des potentiels d'oxydo-réduction des différentes espèces du système choisi afin de réaliser la photooxydation de $Rh_2(esp)_2$ . .....	179
2. Présentation de la méthode.....	180
3. Choix d'un accepteur d'électron réversible .....	181
a) Les nitroarènes .....	181
b) Les quinones.....	182
c) Le méthylviologène .....	183
4. Etude du premier transfert électronique entre le chromophore oxydé et le catalyseur .....	184
a) En l'absence de sulfonamide .....	185
b) En présence de sulfonamide.....	186
<b>C) Etude de la photoactivation du catalyseur sous irradiation continue.....</b>	<b>191</b>
1. Choix d'un accepteur d'électron irréversible .....	191
a) Un persulfate .....	191
b) Un diazonium .....	194
2. Etude de chromophores alternatifs .....	197
<b>Conclusion .....</b>	<b>199</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>200</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>203</b>

<b>EXPERIMENTAL PART .....</b>	<b>207</b>
<b>A) General remarks .....</b>	<b>207</b>
1. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy.....	207
2. ElectroSpray Ionisation Mass Spectrometry .....	207
3. Electronic Paramagnetic Resonance spectroscopy .....	207
4. UV-visible absorption spectroscopy .....	207
5. Electrochemistry.....	208
6. Theoretical calculations.....	209
7. Flash photolysis .....	210
8. Fluorescence spectroscopy .....	210
<b>B) Synthesis and Characterizations.....</b>	<b>210</b>
1. F <sub>5</sub> DPPy (5) .....	210
BocPyPy (2) .....	211
PyPy (3).....	212
F <sub>5</sub> DPPyH <sub>2</sub> (4).....	212
F <sub>5</sub> DPPy (5) .....	213
2. F <sub>5</sub> DPBI (10).....	214
PyBI (7').....	214
F <sub>5</sub> DP (7).....	215
F <sub>5</sub> DPCHO (3).....	215
F <sub>5</sub> DPBIH <sub>2</sub> (9).....	216
F <sub>5</sub> DPBI (10).....	217
3. F <sub>5</sub> DPBIM.....	218
PyBIM (11).....	218
F <sub>5</sub> ,Me <sub>2</sub> -DPBIH <sub>2</sub> (12) .....	219
4. Complexes of F <sub>5</sub> DPBI and F <sub>5</sub> DPPy .....	219
Zn-F <sub>5</sub> DPPy (13).....	219
Ru(dmsO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (14).....	220
Ru-F <sub>5</sub> DPPy (15).....	220
Ru-F <sub>5</sub> DPBI (16) .....	221
5. Molecules synthesized for study of Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> .....	222
(TBA, sulfonimidamide) (17) .....	222
(TBA, TcesNH) (18).....	222
(TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (TcesNH) <sub>2</sub> ] (19) .....	223
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (20) .....	223
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> (21) .....	224
((TBA) <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) (22) .....	224
(TBA, SbF <sub>6</sub> ) (23).....	224
(TBA, IO <sub>4</sub> ) (24).....	225
<b>C) Structures by X-ray diffraction .....</b>	<b>225</b>
1. F <sub>5</sub> DPPy .....	225
2. F <sub>5</sub> DPBI .....	228
3. Zn-F <sub>5</sub> DPPy .....	230

4. Ru-F <sub>5</sub> DPPy.....	232
5. (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ].....	234
6. [Ru(bpy) <sub>3</sub> ], [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] .....	236
7. (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ].....	238
<b>Bibliography.....</b>	<b>240</b>
<b>ANNEXE 1 .....</b>	<b>243</b>
<b>ANNEXE 2 .....</b>	<b>245</b>
<b>LEXIQUE.....</b>	<b>247</b>

# Table des Figures

## Chapitre I

Figure 1 : Utilisations des hydrocarbures. ....	32
Figure 2 : Principe des réactions par transfert de groupement carboné, d'atome d'oxygène et de groupement azoté. ....	32
Figure 3 : Types de réactions utilisées entre 1985 et 2002 sur le site de Pfizer à Groton. <sup>6</sup> .....	33
Figure 4 : Epoxydation de Sharpless. <sup>9</sup> .....	34
Figure 5 : Utilisation de [Mn(salen)] pour la synthèse de l'Indinavir. <sup>12</sup> .....	34
Figure 6 : Les différentes voies de synthèse d'amines. <sup>13</sup> .....	35
Figure 7 : Cytochrome P450 a) Structure du complexe porphyrinique de fer ; b) cycle catalytique ; c) <i>rebound mechanism</i> . ....	37
Figure 8 : Photosystème II, seules les parties intervenant dans les transferts électroniques sont mises en évidence, les flèches et les numéros indiquent l'ordre et le sens de ces transferts, figure provenant de la Réf. <sup>20</sup> .....	39
Figure 9 : OEC a) Cluster dans son environnement ; b) schéma du cluster ; c) cycle de Kok ; figures provenant de la Réf. <sup>21b</sup> .....	40
Figure 10 : Intermédiaires oxydants générés à partir du complexe [Mn(Me <sub>2</sub> EBC)] selon les conditions opératoires. <sup>5b</sup> .....	41
Figure 11 : Utilisation de l'eau comme source d'oxygène, de protons et d'électrons pour oxyder des substrats et réduire du CO <sub>2</sub> . ....	42
Figure 12 : Etats électroniques possibles du nitrène. <sup>27</sup> .....	43
Figure 13 : Les différentes formes de résonance possibles de la liaison M-N. ....	43
Figure 14 : Sources d'azotes possibles pour les réactions par transfert d'azote. ....	44
Figure 15 : Schéma de photooxydation d'un complexe porphyrinique de manganèse décrit par Calvin. <sup>45</sup> .....	46

## Chapitre II

Figure 1 : (a) Structure de la porphyrine de fer F <sub>20</sub> TPP-Fe ; (b) Structure d'un complexe de phtalocyanine ; (c) Synthèse d'une porphyrine. ....	52
Figure 2 : a) Synthèse du SalenH <sub>2</sub> ; b) Flèches = Axes d'approche possibles du substrat, boules = positions fonctionnalisables. ....	54
Figure 3 : Schéma de synthèse de ligand protoné TAML. <sup>15</sup> .....	55
Figure 4 : Evolutions du design des formes protonées des ligands pour arriver au TAML. <sup>13a</sup> .....	56
Figure 5 : Ligands inspirés des TAML. ....	56
Figure 6 : Différents ligands de type polypyridines. ....	57
Figure 7 : Structures par diffraction des rayons X de [Ru(qpy)(pic)] <sup>2+</sup> avant (à gauche) et après (à droite) oxydation par le CAN en présence d'eau, figures provenant de la Réf. <sup>21</sup> .....	58
Figure 8 : Structures de ligands de type pyridine-amine. ....	58
Figure 9 : (a) Structure général de la nouvelle famille ; b) Structure du ligand DPPH <sub>3</sub> . ....	59

Figure 10 : Structure par diffraction de rayons X de $[Mn_2(DPP)_2]$ , figure provenant de la Réf. <sup>25</sup> .....	60
Figure 11 : Structure des ligands déprotonés dérivés de DPP, les atomes coordinants sont en rouge. ....	60
Figure 12 : Rétrosynthèse du ligand $F_5DPPy$ . ....	61
Figure 13 : (a) Synthèse de Boc-PyPy en deux étapes ; (b) Synthèse <i>one-pot</i> de Boc-PyPy. ....	62
Figure 14 : Synthèse du synthon PyPy.....	62
Figure 15 : Schéma de synthèse du synthon $F_5DPPyH_2$ . ....	63
Figure 16 : Etape d'oxydation de $F_5DPPyH_2$ (4).....	64
Figure 17 : Schéma rétrosynthétique des deux voies possibles pour former $F_5DPPy$ . ....	65
Figure 18 : Synthèse de PyBI (7'). ....	65
Figure 19 : Synthèse de $F_5DPBIH_2$ (9) à partir de PyBI (7'). ....	66
Figure 20 : Synthèse de $F_5DP$ (7).....	67
Figure 21 : Synthèse de $F_5DPdiCHO$ (8). ....	67
Figure 22 : Synthèse de $F_5DPBIH_2$ (9) à partir de $F_5DPdiCHO$ (8).....	67
Figure 23 : Etape d'oxydation de $F_5DPBIH_2$ (9). ....	68
Figure 24 : RMN $^1H$ dans $CDCl_3$ de l'impureté présente lors de la synthèse de $F_5DPPy$ avant (en vert) et en cours d'agitation en milieu basique (en noir). ....	69
Figure 25 : Equilibre entre le ligand $F_5DPPy$ et sa forme protonée.....	69
Figure 26 : RMN $^1H$ dans le $d^6$ -acétone du ligand $F_5DPBI$ en vert à 300 MHz et en noir à 250 MHz. ...	70
Figure 27 : Structure par diffraction des rayons X de $F_5DPPy$ . ....	70
Figure 28 : Structure par diffraction des rayons X de $F_5DPBI$ .....	71
Figure 29 : Comparaison des structures de $F_5DPBI$ (en noir) et $F_5DPPy$ (en rouge). ....	71
Figure 30 : Spectres d'absorption de $F_5DPPy$ (25 $\mu M$ ) dans l'acétonitrile (courbe rose) et de $F_5DPBI$ (18 $\mu M$ ) dans le tétrahydrofurane (courbe verte). ....	72
Figure 31 : Voltampérométries cycliques (a) du ligand $F_5DPPy$ (2 mM) dans DMF + $TBAPF_6$ 0,1 M vs ECS ; (b) du ligand $F_5DPBI$ (2 mM) dans l'acétone + $TBAPF_6$ 0,1 M vs ECS ; c) Tableau récapitulatif des potentiels des différents ligands, * = potentiel de pic. ....	73
Figure 32 : Voltampérométries cycliques de PyBI (courbe bleue) et du benzimidazole (courbe orange) à 2 mM dans DMF + $TBAPF_6$ 0,1 M vs ECS. ....	74
Figure 33 : Diagramme de Perrin-Jablonski, $S_0$ = état fondamental, $S_n$ = état excité singulet d'ordre n, $T_n$ = état triplet d'ordre n, CI = conversion interne, CIS = croisement inter-système. <sup>44</sup> .....	75
Figure 34 : Formes mésomères du BODIPY. ....	75
Figure 35 : Différents BODIPY étudiés par Boens avec leurs caractéristiques. <sup>50b</sup> .....	76
Figure 36 : (a) Influence du pH sur le BODIPY de Daub ; (b) Influence de la coordination d'un centre métallique sur le BODIPY ; (c) Effet CHEF du à la coordination de zinc sur un analogue de BODIPY. ..	77
Figure 37 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $F_5DPPy$ (13 $\mu M$ ) dans $CH_3CN$ lors d'ajout entre 0 et 1 équivalent d'un mélange de $ZnCl_2$ + $NEt_3$ (1 : 1,5). ....	78
Figure 38 : Evolution des voltampérométries cycliques d'une solution de $F_5DPPy$ (2 mM) dans un mélange tétrahydrofurane + $TBAPF_6$ (0,1 M) (courbe rose) lors d'ajout d'un mélange de $ZnCl_2$ + $NEt_3$ (1 : 1,5) : 0,5 éq (courbe violette), 1 éq (courbe bleue). ....	78
Figure 39 : Voltampérométrie cyclique de $Zn-F_5DPPy$ (1 mM) dans le tétrahydrofurane + $TBAPF_6$ (0,1 M). ....	79
Figure 40 : Structure par diffraction des rayons X du complexe $Zn-F_5DPPy$ . ....	79
Figure 41 : Tableau comparatif des distances et des angles du ligand $F_5DPPy$ et du complexe $Zn-F_5DPPy$ . ....	80

Figure 42 : Spectres d'émission de F <sub>5</sub> DPPy (en rose), Zn-F <sub>5</sub> DPPy (en bleu) et Ni-F <sub>5</sub> DPPy (en vert) dans CH <sub>3</sub> CN à 1,5 μM, et molécules possédant un effet CHEF en présence de zinc. ....	81
Figure 43 : (a) HOMO calculée de Zn-F <sub>5</sub> DPPy ; (b) LUMO calculée de Zn-F <sub>5</sub> DPPy ; (c) HOMO calculée de F <sub>5</sub> DPPy ; (d) LUMO calculée de F <sub>5</sub> DPPy. ....	82
Figure 44 : (a) Spectres d'absorption UV-visible prédits par les calculs ; <sup>28</sup> Différence de densité électronique pour la transition UV-visible la plus intense (b) du ligand F <sub>5</sub> DPPy et (c) du complexe Zn-F <sub>5</sub> DPPy (en jaune = négatif ; en rouge = positif ; flèche = mouvement des électrons). ....	82

### Chapitre III

Figure 1 : (a) Structure déterminée par rayons X de [Ru(TDCPP)(O) <sub>2</sub> ] <sup>6b</sup> ; (b) Complexes porphyriniques de Gross. <sup>2a</sup> .....	90
Figure 2 : Différents chemins de réaction possibles. <sup>4</sup> .....	92
Figure 3 : Structure du complexe [Mn(salen-PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> . ....	92
Figure 4 : Effet d'un ligand axial sur la géométrie d'un complexe de salens. ....	93
Figure 5 : a) Complexes de manganèse-TAML de Collins ; b) Complexe de fer-TAML de Collins ; c) Complexe de fer-(biuret-TAML) de Gupta. ....	94
Figure 6 : Point faible d'un complexe de fer-TAML. <sup>19</sup> .....	95
Figure 7 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexane par le complexe de fer-tpa. <sup>21a</sup> .....	97
Figure 8 : Mécanisme proposé par Fukuzumi <i>et al.</i> <sup>24a</sup> .....	98
Figure 9 : Structure du complexe de manganèse développé par Aukauloo <i>et al.</i> <sup>24b</sup> .....	98
Figure 10 : Récapitulatif des caractéristiques des complexes associés à chaque famille de ligands. ....	99
Figure 11 : Synthèse de <i>cis</i> -[Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]. ....	100
Figure 12 : Spectre d'absorption UV-visible de <i>cis</i> -[Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] (1 mM) dans l'acétonitrile. ....	101
Figure 13 : Synthèse du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPBI. ....	101
Figure 14 : Synthèse du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy. ....	102
Figure 15 : Structure déterminée par diffraction des rayons X du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy. ....	103
Figure 16 : Comparaison des longueurs entre les azotes dans le cas de F <sub>5</sub> DPPy, Zn-F <sub>5</sub> DPPy et Ru-F <sub>5</sub> DPPy. ....	104
Figure 17 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPBI (environ 67 μM) dans le tétrahydrofurane. ....	105
Figure 18 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (15 μM) dans de l'acétonitrile. ....	106
Figure 19 : Voltampérométries cycliques de F <sub>5</sub> DPBI (environ 1 mM) dans l'acétone + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M (en vert) et de Ru-F <sub>5</sub> DPBI (1 mM) dans le diméthylformamide + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M (en bleu) dans le sens de a) la réduction ; b) l'oxydation. ....	106
Figure 20 : Voltampérométries cycliques de F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) (en rose) et de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) (en violet) dans de l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M dans le sens de a) la réduction ; b) l'oxydation. ....	107
Figure 21 : Spectres RPE à 4 K d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M après l'électrolyse à - 1 V et - 1,5 V vs ECS. ....	107
Figure 22 : Suivi de l'absorption UV-visible d'une solution du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (59 μM) dans l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M lors de l'électrolyse à + 0,82 V vs ECS. ....	108
Figure 23 : Voltampérométries cycliques avant (violet) et après (bleu) électrolyse à + 0,82 V vs ECS d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M. ....	109

Figure 24 : Spectres RPE à 4 K d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1,5 mM) dans l'acétonitrile (courbe violette) et d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M après l'électrolyse à + 0,82 V vs ECS (courbe bleue).....	110
Figure 25 : a) Voltampérométries cycliques avant (violet) et après (rouge) électrolyse à + 1,72 V vs ECS d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M ; b) Spectres RPE d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M après électrolyse à + 0,82 V (bleu) ou à + 1,72V (rouge) vs ECS.....	111
Figure 26 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de complexe de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (15 μM) dans un mélange acétone/dichlorométhane (8 : 2) en présence de PhI(OAc) <sub>2</sub> (10 éq) et de triflate d'aluminium (2 éq). .....	112
Figure 27 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction de la quantité de PhI(OAc) <sub>2</sub> d'une solution de complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (15 μM) dans un mélange acétone / dichlorométhane (8 : 2). .....	113
Figure 28 : Spectres d'absorption d'une solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy dans l'acétonitrile après électrolyse à + 0,82 V vs ECS (59 μM ; courbe bleue), après ajout de Y(OTf) <sub>3</sub> et de PhIO (1,5 mM ; courbe rouge) ou de mCPBA (1,5 mM ; courbe verte).....	113
Figure 29 : Spectres RPE de solution de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1,5 mM) + Y(OTf) <sub>3</sub> (2 équivalents) en présence d'oxydant (pour mCPBA et PhIO : 1 équivalent d'oxydant dans l'acétonitrile ; pour PhI(OAc) <sub>2</sub> : 5 équivalents d'oxydant dans le mélange acétone/dichlorométhane). .....	114
Figure 30 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction de la quantité de mCPBA ajoutée en solution à un mélange de complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (15 μM) dans de l'acétonitrile.....	114
Figure 31 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction de la quantité de PhI(OAc) <sub>2</sub> ajoutée au complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (15 μM) dans un mélange acétone/dichlorométhane (8 : 2). .....	115
Figure 32 : Influence de l'ajout d'eau sur la voltampérométrie cyclique d'une solution de complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans un mélange acétonitrile + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M.....	116
Figure 33 : Evolution en fonction de la quantité de CAN du spectre d'absorption du complexe Ru-F <sub>5</sub> DPPy (43 μM) dans un mélange acétonitrile/eau (5 : 5) avec CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (pH = 1). .....	117
Figure 34 : Influence de l'ajout de cyclooctène (CO) dans une solution oxydée de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (30 μM) dans un mélange acétone/dichlorométhane (8 : 2) selon si l'ajout de substrat est réalisé après (a) ou avant (b) l'ajout d'oxydant. ....	118
Figure 35 : Influence de l'ajout de substrat dans une solution oxydée de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1,5 mM) dans de l'acétonitrile. ....	118
Figure 36 : Spectres RPE de solutions de Ru-F <sub>5</sub> DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile en présence de deux équivalents de Y(OTf) <sub>3</sub> , d'un équivalent d'oxydant et d'un équivalent de substrat, la légende indique l'ordre d'ajout des réactifs. ....	119

## Chapitre IV

Figure 1 : Formation puis réaction du ruthénium-TPP dinitrène. <sup>7</sup> .....	128
Figure 2 : Structures par DRX (a) du complexe dinucléaire de fer, les groupements aryles et les molécules de solvant ayant été omis par soucis de clarté, et (b) du complexe mononucléaire de fer-nitrène. <sup>9</sup> .....	129
Figure 3 : a) Structure de Ru-salen ; b) Structure RX de Ru-salen avec un ligand acétonitrile. <sup>11</sup> .....	130
Figure 4 : Formation de l'iminoiodane <i>in situ</i> . .....	130

Figure 5 : Structures des différents dimères de rhodium étudiés, un seul ligand est représenté par soucis de clarté.....	131
Figure 6 : Deux sources d'azotes utilisées avec les dimères de rhodium. ....	131
Figure 7 : Premier mécanisme proposé pour la catalyse par le dimère $Rh_2(esp)_2$ .....	132
Figure 8 : Mécanisme proposé par Berry de type PCET. ....	133
Figure 9 : Second mécanisme proposé par Dubois <i>et al.</i> faisant intervenir une espèce à valence mixte. ....	134
Figure 10 : Montage de DESI-MS par Perry <i>et al.</i> , figure provenant de la Réf. <sup>23</sup> .....	134
Figure 11 : Analyses par DESI-MS des intermédiaires, en vert $Rh^{2+}-Rh^{2+}$ , en rouge $Rh^{2+}-Rh^{3+}$ et en violet $Rh^{3+}-Rh^{3+}$ . <sup>23</sup> .....	135
Figure 12 : Diagrammes orbitaux qualitatifs d'un dimère de rhodium en fonction de la présence de ligands axiaux ; les orbitales trop faibles en énergie ont été omises par soucis de clarté. ....	136
Figure 13 : Espèces catalytiques possibles. ....	137
Figure 14 : Zoom des vagues d'oxydation présentes par voltampérométrie cyclique de différents dimères de rhodium (1 mM) dans le dichloroéthane + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M.....	138
Figure 15 : Potentiels de demi-vague du couple $Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$ dans le cas de divers dimères de rhodium dans le dichloroéthane + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M. ....	138
Figure 16 : Schéma des voies ET, PT et PT, ET possibles lors de la première étape du mécanisme. ..	139
Figure 17 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $Rh_2(S-nta)_4$ (0,62 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M (noire), après électrolyse à TA (rouge) ou à - 30 °C ( violet), après ajout de sulfonimidamide (vert puis bleu).....	140
Figure 18 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $Rh_2(S-nta)_4$ (0,62 mM) dans TCE/MeOH (3 : 1) + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M à - 20°C (noire), après électrolyse (rouge), après ajout de sulfonimidamide (vert puis violet).....	141
Figure 19 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $Rh_2(esp)_2$ (1,3 mM) dans le DCM avec et sans TcesNH <sub>2</sub> . ....	142
Figure 20 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de $Rh_2(esp)_2$ (1 mM) dans le DCM lors d'ajout de (TBA, TcesNH).....	143
Figure 21 : Voltampérométries cycliques de $Rh_2(esp)_2$ (1 mM) selon la quantité de (TBA, TcesNH) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M à TA, à 100 mV/s.....	143
Figure 22 : a) Evolution en fonction de la vitesse de balayage de la voltampérométrie cyclique de $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$ (1 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M ; b) Evolution de l'intensité anodique de la vague $Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$ de $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$ en fonction de la vitesse de balayage.....	144
Figure 23 : Structure par diffraction des rayons X de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ , les ions TBA ont été enlevés pour plus de clarté. ....	145
Figure 24 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution à 1 mM de $Rh_2(esp)_2$ + 2 éq (TBA, TcesNH) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M lors d'une électrolyse à + 0,68 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> .....	146
Figure 25 : Voltampérométrie cyclique d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M après électrolyse à + 0,49 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> .....	146
Figure 26 : Spectre RPE de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M après électrolyse à + 0,49 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> .....	147
Figure 27 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible au cours de l'électrolyse à + 1,20 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> d'une solution de $Rh_2(esp)_2$ (1 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M.....	148
Figure 28 : Comparaison des spectres RPE à 10 K de $[Rh_2(esp)_2]^+$ (1 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M (rouge) et $[Rh_2(esp)_2Cl_2]^+$ (1 mM) dans le DCM (bleu), cavité soustraite.....	148

Figure 29 : Spectres d'absorption UV-visible de $Rh_2(esp)_2$ (1 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M après électrolyse à + 1,2 V vs $Ag/AgNO_3$ puis ajout de 2 éq de (TBA, TcesNH). .....	149
Figure 30 : Voltampérométries cycliques après ajout de (TBA, TcesNH) (2eq) sur une solution électrolysée à +1,2 vs $Ag/AgNO_3$ de $Rh_2(esp)_2$ (1 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M. ....	150
Figure 31 : Spectre RPE de la solution de $Rh_2(esp)_2$ (1 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M après électrolyse à + 1,2 V vs $Ag/AgNO_3$ puis ajout de 2 éq de (TBA, TcesNH), cavité soustraite.....	150
Figure 32 : a) Evolution à - 30 °C du spectre UV-visible d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) dans l'acétone lors d'ajout d'un équivalent de $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ ; b) Spectre RPE d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (1 mM) mesuré à 10 K. ....	151
Figure 33 : Analyse par ESI-MS <sup>-</sup> d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (1 mM) dans l'acétone. ....	152
Figure 34 : Structure obtenue par DRX de la paire d'ions $[Ru(bpy)_3],[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ formée par diffusion lente d'hexane à - 20 °C dans une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (1 mM) dans le DCM ; les protons ont été omis pour plus de clarté. ....	152
Figure 35 : a) Comparaison entre la structure DRX et l'optimisation de géométrie calculée pour un spin nul de l'espèce non oxydée $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$ ; b) Structure et densité de spin calculé pour l'espèce oxydée $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{1-}$ (doublet). ....	153
Figure 36 : Evolution du spectre UV-visible d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M traitée par l'approche PT, ET puis électrolysée à + 1,35 V vs $Ag/AgNO_3$ . ....	154
Figure 37 : a) Effet sur le spectre d'absorption UV-visible d'une électrolyse à + 1,35 V vs $Ag/AgNO_3$ de la solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M; b) Voltampérométrie cyclique de cette même solution (courbe brune) et celle de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M après électrolyse à + 0,98 V vs $Ag/AgNO_3$ ; c) Spectre RPE après électrolyse à + 1,35 V vs $Ag/AgNO_3$ de la solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) dans le DCM + $TBAPF_6$ 0,1 M.....	155
Figure 38 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (0,8 mM) dans l'acétone à - 40 °C en fonction de la quantité de $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ ajoutée. ....	156
Figure 39 : Evolution du spectre RPE mesuré à 10 K d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (2 mM) dans l'acétone a) selon le temps entre l'ajout du complexe de ruthénium et le prélèvement; b) selon la température de mesure.....	157
Figure 40 : Etats électroniques possibles du complexe $[Rh_2(esp)_2(NTces)(NHTces)]^{1-}$ . ....	158
Figure 41 : Carte de la densité de spin de l'espèce $[Rh_2(esp)_2(NTces)(NHTces)]^{1-}$ ( $S = 3$ ) modélisée par calcul DFT. ....	158
Figure 42 : Comparaison des spectres de masse calculé et expérimental de l'éthylbenzène aminé synthétisé à partir d'une solution de $Rh_2(esp)_2$ (3 mM) + TcesNH <sub>2</sub> (75 mM) + $PhI(OAc)_2$ (150 mM)+ Ethylbenzène (75 mM) dans le DCM après 217h à TA.....	159
Figure 43 : Conditions utilisées pour réaliser le transfert d'azote grâce aux dimères de rhodium dans le cas de la catalyse classique de Du Bois et dans celle de notre étude. ....	160
Figure 44 : a) Evolution du spectre d'absorption UV-visible lors de l'ajout d'éthylbenzène dans une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (1 mM) dans l'acétone à - 35 °C; b) Spectres RPE mesurés à 10 K d'une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (1 mM) à - 35 °C lors de l'ajout d'éthylbenzène (1 mM). ....	160
Figure 45 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible lors d'ajout d'éthylbenzène dans une solution de $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$ (1 mM) + $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ (2 mM) dans l'acétone à - 35 °C. ....	161

Figure 46 : Spectre ESI-MS+ de la tâche de Rf = 0,38 d'une solution de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> (2 mM) + Ethylbenzène (2 mM) dans l'acétone après migration sur une plaque préparative de silice. ....	161
Figure 47 : Spectres RPE d'une solution dans l'acétone de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> (2 mM) + Ethylbenzène (2 mM) préparé à - 40 °C, mesures réalisées à 10 K.....	162
Figure 48 : Comparaison des voltampérométries cycliques avant et après électrolyse à + 1,20 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + Ethylbenzène (1 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M. ....	163
Figure 49 : Comparaison des voltampérométries cycliques avant et après électrolyse à + 1,20 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + Ethylbenzène (164 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M. ....	163
Figure 50 : Comparaison des voltampérométries cycliques avant et après électrolyse à + 1,20 V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + Ethylbenzène (164 mM) + (TBA, TcesNH) (3 mM) dans le DCM + TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M. ....	164
Figure 51 : Schéma bilan des différentes voies conduisant aux intermédiaires et des caractérisations effectuées.....	165

## Chapitre V

Figure 1 : Les trois mécanismes pour la photoactivation d'une réaction d'oxydation (rose) ou de réduction (bleu).....	170
Figure 2 : Mécanisme de la photooxydation d'alcools benzyliques par un complexe de ruthénium. <sup>3b</sup> .....	171
Figure 3 : Interférence entre les cycles de photoréaction et de catalyse a) par un mécanisme dit « rédox » et b) par un mécanisme dit « en aval ». <sup>3a</sup> .....	172
Figure 4 : Mécanisme pour la photooxydation d'alcool par un mécanisme « rédox ». <sup>6</sup> .....	172
Figure 5 : Mécanisme « en aval » réalisé lors de l'acylation d'amine. <sup>7</sup> .....	173
Figure 6 : Mécanisme proposé pour la photooxydation d'alcènes et d'alcanes catalysée par des porphyrines de manganèse. <sup>10a</sup> .....	174
Figure 7 : Structure de la dyade ruthénium-fer. <sup>11</sup> .....	175
Figure 8 : Mécanisme de la photooxydation d'alcanes par des porphyrines de fer en présence de dioxygène. <sup>16a</sup> .....	176
Figure 9 : Formation de pyrrole par décomposition photo-induite d'azoture d'alkyle. <sup>19</sup> .....	176
Figure 10 : Mécanisme proposé pour l'imidation photo-induite du benzène. <sup>21</sup> .....	177
Figure 11 : Chemin réactionnel proposé pour l'amination photocatalytique de liaison C-H d'aromatique. <sup>22</sup> .....	177
Figure 12 : Diagramme des potentiels d'oxydo-réduction des différentes espèces du système choisi afin de réaliser la photooxydation de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> .....	179
Figure 13 : Schéma de principe de la spectroscopie transitoire. ....	180
Figure 14 : a) Spectre d'absorption avant excitation ; b) Spectre d'émission ; c) Cinétique d'émission à 600 nm et d) Spectres d'absorption transitoires après excitation à 455 nm à t = 0 ns d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> à 13 μM dans le DCM. ....	181
Figure 15 : Structures des différents accepteurs d'électron réversibles testés, leur potentiel de réduction est indiqué vs Ag/AgNO <sub>3</sub> .....	181

Figure 16 : a) Spectre d'absorption avant excitation ; b) Cinétique d'émission à 600 nm ; c) Cinétique d'absorption à 450 nm ; d) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (13 μM) + 4-nitrobenzaldéhyde (10 mM) dans le DCM après excitation à 455 nm à t = 0 μs. ....	182
Figure 17 : a) Spectre d'absorption avant excitation ; b) Cinétiques d'émissions à 600 nm avec et sans quinone ; c) Cinétiques d'absorption à 450 nm et 500 nm ; d) Spectre d'absorption transitoire au bout de 50 ns d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (13 μM) + 2,3-dichloro-1,4-naphtaloquinone (5 mM) dans le DCM après excitation à 455 nm à t = 0 μs. ....	183
Figure 18 : a) Cinétiques d'absorption à 650 et 450 nm ; b) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (15 μM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1) après excitation à 455 nm à t = 0 s ; c) Cinétiques d'absorption à 398 et 450 nm ; d) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (15 μM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) dans l'acétone après excitation à 455 nm à t = 0 ms. ....	184
Figure 19 : a) Cinétique d'émission à 610 nm ; b) Cinétiques d'absorption à 450 et 650 nm ; c) Spectres d'absorption transitoires ; d) Cinétiques d'absorption à 500 et 650 nm d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (15 μM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) + Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1) après excitation à 455 nm à t = 0 ms. ....	185
Figure 20 : a) Spectre d'absorption UV-visible ; b) Cinétique d'émission à 600 nm ; c) Cinétiques d'absorption à 400 et 450 nm ; d) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (15 μM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) + Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) dans l'acétone après excitation à 455 nm à t = 0 μs. ...	186
Figure 21 : a) et b) Cinétiques d'absorption à 400, 450 et 500 nm ; c) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (15 μM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) + Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + TcesNH <sub>2</sub> (10 mM) + lutidine (10 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1) après excitation à 455 nm à t = 0 μs. ....	187
Figure 22 : a) Spectres d'absorption d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (12 μM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) + (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) dans l'acétone ; Spectres d'absorption de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + MV <sup>2+</sup> (10 mM) b) dans l'acétone ou c) dans DCE/MeOH (9 : 1). ....	188
Figure 23 : a) Spectre d'émission transitoire sans chromophore ; b) Spectres d'émission transitoire ; c) Cinétiques d'absorption à 435 et 510 nm ; d) Spectres d'absorption transitoire d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (12 μM) + (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) dans le DCM après excitation à 455 nm à t = 0 ms. ....	189
Figure 24 : a) Spectres d'absorption transitoire ; b) Cinétiques d'absorption à 450 nm et 510 nm d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (12 μM) + (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) dans le DCM + 0,1 M TBAPF <sub>6</sub> après excitation à 455 nm à t = 0 ms. ....	189
Figure 25 : Modèle des transferts électroniques présents après excitation d'un mélange de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (15 μM), MV <sup>2+</sup> (10 mM) et Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1). ....	190
Figure 26 : a) Spectres d'absorption d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (67 μM) + (TBA) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (66 mM) dans le DCM au bout de différentes durées d'irradiation sous lumière bleue effectués allant de 0 à 13 min par pas de 1 min; b) Spectres d'absorption d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + (TBA) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (10 mM) dans le DCM sans irradiation effectués toutes les deux minutes pendant 1 h ; c) Spectre RPE d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + (TBA) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (10 mM) dans le DCM dans le noir pendant 3 heures. ....	192
Figure 27 : a) Spectres d'absorption d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + (TBA) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (10 mM) dans le DCM après 4 heures d'agitation puis ajout de (TBA, TcesNH) suivi de celui de lutidine ; b) Evolution en fonction du temps du spectre d'absorption d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) + (TBA) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (10 mM) dans le DCM. ....	193

Figure 28 : a) Spectres d'absorption avant et après 50 min d'irradiation à la lumière bleue d'une solution de 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) dans le DCM ; b) Spectres d'absorption après différents temps d'irradiation à la lumière bleue d'une solution de [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0,1 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) dans le DCM. ....	195
Figure 29 : a) Spectres d'absorption avant et après 1h10 d'irradiation à la lumière bleue d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) dans le DCM ; b) Spectres d'absorption au bout de différentes durées d'irradiation sous lumière bleue d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) + [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0,1 mM) dans le DCM ; c) Spectre RPE après irradiation sous lumière bleue pendant 2h30 d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) + [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0,1 mM) dans le DCM. ....	195
Figure 30 : Spectres d'absorption d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) dans le DCM dans le noir ; b) Spectres d'absorption d'une solution de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) dans l'acétone dans le noir. ....	196
Figure 31 : Spectres d'absorption de (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ] (1 mM) dans le DCM avec et sans Zn-TPP (10 mM). ....	197
Figure 32 : Spectres d'absorption d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) + [Ru(bpyMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (bpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0,1 mM) dans le DCM au bout de différentes durée d'irradiation sous lumière bleue. ....	198
Figure 33 : Spectres d'absorption d'une solution de Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) + ArN <sub>2</sub> , BF <sub>4</sub> (10 mM) + [Ru(bpyMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (bpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0,1 mM) dans le DCM avant, après 4 minutes d'irradiation sous lumière bleue, et après ajout de (TBA, TcesNH) (2mM). ....	198

## Experimental Part

Figure 1 : Device for Spectro-electrochemistry.....	208
Figure 2 : Scheme of Clark electrode device. ....	209
Figure 3 : An ORTEP drawing of F5DPPy. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level.....	226
Figure 4 : An ORTEP drawing of compound F <sub>5</sub> DPBI. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level..	228
Figure 5 : An ORTEP drawing of compound Zn-F <sub>5</sub> DPPy. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. ....	230
Figure 6 : An ORTEP drawing of compound Ru-F <sub>5</sub> DPPy. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. ....	232
Figure 7 : An ORTEP drawing of compound (TBA) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ]. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. Inversion center is located at the midpoint of Rh --- Rh(i). (i) : (-x ; -y ; -z).....	234
Figure 8 : An ORTEP drawing of compound [Ru(bpy) <sub>3</sub> ], [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ]. Hydrogen and solvent are omitted for clarity. ....	236
Figure 9 : An ORTEP drawing of the anion in the compound [Ru(bpy) <sub>3</sub> ], [Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub> (NHTces) <sub>2</sub> ]. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. Only one of the two molecules in the asymmetric unit is shown. Inversion center is located at the midpoint of Rh --- Rh(i). (i) : (-x ; -y ; -z). ....	236
Figure 10 : An ORTEP drawing of compound 6. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. ....	238



## Abréviations

°	Degrés		
18-C-6	Ether 18-couronne-6	DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzo-quinone
A	Ampère	$\Delta E_p$	Différence de potentiels de pics
Å	Angström	DE	Donneur d'électron
Abs	Absorption	DESI-MS	Désorption par électrospray couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution
AE	Accepteur d'électron	DET	Diéthyltartrate
aq	Aqueux	DFT	<i>Density functional theory</i>
ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4-bromobenzenediazonium	$\Delta G$	Enthalpie libre de la réaction
Boc	<i>Tert</i> -butoxycarbone	DMF	Diméthylformamide
BODIPY	Borodipyrométhène	DMSO	Diméthylsulfoxyde
bpy	Bipyridine	$\Delta OD$	<i>Difference of optical distance</i>
br (multiplicité en RMN)	<i>Broad</i>	DPV	<i>Differential pulsed voltammetry</i>
C <sup>n</sup>	Chromophore	DRX = XRD	Diffraction des rayons X
°C	Degrés Celsius	dt (multiplicité en RMN)	Doublet de triplet
CAN	Nitrate de cérium et d'ammonium	$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
C-C	Liaison entre deux carbones	E <sub>1/2</sub>	Potentiel de demi-vague
CCM	Chromatographie sur Couche Mince	E <sub>a</sub>	Potentiel anodique
C-H	Liaison entre un carbone et un hydrogène	E <sub>c</sub>	Potentiel cathodique
CI	Conversion interne	ECS = SCE	Electrode de référence au calomel saturé
CIS	Croisement intersystème	ee	Excès énantiomérique
CH <sub>3</sub> CN	Acétonitrile	Em	Emission
CHEF	<i>Chelating enhanced fluorescence</i>	éq = eq	Equivalent
cm	Centimètre	ESI-MS	Spectrométrie de masse haute résolution par électrospray
C-N	Liaison entre un carbone et un azote	ET	<i>Electron transfer</i>
C-O	Liaison entre un carbone et un oxygène	<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
$\delta$	Déplacement chimique	Et <sub>2</sub> O	Ether diéthylique
d (multiplicité en RMN)	Doublet	EtOAc	Acétate d'éthyle
d	<i>Days</i>	EtOH	Ethanol
dd (multiplicité en RMN)	Doublet dédoublé	eV	Electron-volt
ddd (multiplicité en RMN)	Doublet de doublet dédoublé	Fc	Ferrocène
Da	Dalton	F <sub>5</sub> DPBI	3,5-dibenzimidazole-8-pentafluorophényldipyrrin
DCE	Dichloroéthane	F <sub>5</sub> DPPy	3,5-dipyridine-8-pentafluorophényldipyrrin
DCM	Dichlorométhane		

<b>F<sub>20</sub>TPP</b>	Tétrapentafluorophénylporphyrine	<b>ns</b>	Nanoseconde
<b>g</b>	Gramme	<b>OEC</b>	<i>Oxygen evolving complex</i>
<b>G</b>	Gauss	<b>PCET</b>	<i>Proton coupled electron transfer</i>
<b>GHz</b>	Gigahertz	<b>PetEt</b>	Ether de pétrole
<b>h</b>	Constante de Planck	<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>h (durée)</b>	Heures	<b>Ph<sub>D</sub></b>	Phéophytine
<b>HOMO</b>	<i>Highest occupied molecular orbital</i>	<b>PhIO</b>	Iodosylbenzène
<b>HSAB</b>	<i>Hard and soft acids and bases</i>	<b>PhI(OAc)<sub>2</sub></b>	Diacétoxyiodobenzène
<b>ISC</b>	Conversion intersystème	<b>PIB</b>	Produit intérieur brut
<b>J</b>	Joule	<b>pm</b>	Picomètre
<b>K</b>	Kelvin	<b>ppm</b>	Partie par million
<b>K<sub>app</sub></b>	Constante de vitesse apparente	<b>PPTS</b>	Pyridinium de <i>para</i> -toluenesulfonate
<b>kcal/mol</b>	Kilocalorie par mole	<b>PS I</b>	Photosystème I
<b>kg</b>	Kilogramme	<b>PS II</b>	Photosystème II
<b>K<sub>i</sub></b>	Constante de vitesse	<b>PT</b>	<i>Proton transfer</i>
<b>λ</b>	Longueur d'onde	<b>p-TSA</b>	Acide <i>para</i> -toluènesulfonique
<b>L</b>	Litre	<b>Q</b>	Quinone
<b>LDA</b>	Diisopropylamidure de lithium	<b>Réf</b>	Référence
<b>LED</b>	<i>Ligth-emitting diode</i>	<b>Rf</b>	Rapport frontal
<b>LUMO</b>	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>	<b>Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub></b>	Bis[rhodium(acide α,α,α',α'-tétraméthyl-1,3-benzènedipropionique)]
<b>m (multiplicité en RMN)</b>	Multiplet	<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>M</b>	Mole par litre	<b>RPE</b>	Résonance paramagnétique électronique
<b>mCPBA</b>	Acide méta-chloroperbenzoïque	<b>RT</b>	<i>Room temperature</i>
<b>MeOH</b>	Méthanol	<b>s</b>	Seconde
<b>mg</b>	Milligramme	<b>s (multiplicité en RMN)</b>	Singulet
<b>MHz</b>	Mégahertz	<b>S</b>	Singulet de spin
<b>mL</b>	Millilitre	<b>SN<sub>2</sub></b>	Substitution nucléophile de type 2
<b>min</b>	Minute	<b>τ</b>	Constantes de temps
<b>mm</b>	Millimètre	<b>t (multiplicité en RMN)</b>	Triplet
<b>mM</b>	Millimolaire	<b>T</b>	Triplet de spin
<b>mmol</b>	Millimole	<b>TA</b>	Température ambiante
<b>mol</b>	Mole	<b>TcesNH<sub>2</sub></b>	2,2,2-trichloroéthoxysulfonamide
<b>ms</b>	Milliseconde	<b>TAML</b>	Tétraamido macrocycles
<b>mV</b>	Millivolt	<b>TBA</b>	Tétraabutylammonium
<b>MV<sup>2+</sup></b>	Méthylviologène	<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	Héxafluorophosphate de tétraabutylammonium
<b>ν</b>	Fréquence d'un photon	<b>TCI</b>	Transfert de charge intramoléculaire
<b>NADP</b>	Nicotinamide dinucléotide phosphate	<b>TD-DFT</b>	<i>Time dependent density functional theory</i>
<b>NADPH</b>	Nicotinamide dinucléotide phosphate sous forme réduite		
<b>NaIO<sub>4</sub></b>	Periodate de sodium		
<b>NaOCl</b>	Hypochlorite de sodium		
<b>NBO</b>	<i>Natural bond orbital</i>		
<b>nm</b>	Nanomètre		

<b>TEP</b>	Transfert d'électron photo-induit
<b>TFA</b>	Acide trifluoroacétique
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>TLC</b>	<i>Thin layer chromatography</i>
<b>TON</b>	Turn over number
<b>TOF</b>	Turn over frequency
<b>TPP</b>	tétraphénylporphyrine
<b>Tyr</b>	Tyrosine
<b>u. a.</b>	Unité arbitraire
<b>μL</b>	Microlitre
<b>μM</b>	Micromolaire
<b>uma</b>	Unité de masse atomique
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>V</b>	Volt
<b>VIH</b>	Virus de l'immunodéficience humaine
<b>vs</b>	<i>Versus</i>
<b>Y(OTf)<sub>3</sub></b>	Triflate d'yttrium



## Note préliminaire

Les termes ***transfert d'atome d'oxygène*** et ***transfert d'azote*** ont été choisis pour désigner respectivement les réactions d'oxydation faisant intervenir une espèce de type métal-oxo et les réactions d'amination impliquant une espèce nitrénoïde. En aucun cas ces termes ne font référence au mécanisme ayant lieu durant la réaction. A noter que l'on parlera de ***transfert d'azote*** pour désigner le transfert d'un groupement azoté.

Enfin le terme ***transfert d'atome(s)*** est utilisé pour désigner les deux transferts ci-dessus sans distinctions.



# Chapitre I

## Généralités sur les réactions de transfert d'atome(s)

Dans la course à la mondialisation et au profit, les procédés industriels utilisés sont souvent peu respectueux de l'environnement. En particulier, la chimie est fréquemment perçue comme polluante, dangereuse et toxique malgré son importance. En effet, l'industrie chimique est le troisième secteur après l'automobile et la métallurgie et représente 0,8 % du PIB (Produit Intérieur Brut) français, la France étant au sixième rang mondial des pays producteurs de produits chimiques.<sup>1</sup> L'Homme ayant pris conscience de l'impact qu'il a sur la Terre et de l'importance de protéger celle-ci, en 1998, Paul Anastas et John C. Warner introduisent 12 principes qui serviront de base à la chimie verte.<sup>2</sup> Cette nouvelle vision de la chimie touche l'ensemble des domaines de cette science et tend à redorer un blason sali par de malheureux accidents. D'après Terrence J. Collins, trois axes sont particulièrement concernés par la chimie verte.<sup>3</sup> Le premier est l'énergie. En effet, il n'est plus à démontrer que les énergies fossiles s'épuisent et qu'il faut donc trouver comment utiliser d'autres sources énergétiques telles que l'énergie lumineuse. Le second axe concerne les produits chimiques utilisés en industrie. Là encore nous dépendons trop des énergies fossiles. Cet axe rejoint en partie le troisième axe qui tend à développer des technologies moins polluantes. En effet certaines réactions effectuées à grande échelle sont particulièrement toxiques et dangereuses. L'observation de la Nature nous indique que de nombreuses réactions se servent d'éléments chimiques abondants sur la Terre. L'Homme, lui, utilise des éléments plus rares qui ne sont pas utilisés par l'écosystème planétaire et par conséquent polluent lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement. L'intérêt pour ce dernier axe va en grandissant mais la recherche dans ce domaine reste encore minoritaire.

Parmi l'ensemble des transformations chimiques, les réactions d'oxydation ont une place prépondérante. Utilisées dans de nombreux domaines comme le traitement des déchets ou la chimie fine, ces réactions demandent à être mises au service de la chimie verte. En particulier, l'activation des liaisons carbone-hydrogène (C-H) et carbone-carbone (C-C) est essentielle. Comme l'explique Robert G. Bergman, les hydrocarbures sont principalement utilisés comme combustible afin de produire de l'énergie.<sup>4</sup> Cependant ils sont également fondamentaux comme solvants, pour la production de polymères et de produits chimiques de base comme le méthanol (Figure 1). C'est cette dernière utilisation qui nous intéresse ici. En effet, les hydrocarbures sont très stables car ils ne possèdent que des liaisons C-C ou C-H. Pour pouvoir les fonctionnaliser, il faut donc activer une de ces liaisons. Pouvoir activer une de ces liaisons fortes, la rompre et fonctionnaliser le carbone, avec un alcool ou une amine par exemple, va donc permettre d'obtenir des produits indispensables en industrie chimique mais également de synthétiser des produits naturels jusqu'alors inaccessibles. On peut également diminuer le nombre d'étapes de certaines synthèses totales. Mais l'activation de liaisons C-H et C-C est loin d'être triviale. Depuis la fin des années 1960, de nombreuses méthodes ont émergées utilisant divers métaux, solvants, températures... Mais toutes ont des inconvénients non négligeables : des conditions drastiques (températures élevées), une utilisation stœchiométrique des complexes métalliques, une faible sélectivité ou encore une dégradation des catalyseurs.

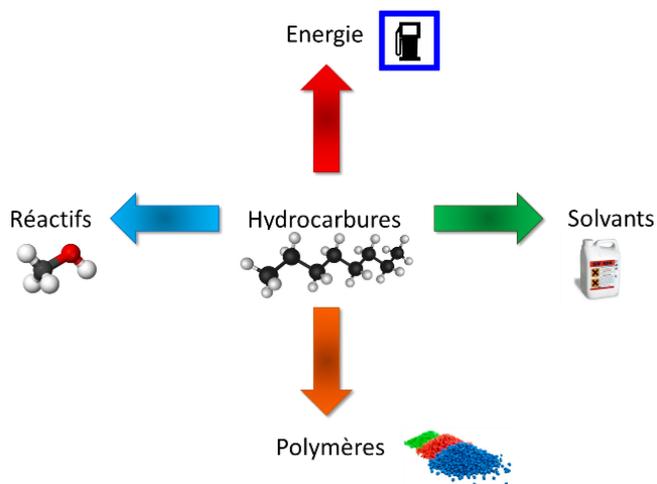


Figure 1 : Utilisations des hydrocarbures.

Une approche synthétique semble prometteuse pour répondre à cette problématique : les réactions par transfert d'atome(s) (Figure 2). Ces réactions sont catalysées par un complexe métallique. Dans un premier temps le complexe réagit avec un précurseur carboné, oxygéné ou azoté selon la fonctionnalisation visée. On forme alors l'espèce active possédant un centre métallique qui va ensuite transférer l'atome ou le groupement d'atome au substrat. Dans les trois cas, l'étape limitante reste la formation de l'espèce active. <sup>5</sup> Cependant, certains catalyseurs ont montré des résultats très intéressants pour l'activation de liaisons C-H ou C-C tant aux niveaux des conditions opératoires que de la sélectivité.

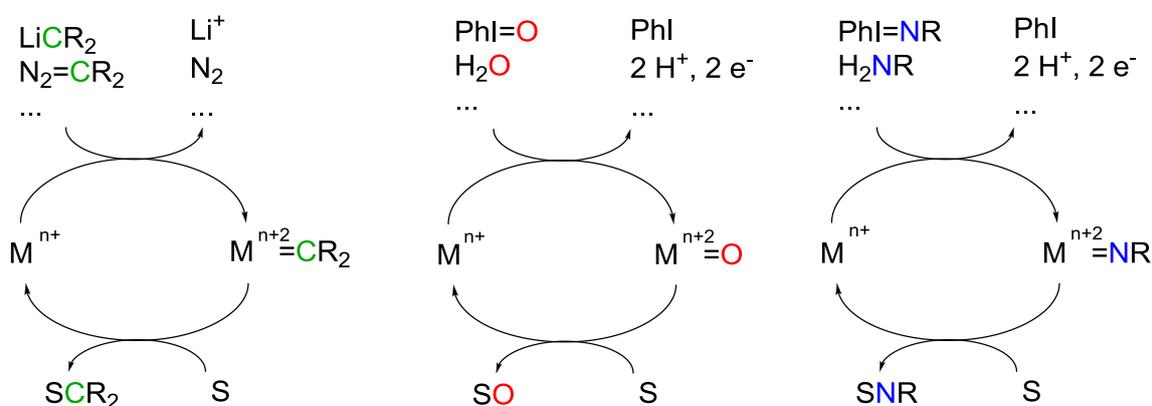


Figure 2 : Principe des réactions par transfert de groupement carboné, d'atome d'oxygène et de groupement azoté.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux réactions par transfert d'atome d'oxygène et de groupement azoté. En effet la formation de liaisons carbone-oxygène (C-O) et carbone-azote (C-N) est essentielle dans l'industrie chimique et dans l'industrie pharmaceutique. Une étude publiée en 2005 montrait que, sur le seul site du groupe Pfizer à Groton aux Etats-Unis, 15 % des réactions effectuées concernaient la formation de liaisons C-N et 5 % celle de liaisons C-O (Figure 3). <sup>6</sup> Après un aperçu des procédés actuels ayant cours en industrie mais aussi dans le monde du vivant, nous nous intéresserons à la formation de l'espèce active puis aux systèmes déjà conçus au sein du monde de la recherche scientifique.

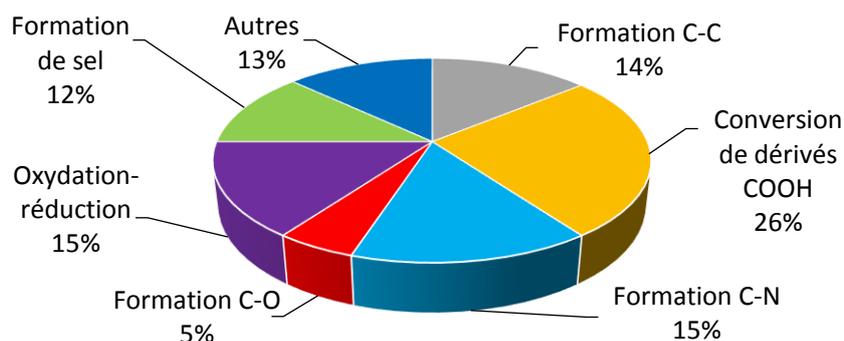


Figure 3 : Types de réactions utilisées entre 1985 et 2002 sur le site de Pfizer à Groton. <sup>6</sup>

## A) Méthodes actuelles

Divers procédés sont actuellement utilisés à l'échelle industrielle ou à l'échelle expérimentale pour synthétiser des liaisons C-O et C-N. Cette partie n'a pas pour but de référencer l'ensemble des méthodes existantes mais de donner un aperçu des méthodes les plus couramment utilisées.

### 1. Comment synthétiser une liaison C-O ?

L'oxydation des hydrocarbures est souvent réalisée par combustion incomplète. On parle alors d'oxydation partielle. Les techniques utilisées nécessitent l'utilisation de conditions drastiques telles que de hautes températures et de hautes pressions. <sup>7</sup> Par exemple, la synthèse de l'acide acétique à partir du *n*-butane est réalisée entre 100 et 200 °C à une pression pouvant aller de 15 à 80 bars. D'autres techniques sont également utilisées dans l'industrie pétrochimique comme l'hydrocraquage ou l'oxydation partielle catalytique permettant d'augmenter la sélectivité. Cependant l'ensemble des procédés existants se déroulent à des températures allant de 100 à 900 °C et des pressions entre 1 et 300 bars. Ces conditions frôlent l'explosion. Il est d'ailleurs estimé qu'une explosion de petite échelle a lieu par semaine. Il est donc nécessaire de changer ces procédés pour se diriger vers des réactions aux conditions moins dangereuses.

Deux voies très utilisées pour la formation de liaison C-O sont la substitution nucléophile et l'oxydation d'alcènes. Les substitutions nucléophiles nécessitent un substrat activé par la présence d'un bon groupement partant. C'est le cas des halogénoalcanes par exemple. Il est donc nécessaire de partir d'un substrat qui est plus onéreux en temps ou en argent qu'un simple hydrocarbure. De plus les substitutions nucléophiles sont souvent en compétition avec des réactions d'élimination ce qui conduit à la production de produits secondaires qui s'ajoutent aux déchets provenant des groupements partants (halogénures polluants dans le cas des halogénoalcanes).

L'oxydation d'alcène en époxyde est, quant à elle, largement utilisée et peut être catalysée par des complexes de molybdène, de vanadium ou encore d'osmium ; mais les deux catalyseurs opérationnels à l'échelle industrielle sont le complexe de titane de Sharpless et celui de manganèse de Jacobsen. <sup>8</sup> L'époxydation de Sharpless reste le meilleur moyen de former des époxydes chiraux. Le

tartrate de titane est formé *in situ* grâce au mélange d'isopropanolate de titane et de diéthyltartrate et permet de catalyser l'oxydation énantiosélective de l'alcool allylique choisi (Figure 4).<sup>9</sup> Dans ce cas, le centre métallique joue le rôle d'acide de Lewis. Dès les années 1980, la société ARCO a utilisé cette méthode pour synthétiser à grande échelle le glycidol (Figure 4), substrat important dans les industries pharmaceutique et agrochimique, avec un excès énantiomérique de 90%. Cette réaction est aussi largement utilisée dans la synthèse totale de produit naturel comme le Disparlure (Figure 4), phéromone nécessaire en agrochimie. Cependant l'inconvénient de cette méthode est le substrat de départ. En effet, cela ne fonctionne pas avec un alcène non-substitué ; il faut un alcool allylique.

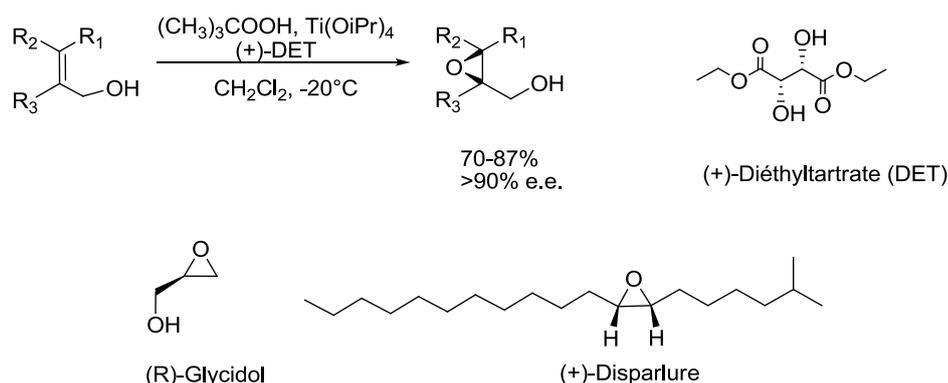


Figure 4 : Epoxydation de Sharpless.<sup>9</sup>

En 1990, Jacobsen, Katsuki et Kochi ont développé des complexes de manganèse possédant un ligand salen.<sup>10</sup> Cette molécule catalyse l'oxydation d'alcènes. Ce système sera détaillé dans les chapitres suivants. Le complexe de manganèse associé au ligand chiral présenté en Figure 5 est appelé catalyseur de Jacobsen.<sup>11</sup> Il est actuellement utilisé dans la synthèse de l'Indinavir par Merck Sharp and Dohme, un inhibiteur de la protéase du VIH (Figure 5). Cette dernière méthode montre bien que les réactions par transfert d'atome d'oxygène peuvent être utilisées à l'échelle industrielle.<sup>12</sup>

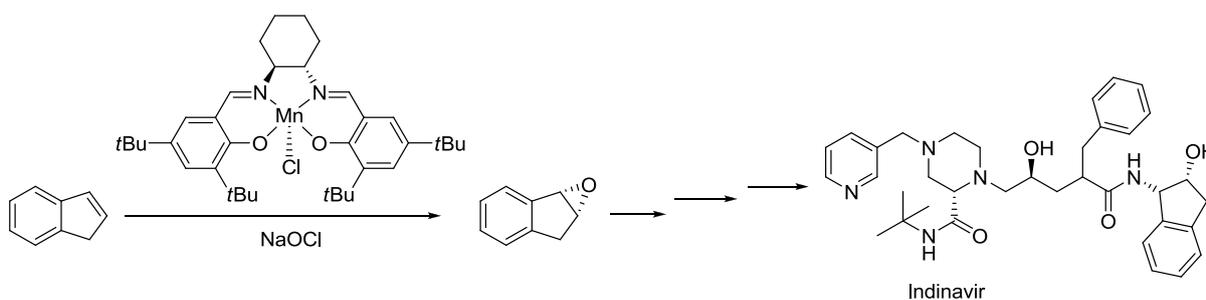


Figure 5 : Utilisation de [Mn(salen)] pour la synthèse de l'Indinavir.<sup>12</sup>

Si ces réactions catalytiques ont lieu dans des conditions généralement douces, il est nécessaire de prendre en compte la source d'atome d'oxygène utilisée pour évaluer leur impact environnemental. Actuellement, les sources d'oxygène utilisées dans l'industrie sont le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène, des hydroperoxydes ou des peracides. Ces produits très oxydants nécessitent des appareillages coûteux car les matériaux doivent résister à ces conditions. De plus les catalyseurs sont souvent détruits par ces oxydants au cours du temps ce qui diminue leur attractivité.

La recherche de meilleures conditions pour réaliser plus facilement la synthèse de liaisons C-O par activation de liaisons C-C mais aussi C-H est donc fondamentale.

## 2. Et une liaison C-N ?

L'importance de synthétiser des liaisons C-N a entraîné la mise en place de nombreuses méthodes (Figure 6).<sup>13</sup> La formation d'amines peut se réaliser grâce à un réarrangement ou une réduction des dérivés d'acides carboxyliques, ou alors *via* une alkylation d'une amine par une substitution nucléophile de type 2, SN<sub>2</sub>. On peut également utiliser un azoture ou hydrogéner une fonction nitro ou cyano. Cependant toutes ces méthodes couramment utilisées en laboratoire et également dans l'industrie utilisent des substrats possédant déjà une grande valeur. En effet ils possèdent des fonctions qui vont permettre de réaliser ces réactions.

Il est beaucoup plus avantageux pour le monde industriel de partir de liaisons C-H ou C-C non activées. En particulier, l'amination d'alcènes grâce à des molécules de type HNX<sub>2</sub>, appelée hydroamination, est très demandée. Cependant, alors que l'addition d'eau ou d'alcool sur les alcènes pour former respectivement des alcools ou des éthers est bien connue et très utilisée, sa version azotée est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre. Cela s'explique par les constantes thermodynamiques. Dans le cas le plus simple d'addition de l'ammoniac sur l'éthylène, l'enthalpie libre standard de la réaction est de -14,7 kJ.mol<sup>-1</sup>. La réaction est donc possible. Cependant l'énergie d'activation est très élevée à cause de la répulsion électrostatique entre les électrons π de l'alcène et la paire d'électrons libres de l'ammoniac.<sup>14</sup> Pour pouvoir réaliser des hydroaminations il faut donc diminuer l'énergie d'activation. Divers catalyseurs ont été créés dans ce but.

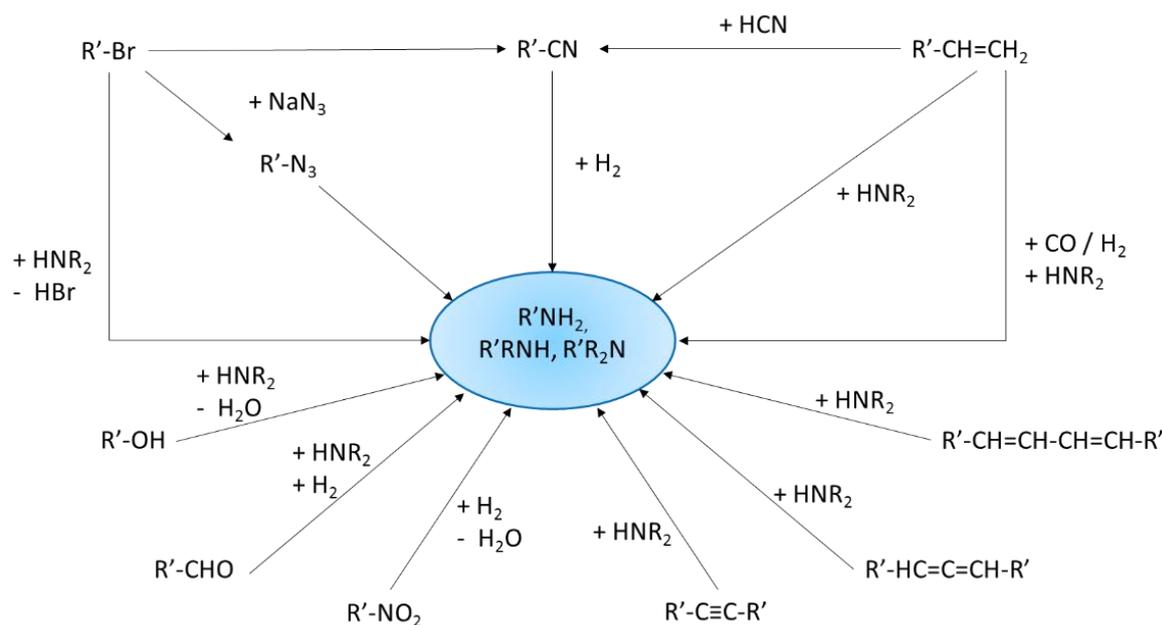


Figure 6 : Les différentes voies de synthèse d'amines.<sup>13</sup>

Le premier complexe, le trichlorotriaquarhodium (III), a été découvert en 1971 par D. R. Coulson.<sup>15</sup> Cependant ce complexe donne de très faibles rendements. De nombreux complexes à base d'iridium, de palladium ou de lanthanides ont ensuite vu le jour, suivis par des complexes de nickel, de ruthénium, de cuivre et bien d'autres.<sup>13</sup> Malgré la diversité des catalyseurs, aucun ne possède un *Turn Over Number* (TON : nombre de cycles que peut faire le catalyseur) et un *Turn Over Frequency* (TOF :

nombre de cycles par unité de temps réalisés par le catalyseur) assez importants pour être utilisable à l'échelle industrielle.

Afin de synthétiser des liaisons C-N, nous en sommes encore réduits à utiliser des réactifs déjà activés. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes pour l'amination d'hydrocarbures afin de diminuer le coût de production de nombreuses molécules.

Les voies de synthèse de liaisons C-O et C-N sont diverses. Cependant beaucoup de méthodes ne fonctionnent pas sur de simples hydrocarbures. Cela conduit à une élévation des coûts de production du point de vue économique mais également écologique. On remarque également que très peu de réactions par transfert d'atome(s) sont utilisées mis à part dans le cas du catalyseur de Jacobsen. Ce dernier ayant une cote de popularité importante dans l'industrie, les réactions par transfert d'atome(s) sont peut-être un moyen de révolutionner les méthodes actuelles. Sont-elles mises en place dans la nature ? Pouvons-nous nous inspirer des systèmes biologiques ?

## B) Les processus biologiques

La première source d'inspiration de l'être humain tant dans le domaine artistique que scientifique est la nature. Dans le monde biologique, la création de liaisons, en particulier, C-O est réalisée grâce à des enzymes. Ces protéines sont de redoutables catalyseurs créés et optimisés par la nature au cours de milliards d'années.<sup>16</sup> Quels sont les méthodes mises en œuvre en biologie ?

### 1. Formation des liaisons C-N dans le monde du vivant

L'azote est très présent en biologie, que ce soit dans les protéines, les acides nucléiques ou encore les ligands hémiques de certaines enzymes.<sup>16</sup> Afin de capter l'azote présent sous forme de diazote dans l'atmosphère ou de nitrites et nitrates dans le sol, la nature a développé plusieurs systèmes enzymatiques dont le ou les centres métalliques sont composés surtout de fer (Fe), de molybdène (Mo) ou de vanadium (V). Cependant ces enzymes ne permettent que de transformer le diazote, les nitrites ou les nitrates en ammoniac.<sup>16</sup> Ce dernier est ensuite utilisé pour former des liaisons C-N mais aucune enzyme n'intervient à cette étape. En effet, ce sont surtout des réactions de condensation à partir de liaisons C-O qui permettent de réaliser les liaisons C-N.<sup>17</sup>

La nature n'a donc pas créé de système permettant de faire des réactions de transfert d'azote. Il est plus avantageux pour elle de réaliser l'oxydation puis d'échanger l'oxygène avec un azote. Plusieurs enzymes ont donc pour but de réaliser des transferts d'atome d'oxygène. Deux grandes familles seront présentées ici : les cytochromes P450 et le photosystème II.

## 2. Les cytochromes P450

Les cytochromes P450 sont présents chez tous les être-vivants. <sup>18</sup> Ces enzymes permettent d'oxyder de très nombreux substrats afin de les éliminer plus facilement. Le centre actif de l'enzyme est constitué d'un ligand porphyrine et d'un seul centre métallique ferrique (Figure 7-a). En position proximale se trouve un ligand cystéinate responsable de l'absorption à 450 nm caractéristique qui a donné son nom à cette famille d'enzyme. La seconde position axiale est occupée par une molécule d'eau car le monde du vivant est un milieu aqueux.

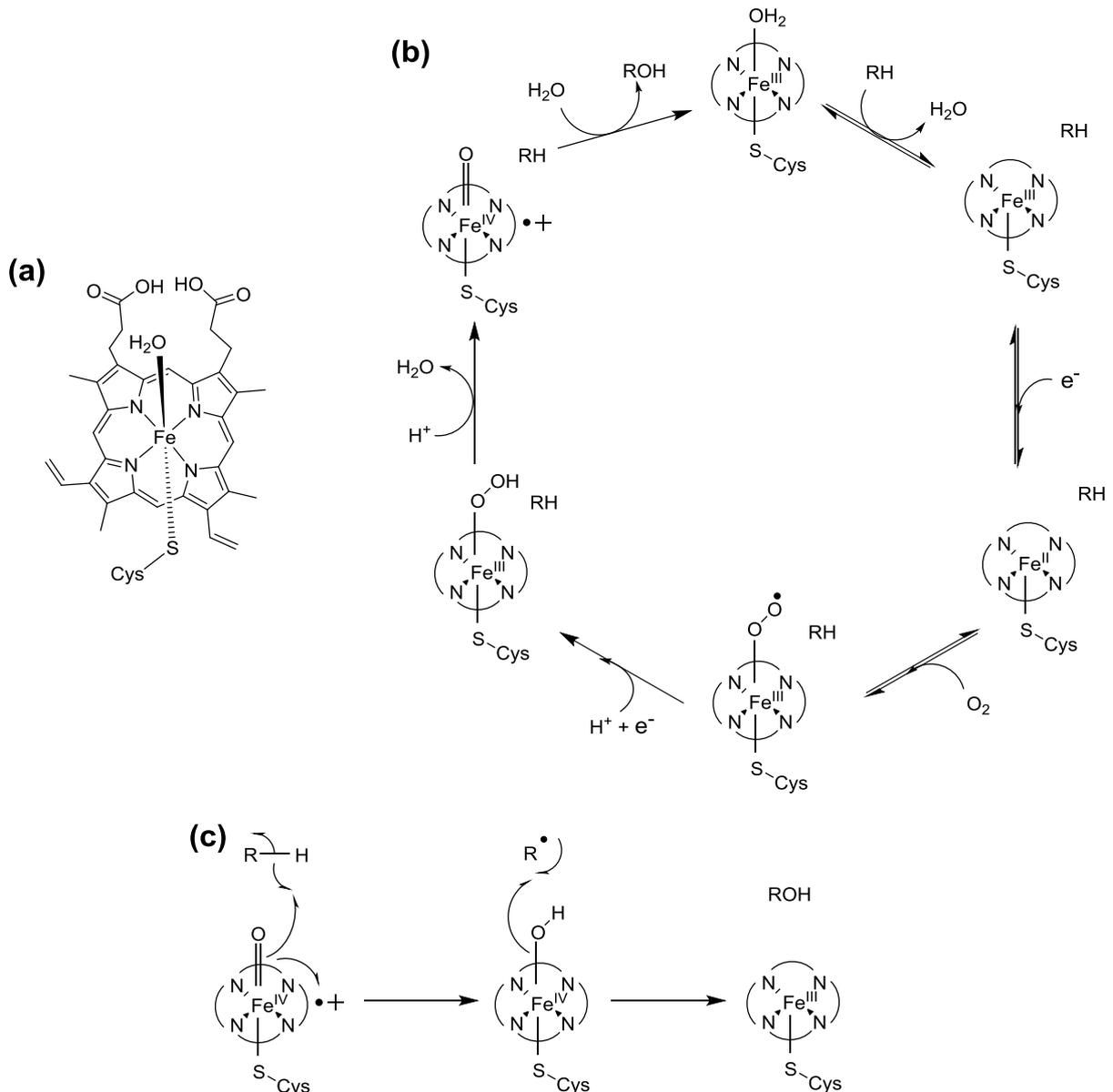


Figure 7 : Cytochrome P450 a) Structure du complexe porphyrinique de fer ; b) cycle catalytique ; c) rebound mechanism.

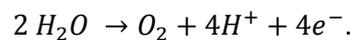
La Figure 7-b montre le cycle catalytique du cytochrome P450. La première étape est un départ de la molécule d'eau et une fixation du substrat à la protéine grâce aux acides aminés. La protéine va oxyder sélectivement certains substrats qui vont être préférentiellement fixés par la protéine. Elle va également permettre une bonne orientation du substrat. La deuxième étape est une réduction du Fe<sup>3+</sup>

en  $Fe^{2+}$ . Puis le dioxygène ( $O_2$ ) va se placer sur la position axiale laissée vacante. Il s'en suit alors une deuxième réduction et une protonation permettant d'obtenir un complexe fer-hydroperoxo. Une deuxième protonation et le départ d'une molécule d'eau conduisent à l'espèce réactive de haut degré d'oxydation fer-oxo. La densité de trou de l'espèce porphyrinyl de fer(+ IV)-oxo ainsi formée est en partie délocalisée sur le ligand. Cette espèce va alors réagir de manière radicalaire avec le substrat par un mécanisme à rebond ou *rebound mechanism* (Figure 7-c). La dernière étape est l'échange du substrat oxydé avec une molécule d'eau.

Ce système est donc capable de réaliser la réaction de transfert d'atome d'oxygène. Cependant cela nécessite l'apport d'électrons et de protons. Il faut donc fournir de l'énergie afin d'activer le dioxygène de manière réductrice pour former l'espèce métal-oxo de haut degré d'oxydation. Cette énergie provient de la chaîne de transfert électronique et des gradients de protons du milieu biologique. Mais ce n'est pas le seul système biologique à réaliser des transferts d'atome d'oxygène. Il existe d'autres systèmes utilisant l'activation réductrice du dioxygène comme l'enzyme non hémérique méthane monooxygénase (MMO).<sup>16</sup> D'autres voies sont également possibles telles que celle utilisée par le photosystème II.

### 3. La photosynthèse : un pouvoir (sur)naturel

Un des systèmes naturels les plus aboutis est le photosystème. Il permet aux plantes de produire du dioxygène et du sucre grâce à de l'eau, du dioxyde de carbone et de la lumière. Le but est de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique. Ici nous nous concentrerons sur le photosystème II (PSII) qui est la partie permettant d'oxyder l'eau en dioxygène dont la demi-équation est la suivante :



L'activité du PSII peut être divisée en trois tâches (Figure 8).<sup>19, 20</sup> La première est l'absorption d'énergie lumineuse. La seconde est la séparation et l'accumulation de charges et enfin la dernière partie est l'oxydation de l'eau. Pour la première étape, une chlorophylle va absorber un photon à 680 nm. C'est pour cela que ces pigments sont communément appelés P680. L'espèce excitée P680\* est ainsi obtenue. On passe ensuite à la séparation de charge. Très rapidement, il va y en avoir une au sein même du chromophore pour donner P680<sup>+</sup>. La présence de phéophytine ( $Ph_D$ ) et de plastoquinone (Q) à proximité de P680<sup>+</sup> va permettre d'éloigner l'électron (charge négative) du trou (charge positive). L'électron est transféré vers le photosystème I (PSI) qui va alors produire de la NADPH (NicotinAmide Dinucleotide Phosphate sous forme réduite) utilisée dans le cycle de Calvin permettant la réduction du  $CO_2$  (étapes 1,2 et 5 de la Figure 8). L'espèce P680<sup>+</sup> devient alors P680<sup>+</sup>. La tyrosine (Tyr) voisine va alors être oxydée par cette espèce et oxydera à son tour le complexe d'oxydation de l'eau nommé OEC pour *Oxygen Evolving Complex* (étapes 3 et 4 de la Figure 8). Ce complexe est un cluster composé de quatre atomes de manganèse (Mn), trois atomes d'oxygène et un de calcium (Ca) (Figure 9-a).<sup>21</sup> C'est ce complexe qui catalyse l'oxydation de l'eau en dioxygène. L'équation ci-dessus indique qu'il faut libérer quatre électrons pour former une molécule de dioxygène. Les deux premières étapes doivent donc se réaliser quatre fois avant de pouvoir réaliser l'oxydation de deux molécules

d'eau. De plus, le cluster de manganèse doit pouvoir s'oxyder petit à petit sans se réduire entre chaque nouvelle oxydation.

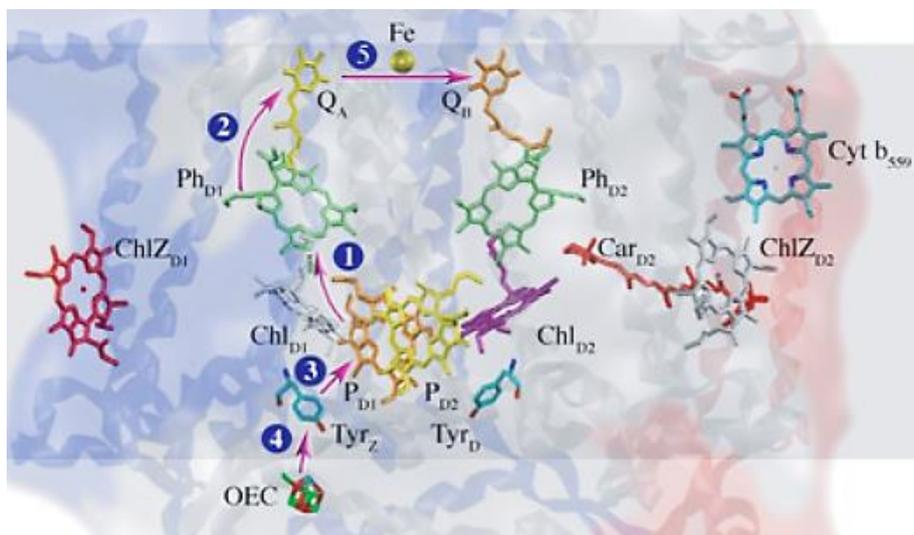


Figure 8 : Photosystème II, seules les parties intervenant dans les transferts électroniques sont mises en évidence, les flèches et les numéros indiquent l'ordre et le sens de ces transferts, figure provenant de la Réf. <sup>20</sup>

Le cycle catalytique de l'OEC est appelé cycle de Kok. Au début des années 1970, Bessel Kok et Pierre Joliot proposent un mécanisme avec quatre intermédiaires. <sup>22</sup> Il a fallu cependant quelques années afin de mieux comprendre quels étaient ces intermédiaires. Le cycle est représenté en Figure 9-c. <sup>21b</sup> L'état  $S_0$  possède un manganèse au degré d'oxydation +IV et trois au degré +III. Il y a deux molécules d'eau liées à l'ion  $Ca^{2+}$  et deux sur le Mn (IV), numéroté 4 sur la Figure 9-b. La première étape du mécanisme est une oxydation d'un Mn (+ III) couplée à une déprotonation du ligand pontant hydroxo conduisant à l'espèce  $S_1$ . Celle-ci est oxydée en l'espèce  $S_2$ ,  $Mn(+ IV)_3Mn(+ III)$ . L'étape suivante consiste en l'addition d'un ligand aqua et une oxydation avec départ de proton. Ce phénomène est appelé PCET (*Proton Coupled Electron Transfer*). Il permet de diminuer le potentiel d'oxydation, et ainsi de faciliter la réaction, en éliminant un électron et un proton en même temps. On obtient ainsi l'espèce  $S_3$  avec quatre Mn (+ IV). Cette espèce va être oxydée une dernière fois. Le transfert d'électron est là aussi couplé à un départ de proton. On obtient alors l'espèce  $S_4$  qui possède un Mn de degré d'oxydation + V. C'est cette espèce qui va réaliser un transfert d'atome d'oxygène sur un ligand aqua. Il y a ensuite départ de la molécule de dioxygène formée.

Malgré un nombre important de travaux de recherche, de structures cristallines et d'analyses par spectroscopie par résonnance paramagnétique électronique (RPE) réalisés en particulier par Nicholas Cox *et al.*, des questions restent en suspens. <sup>21b</sup> Comment le PSII libère-t-il du dioxygène à l'état triplet alors que les réactifs sont des molécules d'eau à l'état singulet ? Quelles sont les structures exactes des états  $S_3$  et  $S_4$  ? Sur quels manganèses sont liées les molécules d'eau qui vont réagir ? Même si ces questions n'ont pas encore de réponses, cette enzyme est une source d'inspiration pour développer les réactions par transfert d'atome d'oxygène en réalisant une espèce métal-oxo par activation oxydante d'une molécule d'eau grâce à la lumière.

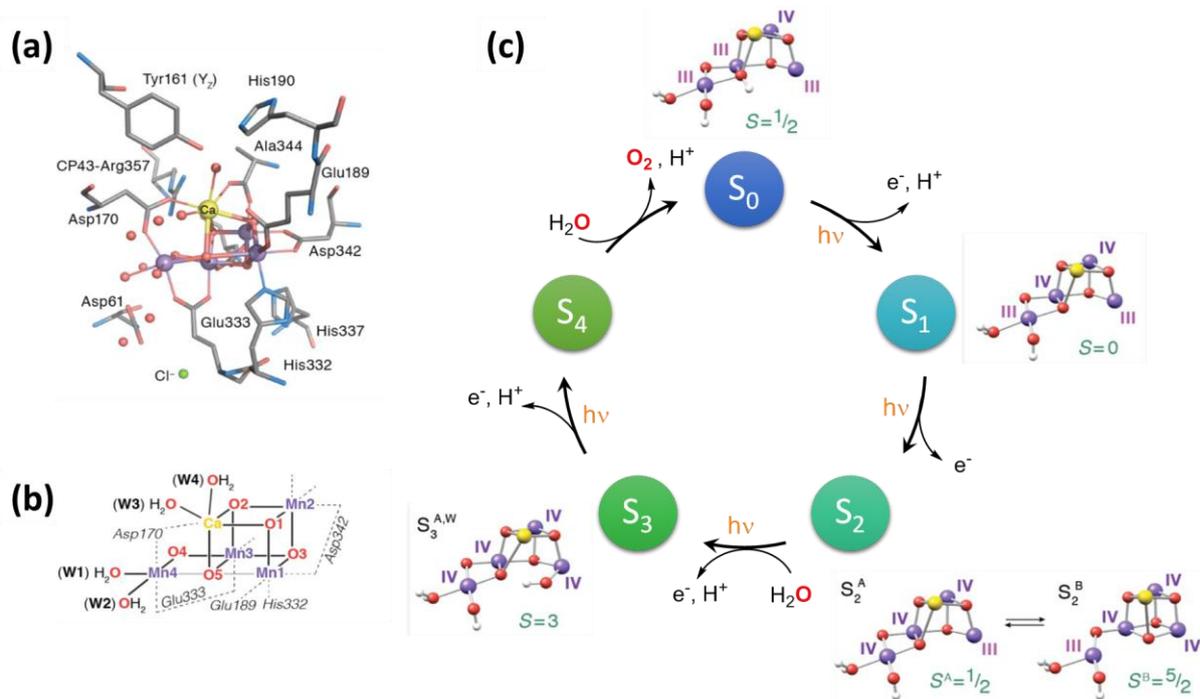


Figure 9 : OEC a) Cluster dans son environnement ; b) schéma du cluster ; c) cycle de Kok ; figures provenant de la Réf. <sup>21b</sup>

Cette section a donc mis en évidence des systèmes naturels particulièrement efficaces pour l'oxydation grâce à des réactions par transfert d'atome d'oxygène. Cependant dans le cas du cytochrome P450 il faut fournir des électrons alors que dans le cas du PSII ils sont libérés. Les espèces actives métal-oxo de ces systèmes biologiques semblent être de bons modèles pour oxyder des liaisons C-H ou C-C inactives. Comment former ces espèces de manière synthétique? Est-ce transposable aux réactions par transfert d'azote ?

## C) Formation de l'espèce active

Au cours de la réaction par transfert d'atome(s), le complexe métallique va être oxydé plusieurs fois jusqu'à atteindre l'espèce active de haut degré d'oxydation. Cette partie va permettre de mieux comprendre la structure de ces espèces et leur formation.

### 1. Espèces actives pour le transfert d'atome d'oxygène

#### a) Pourquoi le métal-oxo ?

Les métaux à haut degré d'oxydation ont un intérêt particulier. Ce sont des oxydants puissants en biologie et en chimie. Les complexes dont le centre métallique a un degré d'oxydation élevé sont répartis dans deux catégories selon leur rôle : soit ils permettent de réaliser des oxydations, c'est le

cas par exemple de  $\text{MnO}_4^{2-}$  ou du cytochrome P450 ; soit ils servent de plateforme organisationnelle entre le substrat et l'oxydant initial, c'est ce que l'on appelle des complexes métallotemplates. Le complexe de titane utilisé lors de l'époxydation asymétrique de Sharpless en est un très bon exemple.

Terrence J. Collins remarquait en 1994 que, sur les 102 000 complexes de cuivre découverts depuis 1965, seul le complexe  $[\text{CuF}_6]^{2-}$  possédait un  $\text{Cu}^{\text{IV}}$ . Dans le cas des complexes de fer, durant cette même période seulement 0,2 % des complexes possédaient un centre métallique de degré d'oxydation supérieur à + III. <sup>23</sup> Par conséquent, les espèces à haut degré d'oxydation ne sont pas formées de manière triviale et plusieurs études ont été nécessaires pour améliorer leur formation et leur caractérisation. <sup>24</sup>

Dans le cas des transferts d'atome d'oxygène, l'espèce active est souvent un intermédiaire métal-oxo comme dans les cas du cytochrome P450 et du PSII. C'est une molécule possédant un centre métallique à haut degré d'oxydation lié à un ligand oxo. Cependant d'autres intermédiaires sont susceptibles d'être réactives comme le complexe hydroxo ou hydroperoxo. G. Yin a montré les relations entre ces trois espèces. <sup>5b</sup> Pour cela il a étudié un complexe de manganèse,  $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{EBC})(\text{OH})_2]$  (Figure 10). Le centre métallique est au degré d'oxydation + IV. Le ligand permet d'éviter toute dimérisation du complexe par gêne stérique. En faisant varier le pH de la solution Yin obtient ainsi les espèces  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}$  et  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{=O}$ . Ces deux complexes sont testés pour l'oxydation de substrats. L'espèce  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}$  réalise bien la première étape d'abstraction de l'hydrogène du substrat. L'espèce  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2$  qui est alors formée est cependant incapable de réaliser la seconde étape : le *rebound mechanism*. Au contraire, l'espèce  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$  formée à partir de  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{=O}$  en est capable. Quant à l'espèce  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OOH}$ , elle est également réactive et démontre un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les deux premiers complexes. Son utilisation est cependant beaucoup moins sélective que  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{=O}$ . Cela montre l'intérêt de l'espèce métal-oxo pour réaliser les réactions de transfert d'atome d'oxygène. Elle va permettre de bien réaliser l'oxydation mais en plus d'augmenter la sélectivité. L'utilisation de ces espèces en catalyse sera discutée en particulier au cours du Chapitre III.

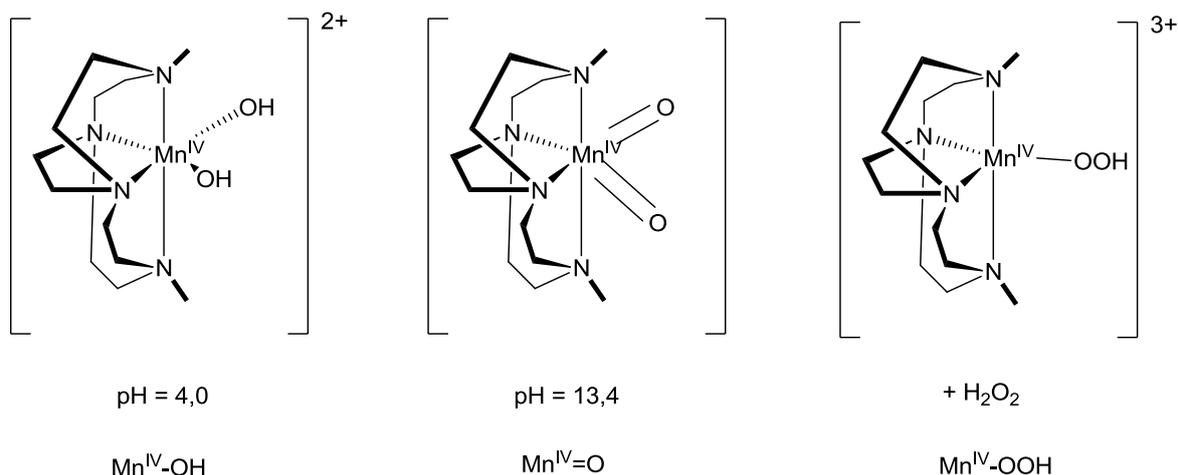


Figure 10 : Intermédiaires oxydants générés à partir du complexe  $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{EBC})]$  selon les conditions opératoires. <sup>5b</sup>

### b) Quelles sources d'oxygène ?

Afin de former les espèces actives métal-oxo, il faut disposer d'une source d'oxygène. Le dioxygène est une source d'oxygène courante, utilisée notamment par le cytochrome P450. Comme

expliqué ci-dessus, pour pouvoir former l'espèce métal-oxo à partir de dioxygène, il faut fournir des électrons et des protons. Il y a donc une consommation d'électrons. Autre inconvénient, on se trouve en milieu fortement oxydant. C'est également le cas lorsqu'on utilise du peroxyde d'hydrogène ou des peracides à la place du dioxygène. Il faut alors un matériel résistant à ces conditions ce qui est plus coûteux. Il est aussi plus difficile d'avoir une bonne sélectivité.

D'autres oxydants oxygénés sont également utilisés tels que l'iodosylbenzène (PhIO), le diacétyodobenzène (PhI(OAc)<sub>2</sub>) ou encore l'hypochlorite de sodium (NaOCl). Ce type d'oxydant est utilisé entre autre avec le catalyseur de Jacobsen. Cependant, dans le cas des oxydants halogénés, des déchets polluants seront à traiter suite à la catalyse. Il faut également faire attention au pH de la solution. NaOCl est certes un bon oxydant mais c'est également une base qui peut changer les conditions du milieu et influencer sur la réactivité.

Une autre source d'oxygène possible est l'eau. Très abondante sur Terre, cette molécule est la source d'oxygène du PSII. Dans ce cas-là, l'espèce métal-oxo est générée par deux oxydations et déprotonations successives de l'espèce métal-aqua (M-OH<sub>2</sub>). Il est alors possible d'envisager d'utiliser les protons et les électrons libérés pour la production d'hydrogène ou la réduction de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (Figure 11). Cette stratégie permet de partir d'une source d'oxygène très peu chère et de ne produire que des déchets réutilisables et non polluants.

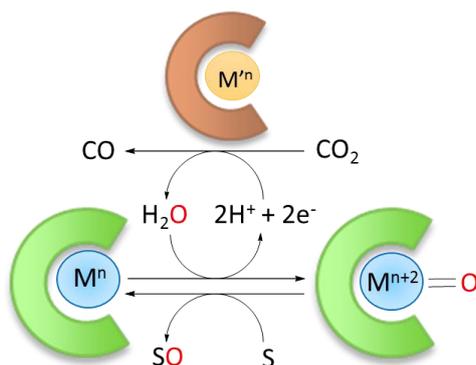


Figure 11 : Utilisation de l'eau comme source d'oxygène, de protons et d'électrons pour oxyder des substrats et réduire du CO<sub>2</sub>.

## 2. Espèces actives pour le transfert d'azote

### a) Pourquoi le métal-nitrène ?

Dans le cas des transferts d'azote, l'espèce active est un intermédiaire métal-nitrène. Cette espèce possède une double liaison métal-azote. Plus qu'à l'espèce métal-oxo, c'est à l'espèce métal-carbène qu'il faut comparer l'intermédiaire métal-nitrène. En effet, un nitrène est l'analogue azoté du carbène. C'est une espèce monovalente neutre possédant six électrons de valence, qui a été découverte à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par Ferd Tiemann.<sup>25</sup> Deux configurations électroniques sont possibles comme dans le cas des carbènes. L'azote porte quatre électrons non liants au sein de ses orbitales p. Deux électrons vont former un doublet non liant. Les deux autres peuvent soit être dans la même orbitale et ainsi former un deuxième doublet non liant, soit se situer dans deux orbitales p distinctes et former alors

une espèce diradicalaire (Figure 12). La première configuration a un état de spin singulet (S) alors que la seconde est dans un état triplet (T).<sup>26</sup>

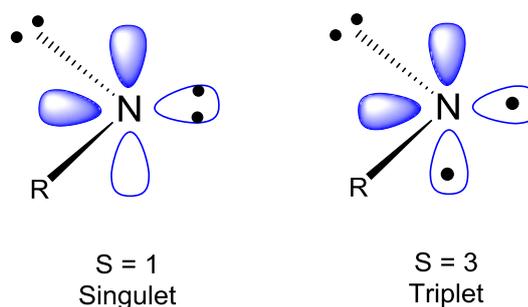


Figure 12 : Etats électroniques possibles du nitrène.<sup>27</sup>

L'intérêt autour de ces molécules s'est développé car elles sont susceptibles de s'insérer dans de nombreux types de liaisons. Dès 1930, Curtius montre que l'azoture de sulfonyle ( $\text{RSO}_2\text{N}_3$ ) peut aminer le benzène.<sup>28</sup> Cet exemple a été largement étendu au début des années 1960 par les groupes de Breslow,<sup>29</sup> Lwowski<sup>30</sup> ou encore Anastassiou.<sup>31</sup> Les rendements obtenus sont corrects et le seul déchet est le diazote. Cependant la sélectivité est très mauvaise. C'est à la fin des années 1960 que Kwart et Khan ont l'idée de combiner du cuivre métallique avec un nitrène pour réaliser des transferts d'azote de manière plus efficace.<sup>32</sup> Le centre métallique va permettre de stabiliser l'état singulet du nitrène. En effet, d'après la règle de Hund, l'état triplet du nitrène libre est le plus stable, mais il induit une réactivité radicalaire ce qui entraîne une forte diminution de la sélectivité. En coordonnant le nitrène à un métal, l'état singulet est alors stabilisé, ce qui favorise un processus concerté plus sélectif.<sup>26</sup>

De Bruin liste les différentes espèces actives possibles.<sup>33</sup> Le métal peut être lié à l'azote par une double liaison. L'espèce métal-imido est ainsi très similaires à l'espèce métal-oxo actives pour le transfert d'atome d'oxygène ou à une espèce métal-carbène de Schrock. Mais l'espèce métal-nitrène, semblable à une espèce métal-carbène de Fisher, dans laquelle le métal n'est pas oxydé est l'espèce active la plus souvent proposée dans le cas des transferts d'azote. Une autre forme de résonance est également possible : le métal-nitrène radical où la liaison métal-azote est simple et l'azote porte un radical. Cette forme est aussi appelé métal-imidyl. Cette forme étant bien plus réactive de par la présence du radical, elle est moins observée. De plus le radical est susceptible d'être délocalisé ce qui complexifie sa détection. La différence entre ces formes limites est la charge du ligand azoté et le degré d'oxydation du centre métallique comme le montre la Figure 13. La nature électronique de l'espèce active dépend bien sûr des ligands et des centres métalliques.

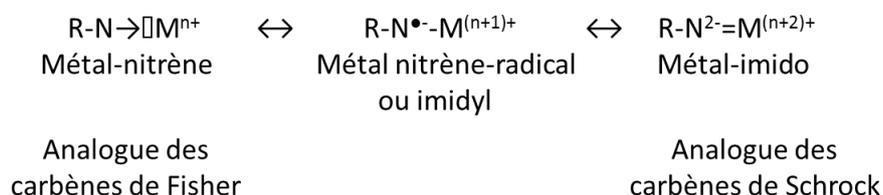


Figure 13 : Les différentes formes de résonance possibles de la liaison M-N.

### b) Quelles sources d'azote ?

Une source d'azote proposée par Kwart et Khan en 1967 est l'azoture d'alkyle (Figure 14) qui en se décomposant produit du diazote et un nitrène.<sup>32</sup> Le nitrène va ensuite se coordonner au centre métallique qui va à son tour aminer le substrat. Cependant il y a un risque que le nitrène réagisse avec le substrat directement. En effet, dans une réaction catalytique on place le complexe métallique en très faible quantité par rapport au substrat et à la source d'azote. Dans ce cas, l'azoture réagit préférentiellement avec le substrat et on retrouve des problèmes de sélectivité. Un autre inconvénient de l'azoture est sa synthèse. En effet celle-ci nécessite un précurseur possédant déjà ce groupement ainsi qu'un réactif avec un bon groupe partant. Il faudrait donc utiliser deux molécules de grand intérêt pour aminer un simple hydrocarbure et obtenir ainsi un réactif de moins grand intérêt. Le coût serait donc trop important. De plus les conditions peuvent se révéler délicates. L'azoture n'est donc pas une source d'azote écologique et économique.

D'autres sources d'azote sont possibles comme les dichloramines utilisées par Breslow,<sup>34</sup> ou encore les N-tosyloxycarbamates de Lebel (Figure 14).<sup>35</sup> Cependant la source azotée la plus utilisée et la plus efficace reste les iminoiodanes décrits en premier par Yamamoto<sup>36</sup> et Abramovitch.<sup>37</sup> Les iminoiodanes de formule  $\text{PhI}=\text{NSO}_2\text{R}$  sont les cousins azotés de l'iodosylbenzène (Figure 14). Ces composés sont souvent décrits comme des dérivés d'iode hypervalent mais des calculs théoriques récents semblent cependant montrer que la liaison I-N serait plutôt une liaison dative de l'iode vers l'azote.<sup>38</sup> Si leur structure est discutée, leur réactivité n'est plus à prouver. Ces produits sont cependant délicats à synthétiser et doivent être conservés sous argon à  $-20^\circ\text{C}$ . Afin d'éviter ce problème d'isolement de l'iminoiodane, Che<sup>39</sup> et Du Bois<sup>40</sup> ont développé sa synthèse *in situ*. En présence de sulfonamide,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  réagit *in situ* pour donner l'iminoiodane qui va transférer le nitrène au catalyseur métallique permettant ainsi un meilleur contrôle de la sélectivité et de bien meilleurs rendements.

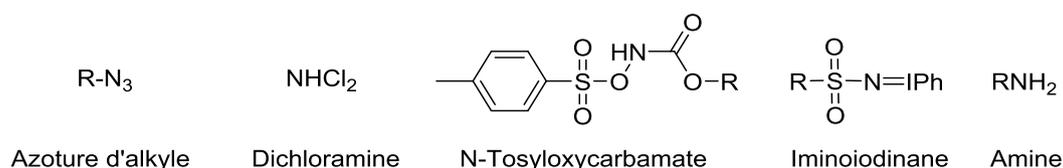


Figure 14 : Sources d'azotes possibles pour les réactions par transfert d'azote.

Une amine primaire n'est souvent pas assez active pour former le nitrène en présence d'un centre métallique. Cependant, en comparant au transfert d'atome d'oxygène où il est possible d'utiliser l'eau comme source d'oxygène, on peut imaginer qu'en utilisant le bon oxydant on pourrait par déprotonation et oxydation successive former l'espèce métal-nitrène. La synthèse *in situ* de l'iminoiodane nous indique que cela semble possible à condition d'utiliser des amines activées tel que les sulfonamides. Cela permettrait d'utiliser une amine comme source d'azote et donc de réaliser une économie d'atome. Générer une espèce métal-oxo ou métal-nitrène par oxydation, respectivement, d'une espèce métal-aqua ou métal-amine nécessite une source d'énergie dont le choix est important.

### 3. Source d'énergie

La source énergétique est un paramètre non négligeable surtout dans le domaine de la chimie verte. On peut notamment citer : l'énergie chimique, l'énergie électrochimique ou l'énergie lumineuse.

Pour utiliser l'énergie chimique, il faut placer dans le milieu une molécule oxydante. Cette molécule va permettre d'augmenter le degré d'oxydation du catalyseur afin de former l'espèce réactive. Elle doit avoir un potentiel d'oxydoréduction supérieur à celui du catalyseur afin de capter les électrons. L'oxydation des substrats par ce réactif doit cependant rester limitée. Dans ce contexte, les quatre oxydants les plus utilisés sont les suivants : le nitrate de cérium et d'ammonium (CAN), l'oxone, le periodate de sodium et enfin le complexe cationique tris(bipyridine)ruthénium (+III) (noté  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ). L'intérêt du CAN est d'être commercial et d'avoir une faible absorption en UV-visible ce qui permet de suivre la réaction par spectroscopie. Cependant il n'est stable qu'en milieu acide et il est susceptible d'oxyder l'eau en dioxygène.<sup>41</sup> Il est à noter que dans le cas du transfert d'azote, John F. Berry a montré que l'utilisation de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  permet de réaliser l'amination d'éthylbenzène en utilisant un sulfonamide comme source d'azote.<sup>5a</sup> L'oxone et le periodate de sodium sont des oxydants à deux électrons. Ils sont donc susceptibles de fournir eux-mêmes un atome d'oxygène limitant l'utilisation de la source choisie. De plus, la formation de l'espèce active par oxydation du catalyseur se réalise en plusieurs étapes nécessitant un seul électron à chaque fois, ces oxydants à deux électrons risquent donc de dégrader plus facilement les catalyseurs.<sup>41</sup> Enfin  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  est utilisable à pH neutre, cependant il est susceptible de se décomposer et absorbe fortement dans le domaine visible ce qui complique un suivi de la réaction par spectroscopie UV-visible.<sup>41</sup> Le choix d'une source d'oxydants chimiques est donc délicat afin de permettre à la fois une bonne réactivité du catalyseur et un suivi de la réaction.

L'approche électrochimique permet d'éviter l'utilisation de molécules supplémentaires dans le milieu. Il faut cependant des électrodes et un montage particulier pour pouvoir réaliser la réaction. Il faut également bien choisir le solvant afin de ne pas être limité par l'oxydation du solvant. Le potentiel appliqué peut viser l'oxydoréduction du catalyseur ou de la source d'atome. Murray a montré, entre autres, la possibilité d'électroactiver des porphyrines de manganèse soit en oxydant les catalyseurs directement,<sup>42</sup> soit en formant du peroxyde d'hydrogène par réduction électrochimique de dioxygène afin de catalyser l'époxydation d'alcènes.<sup>43</sup> Il est également possible de fixer le catalyseur sur l'électrode afin de favoriser sa stabilité.<sup>44</sup>

Enfin l'énergie lumineuse est l'énergie la plus écologique. Pour cela il faut un chromophore pour capter un photon. Puis, comme dans le cas du PSII, il faut réaliser une séparation de charge. Afin d'effectuer l'oxydation du catalyseur, il faut qu'il y ait un transfert d'électron du catalyseur vers le chromophore. Par exemple, Calvin a décrit en 1986 la photooxydation d'un complexe porphyrinique de manganèse en utilisant le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et l'accepteur d'électron  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  (Figure 15).<sup>45</sup> Une fois le chromophore excité, il est oxydé par l'accepteur d'électron. Dans cet exemple, l'espèce oxydante  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  est ainsi formée de manière photo-induite. Cette espèce peut ensuite oxyder le catalyseur. Il peut être intéressant de lier le chromophore et le catalyseur afin de former une dyade qui réalisera un transfert d'électron vectoriel plus efficace. La chimie clic permet de réaliser facilement un groupement triazole permettant de lier ces deux entités et de transférer les électrons de l'un à l'autre.<sup>46</sup> Il faut également bien choisir le chromophore afin de pouvoir le réduire grâce au

catalyseur. Cette énergie demande de nombreuses optimisations mais c'est la plus propre. Elle tend à être de plus en plus utilisée et développée.

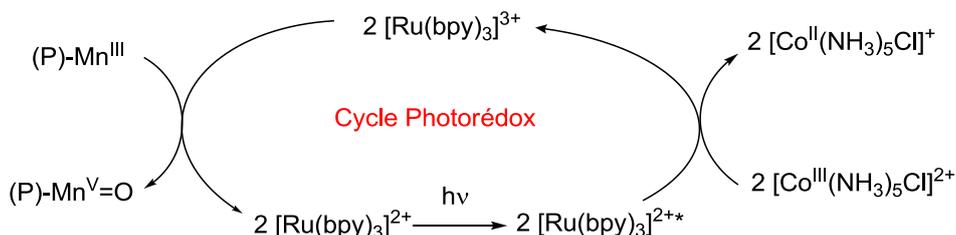


Figure 15 : Schéma de photooxydation d'un complexe porphyrinique de manganèse décrit par Calvin. <sup>45</sup>

Dans le cas des réactions par transfert d'azote ou d'atome d'oxygène, l'espèce active souhaitée est donc un complexe possédant un centre métallique à haut degré d'oxydation. Afin de diminuer l'impact sur l'environnement, il faudrait pouvoir utiliser l'énergie lumineuse et une source telle que l'eau ou une amine afin de ne libérer que des protons et des électrons comme produits secondaires. Cependant, cette approche demande des études poussées, tant sur les catalyseurs et leur réactivité que sur les conditions de photoactivation, afin de mettre en place des systèmes efficaces pouvant rivaliser avec les procédés industriels.

## D) Objectifs de ce travail de thèse

Ce travail s'inscrit dans un objectif : développer les réactions par transfert d'atome(s) afin d'activer des liaisons C-H et C-C de manière écologique. Deux voies ont été explorées : les réactions par transfert d'atome d'oxygène et celles de groupement azoté. Malgré des années de recherche à leur sujet, des lacunes sont encore présentes dans la réactivité des catalyseurs utilisés. Cela peut provenir de la structure même du complexe comme de la manière dont il est activé. Toujours est-il qu'à l'heure actuelle, aucun système n'est capable de réagir efficacement de façon propre et durable. Au cours de ce projet de recherche, nous nous sommes proposé d'apporter une pierre à l'édifice en mettant en œuvre deux stratégies bien distinctes.

Dans le cas des réactions par transfert d'atome d'oxygène, l'étude de nouveaux complexes a été privilégiée. La synthèse de nouveaux ligands a donc été développée, leur design ayant été inspirés de précédents travaux que nous détaillerons dans le Chapitre II. Ils possèdent un squelette dipyrrole, présent dans les porphyrines et les BODIPY, et deux pyridines ou deux benzimidazoles complètent la structure. Nous verrons également que le complexe de zinc dérivé du premier ligand présente des propriétés de fluorescence accrues par rapport au ligand libre.

Le Chapitre III présentera la synthèse et la réactivité des différents catalyseurs visés pour la réaction par transfert d'atome d'oxygène. Les complexes de ruthénium ayant montré un fort potentiel à former des espèces métal-oxo réactives, la synthèse des complexes de ruthénium associés à nos nouveaux ligands a donc été réalisée. Après leur caractérisation complète, la formation d'espèce ruthénium-oxo ainsi que la réactivité de ces complexes seront détaillées.

Les réactions par transfert d'azote seront abordées à partir du Chapitre IV. Parmi la diversité des catalyseurs utilisés pour cette réaction, notre intérêt s'est porté sur le dimère  $Rh_2(esp)_2$  très utilisé mais dont le mécanisme d'activation est peu connu. Diverses méthodes telles que la spectroscopie RPE, la spectroscopie UV-visible couplée à l'électrochimie ou encore la spectrométrie de masse, ont permis de mieux caractériser les espèces intermédiaires. Nous présenterons comment elles nous ont permis de proposer un mécanisme de formation de l'espèce active par un mécanisme de type PCET.

La transposition de ce mécanisme en photocatalyse a ensuite été étudiée. La photoactivation du dimère  $Rh_2(esp)_2$  par un chromophore sous irradiation lumineuse sera ainsi exposée au cours du Chapitre V. La spectroscopie d'absorption transitoire a, tout d'abord, permis d'étudier les différents transferts d'électron ayant lieu entre le chromophore, l'accepteur d'électron et le catalyseur. Enfin pour nous rapprocher des conditions catalytiques de transfert d'atome(s) photo-induites, des études sous irradiation continue ont été effectuées.

## Bibliographie

1. Ministère-de-l'économie L'industrie chimique en France. [www.entreprises.gouv.fr/secteurs-professionnels/chimie/industrie-la-chimie](http://www.entreprises.gouv.fr/secteurs-professionnels/chimie/industrie-la-chimie) (accessed 17 June).
2. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: 1998; Vol. 30.
3. Collins, T., Essays on science and society. Toward sustainable chemistry. *Science* **2001**, *291* (5501), 48-49.
4. Bergman, R. G., Organometallic chemistry: C-H activation. *Nature* **2007**, *446* (7134), 391-393.
5. (a) Kornecki, K. P.; Berry, J. F., Evidence for a One-Electron Mechanistic Regime in Dirhodium-Catalyzed Intermolecular C-H Amination. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (21), 5827-5832; (b) Yin, G., Understanding the Oxidative Relationships of the Metal Oxo, Hydroxo, and Hydroperoxide Intermediates with Manganese(IV) Complexes Having Bridged Cyclams: Correlation of the Physicochemical Properties with Reactivity. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (2), 483-492; (c) Khade, R. L.; Zhang, Y., Catalytic and Biocatalytic Iron Porphyrin Carbene Formation: Effects of Binding Mode, Carbene Substituent, Porphyrin Substituent, and Protein Axial Ligand. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (24), 7560-7563.
6. Dugger, R. W.; Ragan, J. A.; Ripin, D. H. B., Survey of GMP bulk reactions run in a research facility between 1985 and 2002. *Organic Process Research & Development* **2005**, *9* (3), 253-258.
7. Buda, F. Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures. Institut national polytechnique de Lorraine, 2006.
8. Behr, A.; Neubert, P., Oxidations. In *Applied Homogeneous Catalysis*, KGaA, W.-V. V. G. C., Ed. Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012; pp 437-455.
9. Katsuki, T.; Sharpless, K. B., The first practical method for asymmetric epoxidation. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (18), 5974-5976.
10. Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Salen)manganese complex. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (7), 2803-2806.
11. Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L., Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (18), 7063-7064.
12. Kagan, H. B.; Tabart, M., Chiralité et synthèse asymétrique en chimie thérapeutique. *L'actualité chimique* **2015**, *393-394*, 31-38.
13. Behr, A.; Neubert, P., Aminations. In *Applied Homogeneous Catalysis*, KGaA., W.-V. V. G. C., Ed. Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: 2012; pp 455-473.
14. Steinborn, D.; Taube, R., Zur Komplekxkatalyse der Aminomethylierung und Aminierung von Olefinen. *Zeitschrift für Chemie* **1986**, *26* (10), 349-359.
15. Coulson, D. R., Catalytic addition of secondary amines to ethylene (Contribution No. 1720). *Tetrahedron Letters* **1971**, *12* (5), 429-430.
16. Bertini, I.; Gray, H. B.; Stiefel, E. I.; Valentine, J. S., Biological Inorganic Chemistry : Structure and reactivity. University Science Books: 2007; pp 16-20, 278-318, 468-507.
17. Hili, R.; Yudin, A. K., Making carbon-nitrogen bonds in biological and chemical synthesis. *Nature Chemical Biology* **2006**, *2* (6), 284-287.
18. (a) Danielson, P. B., The Cytochrome P450 Superfamily: Biochemistry, Evolution and Drug Metabolism in Humans. *Current Drug Metabolism* **2002**, *3* (6), 561-597; (b) Meunier, B.; de Visser, S. P.; Shaik, S., Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (9), 3947-3980.
19. Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S., Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center. *Science* **2004**, *303* (5665), 1831-1838.

20. Aukauloo, A.; Leibl, W.; Rutherford, A. W., L'énergie solaire Water photolysis by molecular biomimetics. *L'actualité chimique* **2007**, *308*, 42-50.
21. (a) Krewald, V.; Retegan, M.; Cox, N.; Messinger, J.; Lubitz, W.; DeBeer, S.; Neese, F.; Pantazis, D. A., Metal oxidation states in biological water splitting. *Chemical Science* **2015**, *6* (3), 1676-1695; (b) Retegan, M.; Krewald, V.; Mamedov, F.; Neese, F.; Lubitz, W.; Cox, N.; Pantazis, D. A., A five-coordinate Mn(IV) intermediate in biological water oxidation: spectroscopic signature and a pivot mechanism for water binding. *Chemical Science* **2016**, *7* (1), 72-84.
22. (a) Kok, B.; Forbush, B.; McGloin, M., Cooperation of charges in photosynthetic O<sub>2</sub> evolution : a linear four step mechanism. *Photochemistry and Photobiology* **1970**, *11* (6), 457-475; (b) Joliot, P.; Barbieri, G.; Chabaud, R., Un nouveau modèle des centres photochimiques du système II\*. *Photochemistry and Photobiology* **1969**, *10* (5), 309-329.
23. Collins, T. J., Designing Ligands for Oxidizing Complexes. *Accounts of Chemical Research* **1994**, *27* (9), 279-285.
24. (a) Holm, R. H., Metal-centered oxygen atom transfer reactions. *Chemical Reviews* **1987**, *87* (6), 1401-1449; (b) Park, Y.; Kim, Y.; Chang, S., Transition Metal-Catalyzed C-H Amination: Scope, Mechanism, and Applications. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (13), 9247-9301.
25. Tiemann, F., Ueber die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Amidoxime. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1891**, *24* (2), 4162-4167.
26. Dequizez, G. Transferts de nitrène catalysés par les métaux de transition. Développement de nouvelles réactions pour la difonctionnalisation d'alcènes et application en synthèse. 2013.
27. Dequizez, G.; Pons, V.; Dauban, P., Nitrene Chemistry in Organic Synthesis: Still in Its Infancy? *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (30), 7384-7395.
28. Curtius, T.; Rissom, J.; Kraemer, G.; Vorbach, C.; Meier, H.; Bottler, H.; Hasse, G.; Raudenbusch, W.; Tüxen, R.; Derlon, H., Die Umsetzungen der Sulfonylazide. *Journal für praktische Chemie* **1930**, *125*, 303-424.
29. Sloan, M. F.; Renfrow, W. B.; Breslow, D. S., Thermal reactions of sulfonyl azides with aliphatic hydrocarbons. *Tetrahedron Letters* **1964**, *5* (39), 2905-2909.
30. Lwowski, W.; Mattingly, T. W., The Decomposition of Ethyl Azidoformate in Cyclohexene and in Cyclohexane. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87* (9), 1947-1958.
31. Anastassiou, A. G.; Simmons, H. E.; Marsh, F. D., Cyanonitrene. Reaction with Saturated Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87* (10), 2296-2297.
32. Kwart, H.; Khan, A. A., Copper-Catalyzed Decomposition of Benzenesulfonyl Azide in Cyclohexene Solution. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (8), 1951-1953.
33. Suarez, A. I. O.; Lyaskovskyy, V.; Reek, J. N. H.; van der Vlugt, J. I.; de Bruin, B., Complexes with Nitrogen-Centered Radical Ligands: Classification, Spectroscopic Features, Reactivity, and Catalytic Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (48), 12510-12529.
34. Breslow, D. S.; Sloan, M. F., A new synthesis of sulfonylnitrenes. *Tetrahedron Letters* **1968**, *9* (51), 5349-5352.
35. Huard, K.; Lebel, H., N-Tosylloxycarbamates as Reagents in Rhodium-Catalyzed C-H Amination Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (20), 6222-6230.
36. Yorinobu, Y.; Tamotsu, Y.; Makoto, O., Synthesis and reaction of new type I-N ylide, N-tosyliminoiodinane. *Chemistry Letters* **1975**, *4* (4), 361-362.
37. Abramovitch, R. A.; Bailey, T. D.; Takaya, T.; Uma, V., Reaction of methanesulfonyl nitrene with benzene. Attempts to generate sulfonyl nitrenes from sources other than the azides. *The Journal of Organic Chemistry* **1974**, *39* (3), 340-345.
38. Ivanov, A. S.; Popov, I. A.; Boldyrev, A. I.; Zhdankin, V. V., The I=X (X=O,N,C) Double Bond in Hypervalent Iodine Compounds: Is it Real? *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (36), 9617-9621.
39. Au, S.-M.; Huang, J.-S.; Che, C.-M.; Yu, W.-Y., Amidation of Unfunctionalized Hydrocarbons Catalyzed by Ruthenium Cyclic Amine or Bipyridine Complexes. *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65* (23), 7858-7864.

40. Espino, C. G.; Du Bois, J., A Rh-Catalyzed C-H Insertion Reaction for the Oxidative Conversion of Carbamates to Oxazolidinones. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (3), 598-600.
41. Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B., Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (24), 11863-12001.
42. Creager, S. E.; Murray, R. W., Electrochemical reactivity of manganese(II) porphyrins. Effects of dioxygen, benzoic anhydride, and axial ligands. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26* (16), 2612-2618.
43. Nishihara, H.; Pressprich, K.; Murray, R. W.; Collman, J. P., Electrochemical olefin epoxidation with manganese meso-tetraphenylporphyrin catalyst and hydrogen peroxide generation at polymer-coated electrodes. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29* (5), 1000-1006.
44. Morlanés, N.; Takanabe, K.; Rodionov, V., Simultaneous Reduction of CO<sub>2</sub> and Splitting of H<sub>2</sub>O by a Single Immobilized Cobalt Phthalocyanine Electrocatalyst. *ACS Catalysis* **2016**, 3092-3095.
45. Maliyackel, A. C.; Otvos, J. W.; Spreer, L. O.; Calvin, M., Photoinduced oxidation of a water-soluble manganese(III) porphyrin. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1986**, *83* (11), 3572-3574.
46. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40* (11), 2004-2021.

## Chapitre II

# Nouveaux ligands F5DPPy et F5DPBI : du design pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène à la fluorescence du complexe de zinc

S'il est plutôt facile de former des espèces à haut degré d'oxydation, il est plus difficile d'induire une réactivité sélective vis-à-vis des réactions par transfert d'atome d'oxygène. Il est en particulier nécessaire que les catalyseurs puissent contenir un centre métallique dans un haut degré d'oxydation sans que le ligand ne soit lui-même un substrat. Depuis le début des années 1980, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'élaboration de ligands résistants. Il existe deux grands types de ligands : les ligands innocents et les ligands non-innocents. Les ligands innocents ne participent que très faiblement dans la description électronique du complexe métallique dans ses divers états d'oxydation alors que ceux non-innocents possèdent des propriétés d'oxydoréduction. Le design des ligands est primordial car ces derniers doivent permettre de stabiliser l'espèce active sans pour autant diminuer sa réactivité. Ils peuvent également permettre de régler les potentiels d'oxydation par exemple en facilitant le départ de proton.

Après un tour d'horizon des ligands utilisés pour former des catalyseurs réalisant l'oxydation, les nouveaux ligands qui ont été élaborés au cours de cette thèse seront présentés ainsi que leurs caractérisations.

### A) Etat de l'art sur les familles de ligands utilisés en catalyse d'oxydation

Au cours de ces dernières années, de très nombreux complexes ont été développés afin de réaliser des réactions de transfert d'atome d'oxygène. Nous nous concentrerons sur les quatre plus grandes familles de ligands qui ont marqué le domaine de la catalyse d'oxydation. Ce sont à la fois les familles où il y a eu le plus de ligands mais également celles où les résultats ont été les plus marquants.

#### 1. Les porphyrines

L'une des premières familles à avoir été étudiée est celle des porphyrines.<sup>1</sup> En effet, ce sont des ligands très distribués dans la nature : chlorophylles, hémoglobines, cytochromes P450,... A l'instar de ce dernier exemple, certaines enzymes possèdent un complexe porphyrinique comme centre réactionnel. Les porphyrines sont des ligands cycliques, tétradentates, complètement conjugués et dianioniques. Les quatre atomes d'azote de la cavité porphyrinique imposent une géométrie plan carré

autour du centre métallique. La nature non-innocente des porphyrines permet de stocker un équivalent oxydant ou réducteur. Grâce à cette propriété, les porphyrines permettent d'accéder à des complexes métalliques très oxydants ou réducteurs.

Divers centres métalliques ont été utilisés avec cette famille de ligand. En particulier, les porphyrines de fer ont permis de mimer le cytochrome P450.<sup>2</sup> Mais d'autres métaux ont aussi été étudiés comme le manganèse, le molybdène ou encore le cobalt. En 1979, Groves utilise ainsi pour la première fois des métalloporphyrines pour réaliser des réactions d'époxydation. Les porphyrines utilisées possèdent des groupements aryles en position *meso*, comme la tétraphénylporphyrine ou TPP.<sup>2</sup> Dès les années 80, de nombreuses porphyrines de ruthénium ont été développées pour réaliser des époxydations d'alcènes ou des hydroxylations d'alcane. Le ruthénium permet d'obtenir des espèces de haut degré d'oxydation plus stables que leurs analogues de fer. En effet, ce métal est bas spin et son champ cristallin est plus important que celui du fer. Par conséquent pour un même ligand et un même degré d'oxydation, l'énergie du complexe de ruthénium sera plus basse que celui du fer. Les complexes ainsi obtenus ont donc une meilleure stabilité diminuant ainsi la labilité des ligands et donc limitant la dégradation du catalyseur.<sup>1d</sup>

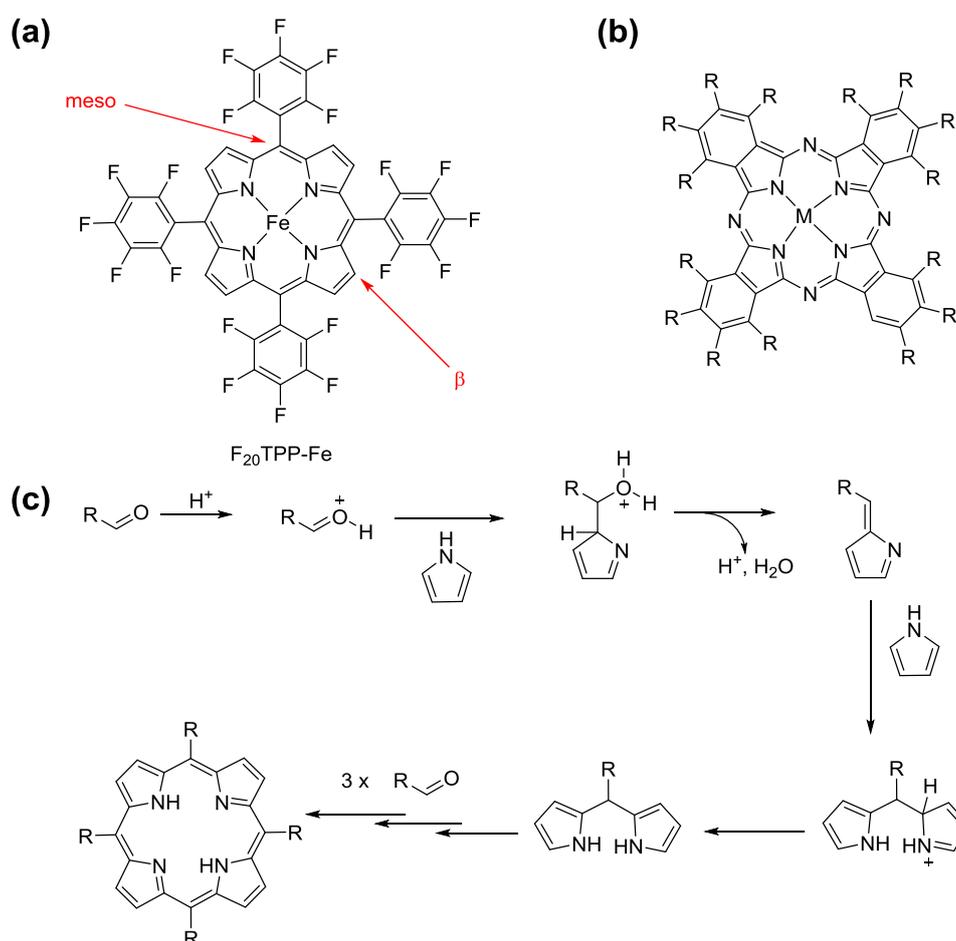


Figure 1 : (a) Structure de la porphyrine de fer  $F_{20}TPP-Fe$  ; (b) Structure d'un complexe de phthalocyanine ; (c) Synthèse d'une porphyrine.

La versatilité de la plateforme tétrapyrrolique est un atout pour cette famille. La possibilité de fonctionnaliser les positions  $\beta$  et *meso* permet de protéger le ligand qui pourrait subir une abstraction d'hydrogène de la part de l'espèce active et ainsi conduire à la dégradation du catalyseur.<sup>3</sup> Cela permet également de moduler la densité électronique du ligand et donc son pouvoir donneur ce qui va influencer

sur le centre métallique. En effet, un groupement donneur va enrichir la densité électronique du ligand qui sera plus à même de fournir un électron au centre métallique permettant ainsi à la porphyrine de jouer le rôle de réducteur comme dans le cas du cytochrome P450 où l'espèce active est un fer (+IV) avec un radical et une charge positive sur la porphyrine. Une des porphyrines les plus utilisées est la F<sub>20</sub>TPP-Fe qui possède des groupements pentafluorophényles en position *meso* (Figure 1-a).<sup>1b</sup> Les fluors permettent à la fois de protéger le phényle de l'oxydation et de moduler le caractère donneur du ligand par leur pouvoir électroattracteur.

Le design des porphyrines est même allé plus loin. Afin d'améliorer la réactivité et surtout la sélectivité des complexes, des porphyrines piquet ou panier ont été synthétisées.<sup>4</sup> Les substituants des porphyrines piquet entraînent de l'encombrement stérique ce qui oriente l'approche du substrat. Dans le cas des porphyrines panier, une face complète du complexe est complètement bloquée.<sup>1b</sup> Le substrat est alors forcé d'attaquer l'autre face du catalyseur ce qui améliore la sélectivité.

Cependant l'inconvénient principal des porphyrines est leur synthèse (Figure 1-b). De nombreux produits secondaires, dont des oligomères et des polymères, se forment lors de la condensation des pyrroles avec l'aldéhyde. La purification du ligand est donc délicate et entraîne des pertes. Afin d'éviter ce problème de synthèse, l'utilisation de phtalocyanines peut être intéressante. Très similaires aux porphyrines, les phtalocyanines possèdent des atomes d'azotes en position *meso*, au lieu de carbones, ainsi que des 3,4-benzopyrroles à la place des pyrroles (Figure 1-b). Ces plateformes doivent cependant être fonctionnalisées afin d'être solubles dans les solvants organiques classiques.<sup>5</sup>

Les complexes de type porphyriniques élaborés présentent donc des fonctionnalités proches des sites actifs biologiques mais leur synthèse reste longue et ardue, ce qui constitue un frein à leur utilisation.

## 2. Les salens

Les salens<sup>6</sup> sont également une grande famille de ligands très utilisée en chimie de coordination. Le plus connu sert de plateforme au catalyseur de Jacobsen présenté précédemment et qui est utilisé à l'échelle industrielle. Possédant deux groupements phénol liés à un espaceur éthylènediamine par des liaisons imines, ce ligand est acyclique et dianionique. Comme pour les porphyrines, le caractère dianionique des salens permet de mieux stabiliser les hauts degrés d'oxydation du centre métallique. Le caractère acyclique et surtout la présence de deux carbones sp<sup>3</sup>, au niveau du pont diimine, permettent au complexe de ne pas être plan contrairement aux porphyrines. Le métal-oxo peut ainsi se placer dans sa géométrie la plus stable.<sup>7</sup> Cependant en aromatisant complètement le ligand, le complexe peut être plan. On peut donc choisir la géométrie du complexe et contrôler ainsi la réactivité du catalyseur.

Contrairement aux porphyrines, les salens sont beaucoup plus simples à synthétiser (Figure 2-a).<sup>8</sup> Le seul sous-produit de la dernière étape de condensation étant de l'eau, après évaporation du solvant une simple cristallisation permet de purifier le produit.<sup>9</sup>

Comme dans le cas des porphyrines, de nombreux centres métalliques ont été étudiés pour des réactions d'oxydation : chrome, ruthénium, manganèse, fer, ...<sup>9-10</sup> Cependant tous ne permettent pas d'oxyder des alcanes et des alcènes. Certains sont limités à l'oxydation de thioéthers,<sup>7</sup> tandis que d'autres ne réalisent pas le transfert d'atome d'oxygène mais des réactions de Diels-Alder, de Bayer-

Villiger ou encore des additions de Michael.<sup>9</sup> L'exemple le plus marquant reste le complexe de Jacobsen possédant un manganèse comme centre métallique qui a été présenté au cours du Chapitre I.

Les positions sur le groupement phényle du phénolate et sur la partie éthylènediamine peuvent être fonctionnalisées permettant de faire varier la stabilité du ligand vis à vis de l'espèce active mais également la stabilité de cette espèce active. Cependant, le ligand possède des points faibles présentés sur la Figure 2-a. Ces positions peuvent être fonctionnalisées par des groupements non réactifs, tels que le groupement *tert*-butyle utilisé par Jacobsen afin d'éviter la dégradation du catalyseur par polymérisation.<sup>11</sup> Malheureusement, la liaison imine reste une position fragile. Même si son hydrolyse est moins favorable en présence d'un centre métallique, ce phénomène contribue à dégrader le complexe et empêche d'obtenir une réactivité satisfaisante.

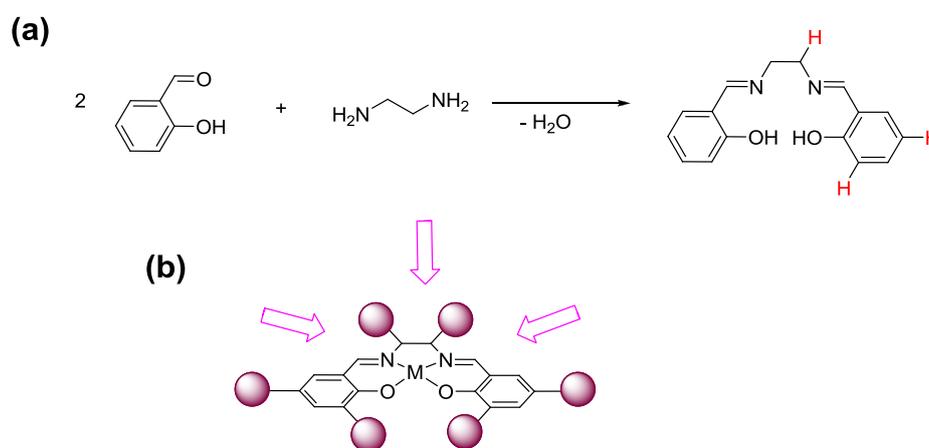


Figure 2 : a) Synthèse du SalenH<sub>2</sub> ; b) Flèches = Axes d'approche possibles du substrat, boules = positions fonctionnalisables.

La facilité avec laquelle cette plateforme peut être fonctionnalisée a permis d'améliorer l'énantiosélectivité des réactions par transfert d'atome d'oxygène. Comme le montre la Figure 2-b, l'encombrement va permettre d'influer sur l'approche du substrat et donc sur l'énantiosélectivité.<sup>9</sup> Comme pour les porphyrines panier, l'approche du substrat peut être dirigée sur une seule face du salen.<sup>12</sup>

Les salens sont donc une famille facilement modulable dont le point faible reste cependant les liaisons imines.

### 3. Les ligands tétraamido macrocycliques ou TAML

Une autre famille de ligands a été développée et étudiée entre autres par l'équipe de T. J. Collins depuis la fin des années 1980s.<sup>13</sup> Ce sont les ligands tétraamido macrocycliques (TAML) dont le design dérive des salens et des complexes de Dale Margerum.<sup>14</sup> Ce sont des ligands cycliques, non-conjugués, tétraanioniques. Les caractères cyclique et tétraanionique de ces ligands entraînent une rigidité géométrique autour du centre métallique comme pour les porphyrines et les salens. Le fait qu'ils ne soient pas conjugués va cependant diminuer leur rigidité par rapport aux familles précédentes mais

également leur densité électronique qui sera ainsi moins susceptible de compenser le haut degré d'oxydation du centre métallique de l'espèce active diminuant ainsi sa stabilité mais augmentant potentiellement sa réactivité.

La synthèse de ce type de ligand se réalise en plusieurs étapes (Figure 3). La macrocyclisation se fait en deux étapes successives *via* la formation de liaisons amides : la première étant la condensation de deux équivalents d'amines et d'un équivalent de chlorure d'acide, et la seconde consistant en la condensation d'une *ortho*-phénylènediamine et d'un diacide carboxylique. Le rendement total de cette synthèse multi-étape est autour de 20 %. <sup>15</sup>

Les liaisons métal-ligand ont lieu *via* les quatre fonctions amido. Le fer ou le manganèse sont des centres métalliques classiques pour les complexes associés à cette famille. <sup>13, 16</sup> Le ligand est tétraanionique par conséquent le haut degré d'oxydation du fer sera stabilisé par le fort caractère donneur du ligand. Il est à noter que les complexes métalliques sont assez instables en milieu acide du au processus de démétallation. <sup>13a</sup> Cette dernière remarque est également valable dans le cas des porphyrines et des salens.

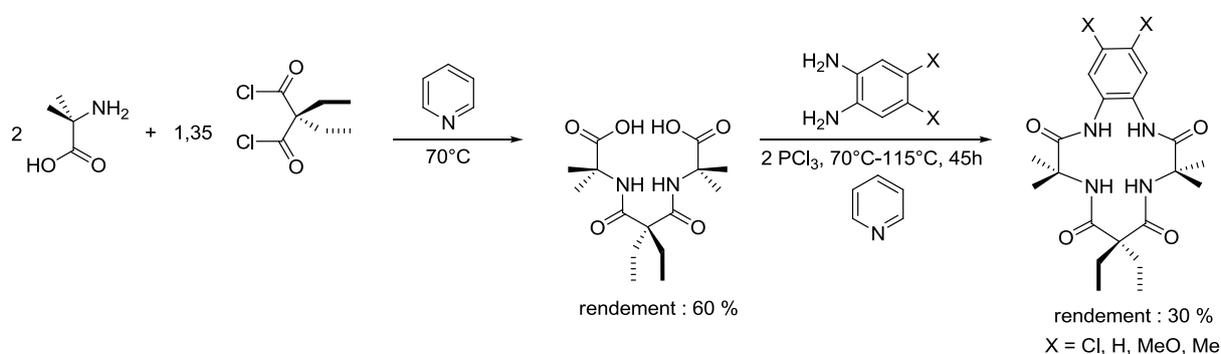


Figure 3 : Schéma de synthèse de ligand protoné TAML. <sup>15</sup>

L'optimisation de cette famille de ligand s'est faite de manière itérative :

- un nouveau ligand est créé
- la catalyse en oxydation de complexes associés est testée
- les voies de dégradations sont analysées
- les zones sensibles du ligand sont améliorées

et on réitère le processus. Cette quête d'optimisation a pris une vingtaine d'années afin d'améliorer convenablement la résistance du ligand à l'oxydation (Figure 4). Elle est basée sur la compréhension de la relation structure/fonction. Elle a, par exemple, permis de comprendre que la fonctionnalisation des groupements alkyles est importante afin d'éviter que l'intermédiaire réactionnel actif ne réagissent sur le ligand en entraînant sa dégradation. Le développement de cette famille a donc été lent mais a permis d'améliorer la robustesse de cette famille.

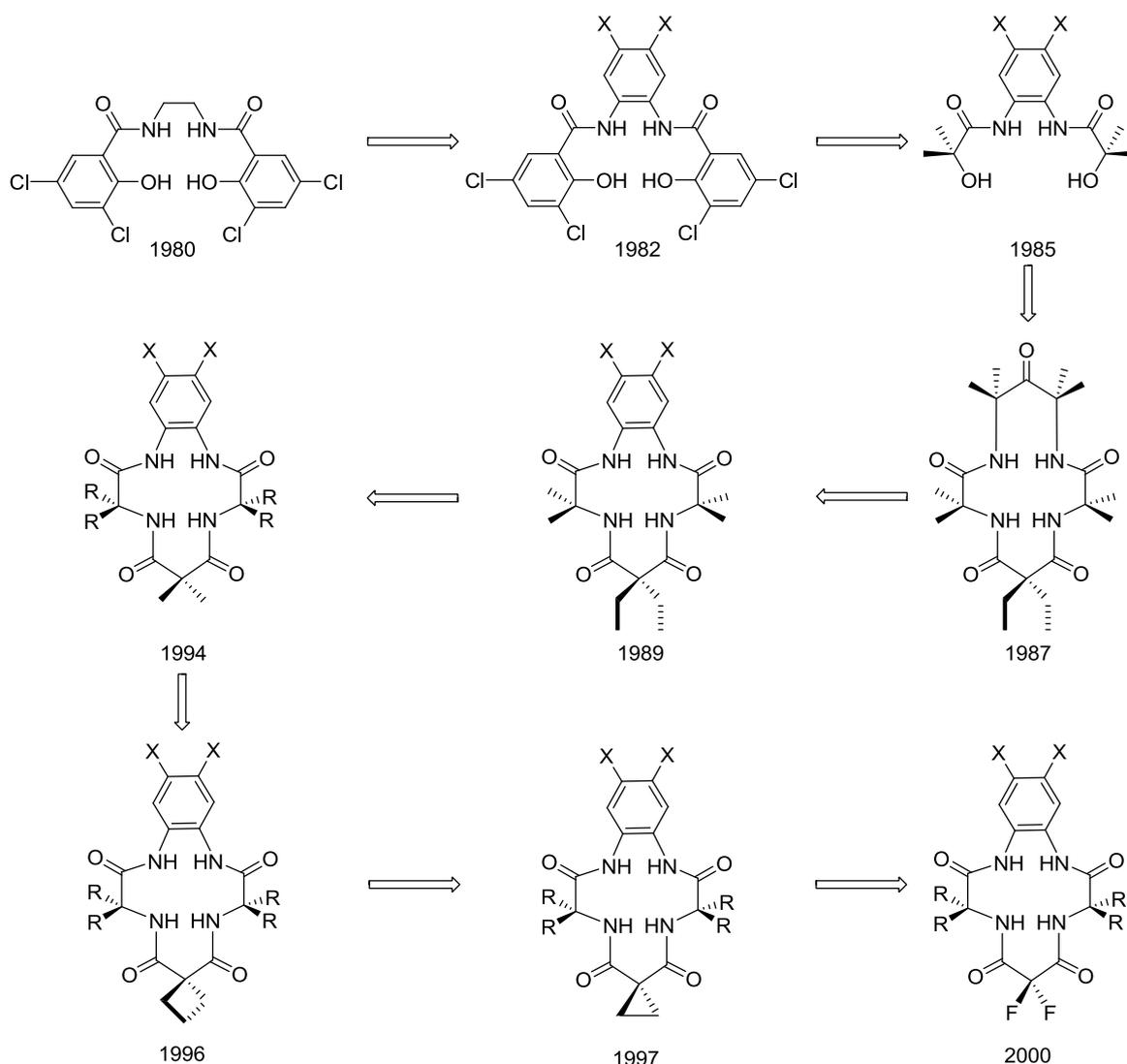


Figure 4 : Evolutions du design des formes protonées des ligands pour arriver au TAML. <sup>13a</sup>

D'autres ligands possèdent des liaisons amido tel que les ligands acycliques H<sub>2</sub>bbp ou <sub>H</sub>LH<sub>4</sub> (Figure 5). <sup>17</sup> Dans le cas du ligand dianionique H<sub>2</sub>bbp, on retrouve le motif *o*-phénylenediamido décoré, cette fois, de deux pyridines. Le complexe de ruthénium [Ru(bbpb)(pic)<sub>2</sub>] possédant deux picolines (pic) en positions axiales a été étudié par Björn Åkermark *et al.* pour réaliser l'oxydation de l'eau. Cependant, la dégradation du complexe lors de l'oxydation produit du dioxyde de carbone qui va remplacer un ligand axial picoline et empêcher la catalyse. <sup>17a</sup> L'analogue de ce ligand avec des imidazoles à la place des pyridines est le <sub>H</sub>LH<sub>4</sub>. Ce ligand est tétraanionique lorsqu'il se coordine au manganèse. Le complexe ainsi formé a montré sa capacité à former un manganèse-oxo et à transférer son oxygène à la triphénylphosphine. <sup>17c</sup>

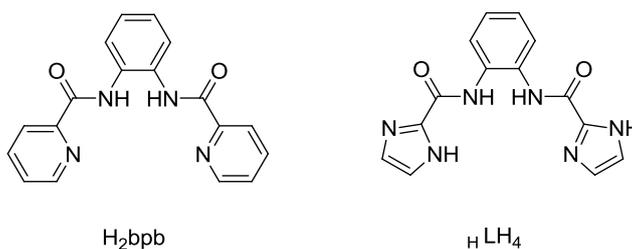


Figure 5 : Ligands inspirés des TAML.

## 4. Les ligands polyazotés neutres

Les ligands polyazotés neutres <sup>18</sup> sont une famille aussi vaste que les précédentes et sont composés de groupements azotés, comme des pyridines, reliés entre eux par des espaceurs plus ou moins rigides. L'absence de charge sur le ligand permet d'avoir une espèce réactionnelle très active car le métal à haut degré d'oxydation reçoit moins d'électrons de la part du ligand que dans le cas de ligand chargé négativement. Cela est compensé par une géométrie beaucoup moins rigide que dans les familles précédentes car ce ne sont pas des ligands plans et cycliques. Il y a moins de contraintes donc une meilleure stabilisation du complexe. Le point faible de certains de ces ligands est la présence de fonctions CH<sub>2</sub> facilement oxydables par l'espèce active ce qui peut entraîner une dégradation du catalyseur.

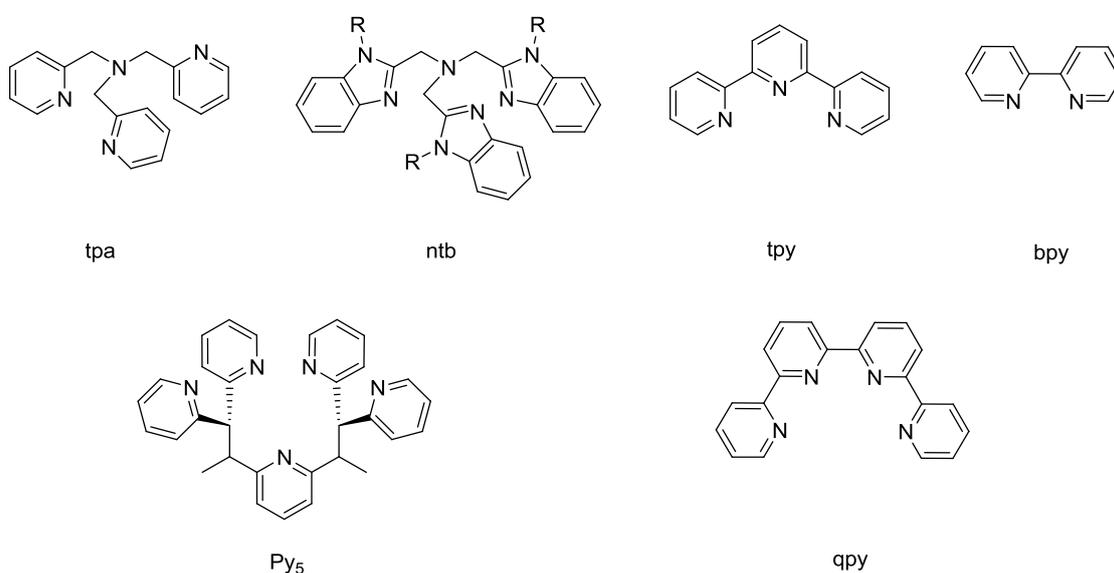


Figure 6 : Différents ligands de type polypyridines.

La Figure 6 montre quelques ligands caractéristiques de cette famille. Les ligands tris(pyrid-2-ylmethyl)amine (tpa) <sup>18b</sup> et tris(benzimidazol-2-ylmethyl)amine (ntb) <sup>18a</sup> ont des structures très similaires. L'un possède des groupements pyridines et l'autre des benzimidazoles. Les ligands quaterpyridine (qpy), terpyridine (tpy) et bipyridine (bpy) ne sont composés que de pyridines. Enfin le ligand 2,6-bis(bis(2-pyridyl)methoxymethane)pyridine ou Py<sub>5</sub> est un ligand pentadente via les cinq pyridines.

Dans le cas de la tpa, l'amine tertiaire est un atome coordinant  $\sigma$ -donneur alors que les groupements pyridines sont aussi  $\pi$ -accepteurs par conséquent selon le choix du centre métallique, une rétro-donation du métal vers le ligand peut également être possible stabilisant ainsi le complexe. <sup>19</sup> L'intérêt des benzimidazoles est d'avoir une  $\sigma$ -donation plus importante ce qui permet une aussi bonne stabilité sans phénomène de rétro-donation. Cependant les ligands ntb et tpa ont la même fragilité. Les groupements alkyles restent des positions fragiles.

Plusieurs ligands de cette famille peuvent être coordonnés au même centre métallique comme c'est le cas pour le complexe [Ru(tpy)(bpy)Cl]<sup>+</sup>. De nombreuses équipes se sont intéressées à ce complexe et ses dérivés (avec diverses fonctions sur les ligands bpy ou tpy, une phénantroline à la place du ligand tpy, un autre ligand que le chlorure...). <sup>20</sup> La géométrie est beaucoup plus souple qu'avec un ligand

porphyrine ce qui permet à l'espèce métal-oxo d'être dans sa géométrie préférentielle. En diminuant la rigidité autour du centre métallique de l'espèce active, les orbitales seront plus faibles en énergie ce qui peut diminuer la réactivité du complexe.

Le complexe de ruthénium associé au ligand qpy et à deux picolines,  $[\text{Ru}(\text{qpy})(\text{pic})_2]^{2+}$ , présente une géométrie quasiment octaédrique, le ligand qpy imposant une géométrie plane.<sup>21</sup> Après oxydation de ce complexe dans l'eau en présence de CAN, la structure obtenue par diffraction des rayons X montre que le ligand qpy se déforme pour permettre à deux atomes d'oxygène de se lier au centre métallique (Figure 7). Ceci illustre bien la flexibilité de cette famille de ligand.

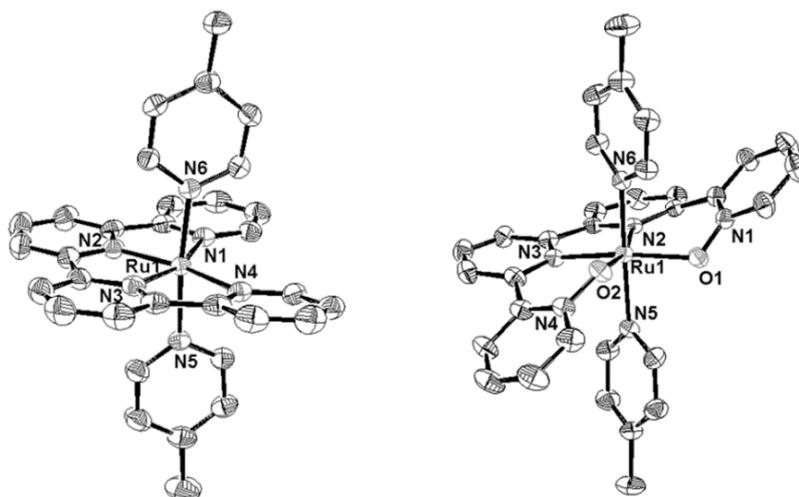


Figure 7 : Structures par diffraction des rayons X de  $[\text{Ru}(\text{qpy})(\text{pic})]^{2+}$  avant (à gauche) et après (à droite) oxydation par le CAN en présence d'eau, figures provenant de la Réf.<sup>21</sup>

Le ligand  $\text{Py}_5$ , lui aussi, est semi-rigide.<sup>21-22</sup> Ce ligand pentadente peut se coordiner à divers métaux tels que le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le zinc.<sup>23</sup> Ceci montre le pouvoir complexant de ce ligand qui peut contenir différentes tailles de centre métallique. La distance entre le métal et un azote peut varier de 0,261 Å et l'angle azote-métal-azote peut être modifié de 6° indiquant que le ligand est capable de s'adapter au centre métallique.<sup>23</sup> Une fois le ligand  $\text{Py}_5$  coordonné, le complexe présente une géométrie octaédrique : la sphère de coordination azotée est pyramidale à base carrée et elle est complétée par un ligand exogène comme le chlorure. D'autres ligands pentadentes ont été développés, en particulier des molécules combinant des pyridines et des amines (Figure 8).<sup>24</sup> Les complexes associés aux ligands  $\text{L}_5^2$  et  $\text{L}_5^3$  étudiés notamment par les équipes de Mansuy et Banse ont donc, comme le ligand  $\text{Py}_5$ , une sixième position labile qui va pouvoir permettre de lier un ligand oxygéné.<sup>24a</sup> Dans le cas de  $\text{L}_6^2$ , il a été montré qu'un bras pyridine se décoordine pour permettre la formation de métal-oxo.<sup>24b</sup> De nombreux analogues ont également été synthétisés et étudiés.<sup>24c</sup>

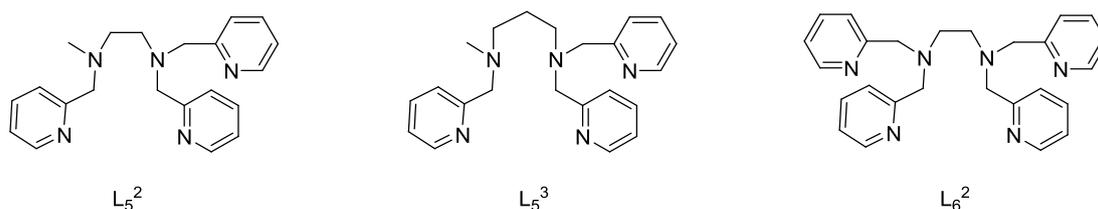


Figure 8 : Structures de ligands de type pyridine-amine.

La structure du ligand a une influence prépondérante sur la réactivité et la stabilité du complexe. Les quatre grandes familles présentées ici possèdent toutes des avantages comme des inconvénients. Les porphyrines sont stables et modulables mais difficiles à synthétiser. Les salens sont eux plus accessibles et ont permis de développer la catalyse d'oxydation. Les TAML sont des ligands cycliques et non-conjugués qui, après optimisation, ont permis d'obtenir des complexes robustes et efficaces dans les réactions de transfert d'atome d'oxygène. Enfin les ligands polyazotés permettent un grand degré de liberté dans leur design comme dans la géométrie des complexes associés. L'élaboration de nouveaux ligands doit continuer en particulier pour améliorer leur stabilité et leur réactivité vis-à-vis des réactions d'oxydation par transfert d'atome d'oxygène.

## B) Design d'une nouvelle famille de ligands

Dans ce contexte, notre équipe a eu l'idée de combiner les différentes structures des ligands précédents afin de créer une nouvelle famille permettant d'allier leurs avantages sans leurs inconvénients. La structure générale de cette nouvelle famille de ligands est présentée en Figure 9-a. Elle comporte un squelette dipyrriane qui est présent dans les porphyrines. Afin d'éviter des problèmes d'auto-oxydation, la position *meso* est fonctionnalisée par un groupement phényle pouvant être fonctionnalisé avec des halogènes par exemple. Sur les positions alpha des pyrroles, deux autres groupements coordinants grâce à des atomes d'azote ou d'oxygène permettent d'obtenir un ligand tétradente acyclique.

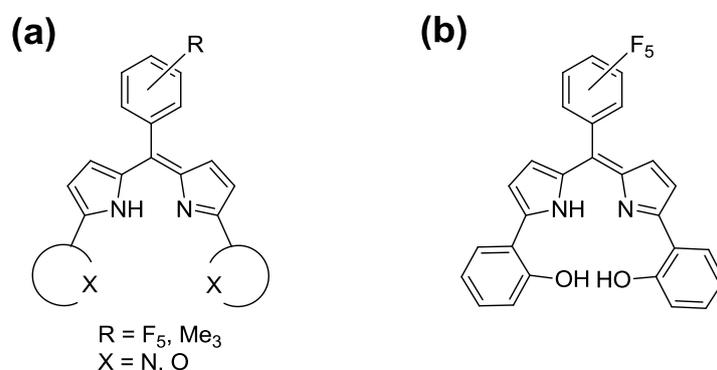


Figure 9 : (a) Structure général de la nouvelle famille ; b) Structure du ligand DPPH<sub>3</sub>.

Le premier de ces ligands à avoir été synthétisé au laboratoire est le ligand DPPH<sub>3</sub> (Figure 9-b) dans lequel le noyau dipyrriane est fonctionnalisé par deux groupements phénol, communs aux ligands salens.<sup>25</sup> Le groupement phényle est protégé de l'oxydation par des fluors comme c'est le cas avec la porphyrine F<sub>20</sub>TPP. La synthèse est nettement facilitée par rapport à celle des porphyrines. Elle se déroule en quelques étapes permettant dans un premier temps de former le 2-*ortho*-anisylpyrrole qui est ensuite condensé avec le pentafluorobenzaldéhyde puis le groupement méthoxy est déprotégé avec BBr<sub>3</sub> permettant d'obtenir le ligand. Le complexe de manganèse associé à ce ligand a ensuite été réalisé. La structure déterminée par rayons X a mis en évidence un dimère de manganèse (+ III) (Figure 10). Cependant les études par spectrométrie de masse et par spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) indiquent qu'en solution le complexe est sous forme monomérique.

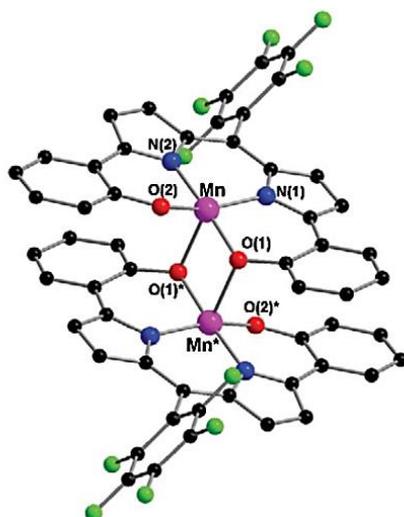


Figure 10 : Structure par diffraction de rayons X de  $[Mn_2(DPP)_2]$ , figure provenant de la Réf. <sup>25</sup>

Ce complexe montrant une capacité à transférer un atome d'oxygène à des alcènes, il ouvre la voie à une nouvelle famille prometteuse. Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi de remplacer les groupements phénolates par d'autres groupements coordinants comme des imidazoles ou encore des pyridines qui sont souvent présents dans les ligands polyazotés, les analogues de TAML et ceux de salens. <sup>17a, 17c, 18a</sup> L'objectif est d'une part d'obtenir un ligand monoanionique (Figure 11), nommé  $F_5DPPy$  pour pentafluorophényle ( $F_5$ ) dipyrriane (DP) pyridines (Py) ; d'autre part, avec des substituants benzimidazoles, pouvant exister sous différents degrés de protonation, nous visons à moduler plus finement la réactivité du complexe associé. En effet, le ligand formé  $F_5DPBI$  (BI = benzimidazole) a deux possibilités pour se coordiner par ces groupements : par les imines ou par les fonctions amino après déprotonation des groupements amines (Figure 11). Ces derniers ne peuvent pas être des groupements coordinants car le doublet non liant de l'amine participe à l'aromaticité du cycle imidazole et n'est donc pas disponible pour créer une liaison avec un centre métallique. <sup>26</sup> Parmi les deux modes de coordination possibles, il est difficile de prévoir lequel sera préféré. Cela dépend à la fois du pH des amines et du centre métallique choisi. Dans le cas du complexe de manganèse  $[Mn_{(H)L}(pic)]$  présenté précédemment, la coordination se réalise par les fonctions amino. <sup>17c</sup> Au contraire, le complexe de ruthénium  $[Mn(ntb)Cl_2]ClO_4$  privilégie la coordination *via* les imines. <sup>18a</sup> Dans ce dernier cas, la présence d'eau et d'halogénures dans le milieu permet la formation de liaisons hydrogène avec les amines ( $R = H$  dans la Figure 6) empêchant ainsi leur déprotonation. La possibilité de fonctionnaliser les positions amines du benzimidazole permet une grande variation de cette famille. Simplement en utilisant des groupements méthyles, il est possible de favoriser la coordination par les imines. Les ligands peuvent alors être mono, di ou trianionique (Figure 11).

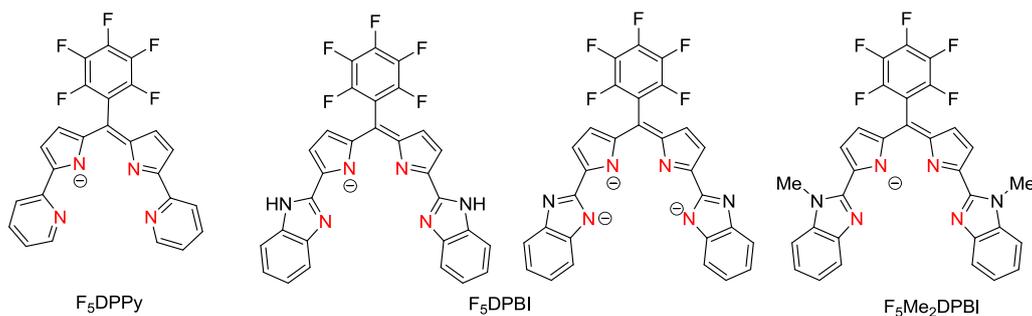


Figure 11 : Structure des ligands déprotonés dérivés de DPP, les atomes coordinants sont en rouge.

Nous présenterons dans ce chapitre la synthèse et les caractérisations des nouveaux ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI. La synthèse du ligand F<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>DPBI a également été amorcée. Suite à cela, les propriétés de fluorescence du ligand F<sub>5</sub>DPPy et du complexe de zinc associé seront exposées et discutées.

## C) Synthèse et caractérisations des ligands

La première étape de l'étude est la synthèse des ligands. Différentes voies ont été testées afin d'obtenir les molécules souhaitées puis les caractérisations des molécules par différentes méthodes spectroscopiques et électrochimiques ont été effectuées.

### 1. Synthèses

Les synthèses des ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI ne sont pas triviales. Deux voies principales ont été utilisées. La première est similaire à la synthèse de DPPH<sub>3</sub>.<sup>25</sup> Dans ce cas, le pyrrole est fonctionnalisé avant de réaliser la condensation pour former le squelette dipyrrométhane. La seconde voie consiste à réaliser d'abord le squelette dipyrrométhane puis à fonctionnaliser les pyrroles.<sup>27</sup> Bien qu'inspirées de la littérature, les synthèses ont dû être optimisées afin d'obtenir ces molécules avec des rendements et des puretés satisfaisants.

#### a) F<sub>5</sub>DPPy

La voie de synthèse du ligand F<sub>5</sub>DPPy s'appuie sur celle du DPPH<sub>3</sub>.<sup>25,28</sup> Le schéma rétrosynthétique présenté en Figure 12 présente les cinq étapes. La première consiste à fonctionnaliser le pyrrole dont l'amine est protégée par un groupement *tert*-butoxycarbonyle (Boc). Le synthon **2** ou Boc-PyPy est ainsi formé. Une fois déprotégé en milieu acide, il permet d'obtenir le synthon **3** appelé PyPy pour 2,2'-PyrrolPyridine. L'étape suivante est la plus délicate. Elle consiste à condenser le PyPy avec le pentafluorobenzaldéhyde afin de former le squelette dipyrrométhane. Le synthon **4**, F<sub>5</sub>DPPyH<sub>2</sub>, est ainsi obtenu. Enfin la dernière étape est l'oxydation de cette molécule afin d'obtenir le ligand protoné F<sub>5</sub>DPPy. Chaque étape a demandé une optimisation particulière qui sera discutée par la suite.

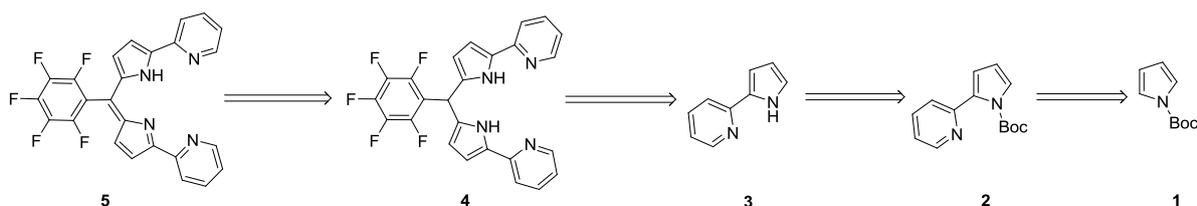
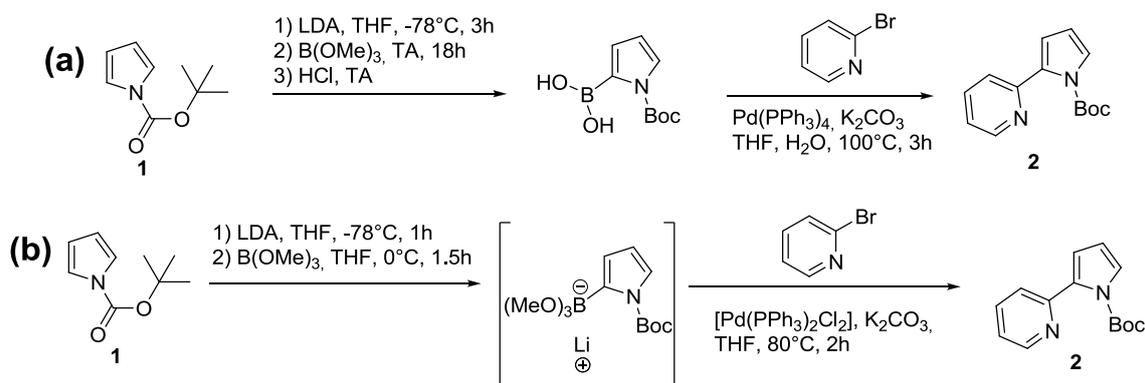


Figure 12 : Rétrosynthèse du ligand F<sub>5</sub>DPPy.

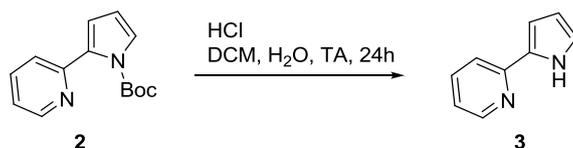
### i. Synthèse des synthons Boc-PyPy (2) et PyPy (3)

Pour obtenir le synthon **2**, deux voies de synthèses ont été testées (Figure 13). La voie **a** se déroule en deux étapes. La première est la formation de l'acide N-boc-pyrrole-2-boronique selon la méthode de Schulz *et al.*<sup>29</sup> Un couplage de Suzuki est ensuite réalisé pour former le synthon souhaité.<sup>30</sup> La voie **b** est une synthèse *one-pot* adaptée de la méthode de Johannes *et al.*<sup>31</sup> Dans un premier temps, le proton du carbone en position  $\alpha$  du pyrrole est arraché par le diisopropylamidure de lithium (LDA) pour former une base lithiée capable d'attaquer le tris(méthoxy)borane. L'intermédiaire formé va alors réagir avec la bromo-pyridine selon un couplage de Suzuki pour conduire au Boc-PyPy.

Quelle que soit la voie choisie, le LDA utilisé doit être particulièrement réactif. Un LDA dégradé conduit à une chute de rendement de 67 % à 10 % dans le cas de la première étape de la voie **a**. De même, pour le couplage de Suzuki, la qualité du complexe de palladium est très importante. En particulier, le complexe  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , utilisé lors de la voie **a**, a un centre métallique au degré d'oxydation 0 qui est très facilement oxydable. Conservé en boîte à gant et utilisé sous atmosphère bien inerte, le rendement du couplage peut monter à 93 % et le temps de réaction peut être divisé par 6. Un suivi CCM et RMN permet de suivre le taux de conversion de la réaction du couplage et de savoir quand arrêter le reflux de cette seconde étape. Une chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant formé d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (90 : 10) permet d'obtenir le synthon **2** avec un rendement global de 52 % pour la voie **a** et 55 % pour la voie **b**. Ces deux méthodes sont donc complètement équivalentes. La voie **b** a l'avantage d'être *one-pot* évitant ainsi une purification cependant l'intermédiaire est très sensible ce qui rend la réaction délicate.



Une fois Boc-PyPy obtenu, il est déprotégé en milieu acide (Figure 14). Le produit n'étant pas soluble dans l'eau, un mélange biphasique avec du dichlorométhane est nécessaire. Une fois la déprotection effectuée, une simple neutralisation du milieu puis une extraction au dichlorométhane permet d'obtenir le synthon **3** de manière quantitative.



## ii. Synthèse du synthon F<sub>5</sub>DPPyH<sub>2</sub> (4)

La synthèse du synthon **4** est l'étape la plus délicate. En effet, la formation du dipyrrométhane a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de la synthèse des porphyrines et des BODIPY.<sup>32</sup> Pour ces deux systèmes intégrant eux aussi le motif dipyrrole, différentes stratégies ont été testées. Le choix de l'acide, sa quantité mais également un excès de pyrrole ont été des paramètres très étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des acides de Bronsted (TFA : acide trifluoroacétique, *p*-TSA : acide *para*-toluenesulfonique, acide malonique,...) et pour certains acides de Lewis comme le trichlorure d'indium. De nombreuses réactions ont lieu avec un fort excès de pyrrole et même en l'utilisant comme solvant. La gamme de températures testées est également vaste allant de 25°C à 120°C. Les durées de réactions sont cependant assez courtes. Elles sont de quelques heures à une nuit maximum. De même, différentes conditions de purification ont été mises en place. Les méthodes privilégiées sont des chromatographies liquides sur colonnes de silice ou d'alumine. Quelques recristallisations ont donné de bons résultats mais les conditions sont difficiles à trouver. Cette étape de condensation est donc toujours la plus délicate et varie énormément selon les différents substituants du pyrrole et de l'aldéhyde.

Afin de s'approcher des conditions utilisées dans la littérature, un excès de PyPy a été introduit dans le milieu réactionnel. Cependant, la séparation du produit et de l'excès de réactif est très délicate. Un mélange stœchiométrique est donc privilégié (Figure 15).

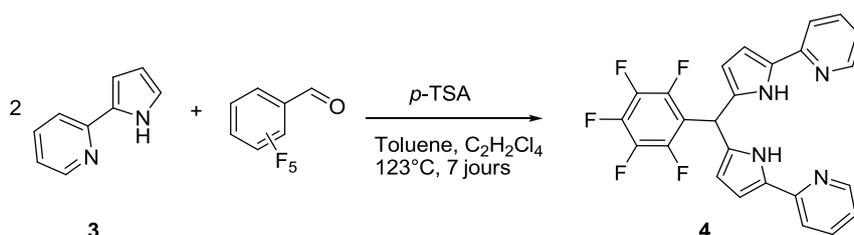


Figure 15 : Schéma de synthèse du synthon F<sub>5</sub>DPPyH<sub>2</sub>.

Le choix du solvant est important. En effet, le toluène permet d'atteindre une température de reflux suffisamment élevée pour que la réaction ait lieu. Cependant, dans ce solvant, une gomme se forme en piégeant le pentafluorobenzaldéhyde. Les deux réactifs étant séparés, la conversion est très faible. Afin de conserver un mélange homogène, le 1,1-2,2-tétrachloroéthane est ajouté au toluène en proportion 1 : 2.

La condensation se réalise en milieu acide. L'acide *para*-toluenesulfonique (*p*-TSA), l'acide trifluoroacétique, l'acide chlorhydrique ou encore le chlorure d'indium ont été testés.<sup>27a, 32-33</sup> Avec le chlorure d'indium, la purification se révèle trop difficile. Le *p*-TSA n'entraîne pas ces complications et présente un meilleur taux de conversion que les autres acides. Les suivis par CCM et surtout par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, qui permet de contrôler la quantité de pyrrole fonctionnalisé, et <sup>19</sup>F, qui permet de contrôler celle de pentafluorobenzaldéhyde, sont indispensables pour suivre la conversion. Il est nécessaire d'ajouter régulièrement du *p*-TSA car la réaction ralentit avec le temps.

Des solvants anhydres ainsi que du tamis moléculaire ont été utilisés afin de tirer la réaction de condensation. Cependant, cela semble diminuer la réactivité du *p*-TSA car beaucoup plus d'ajouts sont alors nécessaires pour faire avancer la réaction. Cependant en séchant l'acide avec un Dean-Stark dans le toluène, le rendement passe de 46 % à 62 %.

Après 7 jours de reflux, le mélange réactionnel est neutralisé puis une extraction au dichlorométhane suffit à obtenir un produit propre.

Afin de diminuer le temps de réaction, il a été envisagé de changer de méthode de synthèse en formant le pentafluorodipyrrométhane ( $F_5DP$ ) puis en bromant les pyrroles afin de pouvoir réaliser le couplage de Suzuki. Cependant, cette voie n'est pas viable car la bromation du  $F_5DP$  conduit à un produit instable.

La synthèse du  $F_5DPPyH_2$  se réalise en condensant deux équivalents de PyPy avec un équivalent de pentafluorobenzaldéhyde en présence de *p*-TSA au reflux d'un mélange toluène/tétrachloroéthane. Le synthon **4** est obtenu après une extraction avec un rendement de 62 % et une pureté de 85 %.

### iii. Synthèse de $F_5DPPy$ (**5**)

La dernière étape est l'oxydation du  $F_5DPPyH_2$  en dipyrrométhène selon la méthode de Cohen *et al.* (Figure 16).<sup>32c</sup> Cette synthèse utilise la 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) comme oxydant. Le mélange tétrahydrofurane (THF) et chloroforme (1 : 2) permet de solubiliser à la fois le synthon **4** et la DDQ. La solution homogène est agitée à température ambiante pendant 5 heures. Un suivi CCM permet de suivre la disparition de synthon **4** au profit de  $F_5DPPy$ . Un lavage basique permet de purifier le produit. Le ligand  $F_5DPPy$  est ainsi obtenu avec un rendement de 99 % sous la forme d'une poudre rose foncé.

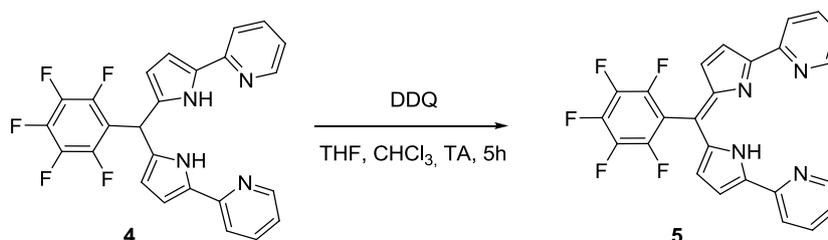


Figure 16 : Etape d'oxydation de  $F_5DPPyH_2$  (**4**).

La synthèse du ligand  $F_5DPPy$  se réalise donc en quatre étapes. La condensation du PyPy avec le pentafluorobenzaldéhyde reste l'étape la plus délicate de la synthèse. Après optimisation, le ligand est obtenu avec un rendement total de 34 %.

### b) $F_5DPBI$

Afin de synthétiser le ligand  $F_5DPBI$ , deux voies ont été explorées. Elles sont toutes deux discutées ci-dessous. La première voie est semblable à celle de  $F_5DPPy$  avec, dans un premier temps, la fonctionnalisation du pyrrole pour former le synthon **7'**, appelé PyBI (2-(1H-Pyrrol-2-yl)-1H-Benzimidazole), suivie d'une condensation pour former le synthon **9**,  $F_5DPBIH_2$ , puis son oxydation. Au contraire, la seconde voie commence par la formation du dipyrrométhane **7**,  $F_5DP$ , suivie de sa fonctionnalisation par deux aldéhydes conduisant au synthon **8**,  $F_5DPdiCHO$ . Une condensation permet de conduire au synthon **9** qui, une fois oxydé, permet d'obtenir le ligand protoné  $F_5DPBI$ .

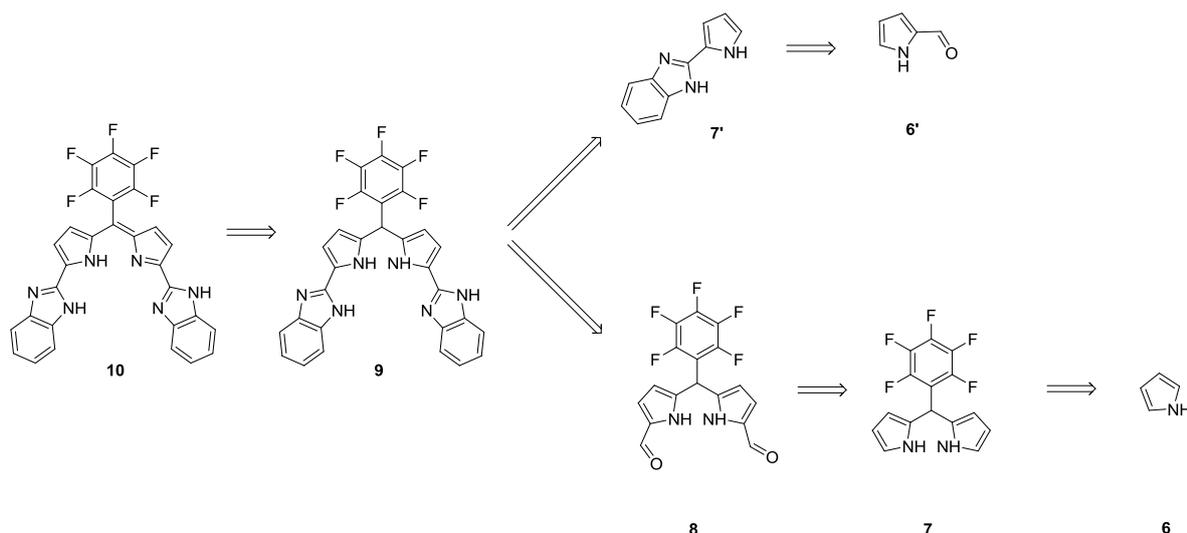


Figure 17 : Schéma rétrosynthétique des deux voies possibles pour former F<sub>5</sub>DPPy.

### i. Première voie de synthèse

La première voie testée est celle utilisée pour la synthèse des ligands DPP et F<sub>5</sub>DPPy. Après formation du pyrrole fonctionnalisé, l'étape la plus délicate est, comme pour la synthèse de F<sub>5</sub>DPPy, la condensation permettant de former le squelette dipyrrométhane qui est ensuite oxydé pour former le ligand souhaité.

La synthèse de PyBI (7') est une condensation à partir du pyrrol-2-carboxaldéhyde (6') commercial. Les synthèses reportées dans la littérature utilisent surtout l'*ortho*-phénylènediamine.<sup>34</sup> Cependant ce produit est cancérigène et mutagène de classe 2. Un autre réactif moins dangereux est possible : l'*ortho*-nitroaniline. Le réducteur utilisé est Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui est peu cher et efficace.<sup>35</sup> La synthèse de Baldino *et al.* permet d'obtenir le synthon 7' avec un rendement de 21 % (Figure 18).<sup>35</sup>

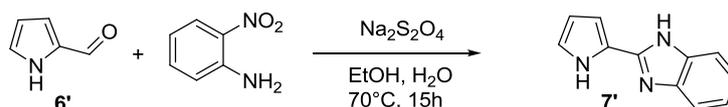


Figure 18 : Synthèse de PyBI (7').

L'étape de condensation du PyBI avec le pentafluorobenzaldéhyde en condition stœchiométrique permet de former le synthon 9. Diverses conditions ont été testées pour réaliser cette étape.

Le toluène, le tétrachloroéthane ou le dichlorométhane ont été testés comme solvants. Le meilleur solvant reste le toluène. Contrairement à la synthèse de F<sub>5</sub>DPPyH<sub>2</sub>, il n'y a pas de formation de gomme avec ce solvant.

Plusieurs acides ont été utilisés : le *p*-TSA, le pyridinium de *para*-toluenesulfonate (PPTS), l'acide trifluoroacétique (TFA), le trichlorure d'indium ou encore le trifluorure de bore.<sup>27a, 32-33</sup> Le *p*-TSA reste celui qui donne le meilleur taux de conversion et qui ne complexifie pas la purification.

Le reflux nécessitant 7 jours, l'utilisation de micro-ondes a été testée pour diminuer le temps de réaction mais aucun produit n'est formé dans ces conditions.

La purification est très délicate. De nombreux lavages et différentes conditions de chromatographie sur colonne ont été tentés sans succès. Des sels de cuivre ou de zinc ont alors été ajoutés après la réaction dans le but d'extraire le complexe du mélange réactionnel final. La formation

d'un complexe peut modifier les propriétés de solubilité et ainsi permettre de séparer le complexe des impuretés. Cependant avec l'acétate de cuivre, le complexe formé est bien trop stable et il n'est pas possible de décomplexer le centre métallique alors qu'avec le chlorure de zinc, le complexe ne se forme pas. Les sels métalliques ont également été ajoutés avant la réaction afin d'utiliser l'effet *template*. Le centre métallique aurait dû permettre au synthon de se former autour de lui en limitant ainsi les impuretés mais ce n'est pas le cas.

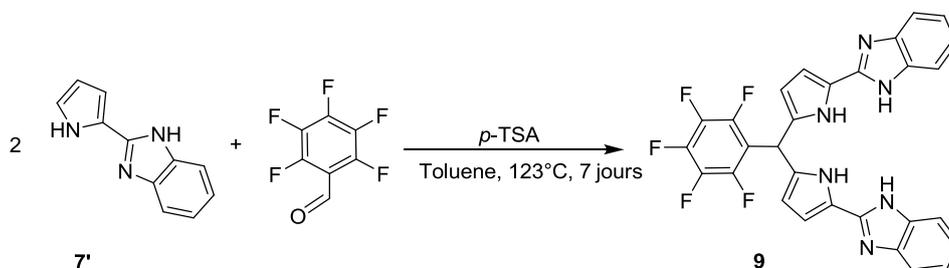


Figure 19 : Synthèse de F<sub>5</sub>DPBIH<sub>2</sub> (9) à partir de PyBI (7').

Les conditions les plus efficaces pour cette étape sont donc une stœchiométrie entre l'aldéhyde et le pyrrole fonctionnalisé, l'utilisation de *p*-TSA et de toluène avec un chauffage à reflux pendant 7 jours. Après traitement le produit a été obtenu avec une pureté estimée à 80 % et engagé en oxydation sans purification supplémentaire.

Le synthon **4** n'étant pas soluble dans le mélange de chloroforme et tétrahydrofurane utilisé pour la synthèse de F<sub>5</sub>DPPy, le solvant utilisé est, cette fois, le méthanol. La réaction d'oxydation grâce au DDQ se réalise sans autre difficulté, nous rencontrons ici encore des problèmes de purifications. Les chromatographies sur colonnes d'alumine ou de silice se révèlent inefficaces tout comme les lavages, les précipitations et les filtrations. La formation du complexe de zinc n'a également pas permis d'éliminer les impuretés. Ces difficultés nous ont amenés à changer de voie de synthèse.

## ii. Deuxième voie de synthèse

La seconde voie se réalise en trois étapes. La première consiste à former le 5-pentafluorophényldipyrrométhane (F<sub>5</sub>DP) par la condensation du pyrrole avec le pentafluorobenzaldéhyde.<sup>33b, 36</sup> Une réaction de Vilsmeier-Haack permet ensuite de fonctionnaliser les pyrroles avec des groupements aldéhydes.<sup>37</sup> Ces deux étapes ont pu être optimisées grâce à l'aide de nos collaborateurs de l'Université de Dijon, le Pr. Claude Gros et le Dr. Nicolas Desbois, qui travaillent sur la synthèse de modèles porphyriniques en vue d'une utilisation pharmaceutique.<sup>38</sup> Ces di-aldéhydes sont ensuite condensés avec l'*ortho*-phénylènediamine pour former F<sub>5</sub>DPBIH<sub>2</sub> (**9**) qui sera oxydé pour former le ligand souhaité.

La formation du squelette dipyrrométhane se réalise en milieu acide en utilisant du TFA (Figure 20). Le pyrrole distillé sert à la fois de réactif et de solvant. La distillation est nécessaire car le pyrrole polymérise rapidement.<sup>39</sup> De même le pentafluorobenzaldéhyde est distillé, afin d'éliminer l'acide carboxylique qui se forme par dégradation du réactif au cours du temps. Afin d'éviter toute polymérisation du pyrrole au cours de la réaction, il est nécessaire de réaliser cette étape dans le noir. Avec l'ensemble de ces précautions, le synthon **7** est obtenu avec un rendement de 48 %. Le squelette dipyrrométhane est ensuite protégé de la lumière jusqu'à sa transformation en dipyrrométhène pour éviter la surréactivité des positions  $\beta$  des pyrroles.<sup>32a</sup>

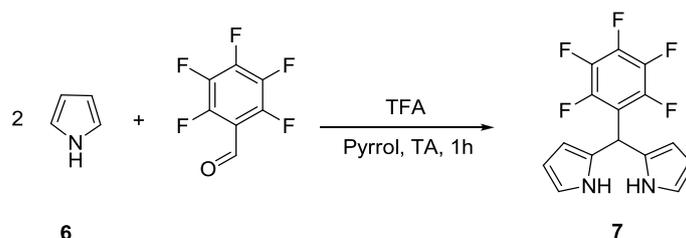


Figure 20 : Synthèse de F<sub>5</sub>DP (7).

Le synthon **7** subit ensuite une formylation. Pour cela le réactif de Vilsemeier est formé en mélangeant du trichlorure de phosphore, POCl<sub>3</sub>, avec du DMF (diméthylformamide). L'ion iminium va alors pouvoir réagir sur les positions  $\alpha$  des groupements pyrroles grâce à leur fort caractère électrophile.<sup>40</sup> L'utilisation de POCl<sub>3</sub> nécessite un milieu anhydre. La purification consiste en de simples lavages. Le synthon **8** est ainsi obtenu avec un rendement de 99 %.

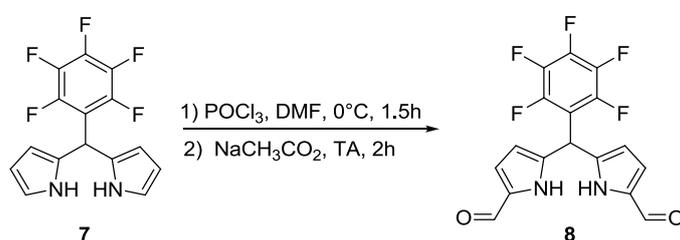


Figure 21 : Synthèse de F<sub>5</sub>DPdiCHO (8).

La troisième étape consiste à condenser les aldéhydes du synthon **8** avec l'*o*-phénylènediamine en présence de bisulfite de sodium (Figure 22).<sup>27a</sup> Contrairement à la synthèse de PyBI, l'*o*-nitroaniline n'a pas montré de résultat satisfaisant ici, nécessitant l'utilisation de l'*o*-phénylènediamine. Le bisulfite de sodium joue ici le rôle d'adduit permettant d'activer la réaction. Au bout de 4 heures de reflux, l'ajout d'une solution acide entraîne la précipitation du synthon **9** avec un rendement de 71 %.

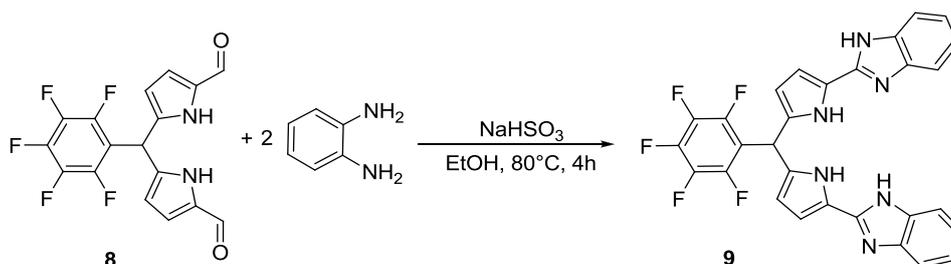


Figure 22 : Synthèse de F<sub>5</sub>DPBIH<sub>2</sub> (9) à partir de F<sub>5</sub>DPdiCHO (8).

La dernière étape d'oxydation se réalise dans le méthanol par la DDQ comme dans la première voie de synthèse (Figure 23). Le réactif **9** utilisé ayant été obtenu avec une pureté satisfaisante à l'étape précédente, la purification du ligand est nettement plus simple. Un lavage aqueux basique permet d'éliminer l'excès de DDQ. Il est également possible de complexer le zinc en ajoutant du chlorure de zinc et une base. Une fois le complexe formé, un lavage aqueux puis une précipitation dans un mélange de tétrahydrofur et d'hexane permet d'éliminer les impuretés. Il suffit alors de faire un lavage acide pour isoler le ligand F<sub>5</sub>DPBI propre. L'inconvénient de cette purification est la possibilité qu'il reste des

traces de zinc. La purification par simple lavage basique est donc privilégiée. Le ligand F<sub>5</sub>DPBI est ainsi obtenu avec un rendement de 51 % sous la forme d'une poudre violette foncé.

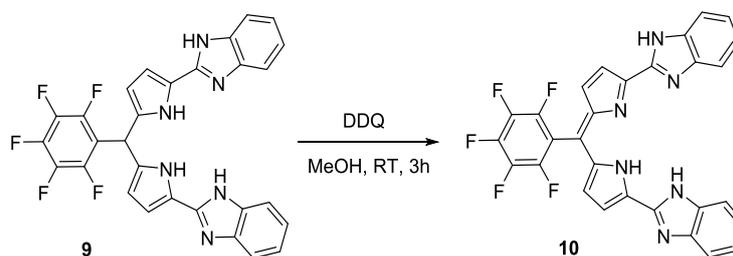


Figure 23 : Etape d'oxydation de F<sub>5</sub>DPBIH<sub>2</sub> (9).

Cette seconde voie de synthèse permet donc d'éviter les problèmes de purifications de la première voie. Le ligand F<sub>5</sub>DPBI est ainsi obtenu avec un rendement global de 17 %. Il est possible de méthylater le synthon PyBI en ajoutant une base et un agent méthylant tel que l'iodométhane pour ensuite réaliser la condensation de ce pyrrole fonctionnel et ainsi se diriger vers le ligand Me<sub>2</sub>F<sub>5</sub>DPBI (voir partie expérimentale).

Les synthèses de deux nouveaux ligands ont ainsi été développées. Deux voies distinctes ont été utilisées mais elles permettent d'obtenir les ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI avec des rendements globaux respectifs de 34 % et 17 % ce qui est honorable. Suite à cette synthèse, les caractérisations de ces deux ligands ont pu être effectuées et comparées.

## 2. Caractérisations des ligands

Plusieurs analyses ont été effectuées afin de caractériser les nouveaux ligands : spectroscopies RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton, du carbone et du fluor, spectrométrie de masse, structures par diffraction des rayons X, spectroscopie UV-visible ou encore électrochimie. Ces données sont détaillées dans la partie expérimentale et seuls les aspects importants ainsi qu'une comparaison entre les deux ligands seront discutés ici.

### a) Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et spectrométrie de masse

Le spectre RMN du proton dans le chloroforme deutéré de F<sub>5</sub>DPPy (Figure 24-courbe noire) indique deux doublets intégrant chacun pour 2 protons à 6,39 et 7,11 ppm correspondants aux protons pyrroliques. Il présente également deux multiplets à 7,29 et 7,81 ppm ainsi que deux doublets à 8,20 et 8,72 ppm qui intègrent tous pour deux protons et sont attribués aux protons des groupements pyridines. Enfin le pic large à 13,72 qui intègre pour un proton correspond à celui porté par l'azote du pyrrole. Ce pic large n'est pas toujours visible car le proton de l'azote est en échange dynamique avec les traces d'eau présente dans le solvant deutéré.

Au cours de la synthèse du ligand F<sub>5</sub>DPPy, une impureté apparaissait régulièrement avec des pics à 8,42, 7,47, 6,85 et 6,59 ppm (Figure 24-courbe verte). Cependant lorsque cette impureté subit un

traitement basique, le spectre de F<sub>5</sub>DPPy est retrouvé (Figure 24-courbe noire). L'impureté semble être en réalité le ligand protoné F<sub>5</sub>DPPyH<sup>+</sup> comme cela a déjà pu être observé avec des systèmes similaires.

41

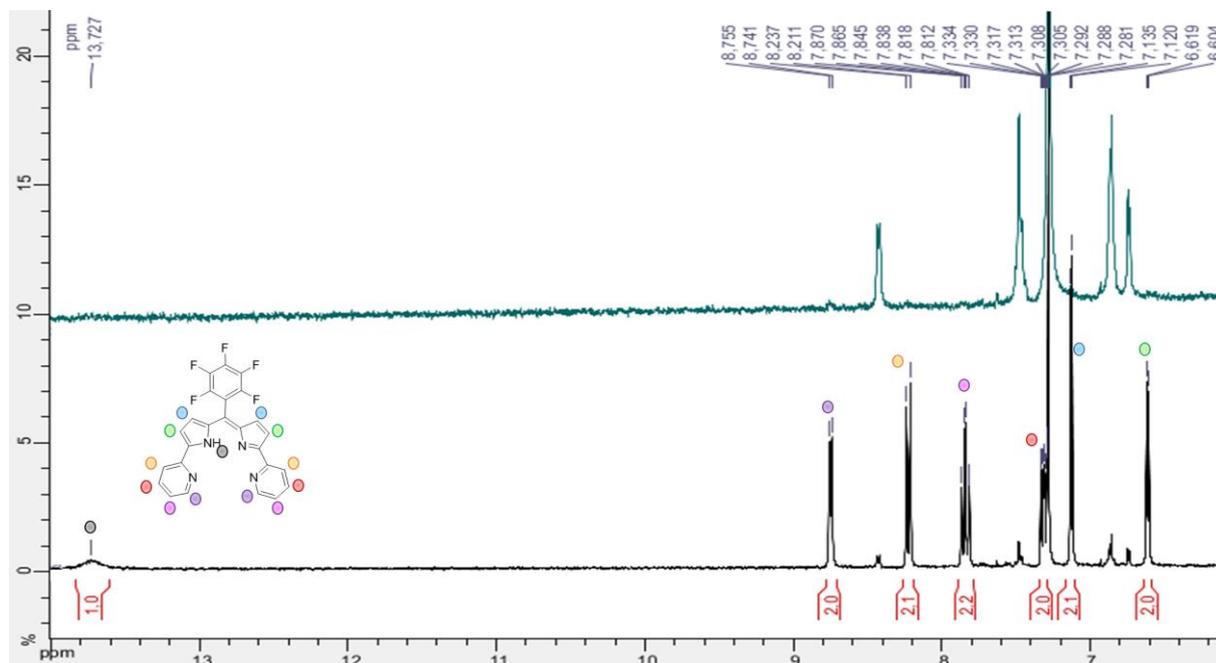


Figure 24 : RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> de l'impureté présente lors de la synthèse de F<sub>5</sub>DPPy avant (en vert) et en cours d'agitation en milieu basique (en noir).

Il est à noter que la déprotonation est malgré tout lente car il faut agiter plusieurs jours en milieu basique avant de retrouver le spectre RMN de F<sub>5</sub>DPPy. La délocalisation de la charge sur l'ensemble du ligand peut entraîner la stabilisation de cette espèce. De plus des liaisons hydrogènes peuvent se former entre ce proton et un fluor entraînant ainsi une déprotonation plus difficile (Figure 25).<sup>42</sup>

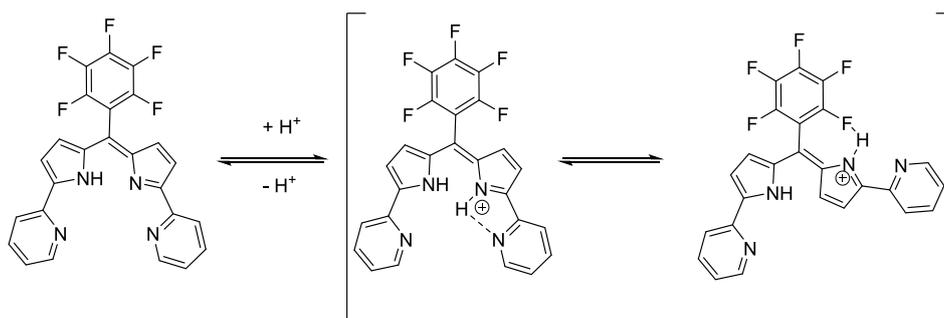


Figure 25 : Equilibre entre le ligand F<sub>5</sub>DPPy et sa forme protonée.

Le spectre RMN dans l'acétone du ligand F<sub>5</sub>DPBI présente deux doublets à 6,99 et 7,29 ppm, correspondant aux protons pyrroliques, ainsi qu'un multiplet à 7,33 et un singulet à 7,77 ppm attribués aux protons des groupements benzimidazoles (Figure 26). Comme précédemment, le signal des protons des fonctions amines est large et souvent peu visible à cause de l'échange possible avec l'eau présente dans le solvant. Mais contrairement au ligand F<sub>5</sub>DPPy, aucun phénomène de protonation du noyau dipyrrole n'est observé avec le ligand F<sub>5</sub>DPBI. Il est également observé que le multiplet à 7,33 ppm et le doublet à 7,29 ppm peuvent se confondre (Figure 26-courbe verte). Cette modification de la résolution n'est pas due à une diminution de la fréquence de l'appareil utilisé mais semble plutôt être liée à l'augmentation de la quantité d'eau présente dans le milieu.

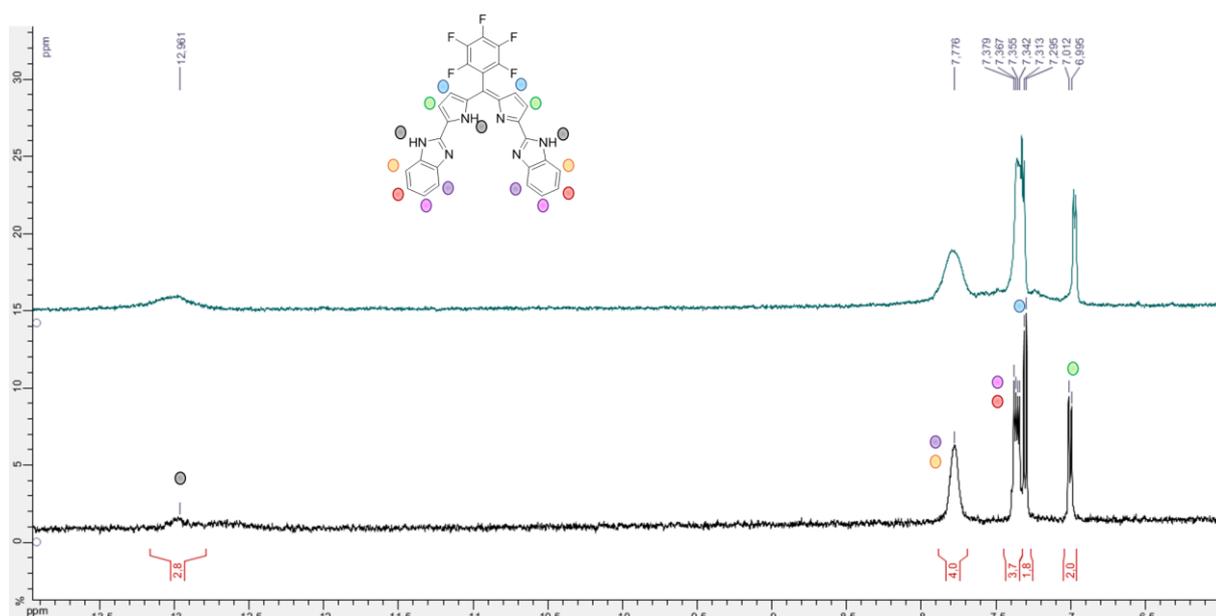


Figure 26 : RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{d}^6$ -acétone du ligand  $\text{F}_5\text{DPBI}$  en vert à 300 MHz et en noir à 250 MHz.

Enfin, les spectres de masse des deux ligands, obtenus par la méthode douce d'ionisation par électrospray en mode positif, présentent, dans chaque cas, le pic du ligand protoné : à 465,1116 uma pour le ligand  $\text{F}_5\text{DPPy}$  et à 543,1387 uma pour la molécule  $\text{F}_5\text{DPBI}$ . Ils permettent ainsi de confirmer la formation de ces ligands.

### b) Structures résolues par diffraction des rayons X

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'éther diéthylique dans le cas de  $\text{F}_5\text{DPPy}$  et d'éthanol dans le cas de  $\text{F}_5\text{DPBI}$ . Les structures ont pu être déterminées par diffraction des rayons X.

Dans le cas du ligand  $\text{F}_5\text{DPPy}$  (Figure 27), les longueurs des liaisons doubles et simples C-C et C-N sont conformes à la distribution attendue. Le groupement pentafluorophényle est dévié du plan du squelette dipyrroline d'un angle de  $63,20^\circ$  alors que les pyridines sont quasiment dans le même plan avec des angles dièdres de  $6,09^\circ$  et  $2,15^\circ$ . Une distance de 2,639 (2) Å sépare les deux azotes des pyrroles. Les pyridines sont plus éloignées l'une de l'autre avec une distance de 4,087 (2) Å.

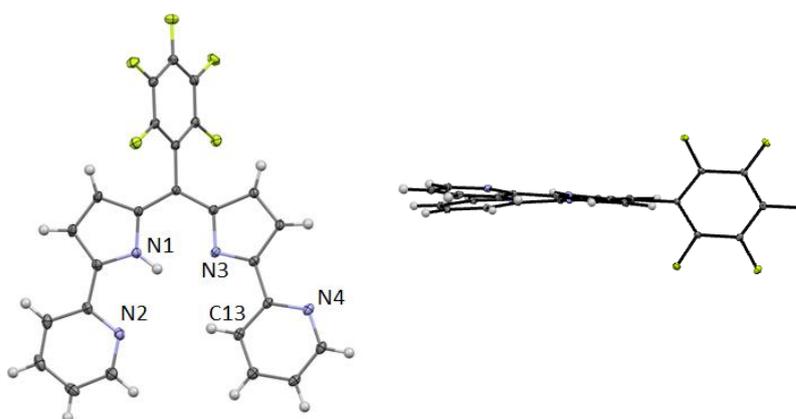


Figure 27 : Structure par diffraction des rayons X de  $\text{F}_5\text{DPPy}$ .

Pour le ligand F<sub>5</sub>DPBI (Figure 28), la présence d'éthanol permet d'orienter un azote iminique et un azote aminique de chaque noyau benzimidazole vers le centre de la cavité du ligand *via* la présence de deux liaisons hydrogènes. Les groupements benzimidazoles ne sont pas exactement dans le plan du squelette dipyrroline car ils diffèrent de 10,38° et 12,24°. Comme dans le cas de F<sub>5</sub>DPPy, le groupement pentafluorophényle présente un angle de 59,73° par rapport au plan du dipyrrométhène.

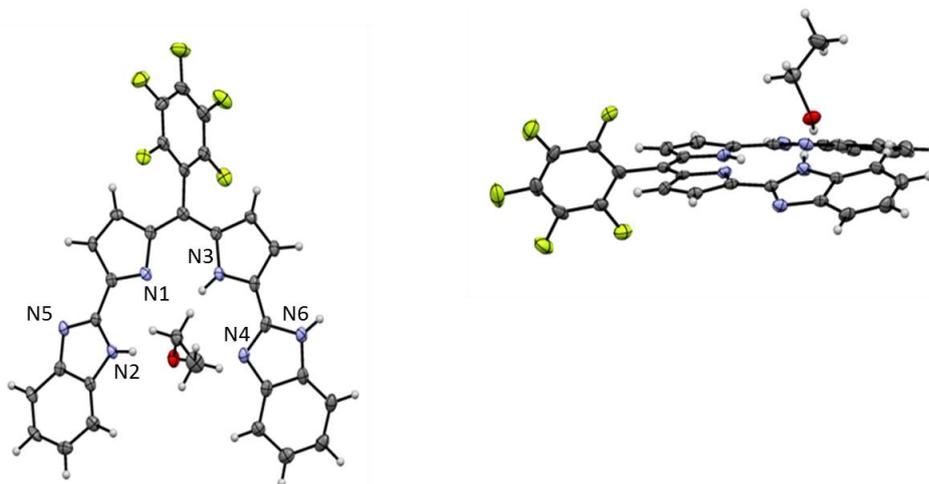


Figure 28 : Structure par diffraction des rayons X de F<sub>5</sub>DPBI.

La comparaison des deux structures (Figure 29) met en évidence la différence des tailles des cavités. Les distances entre les azotes de F<sub>5</sub>DPBI sont plus grandes que celles de F<sub>5</sub>DPPy (Figure 41). Par exemple, la distance entre les azotes pyrroliques et ceux des substituants pyridines (N1-N2) est de 2,728 (2) Å alors que la distance analogue au sein de F<sub>5</sub>DPBI est de 2,910 (3) Å. La cavité du F<sub>5</sub>DPPy est donc plus petite que celle de F<sub>5</sub>DPBI. Il est également à noter que les pyridines de F<sub>5</sub>DPPy sont plus proches du plan du dipyrrométhène que les benzimidazoles de F<sub>5</sub>DPBI. Le ligand F<sub>5</sub>DPPy a donc une géométrie plus plane que F<sub>5</sub>DPBI. Cela peut s'expliquer par les liaisons hydrogènes intramoléculaires existants dans la structure de F<sub>5</sub>DPPy entre les azotes N2 et N3 et le proton porté par N1 alors que F<sub>5</sub>DPBI présente des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec l'éthanol. L'hypothèse alors émise est que le ligand F<sub>5</sub>DPPy sera plus rigide et qu'il sera ainsi possible de mieux contrôler la géométrie du complexe associé engendrant ainsi une contrainte plus importante et donc un champ de ligand plus fort que dans le cas du ligand F<sub>5</sub>DPBI.

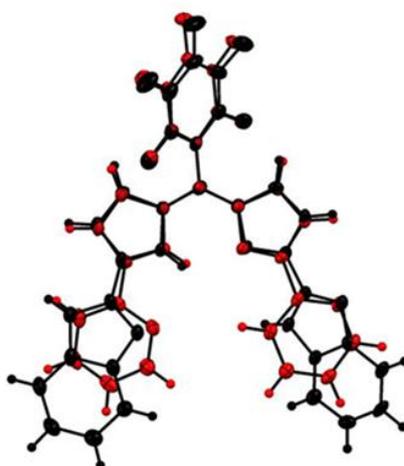


Figure 29 : Comparaison des structures de F<sub>5</sub>DPBI (en noir) et F<sub>5</sub>DPPy (en rouge).

### c) Absorption UV-vis

Les ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI respectivement rose et violet présentent des propriétés d'absorption dans le domaine UV-visible. Les spectres sont présentés en Figure 30. Le ligand F<sub>5</sub>DPPy absorbe à 300 nm et 513 nm alors que F<sub>5</sub>DPBI absorbe à 314 nm, 524 nm et 548 nm. Les benzimidazoles étant plus donneurs que les pyridines,<sup>18a</sup> l'orbitale moléculaire plus haute occupée (HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*) de F<sub>5</sub>DPBI est donc plus haute en énergie que celle de F<sub>5</sub>DPPy ce qui explique ce décalage bathochromique.

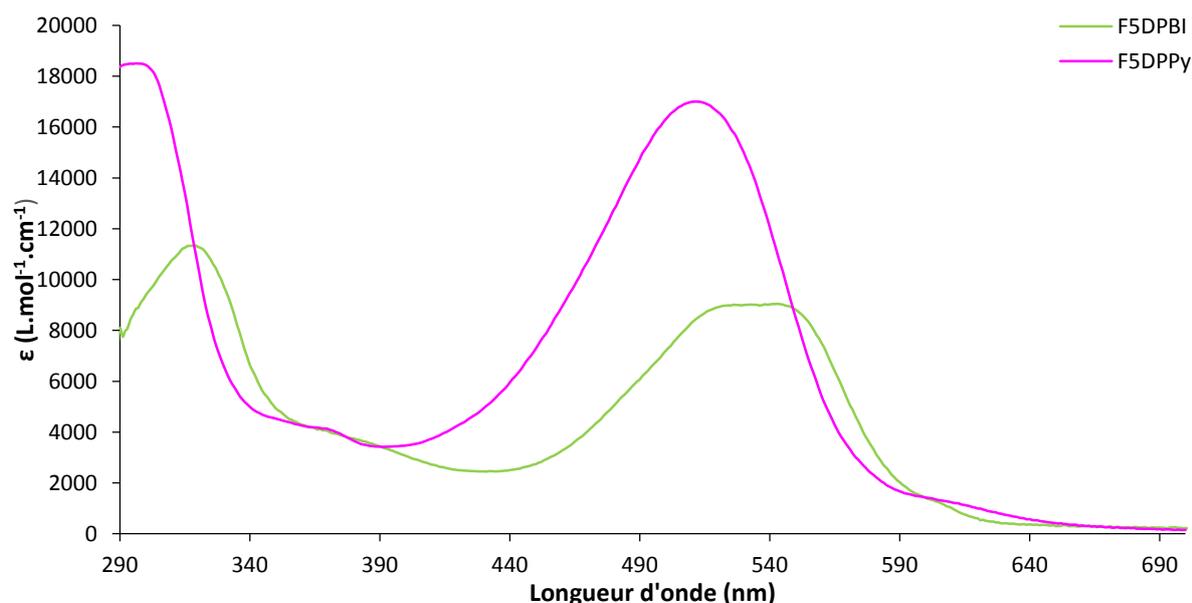
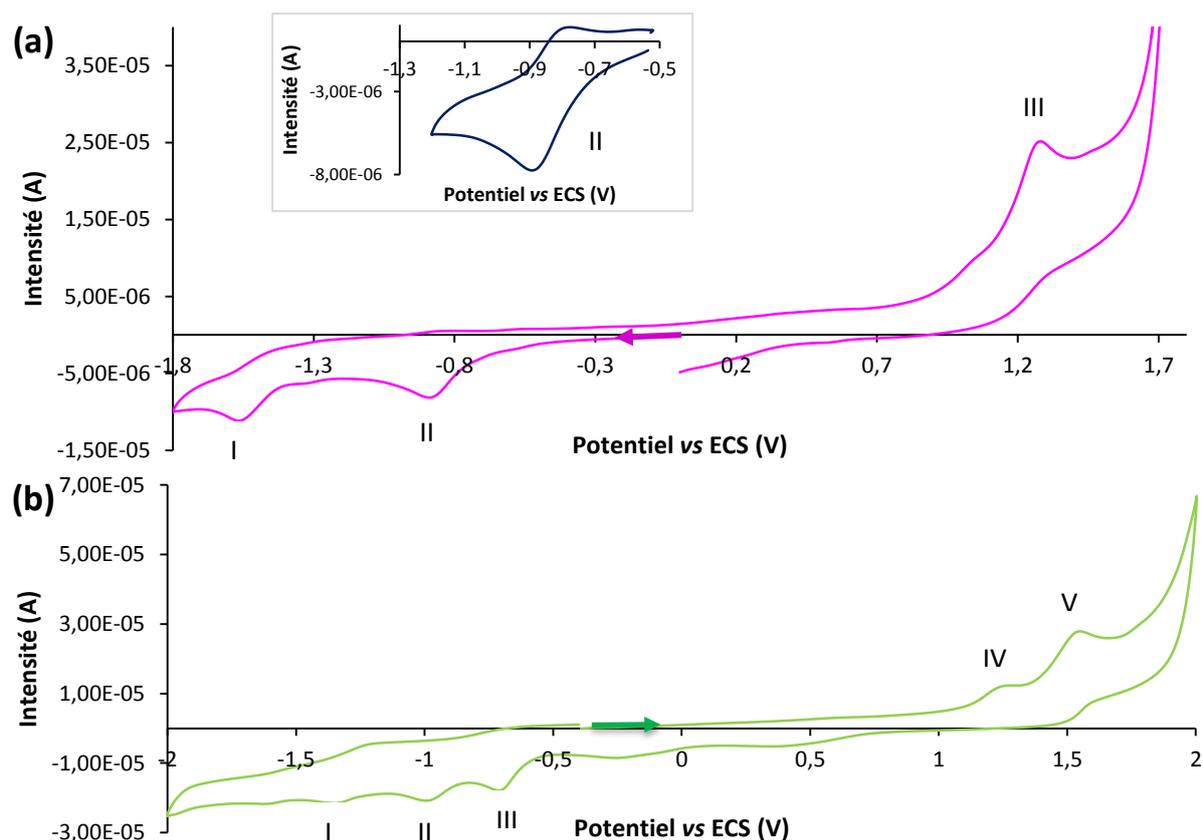


Figure 30 : Spectres d'absorption de F<sub>5</sub>DPPy (25  $\mu\text{M}$ ) dans l'acétonitrile (courbe rose) et de F<sub>5</sub>DPBI (18  $\mu\text{M}$ ) dans le tétrahydrofurane (courbe verte).

### d) Electrochimie

Les voltampérométries cycliques des ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI ont été enregistrées respectivement dans le diméthylformamide (DMF) et dans l'acétone sous atmosphère inerte (Figure 31). Les potentiels sont reportés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS).

Le ligand F<sub>5</sub>DPPy présente une vague de réduction quasi-réversible au potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  de - 0,84 V (différence des potentiels de pic,  $\Delta E_p$ , de 60 mV) ainsi qu'une vague irréversible à un potentiel de pic  $E_c$  de - 1,56 V vs ECS (Figure 31-a). En oxydation, une seule vague irréversible est observée à un potentiel de pic  $E_a$  + 1,28 V vs ECS. Ces vagues sont similaires à celles obtenues dans l'acétonitrile mais les potentiels sont légèrement différents (- 0,88 V ; - 1,58 V et + 1,40 V).<sup>28</sup> La réduction de F<sub>5</sub>DPPy entraîne la formation d'un radical anionique qui est stabilisé par la présence du groupement pentafluorophényle électroattracteur. Au contraire la présence de ce groupement déstabilise le radical cationique formé lors de l'oxydation qui cherchera donc à se stabiliser grâce aux molécules de solvant. Le solvant a donc une influence plus importante sur le potentiel d'oxydation que sur ceux de réduction.



(c)

E (V) vs ECS	I	II	III	IV	V
F <sub>5</sub> DPPy	- 1,56*	- 0,84	+ 1,28*	-	-
F <sub>5</sub> DPBI	- 1,24	- 0,97*	- 0,69*	+ 1,27*	+ 1,57*

Figure 31 : Voltampérométries cycliques (a) du ligand F<sub>5</sub>DPPy (2 mM) dans DMF + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M vs ECS ; (b) du ligand F<sub>5</sub>DPBI (2 mM) dans l'acétone + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M vs ECS ; (c) Tableau récapitulatif des potentiels des différents ligands, \* = potentiel de pic.

Dans le cas du ligand F<sub>5</sub>DPBI, en oxydation, deux vagues d'oxydation irréversibles sont visibles à des potentiels de pic de + 1,57 et + 1,27 V vs ECS (Figure 31-b). La comparaison des voltampérométries cycliques du benzimidazole et du pyrrole-benzimidazole PyBI (Figure 32) indique que l'oxydation du noyau pyrrolique se réalise à potentiel plus faible que celle du benzimidazole permettant d'attribuer la vague à un potentiel de pic de + 1,57 V de notre ligand F<sub>5</sub>DPBI à l'oxydation du benzimidazole alors que celle à un potentiel de pic + 1,27 V semble correspondre à l'oxydation du squelette dipyrrole. En réduction, deux vagues irréversibles à des potentiels de pic de - 0,69 V et - 0,97 V et une vague quasi-réversible à un potentiel de demi-vague de - 1,26 V vs ECS sont présentes. Au contraire, aucune réduction n'est observée dans le cas du benzimidazole et du pyrrole-benzimidazole. La présence du groupement pentafluorophényle permet donc de faciliter leur réduction.

Ces deux molécules sont donc capables de s'oxyder et de se réduire à des potentiels modestes. Il est possible qu'ils jouent donc le rôle de ligand non-innocent aidant ainsi le centre métallique à la réalisation de la catalyse.

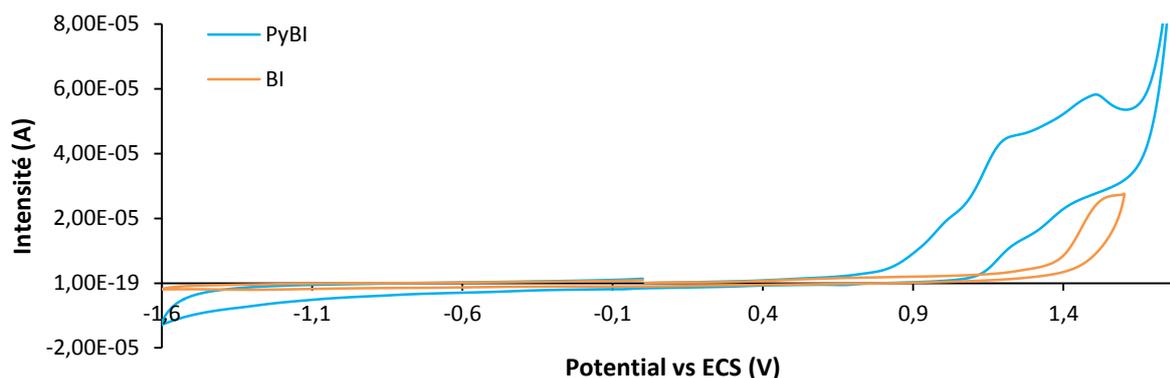


Figure 32 : Voltampérométries cycliques de PyBI (courbe bleue) et du benzimidazole (courbe orange) à 2 mM dans DMF + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M vs ECS.

Lors de la caractérisation de ces ligands, les propriétés optiques et électrochimiques ont pu être évaluées. Les structures ont également pu être obtenues permettant de mieux comprendre la géométrie du ligand. La similitude structurale de ces ligands avec les BODIPY, des fluorophores bien connus,<sup>43</sup> nous a amené à étudier la fluorescence du ligand F<sub>5</sub>DPPy et du complexe de zinc associé.

## D) Etude de la fluorescence du ligand F<sub>5</sub>DPPy et de son complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy

La fluorescence a été très utilisée entre autre pour développer des senseurs.<sup>44</sup> Parmi l'ensemble des fluorophores, les BODIPY ont montré des propriétés très intéressantes.<sup>43</sup> La structure de cette famille de molécules fluorescentes étant proche de celle de nos ligands, une étude plus approfondie a été menée en particulier sur le ligand F<sub>5</sub>DPPy et le complexe de zinc associé.

### 1. Présentation d'une famille de molécules fluorescentes : les BODIPY

#### a) Rappel sur la fluorescence

La fluorescence est un phénomène de désexcitation radiative. Après absorption d'un photon, la molécule passe de l'état fondamental S<sub>0</sub> à l'état excité S<sub>1</sub> (Figure 33). Quelle que soit l'énergie du photon absorbé, la molécule passera par l'état S<sub>1</sub> car il est le plus stable des états excités. Pour revenir à l'état fondamental, trois voies sont possibles : une conversion inter-système suivie d'une relaxation, la fluorescence ou la phosphorescence (Figure 33). Dans le cas de la fluorescence, la transition entre l'état S<sub>1</sub> et S<sub>0</sub> est autorisée permettant à la molécule de revenir à l'état fondamental très rapidement (10<sup>-8</sup> s) en émettant un photon.

Un fluorophore est caractérisé par la longueur d'onde d'absorption et son coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) mais également par la longueur d'onde d'émission, le déplacement de Stokes ou encore le rendement quantique de fluorescence. Le déplacement de Stokes est la différence entre la longueur d'onde absorbé et celle émise. Cette différence est due à la perte d'énergie lors de la relaxation entre

l'état excité par le photon absorbé et l'état  $S_1$  comme le montre le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 33). Le rendement quantique de fluorescence correspond aux nombres de photons émis par fluorescence en fonction du nombre de photons absorbés.

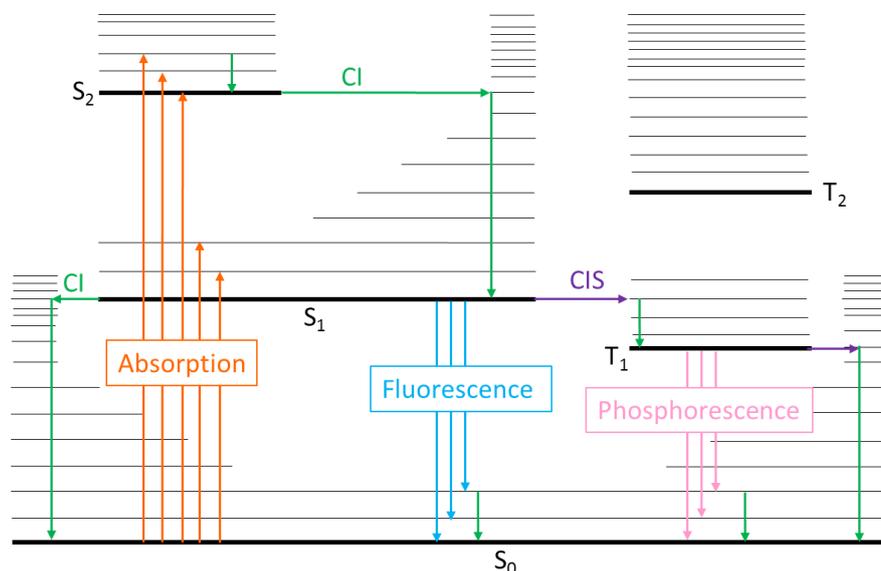


Figure 33 : Diagramme de Perrin-Jablonski,  $S_0$  = état fondamental,  $S_n$  = état excité singulet d'ordre  $n$ ,  $T_n$  = état triplet d'ordre  $n$ , CI = conversion interne, CIS = croisement inter-système. <sup>44</sup>

Les molécules fluorescentes sont utilisées aussi bien en chimie, <sup>45</sup> en biologie <sup>46</sup> ou en matériaux <sup>47</sup> permettant de doser des centres métalliques, <sup>48</sup> de réaliser de l'imagerie cellulaire <sup>46a</sup> ou encore de créer des matériaux libérant des photons de manière continue. <sup>47</sup> Les trois principales caractéristiques d'une bonne sonde fluorescente sont :

- pouvoir émettre à une longueur d'onde caractéristique
- être robuste face à la lumière et aux attaques d'autres molécules
- être le plus brillant possible, c'est-à-dire avoir le coefficient d'extinction molaire le plus grand possible pour la longueur d'onde absorbée et le rendement quantique de fluorescence le plus grand possible. <sup>43b</sup>

### b) Modulation de la fluorescence chez les BODIPY

Les BODIPY, pour BOrDIPYrométhène, sont réputés pour leur propriété de fluorescence. <sup>43b</sup> Découverts dans les années 1960 par A. Treibs et F. H. Kreuzer, <sup>49</sup> ces molécules possèdent un squelette dipyrroline coordinant un fragment  $BF_2$  ce qui rigidifie fortement la molécule. Une charge négative est présente sur le bore tandis qu'une charge positive est positionnée sur l'un ou l'autre des azotes du dipyrrométhène d'où la présence de deux formes mésomères représentées en Figure 34. Ces charges formelles ne seront pas représentées par la suite.

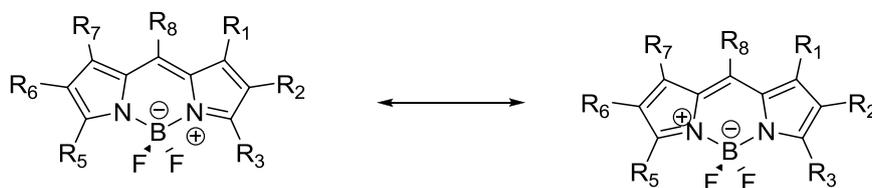
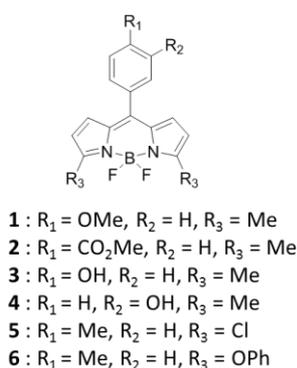


Figure 34 : Formes mésomères du BODIPY.

Cette famille possède un caractère modulable important. La position dite *pseudo-meso* ( $R_8$  sur la Figure 34) ainsi que les positions  $\beta$  ( $R_1, R_2, R_6$  et  $R_7$ ) et  $\alpha$  ( $R_5$  et  $R_3$ ) sont facilement fonctionnalisables.<sup>43b</sup> Les divers substituants peuvent modifier les propriétés photophysiques et photochimiques des BODIPY et ainsi faire varier les coefficients d'extinction molaire de  $10^5$  à  $10^6$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et les rendements quantiques de 0,12 à 0,93.<sup>43a, 43b, 50</sup> Boens *et al.* ont étudié différents BODIPY dont les propriétés photophysiques changent selon les substituants (Figure 35).<sup>51</sup> Les molécules **1**, **2** et **3** indiquent que la nature du groupement positionné en *para* a un effet important sur le rendement quantique. Cet effet est beaucoup moins important pour les groupements positionnés en *meta* (molécule **3** et **4**). Enfin les substituants des noyaux azotés sont également très influents puisque le rendement quantique est quasiment doublé entre des groupements phénoxy et chlorures (molécules **5** et **6**).



	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fluo}}$ (nm)	Déplacement de Stokes (cm <sup>-1</sup> )	Rendement quantique de fluorescence
<b>1</b>	512	524	447	0,52
<b>2</b>	517	538	755	0,12
<b>3</b>	511	524	486	0,63
<b>4</b>	514	528	516	0,44
<b>5</b>	516	529	476	0,59
<b>6</b>	521	537	572	0,32

Figure 35 : Différents BODIPY étudiés par Boens avec leurs caractéristiques.<sup>50b</sup>

Malgré des déplacements de Stokes assez faibles (environ 600 cm<sup>-1</sup>), les BODIPY sont particulièrement intéressants pour des applications en imagerie biologique pour marquer des protéines, pour détecter les métaux dans les cellules ou encore en thérapie.<sup>50a, 50b</sup> Des supramolécules ont été développées utilisant des groupements BODIPY comme fluorophore.<sup>45b, 52</sup> Les antennes ainsi formées permettent d'augmenter les déplacements de Stokes.

### c) Les systèmes ON/OFF

Certains phénomènes peuvent diminuer la fluorescence d'une molécule. C'est le cas par exemple du transfert d'énergie nécessitant un bon recouvrement entre la bande d'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur ou encore de transfert de charge. Le transfert d'électron photo-induit ou TEP peut également diminuer et même bloquer la fluorescence dans certains cas. Il est nécessaire qu'un groupement donneur ou accepteur d'électron soit présent dans le milieu. Si le fluorophore excité accepte un électron, c'est un TEP réducteur mais s'il donne un électron c'est un TEP oxydant. Enfin des réactions chimiques peuvent également participer à annuler ou autoriser ce type de phénomène : on parlera de systèmes ON/OFF dont deux exemples appliqués aux BODIPY vont être présentés.

Daub *et al.* ont développé un BODIPY possédant une fonction amine permettant de suivre le pH d'un milieu. (Figure 36-a).<sup>53</sup> Ce BODIPY a une très faible fluorescence car il réalise un transfert de charge intramoléculaire (TCI) à l'état excité. En présence de protons, le rendement quantique monte à 75 % car ce transfert n'est plus possible. La fluorescence peut alors s'exprimer.

La coordination d'un métal peut également entraîner le même phénomène. Le BODIPY de la Figure 36-b réalise un TEP réducteur en l'absence de centre métallique. Ce transfert est bloqué lorsque le métal est coordonné permettant ainsi au BODIPY de fluorescer et donc de contrôler la présence de métaux dans une solution. <sup>48</sup>

#### d) Effet CHEF

La coordination d'un métal peut également permettre d'exalter le phénomène de fluorescence c'est ce qu'on appelle l'effet CHEF pour *Chelating Enhanced Fluorescence*. Des analogues de BODIPY ont ainsi été synthétisés et étudiés comme le complexe d'aluminium représenté en Figure 36-c. <sup>54</sup> La particularité de ce complexe est de pouvoir coordiner un cation zinc. La présence de ce centre métallique va permettre de multiplier le rendement quantique par 2,4.

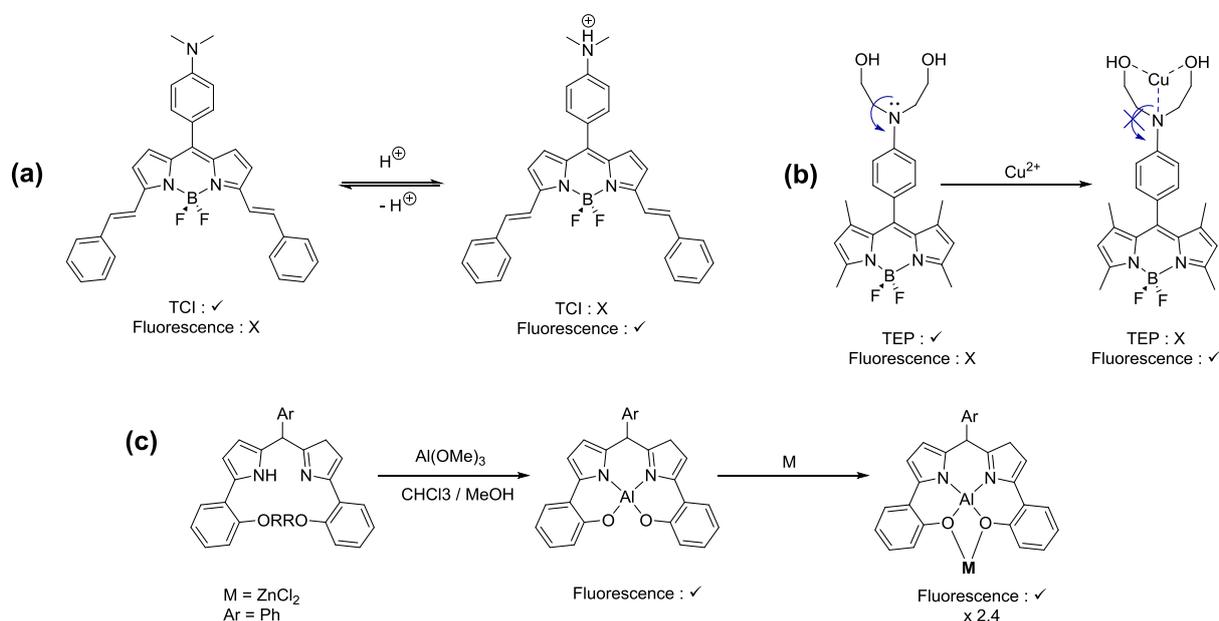


Figure 36 : (a) Influence du pH sur le BODIPY de Daub ; (b) Influence de la coordination d'un centre métallique sur le BODIPY ; (c) Effet CHEF du à la coordination de zinc sur un analogue de BODIPY.

L'étude de ces fluorophores et l'influence non négligeable des centres métalliques sur la fluorescence nous ont donc incités à explorer les propriétés de fluorescence de nos ligands.

## 2. Etude des propriétés de fluorescence du ligand F<sub>5</sub>DPPy et de son complexe de zinc

Les structures des ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI étant proche des BODIPY, il n'est pas surprenant d'observer de la fluorescence avec ces molécules. Celle de F<sub>5</sub>DPPy est visible à l'œil facilement ce qui a attiré notre attention. Les propriétés optiques de cette molécule ont donc été étudiées ainsi que leur évolution lorsqu'un centre métallique s'y coordine.

#### a) Synthèse de Zn-F<sub>5</sub>DPPy

Le zinc est couramment utilisé pour étudier les effets CHEF de fluorophore.<sup>27a, 55</sup> Le choix s'est donc porté sur ce centre métallique.

Pour synthétiser le complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy, le chlorure de zinc est utilisé comme précurseur métallique et la triéthylamine sert de base pour déprotoner le ligand. La solution passe de rose à bleu après ajout du chlorure de zinc. Un simple lavage aqueux permet d'éliminer le produit secondaire : le chlorure de triéthylammonium. Les spectroscopies de masse, RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>19</sup>F confirment la formation du complexe.

La réaction peut être suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Comme le montre la Figure 37, la bande caractéristique de F<sub>5</sub>DPPy à 513 nm disparaît au profit de deux nouvelles bandes à 606 et 564 nm. Ce décalage bathochromique de 93 nm est bien cohérent avec le changement de couleur observé. Des points isobestiques sont observés à 311, 408 et 549 nm indiquant bien la transformation de F<sub>5</sub>DPPy en une seule autre espèce qui est donc le complexe de zinc.

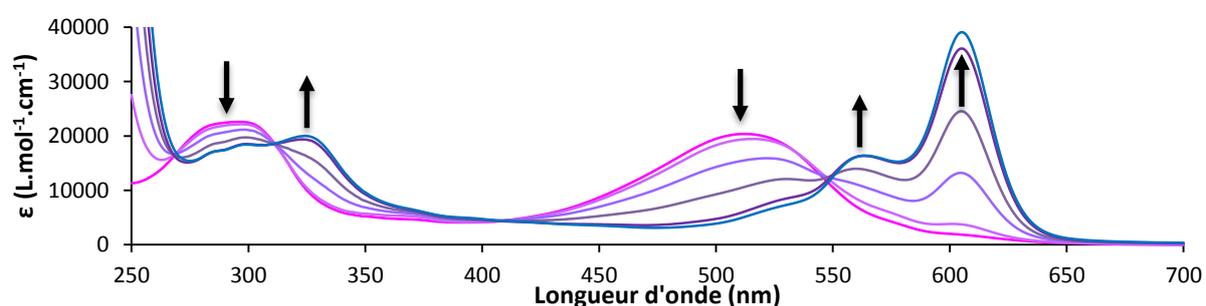


Figure 37 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de F<sub>5</sub>DPPy (13 µM) dans CH<sub>3</sub>CN lors d'ajout entre 0 et 1 équivalent d'un mélange de ZnCl<sub>2</sub> + NEt<sub>3</sub> (1 : 1,5).

La complexation peut également être observée par électrochimie (Figure 38). Elle est suivie grâce à la première vague de réduction à un électron quasi-réversible du ligand F<sub>5</sub>DPPy à - 0,95 V vs ECS. Après ajout de 0,5 équivalent de chlorure de zinc, cette vague diminue d'intensité tandis qu'une seconde vague quasi-réversible à un potentiel de demi-vague de - 0,74 V vs ECS pousse. Après un second ajout de sel métallique, ces deux vagues disparaissent au profit d'une nouvelle vague réversible à - 0,68 V vs ECS. Cette nouvelle vague correspond bien à une réduction du complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy. En effet, ce décalage de potentiel de 0,198 V est cohérent avec la formation du complexe. Le ligand F<sub>5</sub>DPPy est plus facile à réduire lorsqu'il est coordonné au métal, celui-ci va appauvrir électroniquement le ligand.

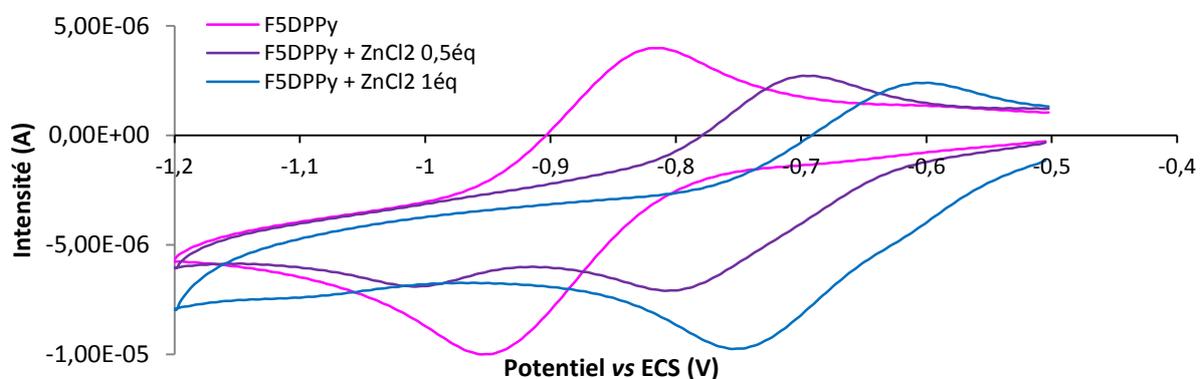


Figure 38 : Evolution des voltampérométries cycliques d'une solution de F<sub>5</sub>DPPy (2 mM) dans un mélange tétrahydrofurane + TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) (courbe rose) lors d'ajout d'un mélange de ZnCl<sub>2</sub> + NEt<sub>3</sub> (1 : 1,5) : 0,5 éq (courbe violette), 1 éq (courbe bleue).

### b) Comparaison des propriétés électroniques et structurales

En plus de la vague de réduction quasi-réversible à - 0,68 V, le complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy présente également deux vagues irréversibles à + 1,07 V et + 1,27 V vs ECS. Ces deux vagues correspondent à l'oxydation du ligand comme les calculs théoriques le confirment (voir ci-après). Il est surprenant que l'oxydation de ligand soit facilitée en présence du zinc (+ 1,28 V pour F<sub>5</sub>DPPy). En effet, le centre métallique doit a priori diminuer la densité électronique présente sur le ligand qui ainsi appauvri devrait avoir un potentiel d'oxydation plus élevé. Il est possible qu'un phénomène de  $\pi$  rétro-donation ait lieu du métal vers le ligand stabilisant ainsi l'espèce oxydée.<sup>56</sup>

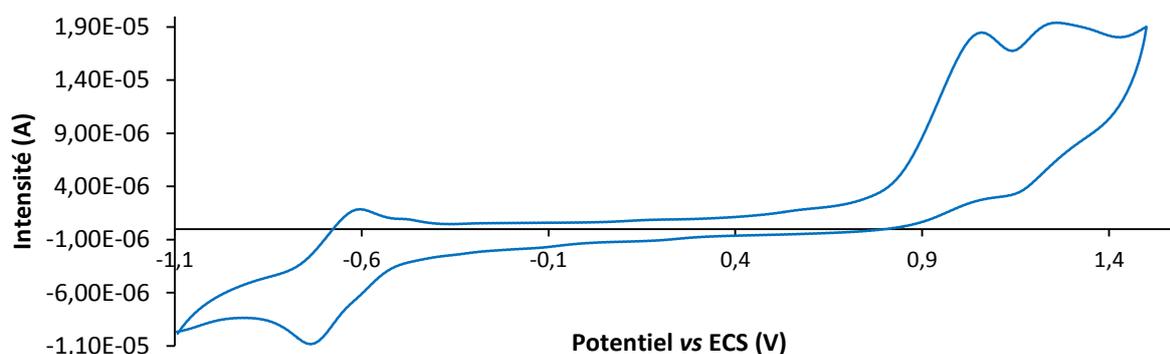


Figure 39 : Voltampérométrie cyclique de Zn-F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) dans le tétrahydrofurane + TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M).

Des cristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'éther diéthylique ce qui a permis de déterminer la structure par diffraction des rayons X (Figure 37). Le zinc est coordiné par les quatre atomes d'azotes du ligand F<sub>5</sub>DPPy ainsi que par un chlorure qui complète sa sphère de coordination. La pyridine, dont l'azote était dirigé à l'extérieur de la cavité dans la structure de F<sub>5</sub>DPPy, subit donc une rotation afin de se coordonner au zinc. La géométrie est pyramidale à base carré distordue puisque la liaison axiale Zn-Cl est décalée d'environ 18,88° par rapport à l'axe z. De plus, le zinc n'est pas dans le plan du squelette dipyrrique mais à environ 0,497 (2) Å au-dessus. Au sein du complexe, les distances des liaisons C-C et C-N sont très proches indiquant ainsi une délocalisation de la densité électronique sur l'ensemble du squelette et le plan du groupement pentafluorophényle est dévié d'un angle de 71,90° par rapport au plan du dipyrrométhène comme cela avait été observé pour le ligand F<sub>5</sub>DPPy. Les distances entre deux azotes des pyridines sont plus courtes (Figure 41) ce qui indique une rétractation de la cavité autour du centre métallique.

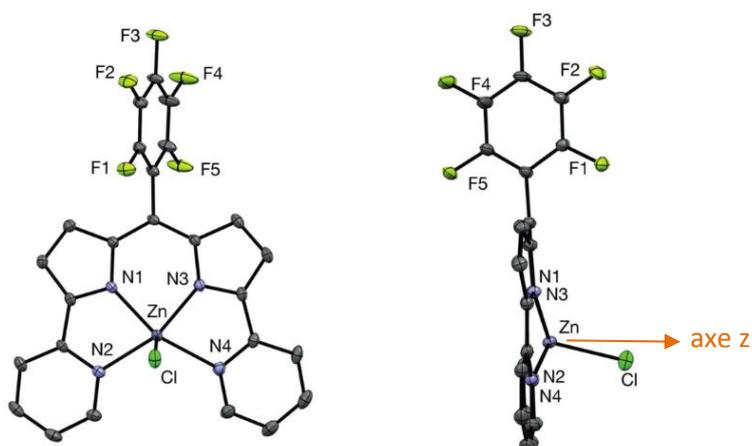


Figure 40 : Structure par diffraction des rayons X du complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy.

Les complexes de zinc référencés associés à deux ligands dipyrriques présentent une distance moyenne de 1,980 (3) Å qui est plus courte que les distances observées ici.<sup>55b, 57</sup> Ici un seul ligand se

coordine au centre métallique et les distances sont similaires à celles de 2,028 (2) Å du complexe de zinc associé au ligand F<sub>20</sub>TPP.<sup>58</sup> Dans le cas du complexe porphyrinique, les groupements pentafluorophényles sont déviés de 78,21° comme pour le complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy, mais le centre métallique reste dans le plan de la porphyrine. Le ligand F<sub>5</sub>DPPy permet donc d'obtenir une structure du complexe proche de celle du complexe porphyrinique.

Distances (Å)			
N1-N2	2,910 (3)	2,728 (2)	2,672 (2)
N2-N4 / N2C13 (L)	4,942 (4)	4,087 (2)	3,667 (2)
N1-N3	2,775 (4)	2,639 (2)	2,620 (2)
N3-N4 / N3-C13 (L)	2,922 (5)	2,847 (2)	2,673 (2)
N1-Zn			2,052 (2)
N2-Zn			2,181 (1)
N3-Zn			2,041 (1)
N4-Zn			2,220 (2)
Cl-Zn			2,286 (1)
Angles (°)			
$\alpha$ (Pyrrole) : N1C20C21	121,74	116,14	116,17
	121,53	119,98	116,53
N3C11C12			
$\beta$ (Py/BI) : N2C21C20	123,75	120,01	114,85
	N4C12C11	125,11	121,42
Py/BI vs DP : N2CCN1	10,38	2,15	2,65
	N4CCN3	12,24	6,09
F <sub>5</sub> Ph vs DP : C1C6C7C8	59,73	63,20	71,90

Figure 41 : Tableau comparatif des distances et des angles du ligand F<sub>5</sub>DPPy et du complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy.

### c) Comparaison des propriétés de fluorescence

Les spectres d'émission de F<sub>5</sub>DPPy et Zn-F<sub>5</sub>DPPy ont été enregistrés après excitation aux longueurs d'onde d'absorption maximale des espèces soit respectivement 513 nm ( $\epsilon = 20371 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 606 nm ( $\epsilon = 38608 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Le ligand émet à 580 nm et le complexe à 621 nm (Figure 42). Les déplacements de Stokes sont respectivement de  $2328 \text{ cm}^{-1}$  et de  $455 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier déplacement est similaire à ceux observés pour les BODIPY. Les rendements quantiques de fluorescence du ligand et du complexe ont pu être déterminés par comparaison avec des composés fluorescents connus absorbant à des longueurs d'onde similaires, respectivement, la rhodamine 6G (528 nm) ou le perchlorate de crésyl (601 nm).<sup>59</sup> Le rendement quantique de fluorescence obtenu pour le ligand est de 0,2 % alors que celui du complexe est de 31 %. Le complexe est donc 150 fois plus fluorescent que le ligand. La chélation augmente la fluorescence : il y a donc un effet CHEF. Cet effet a également pu être observé

dans d'autres systèmes avec une multiplication de la fluorescence par 14 (Figure 42-molécule **a**), 26 (Figure 42-molécule **b**) ou encore 120 (Figure 42-molécule **c**).<sup>60</sup> Il est largement supérieur à celui observé avec le ligand dipyrrométhène-diphénolate de Yoon, possédant une structure similaire à celle de notre ligand F<sub>5</sub>DPPy, qui présente seulement une multiplication de la fluorescence par 3 lors de la coordination de l'ion Zn<sup>2+</sup>.<sup>61</sup> Comme cela a déjà été observé pour d'autres systèmes, ce phénomène n'a pas lieu avec le complexe de nickel, Ni-F<sub>5</sub>DPPy, possédant un ligand exogène acétate (Figure 42).<sup>27a, 28, 55</sup> Cette sélectivité préférentielle au zinc a déjà été observée avec d'autres systèmes.<sup>27a, 55</sup>

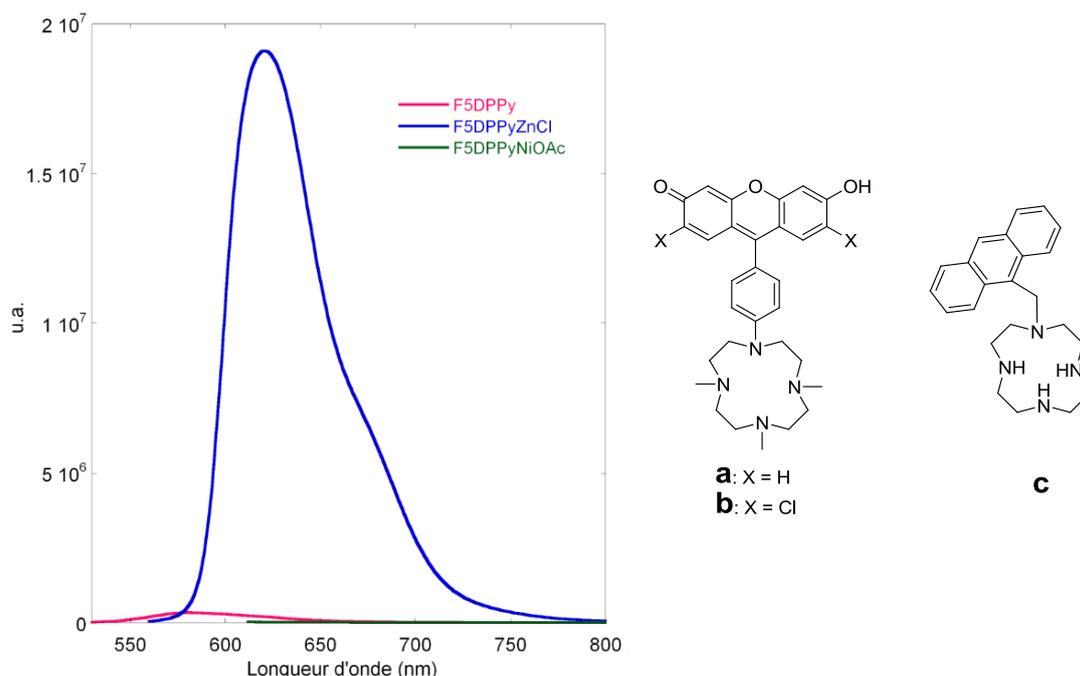


Figure 42 : Spectres d'émission de F<sub>5</sub>DPPy (en rose), Zn-F<sub>5</sub>DPPy (en bleu) et Ni-F<sub>5</sub>DPPy (en vert) dans CH<sub>3</sub>CN à 1,5 μM, et molécules possédant un effet CHEF en présence de zinc.

Pour mieux comprendre cet effet CHEF du ligand F<sub>5</sub>DPPy, des calculs par la méthode DFT (*Density Functional Theory*) en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ ont été réalisés par le Dr. Maylis Orio du CNRS. L'optimisation de géométrie de F<sub>5</sub>DPPy et Zn-F<sub>5</sub>DPPy par ce niveau de calcul est en très bonne adéquation avec les structures obtenues par diffraction des rayons X. Les orbitales frontières de ces deux espèces ont pu être calculées (Figure 43). Ce sont des orbitales π délocalisées. Pour le complexe, la densité électronique de ces orbitales est située sur le ligand et le centre métallique intervient très peu. L'énergie de la LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*) est de - 3,40 eV dans le cas du ligand F<sub>5</sub>DPPy et de - 3,47 eV pour le complexe confirmant que ce dernier est bien plus facile à réduire que le ligand. La HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) du complexe étant localisé sur le ligand, il y a également confirmation que la première oxydation n'a pas lieu sur le centre métallique. Cette orbitale HOMO a une énergie de - 5,03 eV alors que la HOMO de F<sub>5</sub>DPPy est à - 5,05 eV. Par conséquent, il faudra fournir moins d'énergie pour arracher un électron au complexe ce qui est cohérent avec les potentiels d'oxydation observés pour le ligand et le complexe par électrochimie.

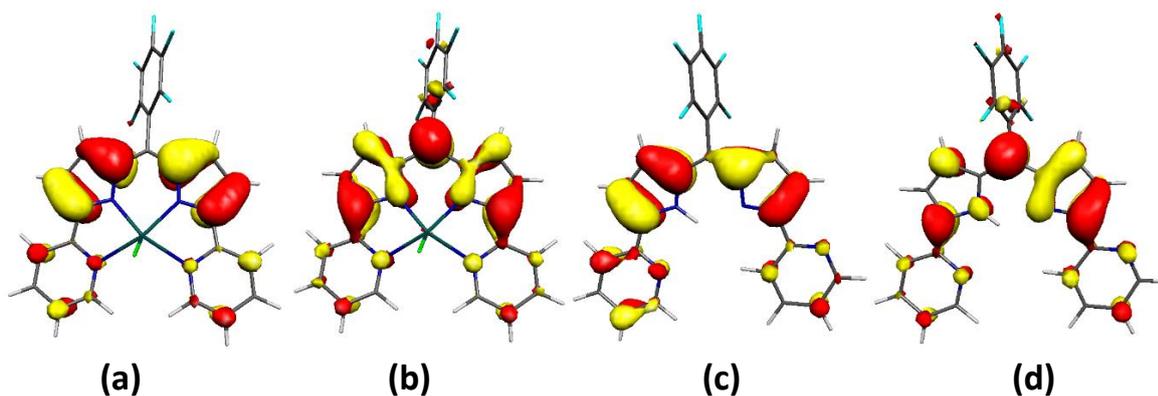


Figure 43 : (a) HOMO calculée de Zn-F<sub>5</sub>DPPy ; (b) LUMO calculée de Zn-F<sub>5</sub>DPPy ; (c) HOMO calculée de F<sub>5</sub>DPPy ; (d) LUMO calculée de F<sub>5</sub>DPPy.

Les propriétés optiques ont également pu être interprétées par TD-DFT (*Time Dependent Density Functional Theory*). En effet le spectre d'absorption UV-visible subit bien un décalage bathochromique en présence du centre métallique car les longueurs d'onde maximales calculées sont, pour le ligand, 511 nm et pour le complexe, 556 nm (Figure 44-a) ce qui correspond aux transitions HOMO-LUMO dans les deux cas. Pour le ligand, la différence de densité électronique indique que la transition a lieu d'un bras pyrrole-pyridine vers l'autre bras (Figure 44-b). Dans le cas du complexe, il s'agit également d'une transition purement intra-ligand. La densité électronique étant localisée sur la quasi-totalité du squelette organique ces transitions  $\pi$ - $\pi^*$  sont cohérentes avec les valeurs de coefficient d'extinction molaire déterminées expérimentalement. De plus, la valeur calculée du coefficient d'extinction molaire du complexe est 1,5 fois plus grande que celle calculé pour le ligand ce qui est proche de facteur 1,9 trouvé expérimentalement. Le meilleur recouvrement entre la HOMO et la LUMO dans le cas de Zn-F<sub>5</sub>DPPy explique que la transition UV-visible soit plus intense que pour le F<sub>5</sub>DPPy. Ce phénomène est également un facteur de l'augmentation de la fluorescence du complexe.

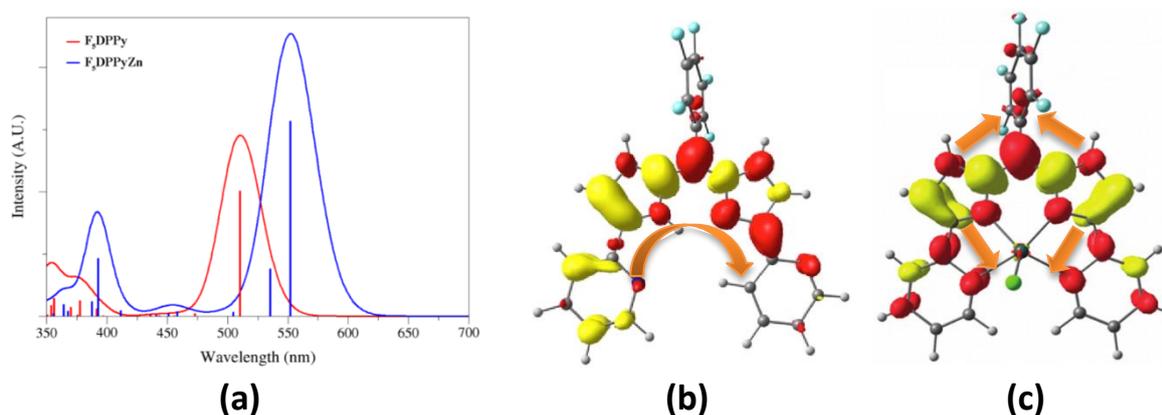


Figure 44 : (a) Spectres d'absorption UV-visible prédits par les calculs ;<sup>28</sup> Différence de densité électronique pour la transition UV-visible la plus intense (b) du ligand F<sub>5</sub>DPPy et (c) du complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy (en jaune = négatif ; en rouge = positif ; flèche = mouvement des électrons).

Les structures des deux molécules à l'état excité ont ensuite été optimisées par les méthodes de TD-DFT afin de comprendre les propriétés de fluorescence. Les longueurs d'onde d'émission calculées sont de 558 nm pour le ligand et de 583 nm pour le complexe qui sont plus faibles que ceux mesurés. L'étude des changements structuraux entre l'état fondamental et l'état excité montre que moins de liaisons sont affectées dans le cas de Zn-F<sub>5</sub>DPPy que dans celui de F<sub>5</sub>DPPy. Le complexe est beaucoup

plus rigide ce qui explique une longueur d'onde émise proche de celle absorbée et donc un déplacement de Stokes plus faible que celui du ligand. La probabilité d'émettre un photon a été évaluée grâce au calcul de la force d'oscillateur des deux espèces. Elle est de 0,705 pour le complexe et de 0,314 pour le ligand ce qui corrèle avec l'expérience.

L'effet CHEF observé ici indique que la molécule F<sub>5</sub>DPPy peut être utilisée comme senseur de métaux. Afin d'être utilisable en biologie, il est nécessaire qu'il soit soluble dans l'eau. Pour cela il faudra rajouter des fonctions telles que des alcools ou des sulfonates, à condition que cela ne diminue pas l'effet CHEF recherché.<sup>43b</sup>

## Conclusion

Les porphyrines, les salens, les TAML ou encore les ligands polyazotés neutres ont des structures différentes mais les complexes associés permettent de réaliser les réactions par transfert d'atome d'oxygène. Après avoir réalisé un tour d'horizon de ces grandes familles de ligands, leurs avantages et leurs inconvénients ont conduits au design de nouveaux ligands. Possédant un squelette dipyrroline, des groupements coordinants tels que des pyridines ou des benzimidazoles permettent de compléter la structure de ces ligands.

La synthèse de F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI n'ayant jamais été réalisée, il a été nécessaire de la développer. La méthode classique de condensation des pyrroles fonctionnalisés avec un aldéhyde s'est révélée très délicate. Si pour F<sub>5</sub>DPPy l'optimisation des paramètres a permis d'obtenir le ligand, il a cependant été nécessaire pour F<sub>5</sub>DPBI de changer de voie de synthèse. La formation du dipyrrométhène puis sa fonctionnalisation a permis d'obtenir le ligand. La caractérisation de ces nouvelles molécules a permis d'étudier leurs structures ainsi que leurs propriétés optiques et électrochimiques.

Lors de cette étude, la fluorescence du ligand F<sub>5</sub>DPPy a été observée. Cela n'est pas surprenant vu sa similitude structurale avec les BODIPY, fluorophores bien connus. Des études complémentaires sur cette molécule ainsi que sur le complexe de zinc associé ont alors été menées. L'important effet CHEF observé sélectivement pour le zinc tend à penser qu'il serait possible d'utiliser F<sub>5</sub>DPPy comme senseur de ce centre métallique.

Malgré cette propriété très intéressante, ces ligands ont avant tout été conçus afin de pouvoir catalyser des réactions par transfert d'atome d'oxygène. Le prochain chapitre aura pour vocation de montrer la capacité de ces ligands à contenir un métal de haut degré d'oxydation et de décrire les premiers résultats obtenus en réactivité ouvrant ainsi la voie à des applications en catalyse de transfert d'atome d'oxygène à l'instar des ligands polyazotés décrits dans la littérature.

## Bibliographie

1. (a) Wang, D.; Groves, J. T., Efficient water oxidation catalyzed by homogeneous cationic cobalt porphyrins with critical roles for the buffer base. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110* (39), 15579-15584; (b) Gross, Z.; Ini, S., Remarkable Effects of Metal, Solvent, and Oxidant on Metalloporphyrin-Catalyzed Enantioselective Epoxidation of Olefins. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (16), 5514-5521; (c) Cunningham, I. D.; Danks, T. N.; Hay, J. N.; Hamerton, I.; Gunathilagan, S., Evidence for parallel destructive, and competitive epoxidation and dismutation pathways in metalloporphyrin-catalysed alkene oxidation by hydrogen peroxide. *Tetrahedron* **2001**, *57* (31), 6847-6853; (d) Che, C. M.; Huang, J. S., Metalloporphyrin-based oxidation systems: from biomimetic reactions to application in organic synthesis. *Chemical Communications* **2009**, (27), 3996-4015; (e) Groves, J. T.; Shalyaev, K.; Lee, J., 27. Oxometalloporphyrins in Oxidative Catalysis. In *The porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. S., R. Guillard, Ed. Academic Press: San Diego, 1999; Vol. 4, pp 17-40.
2. Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S., Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (4), 1032-1033.
3. Redman, J. E. Self-assembly of porphyrins. University of Cambridge, Cambridge, 2000.
4. Rose, E.; Quelquejeu, M.; Pandian, R. P.; Lecas-Nawrocka, A.; Vilar, A.; Ricart, G.; Collman, J. P.; Wang, Z.; Straumanis, A., Synthesis of porphyrins: models of natural hemoproteins and impressive catalysts for asymmetric epoxidation of olefins. *Polyhedron* **2000**, *19* (5), 581-586.
5. Sorokin, A. B., Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (10), 8152-8191.
6. (a) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Salen)manganese complex. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (7), 2803-2806; (b) Katsuki, T., Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, *140*, 189-214.
7. Katsuki, T., Some Recent Advances in Metallo-salen Chemistry. *Synlett* **2003**, *2003* (03), 0281-0297.
8. Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T., Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1933**, *503*, 84-130.
9. Cozzi, P. G., Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33* (7), 410-421.
10. Sivasubramanian, V. K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R., Iron(III)-Salen Complexes as Enzyme Models: Mechanistic Study of Oxo(salen)iron Complexes Oxygenation of Organic Sulfides. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (5), 1506-1514.
11. Louault, C. Transfert couple électron - proton en milieu aqueux : étude de l'oxydation du phénol. 2010.
12. Sasaki, H.; Irie, R.; Hamada, T.; Suzuki, K.; Katsuki, T., Rational design of Mn-salen catalyst (2): Highly enantioselective epoxidation of conjugated cis olefins. *Tetrahedron* **1994**, *50* (41), 11827-11838.
13. (a) Collins, T. J., TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (9), 782-790; (b) Kundu, S.; Thompson, J. V. K.; Shen, L. Q.; Mills, M. R.; Bominaar, E. L.; Ryabov, A. D.; Collins, T. J., Activation Parameters as Mechanistic Probes in the TAML Iron(V)-Oxo Oxidations of Hydrocarbons. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (4), 1803-1810.
14. Hinz, F. P.; Margerum, D. W., Ligand solvation and the macrocyclic effect. Nickel(II)-tetramine complexes. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13* (12), 2941-2949.
15. Horwitz, C. P.; Ghosh, A., Synthesis of macrocyclic tetraamido compounds and new metal insertion process. Google Patents: 2006.

16. Collins, T. J.; Powell, R. D.; Slobodnick, C.; Uffelman, E. S., A water-stable manganese(V)-oxo complex: definitive assignment of a  $\nu_{\text{Mn-O}}$  infrared vibration. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (2), 899-901.
17. (a) Kärkäs, M. D.; Åkermark, T.; Chen, H.; Sun, J.; Åkermark, B., A Tailor-Made Molecular Ruthenium Catalyst for the Oxidation of Water and Its Deactivation through Poisoning by Carbon Monoxide. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (15), 4189-4193; (b) Abdel-Magied, A.; Arafa, W.; Laine, T.; Shatskiy, A.; Kärkäs, M.; Åkermark, B.; Johnston, E., Substituent Effects in Molecular Ruthenium Water Oxidation Catalysts Based on Amide Ligands. *ChemCatChem* **2016**, *9*, 1583-1587; (c) Lassalle-Kaiser, B. Activation d'une molécule d'eau coordonnée au manganèse : quatre études de cas. 2008; (d) Yang, Y.; Diederich, F.; Valentine, J. S., Lewis acidic catalysts for olefin epoxidation by iodosylbenzene. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (19), 7195-7205.
18. (a) Murali, M.; Mayilmurugan, R.; Palaniandavar, M., Synthesis, Structure and Spectral, and Electrochemical Properties of New Mononuclear Ruthenium(III) Complexes of Tris[(benzimidazol-2-yl)methyl]amine: Role of Steric Hindrance in Tuning the Catalytic Oxidation Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (22), 3238-3249; (b) Hirai, Y.; Kojima, T.; Mizutani, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S., Ruthenium-Catalyzed Selective and Efficient Oxygenation of Hydrocarbons with Water as an Oxygen Source. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (31), 5772-5776; (c) Zeng, Q.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hartl, F., Role of ligands in catalytic water oxidation by mononuclear ruthenium complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *304-305*, 88-101.
19. Kojima, T.; Amano, T.; Ishii, Y.; Ohba, M.; Okaue, Y.; Matsuda, Y., Synthesis and Characterization of Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes with Tris(2-pyridylmethyl)amine and Tris(5-methyl-2-pyridylmethyl)amine. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (16), 4076-4085.
20. (a) Kaveevitvichai, N.; Zong, R.; Tseng, H.-W.; Chitta, R.; Thummel, R. P., Further Observations on Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ru(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (5), 2930-2939; (b) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Henderson, M. A.; Koivisto, B. D.; Osthoff, H. D.; Berlinguette, C. P., Electronic Modification of the  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  Scaffold: Effects on Catalytic Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (45), 16094-16106; (c) Meyer, T. J.; Godwin, J. B., Preparation of ruthenium nitrosyl complexes containing 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline. *Inorganic Chemistry* **1971**, *10* (3), 471-474.
21. Liu, Y.; Ng, S.-M.; Yiu, S.-M.; Lam, W. W. Y.; Wei, X.-G.; Lau, K.-C.; Lau, T.-C., Catalytic Water Oxidation by Ruthenium(II) Quaterpyridine (qpy) Complexes: Evidence for Ruthenium(III) qpy-N,N-dioxide as the Real Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (52), 14468-14471.
22. (a) Jonas, R. T.; Stack, T. D. P., C-H Bond Activation by a Ferric Methoxide Complex: A Model for the Rate-Determining Step in the Mechanism of Lipoyxygenase. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (36), 8566-8567; (b) E. de Vries, M.; M. La Crois, R.; Roelfes, G.; Kooijman, H.; L. Spek, A.; Hage, R.; L. Feringa, B., A novel pentadentate ligand 2,6-bis[methoxybis(2-pyridyl)methyl]pyridine L for mononuclear iron(II) and manganese(II) compounds; synthesis and crystal structures of  $[\text{FeL}(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$  and  $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$ . *Chemical Communications* **1997**, (16), 1549-1550.
23. Klein Gebbink, R. J. M.; Jonas, R. T.; Goldsmith, C. R.; Stack, T. D. P., A Periodic Walk: A Series of First-Row Transition Metal Complexes with the Pentadentate Ligand PY5. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (18), 4633-4641.
24. (a) Balland, V.; Charlot, M.-F.; Banse, F.; Girerd, J.-J.; Mattioli, Tony A.; Bill, E.; Bartoli, J.-F.; Battioni, P.; Mansuy, D., Spectroscopic Characterization of an FeIV Intermediate Generated by Reaction of  $\text{XO}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) with an FeII Complex Bearing a Pentadentate Non-Porphyrinic Ligand – Hydroxylation and Epoxidation Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004* (2), 301-308; (b) Thibon, A.; Bartoli, J.-F.; Bourcier, S.; Banse, F., Mononuclear iron complexes relevant to nonheme iron oxygenases. Synthesis, characterizations and reactivity of Fe-Oxo and Fe-Peroxo intermediates. *Dalton transactions* **2009**, (43), 9587-9594; (c) Ségaud, N.; Rebilly, J.-N.; Sénéchal-David, K.; Guillot, R.; Billon, L.; Baltaze, J.-P.; Farjon, J.; Reinaud, O.; Banse, F., Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (2), 691-700.

25. El Ghachtouli, S.; Wojcik, K.; Copey, L.; Szydlo, F.; Framery, E.; Goux-Henry, C.; Billon, L.; Charlot, M. F.; Guillot, R.; Andrioletti, B.; Aukauloo, A., Dipyrrinphenol-Mn(III) complex: synthesis, electrochemistry, spectroscopic characterisation and reactivity. *Dalton transactions* **2011**, 40 (36), 9090-9093.
26. Tallon, T. M. Synthesis of imidazole schiff base ligands, their silver(I) complexes and their activities against *Candida Albicans*. The National University of Ireland, Maynooth, 2010.
27. (a) Liu, H.-M.; Venkatesan, P.; Wu, S.-P., A sensitive and selective fluorescent sensor for Zinc(II) and its application to living cell imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, 203, 719-725; (b) Chen, J.; Mizumura, M.; Shinokubo, H.; Osuka, A., Functionalization of Boron Dipyrrin (BODIPY) Dyes through Iridium and Rhodium Catalysis: A Complementary Approach to  $\alpha$ - and  $\beta$ -Substituted BODIPYs. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15 (24), 5942-5949.
28. Ducloiset, C.; Jouin, P.; Paredes, E.; Guillot, R.; Sircoglou, M.; Orio, M.; Leibl, W.; Aukauloo, A., Monoanionic Dipyrrin-Pyridine Ligands: Synthesis, Structure and Photophysical Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2015 (32), 5405-5410.
29. Hong, X.; Mellah, M.; Bordier, F.; Guillot, R.; Schulz, E., Electrogenerated Polymers as Efficient and Robust Heterogeneous Catalysts for the Hydrolytic Kinetic Resolution of Terminal Epoxides. *ChemCatChem* **2012**, 4 (8), 1115-1121.
30. Johnson, C. N.; Stemp, G.; Anand, N.; Stephen, S. C.; Gallagher, T., Palladium(0)-Catalysed Arylations using Pyrrole and Indole 2-Boronic Acids. *Synlett* **1998**, 1998 (09), 1025-1027.
31. Böttger, M.; Wiegmann, B.; Schaumburg, S.; Jones, P. G.; Kowalsky, W.; Johannes, H.-H., Synthesis of new pyrrole-pyridine-based ligands using an in situ Suzuki coupling method. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, 8, 1037-1047.
32. (a) Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S., A Scalable Synthesis of Meso-Substituted Dipyrrromethanes. *Organic Process Research & Development* **2003**, 7 (6), 799-812; (b) Rohand, T.; Dolusic, E.; Ngo, T. H.; Maes, W.; Dehaen, W., Efficient synthesis of aryldipyrrromethanes in water and their application in the synthesis of corroles and dipyrrromethenes. *Arkivoc* **2007**, 307-324; (c) Thoi, V. S.; Stork, J. R.; Niles, E. T.; Depperman, E. C.; Tierney, D. L.; Cohen, S. M., Diamidodipyrrins: Versatile Bipyrrrolic Ligands with Multiple Metal Binding Modes. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (22), 10533-10541.
33. (a) Rausaria, S.; Kamadulski, A.; Rath, N. P.; Bryant, L.; Chen, Z.; Salvemini, D.; Neumann, W. L., Manganese(III) Complexes of Bis(hydroxyphenyl)dipyrrromethenes Are Potent Orally Active Peroxynitrite Scavengers. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (12), 4200-4203; (b) Golf, H. R. A.; Reissig, H.-U.; Wiehe, A., Nucleophilic Substitution on (Pentafluorophenyl)dipyrrromethane: A New Route to Building Blocks for Functionalized BODIPYs and Tetrapyrroles. *Organic Letters* **2015**, 17 (4), 982-985.
34. (a) Trofimov, B.; Ivanov, A.; Skital'tseva, E.; Vasil'tsov, A.; Ushakov, I.; Petrushenko, K.; Mikhaleva, A. b., A Straightforward Synthesis of 2-(1-Vinyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-benzimidazoles from 1-Vinyl-1H-pyrrole-2-carbaldehydes and o-Phenylenediamine. *Synthesis* **2009**, 2009 (21), 3603-3610; (b) El'chaninov, M. M.; Simonov, A. M.; Simkin, B. Y., Research on the chemistry of 2-hetarylbenzimidazoles. 4. Oxidation of 1-methyl-2-(5'-methyl-2'-hetaryl)benzimidazoles. *Chem Heterocycl Compd* **1982**, 18 (8), 833-835.
35. Yang, D.; Fokas, D.; Li, J.; Yu, L.; Baldino, C. M., A Versatile Method for the Synthesis of Benzimidazoles from o-Nitroanilines and Aldehydes in One Step via a Reductive Cyclization. *Synthesis* **2005**, 2005 (01), 47-56.
36. Pereira, N.; Serra, A. C.; Pineiro, M.; Gonsalves, A. M. d. A. R.; Abrantes, M.; Laranjo, M.; Botelho, F., Synthetic porphyrins bearing  $\beta$ -propionate chains as photosensitizers for photodynamic therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2010**, 14 (05), 438-445.
37. Morimoto, T.; Furuta, H., Supramolecular Interaction of Keto-substituted Pyrroles. *Supramolecular Chemistry* **2007**, 19 (7), 493-500.
38. (a) Gros, C. P.; Desbois, N.; Michelin, C.; Demilly, E.; Tilkin-Mariamé, A.-F.; Mariamé, B.; Gallardo, F., Synthesis and Antiviral Activity Evaluation of Nitroporphyrins and Nitrocorroles as Potential Agents against Human Cytomegalovirus Infection. *ACS Infectious Diseases* **2015**, 1 (8), 350-

- 356; (b) Laguerre, A.; Chang, Y.; Pirrotta, M.; Desbois, N.; Gros, C. P.; Lesniewska, E.; Monchaud, D., Surface-promoted aggregation of amphiphilic quadruplex ligands drives their selectivity for alternative DNA structures. *Organic & biomolecular chemistry* **2015**, *13* (25), 7034-7039.
39. (a) Fouassier, J. P., *Photoinitiated Polymerisation: Theory and Applications*. Rapra Technology Limited: 1998; (b) Tan, Y.; Ghandi, K., Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. *Synthetic Metals* **2013**, *175*, 183-191.
40. Vilsmeier, A.; Haack, A., Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkyl-formanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylamino-benzaldehyde. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1927**, *60* (1), 119-122.
41. Yamamura, M.; Takizawa, H.; Nabeshima, T., Zwitterionic N2O2-Type Protonated Dipyrin Bearing a Phosphate Anionic Moiety as a pH-Responsive Fluorescence Indicator. *Organic Letters* **2015**, *17* (12), 3114-3117.
42. Kadish, K. M., *Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*. World Scientific: 2010.
43. (a) Loudet, A.; Burgess, K., BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (11), 4891-4932; (b) Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W., Fluorescent indicators based on BODIPY. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (3), 1130-1172; (c) Poirel, A. Synthèse et étude d'une nouvelle génération de colorants borondipyrrométhènes (BODIPYs) émettant dans le rouge et le proche infrarouge pour des applications biologiques. Université de Strasbourg, 2014.
44. Valeur, B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*. De Boeck Supérieur: 2004.
45. (a) Sun, W.; Zhou, C.; Xu, C.-H.; Fang, C.-J.; Zhang, C.; Li, Z.-X.; Yan, C.-H., A Fluorescent-Switch-Based Computing Platform in Defending Information Risk. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (21), 6342-6351; (b) Calzaferri, G.; Li, H.; Brühwiler, D., Dye-Modified Nanochannel Materials for Photoelectronic and Optical Devices. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (25), 7442-7449.
46. (a) Lord, S. J.; Conley, N. R.; Lee, H.-I. D.; Samuel, R.; Liu, N.; Twieg, R. J.; Moerner, W. E., A Photoactivatable Push-Pull Fluorophore for Single-Molecule Imaging in Live Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (29), 9204-9205; (b) Tainaka, K.; Tanaka, K.; Ikeda, S.; Nishiza, K.-i.; Unzai, T.; Fujiwara, Y.; Saito, I.; Okamoto, A., PRODAN-Conjugated DNA: Synthesis and Photochemical Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (15), 4776-4784.
47. Mahler, B.; Spinicelli, P.; Buil, S.; Quelin, X.; Hermier, J.-P.; Dubertret, B., Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature materials* **2008**, *7* (8), 659-664.
48. Qi, X.; Jun, E. J.; Xu, L.; Kim, S.-J.; Joong Hong, J. S.; Yoon, Y. J.; Yoon, J., New BODIPY Derivatives as OFF-ON Fluorescent Chemosensor and Fluorescent Chemodosimeter for Cu<sup>2+</sup>: Cooperative Selectivity Enhancement toward Cu<sup>2+</sup>. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (7), 2881-2884.
49. Treibs, A.; Kreuzer, F.-H., Difluoroboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1968**, *718* (1), 208-223.
50. (a) Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K., BODIPY dyes in photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (1), 77-88; (b) Benniston, A. C.; Copley, G., Lighting the way ahead with boron dipyrromethene (Bodipy) dyes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (21), 4124-4131; (c) Galangau, O. Synthèse et étude de systèmes mutlichromophoriques à base de Bodipy. 2011.
51. (a) Rohand, T.; Lycoops, J.; Smout, S.; Braeken, E.; Sliwa, M.; Van der Auweraer, M.; Dehaen, W.; De Borggraeve, W. M.; Boens, N., Photophysics of 3,5-diphenoxy substituted BODIPY dyes in solution. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2007**, *6* (10), 1061-1066; (b) Qin, W.; Rohand, T.; Baruah, M.; Stefan, A.; der Auweraer, M. V.; Dehaen, W.; Boens, N., Solvent-dependent photophysical properties of borondipyrromethene dyes in solution. *Chemical Physics Letters* **2006**, *420* (4-6), 562-568; (c) Qin, W.; Baruah, M.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C.; Boens, N., Photophysical Properties of Borondipyrromethene Analogues in Solution. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (33), 7371-7384; (d) Qin, W.; Baruah, M.; Stefan, A.; Van der Auweraer, M.; Boens, N., Photophysical Properties of BODIPY-Derived Hydroxyaryl Fluorescent pH Probes in Solution. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (11), 2343-2351.

52. Ziessel, R.; Harriman, A., Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels. *Chemical Communications* **2011**, *47* (2), 611-631.
53. Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J., A highly efficient sensor molecule emitting in the near infrared (NIR): 3,5-distyryl-8-(p-dimethylaminophenyl)difluoroboradiaza-s-indacene. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25* (2), 289-292.
54. Ikeda, C.; Ueda, S.; Nabeshima, T., Aluminium complexes of N2O2-type dipyrrens: the first hetero-multinuclear complexes of metallo-dipyrrens with high fluorescence quantum yields. *Chemical Communications* **2009**, (18), 2544-2546.
55. (a) Ding, Y.; Li, X.; Li, T.; Zhu, W.; Xie, Y.,  $\alpha$ -Monoacylated and  $\alpha, \alpha'$ - and  $\alpha, \beta'$ -Diacylated Dipyrrens as Highly Sensitive Fluorescence "Turn-on" Zn<sup>2+</sup> Probes. *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78* (11), 5328-5338; (b) Ding, Y.; Xie, Y.; Li, X.; Hill, J. P.; Zhang, W.; Zhu, W., Selective and sensitive "turn-on" fluorescent Zn<sup>2+</sup> sensors based on di- and tripyrrens with readily modulated emission wavelengths. *Chemical Communications* **2011**, *47* (19), 5431-5433.
56. Gutmann, V., Redox properties: Changes effected by coordination. In *Coordinative Interactions*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1973; pp 141-166.
57. Tsuchiya, M.; Sakamoto, R.; Shimada, M.; Yamanoi, Y.; Hattori, Y.; Sugimoto, K.; Nishibori, E.; Nishihara, H., Bis(dipyrrenato)zinc(II) Complexes: Emission in the Solid State. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (12), 5732-5734.
58. Das, S. K.; Song, B.; Mahler, A.; Nesterov, V. N.; Wilson, A. K.; Ito, O.; D'Souza, F., Electron Transfer Studies of High Potential Zinc Porphyrin–Fullerene Supramolecular Dyads. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (8), 3994-4006.
59. (a) Kubin, R. F.; Fletcher, A. N., Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence* **1982**, *27* (4), 455-462; (b) Magde, D.; Brannon, J. H.; Cremers, T. L.; Olmsted, J., Absolute luminescence yield of cresyl violet. A standard for the red. *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83* (6), 696-699.
60. (a) Maret, W., *Zinc Biochemistry, Physiology, and Homeostasis: Recent Insights and Current Trends*. Springer: 2001; (b) Kimura, E.; Koike, T., Recent development of zinc-fluorophores. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27* (3), 179-184.
61. Song, H.; Rajendiran, S.; Koo, E.; Min, B. K.; Jeong, S. K.; Daniel Thangadurai, T.; Yoon, S., Fluorescence enhancement of N2O2-type dipyrren ligand in two step responding to zinc(II) ion. *Journal of Luminescence* **2012**, *132* (11), 3089-3092.

## Chapitre III

# Complexes de ruthénium associés aux ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI pour la réaction de transfert d'atome d'oxygène

Après avoir créé puis synthétisé de nouveaux ligands, il faut évaluer la réactivité des complexes associés. Pour cela deux critères sont importants : le *Turn-Over Number* ou TON et le *Turn-Over Frequency* ou TOF. Le TON correspond aux nombres de cycles que peut faire le catalyseur avant de se détériorer. Le TOF est le nombre de cycles par unité de temps. C'est la fréquence de rotation du catalyseur. Ces deux critères permettent de caractériser la robustesse et l'efficacité des catalyseurs. Dans le cas où plusieurs énantiomères peuvent être obtenus, l'excès énantiomérique (*ee*) permet d'évaluer la sélectivité du catalyseur.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord donner un aperçu de la réactivité des complexes associés aux diverses familles de ligands présentées au Chapitre II, en fonction des substrats utilisés, de la formation des espèces actives et des dégradations possibles. Puis, nous expliquerons comment les complexes de ruthénium associés à nos nouveaux ligands ont été synthétisés et caractérisés. Enfin nous discuterons de la stratégie mise en œuvre pour oxyder le complexe associé au ligand F<sub>5</sub>DPPy dans le but de former une espèce métal-oxo capable de réaliser des transferts d'atome d'oxygène sur différents substrats.

### A) Etat de l'art sur les différentes familles de catalyseurs étudiés pour les réactions de transfert d'atome d'oxygène

Dans le Chapitre II, quatre grandes familles de ligands étudiées dans les réactions de transfert d'atome d'oxygène ont été présentées. Dans cette partie, nous allons exposer les conditions ayant permis de générer des espèces métal-oxo à partir de complexes dérivés de ces familles ainsi que le type de réactivité qui a ainsi pu être atteint.

#### 1. Les complexes de porphyrines

De nombreux complexes dérivés des porphyrines réalisent l'oxydation d'alcane<sup>1</sup>, d'alcènes<sup>1-2</sup> et même de l'eau<sup>3</sup>. Le premier catalyseur porphyrinique pour l'oxydation date de 1979.<sup>1a</sup> C'est un

complexe de fer possédant un ligand tétraphénylporphyrine. Il réalise l'oxydation du stilbène, du cyclohexène, du cyclohexane ou encore de l'adamantane.

Afin de former l'espèce active, ces catalyseurs sont combinés avec des oxydants oxygénés comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilisé avec le complexe Fe-F<sub>20</sub>TPP pour réaliser l'oxydation d'alcènes,<sup>4</sup> ou encore le *N*-oxyde de 2,6-dichloropyridine, utilisé avec le complexe Ru-F<sub>20</sub>TPP pour oxyder des alcanes tels que l'adamantane.<sup>5</sup> Mais il est également possible de réaliser une réaction par transfert d'atome d'oxygène en remplaçant l'énergie chimique des oxydants par une énergie électrochimique. Dans ce cas, une électrolyse permet de former l'espèce active. Cette méthode est, par exemple, utilisée avec le complexe porphyrinique de cobalt de Groves qui est un électrocatalyseur soluble dans l'eau permettant de former du dioxygène en appliquant un potentiel de + 1,5 V vs Ag/AgCl.<sup>3</sup>

L'étude de l'espèce active du catalyseur Fe-F<sub>20</sub>TPP a mis en évidence la formation d'un intermédiaire réactionnel fer (IV)-oxo similaire à celui du cytochrome P450. La porphyrine permettant la délocalisation d'une des charges positives, le ligand est donc sous forme radicalaire cationique au sein de l'espèce active.<sup>4</sup> Au contraire, dans le cas de Ru-F<sub>20</sub>TPP, l'espèce active proposée initialement par Hirobe était un complexe dioxo.<sup>5a</sup> Mais Groves *et al.* ont montré que les cinétiques d'oxydation de l'adamantane en partant de l'espèce dioxo ou de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{F}_{20}\text{TPP})(\text{CO})]$  étaient similaires. Il est donc supposé que c'est une espèce monooxo et non pas dioxo qui est à l'origine de la catalyse.<sup>5b</sup> Il est plutôt rare de pouvoir cristalliser une espèce métal-oxo car elle est souvent trop réactive pour cela. Cependant, l'oxydation du complexe de  $[\text{Ru}(\text{TDCPP})(\text{CO})]$  ou celui de  $[\text{Ru}(\text{TDCPP})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  par du dioxygène ou de l'acide *meta*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA) ont conduit au complexe de ruthénium *trans*-dioxo qui a pu être cristallisé (Figure 1-a).<sup>6</sup> L'étude des espèces métal-oxo est donc délicate mais réalisable.

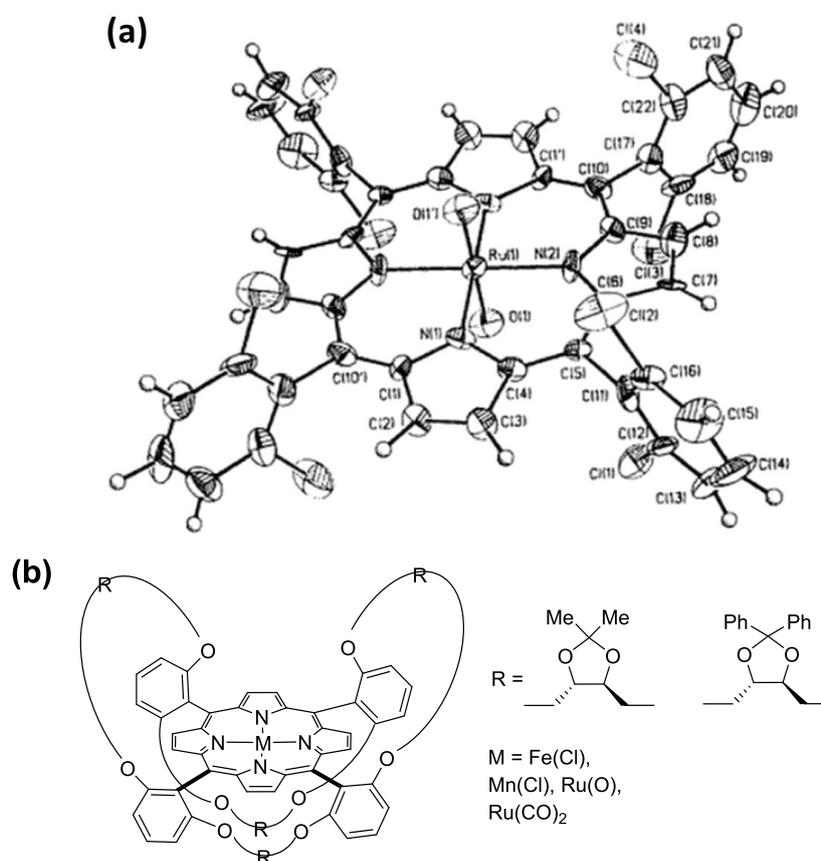


Figure 1 : (a) Structure déterminée par rayons X de  $[\text{Ru}(\text{TDCPP})(\text{O})_2]$ <sup>6b</sup> ; (b) Complexes porphyriniques de Groves.<sup>2a</sup>

Les TON et TOF des catalyseurs porphyriniques sont très variables selon les réactions visées et les conditions utilisées. Le complexe commercial F<sub>20</sub>TPP-Fe permet d'atteindre un TON de 1080 dans le cas de l'oxydation du cyclooctène.<sup>5b</sup> En ce qui concerne les porphyrines de ruthénium, l'un des premiers complexes pour l'oxydation a été celui de Groves et Hirobe possédant quatre groupements mésithyles en position *meso* sur le ligand ; le Ru(TMP). Lors de l'oxydation du cyclohexane par ce complexe, on remarque que [Ru(TMP)(CO)] atteint un TON de 300.<sup>5</sup> Ce TON est augmenté à 2500 lors de l'oxydation de ce même substrat par le complexe [Ru(F<sub>20</sub>TPP)(CO)], et à 6000 avec le complexe [Ru(F<sub>20</sub>TPPBr<sub>8</sub>)(CO)] dans lequel des atomes de brome ont été placés en positions β de la porphyrine.<sup>5b</sup> Cela montre bien l'importance des groupements électroattracteurs qui vont permettre d'augmenter la stabilité du catalyseur.

En 1997, Gross a développé une porphyrine panier dont les complexes de fer associés réalisent l'époxydation d'alcène en présence de PhIO (Figure 1-b).<sup>2a</sup> Pour l'oxydation de styrène et d'alcènes analogues, ils donnent des TON d'environ 6000. L'encombrement généré par le ligand augmente la difficulté du substrat à s'approcher et diminue donc l'activité du catalyseur. Leurs TOF sont proches de 167 cycles min<sup>-1</sup>. Cependant, comme expliqué précédemment, la structure de ce ligand favorise l'arrivée du substrat selon une direction préférentielle.<sup>7</sup> Dans le cas de l'époxydation du styrène, le complexe de ruthénium avec une porphyrine panier conduit à un *ee* de 42 %. Mais la diminution de l'*ee* au cours du temps indique une dégradation du catalyseur.

Il est à noter que les complexes de phtalocyanines, analogues à ceux de porphyrines, sont plus sensibles à la dégradation et présentent des TON inférieurs ou égaux à ceux des complexes porphyriniques. Par exemple, le complexe de fer coordiné à une phtalocyanine perchlorée permet d'oxyder l'adamantane en présence de dioxygène avec un TON de 188. Pour l'oxydation de cyclohexane avec un peracide et la tétrasulfophtalocyanine de fer, le TON est de 29. Ces complexes sont très sensibles à la dégradation et sont donc greffés sur des surfaces permettant ainsi de réaliser une catalyse hétérogène.<sup>8</sup>

Même si les porphyrines sont réputées pour leur stabilité, leur dégradation est également possible. En 2001, Gunathilagan a étudié la décomposition de F<sub>20</sub>TPP-Fe.<sup>4</sup> Malgré la formation d'une espèce métal-oxo similaire à celle du cytochrome P450, sa réactivité est limitée par l'auto-oxydation du complexe sur les positions β des cycles pyrroliques. La Figure 2 présente les différentes voies de réaction possibles une fois l'espèce active formée. Seule la voie *a* conduit à la production du substrat oxydé sans dégradation du catalyseur. Deux voies conduisent à un retour au complexe initial sans oxydation de l'alcène. L'une est la réaction de l'intermédiaire avec le solvant (ici le méthanol) : c'est la voie *b*. La seconde voie possible pour revenir au complexe initial est de réduire deux espèces métal-oxo radicalaires grâce à l'oxydation d'une molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en dioxygène. L'espèce ainsi formée peut à son tour être réduite par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afin de revenir au complexe fer (+ III) initial. Trois voies causent cependant la dégradation du catalyseur par décomposition intramoléculaire ou intermoléculaire. Il est donc plus probable de dégrader le complexe que d'oxyder le cyclooctène.<sup>4</sup>

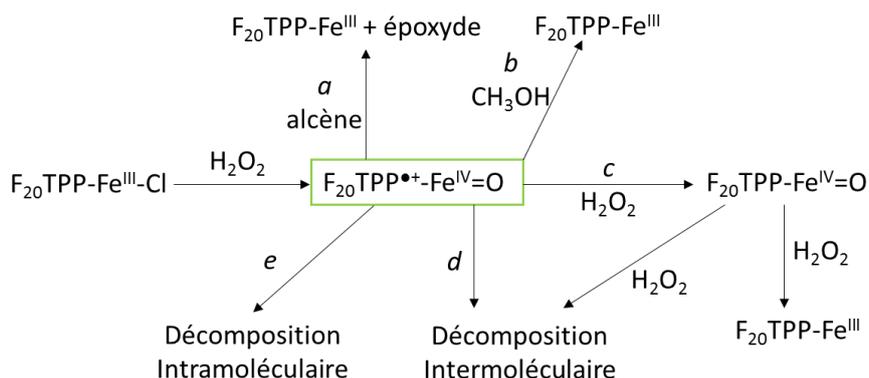


Figure 2 : Différents chemins de réaction possibles. <sup>4</sup>

Le caractère modulable des porphyrines a donc permis d'obtenir une large gamme de réactivité. Ces ligands fournissent des complexes qui vont oxyder divers substrats grâce à un oxydant oxygéné permettant de former l'espèce métal-oxo. <sup>1c, 9</sup>

## 2. Les complexes de salens

En ce qui concerne les salens, les complexes associés réalisent l'oxydation d'alcènes et, pour certains, d'alcanes. Les catalyseurs à base de salens ont surtout permis de développer les réactions d'époxydation énantiosélective en particulier avec des substrats riches en électrons possédant des substituants silylés, oxygénés ou encore aromatiques mais également avec des alcènes non activés tels que le 1-dodécène ou l'heptène. <sup>10</sup> Le catalyseur de Jacobsen, présenté dans le Chapitre I, reste le complexe le plus connu de cette famille réalisant des réactions d'époxydation. En 2006, le développement du complexe de Mn-salen-PPh<sub>3</sub> (Figure 3) est également intéressant car les groupements phosphoniums portés par le salen va permettre au complexe d'être soluble en phase aqueuse. Il peut ainsi jouer le rôle d'agent de transfert de phase dans le cas où le substrat est soluble uniquement en phase organique et l'oxydant en phase aqueuse. <sup>10h</sup> Ces phosphoniums sont également des groupements attracteurs alors que les alcoolates qui se lient au centre métallique sont des groupements donneurs. Cela entraîne un effet push-pull évitant que les atomes coordinants ne soient trop donneurs et ainsi ne conduisent à une trop grande stabilisation de l'espèce active.

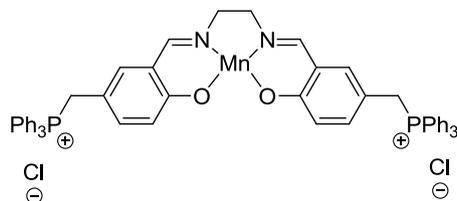


Figure 3 : Structure du complexe  $[Mn(salen-PPh_3)]^+$ .

L'espèce métal-oxo des complexes de salens peut être formée grâce à différents oxydants : le periodate de sodium (NaIO<sub>4</sub>), l'hypochlorite de sodium (NaOCl), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'oxone (KHSO<sub>5</sub>) ou encore l'acide *meta*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA). <sup>10b, 10h</sup> Plusieurs oxydants

peuvent même être utilisés en même temps. Par exemple, certains complexes de manganèse sont utilisés avec un oxydant associé à un oxyde d'amine tel que le *m*CPBA avec le N-oxyde de méthylmorpholine.<sup>10b</sup> Il a été montré quelques années plus tard que l'oxyde d'amine avait un rôle de transfert de phase, l'oxydant ou le substrat n'étant souvent pas soluble dans les solvants organiques.<sup>11</sup>

Les premiers complexes de manganèse de Jacobsen réalisent la réaction d'époxydation du styrène avec un TON proche de 9 et un *ee* de 57 % en utilisant un iode hypervalent comme oxydant.<sup>10a</sup> Moghadam *et al.* ont étudié l'influence de plusieurs paramètres afin d'améliorer ces résultats en utilisant le complexe [Mn(salen-PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (Figure 3).<sup>10h</sup> Ce catalyseur est ainsi capable de réaliser la réaction d'époxydation du styrène, de l'hept-1-ène ou encore du 1-dodécène avec des TON respectifs de 9,3 ; 7 et 5,4. Le solvant, l'oxydant ou encore la présence d'un ligand exogène va influencer sur la réactivité.

Plus précisément, lors de l'époxydation du cyclooctène avec ce catalyseur, le TON est influencé par l'oxydant et le solvant choisis. Il peut aller de 2,3 avec l'hydroperoxyde de *tert*-butyle à 8,7 avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>10h</sup> De plus, comme dit précédemment, la présence de phosphoniums permet au complexe Mn-salen-PPh<sub>3</sub> de jouer le rôle d'agent de transfert de phase entre l'oxydant et le substrat. En effet, dans un mélange biphasique de dichlorométhane ou de chloroforme avec l'eau, l'oxydation de cyclooctène avec NaIO<sub>4</sub> est possible grâce à ce complexe avec un TON proche de 4 pour les deux mélanges. Cependant, c'est un mélange acétonitrile/eau qui permet d'atteindre le meilleur TON de 9,8 pour cette réaction.<sup>10h</sup> Le catalyseur est soluble dans ce mélange ce qui permet d'avoir une solution la plus homogène possible.

La présence d'un ligand exogène en position axiale modifie également la réactivité. Lors de l'oxydation de cyclooctène par NaIO<sub>4</sub> et ce même catalyseur de manganèse, la présence de ligand axial tel que l'imidazole entraîne une augmentation du TON de 8,6.<sup>10h</sup> En effet, plus le ligand axial est donneur, plus l'espèce métal-oxo est stabilisée évitant ainsi la dégradation de l'espèce active. Cet effet n'est pas surprenant et est également présent dans les systèmes biologiques. Par exemple, dans le cas des cytochromes P450, le groupement cystéinate va jouer ce rôle. De plus, un ligand donneur en position axiale va sortir le centre métallique du plan [O,N,N,O] et donc rapprocher le métal-oxo du substrat comme le montre la Figure 4.<sup>10f</sup>

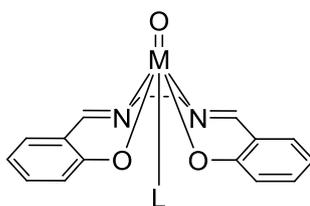


Figure 4 : Effet d'un ligand axial sur la géométrie d'un complexe de salens.

Le complexe Mn-salen-PPh<sub>3</sub> permet également d'oxyder des liaisons C-H sur des substrats tels que le cyclooctane, le cyclohexane et l'éthylbenzène. Les alcools formés lors de la première oxydation vont cependant préférentiellement réagir permettant de favoriser la formation de cétones.<sup>10h</sup> Néanmoins, ce complexe est dégradé très facilement par oxydation de ses propres liaisons C-H.

Pour les complexes de salens, le TON se situe entre 1 et 10 ce qui est beaucoup plus faible que pour les complexes de porphyrines. Cela montre bien que les salens sont plus fragiles que les porphyrines. Cependant certains complexes de salens présentent des réactivités très intéressantes avec des TON supérieurs à 250 et son utilisé à l'échelle industrielle comme mentionné au Chapitre I.<sup>12</sup>

L'époxydation énantiosélective du styrène a été introduite par les complexes porphyriniques avec un *ee* d'environ 70 % alors que ce dernier peut atteindre 89 % avec les complexes associés aux salens. Cela montre la plus grande sélectivité de ces complexes comparés à la première famille de catalyseurs.

Malgré leur relative fragilité, les complexes associés aux ligands salens ont permis de nettement améliorer la sélectivité des réactions par transfert d'atome d'oxygène.

### 3. Les complexes de TAML

Après une longue optimisation, les ligands TAML ont permis d'obtenir des complexes assez robustes pouvant contenir des espèces métal-oxo, entre autres, de manganèse et de fer (Figure 5-a et b). Une étude approfondie de ces espèces a ensuite permis d'aboutir à l'oxydation de phosphines et d'alcane grâce, par exemple, au complexe de fer-TAML de Collins (Figure 5-b).<sup>13</sup> Gupta *et al.* ont, quant à eux, développé des analogues biuret des TAML comme le biuret-TAML (Figure 5-c), dont les complexes associés réalisent l'oxydation de l'eau en plus de celle d'alcènes et d'alcane simples ou fonctionnalisés.<sup>14</sup>

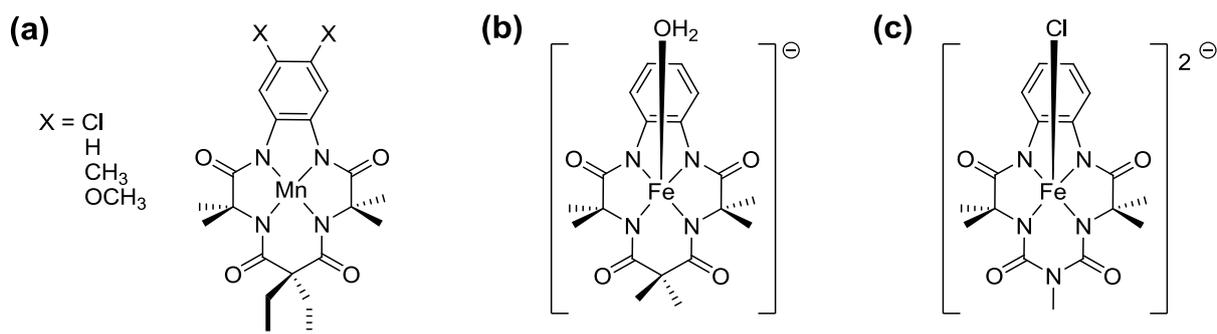


Figure 5 : a) Complexes de manganèse-TAML de Collins ; b) Complexe de fer-TAML de Collins ; c) Complexe de fer-(biuret-TAML) de Gupta.

L'avantage des ligands TAML est de bien stabiliser l'espèce métal-oxo.<sup>13a</sup> Grâce à ces ligands, ces intermédiaires sont assez stables pour être étudiés par électrochimie et spectroscopie (Raman, UV-visible et infrarouge) voire dans certains cas, des structures par rayons X peuvent même être obtenues.<sup>15</sup> Afin de former les espèces métal-oxo, les complexes de TAML initiaux sont oxydés à l'aide d'oxydant oxygéné tel que le *m*CPBA ou NaOCl.<sup>13b, 13c, 14c, 15-16</sup> Dans le cas du complexe de fer-(biuret-TAML), la conversion en espèce métal-oxo est de 100 % alors qu'elle est de 70 % pour le fer-TAML de Collins.<sup>13c, 16a</sup>

Malgré la stabilité de l'espèce métal-oxo, certains complexes de TAML sont capables d'oxyder des liaisons C-H ou C-C. C'est le cas du complexe de fer présenté en Figure 5-b. Il peut oxyder divers alcane comme l'éthylbenzène. Les produits obtenus dans ce cas sont le 1-phényléthanol et l'acétophénone. Le TON du catalyseur de Collins pour l'oxydation de l'éthylbenzène est de 1150 et son TOF est de 0,16 s<sup>-1</sup>.<sup>13b</sup> L'étude mécanistique montre que l'oxygène transféré ne provient pas de la molécule d'eau du complexe initial mais bien de l'oxydant, le *m*CPBA. De plus, il n'y a pas de *rebound mechanism* comme pour le cytochrome P450 : une fois l'abstraction d'hydrogène effectuée, l'oxydation du radical se réalise par une seconde espèce fer-oxo.<sup>17</sup>

Dans le cas de l'oxydation de l'éthylbenzène par le complexe fer-(biuret-TAML), le TON est de 740 avec un TOF de  $0,6 \text{ s}^{-1}$ .<sup>16a</sup> Le complexe biuret forme plus facilement le dimère de fer qui est inactif que le complexe de fer-TAML. Il a été montré avec ce complexe que la présence d'eau était importante. En effet, bien que le TON de l'oxydation du toluène en benzaldéhyde dans un mélange d'acétonitrile et d'eau n'évolue pas en fonction de la quantité d'eau, l'étude cinétique de la réaction montre que la vitesse augmente en fonction de la quantité d'eau. En effet, la présence des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogène entraînant la diminution de l'énergie de l'état de transition lors de l'étape d'abstraction d'hydrogène. L'eau ne peut cependant pas être l'unique solvant au risque de créer une trop forte compétition entre l'oxydation de l'eau et celle du substrat.<sup>16b</sup>

Le catalyseur de Gupta est également capable d'oxyder des alcènes.<sup>14a</sup> L'oxydation du cyclooctène par ce complexe conduit à la formation de l'époxyde correspondant avec un TON d'environ 65 et un TOF de  $0,04 \text{ s}^{-1}$ . Plus l'alcène est riche en électron, plus le rendement est élevé. L'époxydation du *cis*-stilbène conduit à un rendement de 71 et un *ee* de 73 % en faveur de l'époxyde *cis*. L'étude du mécanisme a montré le passage par une espèce intermédiaire radicalaire après la formation d'une première liaison entre l'oxygène porté par le fer et l'alcène. Cela permet une rotation d'un groupement phényle ce qui augmente la quantité de conformation *trans*. Malgré des TON supérieurs à ceux des catalyseurs de salens, l'*ee* est cependant plus faible.

L'oxydation de l'eau peut également être réalisée par le complexe fer-(biuret-TAML) en utilisant la lumière.<sup>14b</sup> Pour ce faire, Gupta *et al.* ont utilisé le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ainsi que l'accepteur d'électrons sacrificiel  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Après excitation par la lumière, le chromophore est oxydé par  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  formant ainsi l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  qui va, à son tour, oxyder le catalyseur. L'espèce fer-oxo est ainsi formée après deux oxydations successives. L'eau peut alors être oxydée en dioxygène avec un TON de 220 et un TOF de  $0,67 \text{ s}^{-1}$ . La possibilité de réaliser cette réaction est donc très encourageante.<sup>18</sup>

Cependant les ligands de cette famille présentent aussi des points faibles. Les complexes de Collins peuvent être dégradés par l'espèce métal-oxo. Comme l'indique la Figure 6, la géométrie du ligand permet une abstraction d'hydrogène sur les substituants à la périphérie du macrocycle.<sup>19</sup> Cela va entraîner l'ouverture du ligand et la destruction du catalyseur. Un autre inconvénient provient également de la formation d'un dimère de fer (+ IV) avec un pont oxo. Celui-ci n'est pas actif et diminue donc la réactivité du catalyseur comme cela a été observé avec le complexe de fer-(biuret-TAML) de Gupta.<sup>16a</sup>

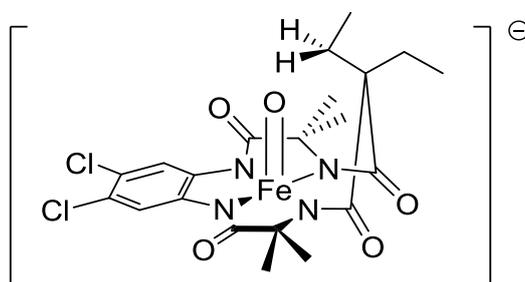


Figure 6 : Point faible d'un complexe de fer-TAML.<sup>19</sup>

La famille des TAML permet donc d'oxyder une large gamme de substrats. Les ligands sont beaucoup plus robustes que les salens. Cependant les TON restent encore modérés en particulier à cause de la formation de dimère inactif. La possibilité d'utiliser les photons et l'eau pour activer le catalyseur pourrait être développée afin d'oxyder des alcènes et des alcanes.

## 4. Les complexes de ligands polyazotés neutres

Les complexes de polypyridines ont été largement étudiés pour l'oxydation de l'eau en dioxygène,<sup>18, 20</sup> mais leur réactivité s'étend aussi à l'oxydation d'alcènes et d'alcanes. Comme expliqué dans le Chapitre II, de nombreux ligands ont été développés. L'un des plus étudié est le tpa. Depuis les années 1990, l'étude des complexes associés à ce ligand et ses dérivés continue à mobiliser l'attention des chimistes.<sup>21</sup>

Afin de former l'espèce active, deux méthodes sont employées. La première est l'utilisation d'oxydant oxygéné : PhIO, *m*CPBA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ...<sup>21c, 22</sup> Lors de l'utilisation de peracide, la formation de l'espèce peroxy active est favorisée par rapport à l'espèce métal-oxo. C'est le cas pour les complexes de fer associé au ligand Py<sub>5</sub> et pour les complexes de ruthénium associé au ligand ntb et dérivés.<sup>21c, 23</sup> Le second procédé consiste à utiliser l'eau comme source d'oxygène en présence d'un oxydant non oxygéné tel que nitrate de cérium et d'ammonium (CAN).<sup>20d, 20e, 24</sup>

Plusieurs complexes réalisent l'oxydation d'alcènes et d'alcanes grâce à des oxydants oxygénés. C'est le cas des complexes de ruthénium et de fer associés au tpa ou à ses dérivés portant des fonctions sur les pyridines. Ils réalisent l'oxydation d'alcènes avec des TON entre 0 et 20 et des TOF autour de 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>21b, 25</sup> Le complexe de ruthénium-tpa peut quant à lui oxyder le cyclooctène avec un TON de 50 et un TOF de 1,7 x 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>25</sup> Dans le cas de l'oxydation du *cis*-stilbène par ce catalyseur, un mélange de conformation *cis* et *trans* est obtenu. Cela est dû à l'encombrement stérique du ligand qui favorise la rotation permettant d'obtenir des produits *trans*. Dans le cas du complexe de ruthénium-ntb, le TON est de 159 pour l'oxydation du cyclooctène. Cela correspond à plus de trois fois le TON obtenu avec le catalyseur ruthénium-tpa. Le caractère plus donneur du ligand ntb permet de former plus facilement l'espèce active. Cependant, ce complexe présente un TON de 9 pour l'oxydation de cyclohexane. Ce catalyseur montre donc des TON plus élevés pour l'époxydation des alcènes que pour l'oxydation d'alcanes car les substrats sont plus riches en électrons.<sup>21c</sup>

Le complexe de fer-tpa, quant à lui, oxyde le cyclohexane avec un TON de 9 et un TOF de 5 x 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>21a</sup> Que *et al.* supposent qu'il n'y a pas d'abstraction d'hydrogène suivi d'un *rebound mechanism* (Figure 7).<sup>21a</sup> Il y aurait d'abord une halogénéation du substrat grâce aux halogénures porté par le complexe. Puis une hydroxylation a lieu à condition que l'oxydant oxygéné soit en excès. De plus, un dimère de fer possédant un pont oxo se forme comme dans le cas des complexes de fer de TAML. Ce dimère inactif diminue fortement la réactivité et ne se forme pas avec le complexe ruthénium-tpa.

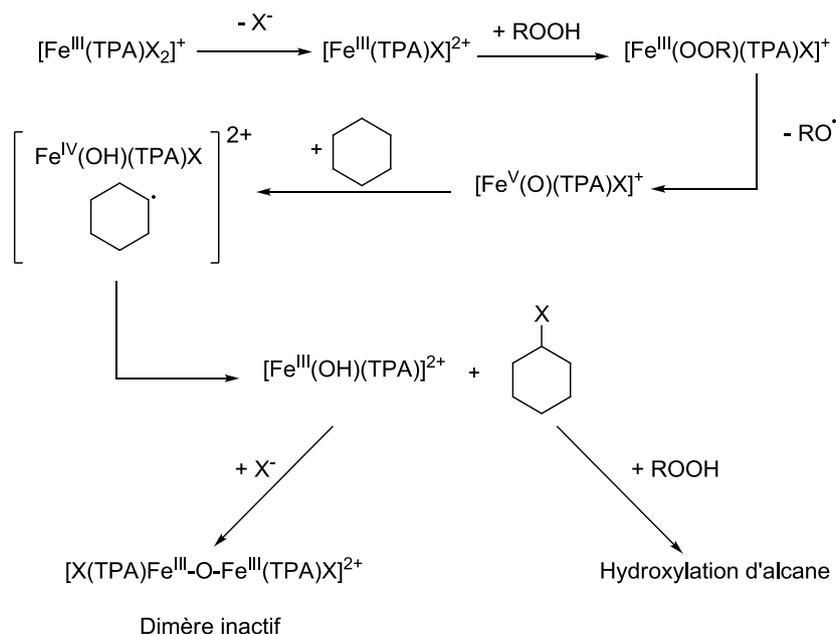


Figure 7 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexane par le complexe de fer-tpa. <sup>21a</sup>

Afin d'éviter la formation de ce dimère inactif, la sphère de coordination autour du centre métallique est encombrée en ajoutant un quatrième bras possédant un groupement pyridine. <sup>26</sup> L'espèce fer-oxo de ce nouveau complexe est formée par ajout de PhIO. Elle est capable d'oxyder le styrène en époxyde à condition qu'il y ait de l'acide triflique dans le milieu. Cela permettrait de faciliter les étapes de PCET. <sup>26</sup> Le ligand pentadente, plus encombrant, empêche bien la formation du dimère inactif permettant une augmentation du TON à 38 lors de l'oxydation du cyclohexane par le complexe de fer-L<sub>5</sub>. <sup>22b</sup> Ce complexe catalyse également l'oxydation du cyclooctène avec un TON de 125 ainsi que celle du *cis*-stilbène en *trans*-stilbène avec un TON de 83. <sup>22b</sup> En ajoutant des fonctions sur le ligand, le TON pour l'oxydation du cyclooctène peut aller jusqu'à 2000 et celui du cyclohexane à 600. <sup>22a</sup> Cela montre l'intérêt d'avoir une plateforme modulable afin de pouvoir améliorer la réactivité du catalyseur.

Au lieu d'utiliser des oxydants oxygénés, Fukuzumi *et al.* ont montré que le catalyseur de ruthénium-tpa peut oxyder des hydrocarbures en utilisant l'eau comme source d'oxygène et un oxydant non oxygéné à un électron. <sup>24a</sup> Après formation de l'espèce ruthénium-oxo grâce à l'eau et au CAN, il est possible d'oxyder des alcènes tels que le cyclohexène, le cyclooctène, le styrène ou l'hexène. Cependant ce ne sont pas des époxydes qui sont formés mais des acides dicarboxyliques. Les TON vont de 17 à 100. Le TON peut être augmenté à 2560 dans le cas du cyclohexène en diminuant le ratio de catalyseur par rapport à celui de CAN. Les TOF sont quant à eux de l'ordre de 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Le mécanisme proposé par Fukuzumi (Figure 8) indique qu'une molécule de substrat est oxydée trois fois grâce au catalyseur. Le milieu acide imposé par l'utilisation du CAN va permettre la formation de la dione et des acides carboxyliques finaux.

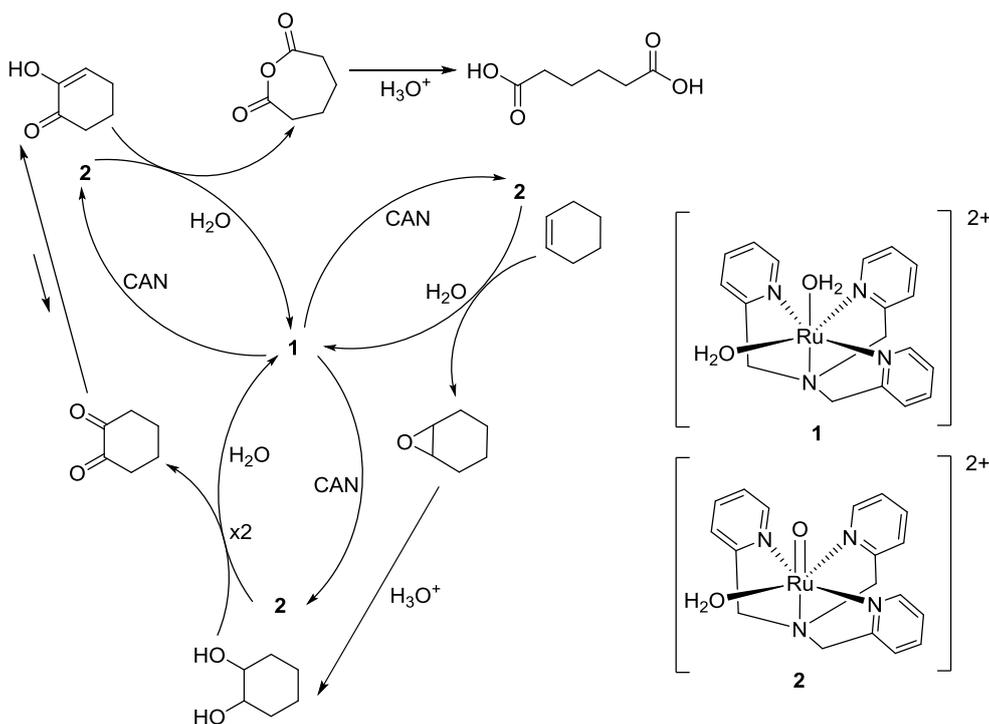


Figure 8 : Mécanisme proposé par Fukuzumi *et al.* <sup>24a</sup>

Suivant une approche comparable, un complexe de manganèse réalisant l'époxydation des alcènes a été décrit par notre équipe. <sup>24b</sup> Le ligand est un hybride entre un salen (groupement phénolate avec imine) et un ligand L<sub>5</sub><sup>2</sup> de type pyridine-amine. Le TON atteint est proche de ceux obtenus avec le complexe de ruthénium-tpa. <sup>24b</sup>

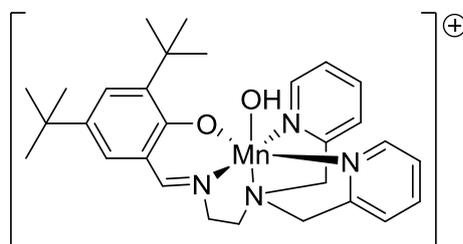


Figure 9 : Structure du complexe de manganèse développé par Aukauloo *et al.* <sup>24b</sup>

Les complexes de ligands polyazotés permettent de réaliser à la fois l'oxydation des alcènes et celle des alcanes. Ils offrent également la possibilité d'utiliser l'eau comme source d'oxygène. Cependant, le milieu acide nécessaire pour l'utilisation du CAN peut être néfaste pour le produit comme pour le catalyseur.

Les différentes familles de ligands ont donc chacune des avantages et des inconvénients. La Figure 10 fait un bilan des caractéristiques de chaque famille. Celles des enzymes de la famille des cytochromes P450 sont également précisées à titre de comparaison. <sup>27</sup> Les porphyrines sont les ligands les plus robustes tandis que les complexes de salens, plus faciles à synthétiser, permettent d'atteindre les *ee* les plus élevés. Cependant ils sont plus fragiles. Les TAML permettent de stabiliser les espèces métal-oxo. Enfin les complexes polyazotés n'ont pas encore des TON et des TOF rivalisant avec les porphyrines mais ils sont capables d'utiliser l'eau comme source d'oxygène pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène vers des liaisons C-H et C-C.

Famille de ligands	TON (cycles)	TOF (s <sup>-1</sup> )	ee (%)
<b>Cyt. P450</b>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>	10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>3</sup>	70 - 100
<b>Porphyrines</b>	10 - 10 <sup>6</sup>	10 <sup>-1</sup> - 3	10 - 70
<b>Salens</b>	1 - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	70 - 90
<b>TAML</b>	10 - 10 <sup>3</sup>	10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-1</sup>	50 - 80
<b>Polyazotés</b>	5 - 300	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	50 - 80

Figure 10 : Récapitulatif des caractéristiques des complexes associés à chaque famille de ligands.

## B) Synthèse et caractérisations de nouveaux complexes de ruthénium

Notre équipe a développé une nouvelle famille de ligands présentée dans le chapitre précédent. Le complexe de manganèse associé au ligand DPP est le premier de cette famille.<sup>28</sup> Il réalise l'oxydation du cyclooctène en utilisant PhIO comme oxydant. Le TON est de 10. Cependant lorsque que la quantité d'oxydant est multipliée par 10, le TON diminue à 4. Par conséquent un phénomène de dégradation ou de désactivation semble faire chuter la réactivité du catalyseur.

Malgré ces faibles résultats, l'étude de cette nouvelle famille est à poursuivre car il a été montré que des modifications de la structure du ligand peuvent engendrer de grandes améliorations de la réactivité du catalyseur. Les espèces de ruthénium ont montré une grande réactivité pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène.<sup>1c, 29</sup> De plus, les complexes de ruthénium sont moins enclins à la dimérisation que les complexes de fer par exemple.<sup>14b, 16a, 26</sup> Les complexes de ruthénium associés aux ligands F<sub>5</sub>DPBI et F<sub>5</sub>DPPy ont donc été synthétisés et caractérisés. Une première étude de la réactivité de ces espèces pour l'oxydation par transfert d'atome d'oxygène a ensuite pu être réalisée.

### 1. Synthèses

Les synthèses se réalisent en deux étapes. Il faut tout d'abord synthétiser le précurseur de ruthénium qui est ensuite utilisé pour former les complexes de ruthénium (+ II) associés aux ligands F<sub>5</sub>DPPy ou F<sub>5</sub>DPBI.

#### a) Précurseur de ruthénium

Il existe plusieurs précurseurs de ruthénium dont les plus couramment utilisés sont les complexes RuCl<sub>3</sub>, *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] et [Ru(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>].<sup>13c, 21c, 30</sup> Le sel RuCl<sub>3</sub> est très utilisé pour la synthèse de complexes associés à des ligands polyazotés neutres très flexibles alors que le *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] est préféré pour les complexes associés aux ligands dont les atomes liants vont se coordiner dans un même plan tels que les porphyrines, les salens ou encore les dipyrrométhènes.<sup>30b, 30c, 31</sup> Par similitude de la structure des ligands F<sub>5</sub>DPPy et F<sub>5</sub>DPBI avec ces derniers types de ligands, le choix du précurseur s'est donc porté sur le complexe *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>].

Ce complexe présente quatre ligands diméthylsulfoxyde (DMSO) et deux ligands chlorures. Ce complexe peut être présent sous deux conformations, *cis* ou *trans*, selon la position des ligands chlorure l'un par rapport à l'autre. L'isomère *trans* du  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  n'est pas stable thermodynamiquement et se dégrade très facilement ne permettant pas de réaliser des complexations à chaud.<sup>21c, 30b, 30c, 31d, 32</sup> Au contraire, l'isomère *cis* se dégrade beaucoup moins : c'est un meilleur précurseur.

La synthèse du *cis*- $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  a été publiée en 1973 par Wilkinson *et al.* (Figure 11).<sup>33</sup> Elle se réalise en chauffant à reflux un mélange de complexe  $\text{RuCl}_3$  hydraté dans le DMSO, puis, l'ajout d'acétone entraîne la précipitation du complexe désiré. Le précurseur est ainsi obtenu avec un rendement de 73 %. Une recristallisation à chaud dans un mélange d'acétone et de DMSO en proportion 6 : 1 peut permettre de purifier le complexe si besoin.<sup>32b</sup> En effet un chauffage à reflux trop long entraîne la formation d'impuretés.

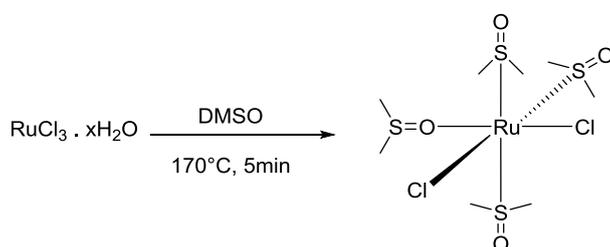


Figure 11 : Synthèse de *cis*- $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe dans l'acétonitrile présente un seul multiplet à 3,35 ppm correspondant aux protons des ligands DMSO lorsque le complexe est bien en conformation *cis*.<sup>32a</sup> Un faible singulet peut être présent à 3,20 ppm si l'isomère *trans* est présent.<sup>32a</sup> Enfin les ligands DMSO étant labiles, il y a toujours un singulet à 2,50 ppm correspondant au DMSO libre.

La spectrométrie de masse d'un échantillon de ce précurseur par électrospray en mode positif (ESI<sup>+</sup>) indique trois pics principaux à 430,87 ; 350,86 et 758,74 uma (unité de masse atomique) qui correspondent respectivement aux adduits  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_2], \text{Na}^+$  ;  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2], \text{Na}^+$  et  $[\text{Ru}_2(\text{DMSO})_5\text{Cl}_4], \text{Na}^+$ . Il n'est pas surprenant d'observer une perte d'un ou plusieurs ligands au cours de cette analyse. Le produit obtenu semble propre car aucune trace de réactif n'est observée.

Le spectre d'absorption UV-visible de ce complexe dans le DMSO présente deux bandes d'absorption à 360 et 314 nm (Figure 12) ce qui est similaire aux résultats obtenus par Sostero *et al.* pour une conformation *cis*.<sup>32a</sup> Dans le cas d'une conformation *trans*, le complexe présente deux bandes d'absorption à 440 et 340 nm. L'absence de ces bandes confirme la formation du seul isomère souhaité. Sostero a cependant montré la capacité de l'isomère *cis* à évoluer vers le *trans*- $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  grâce à la lumière.<sup>32a</sup> Il est donc important de conserver le produit à l'abri de la lumière et de réaliser les réactions de complexation avec ce précurseur dans le noir.

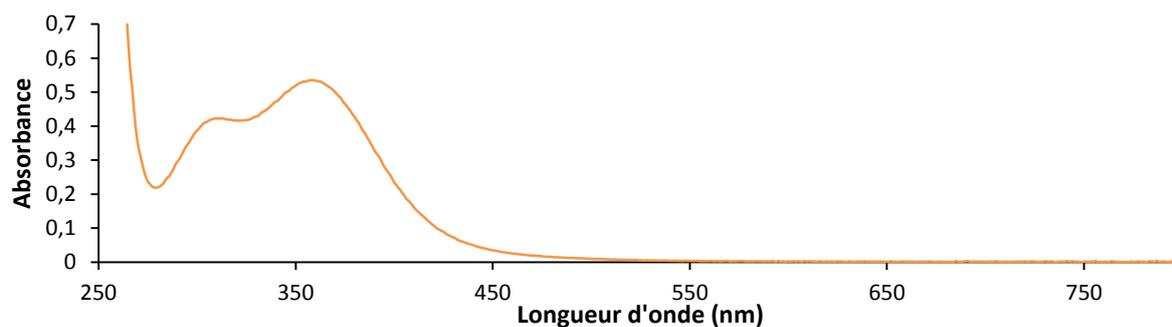


Figure 12 : Spectre d'absorption UV-visible de *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (1 mM) dans l'acétonitrile.

### b) Ru-F<sub>5</sub>DPBI

Le ligand F<sub>5</sub>DPBI offre plusieurs modes de coordination possible. Dans cette étude, nous avons souhaité utiliser le ligand sous sa forme trianionique. Pour cela, nous avons réalisé une solution du ligand dans le tétrahydrofurane (THF) puis 5 équivalents de triéthylamine sont ajoutés en tant que base. Cette solution est additionnée lentement à une suspension de *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] afin d'éviter que deux ligands ne se coordinent au même centre métallique. La complexation ne s'opérant pas à température ambiante, le mélange est alors chauffé à reflux pendant quatre jours (Figure 13). L'avancement de la réaction est contrôlé par chromatographie sur couche mince (CCM), spectroscopie UV-visible et spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. Les trois méthodes permettent de suivre la consommation de ligand tandis que la formation du complexe est observée seulement grâce aux analyses spectroscopiques.

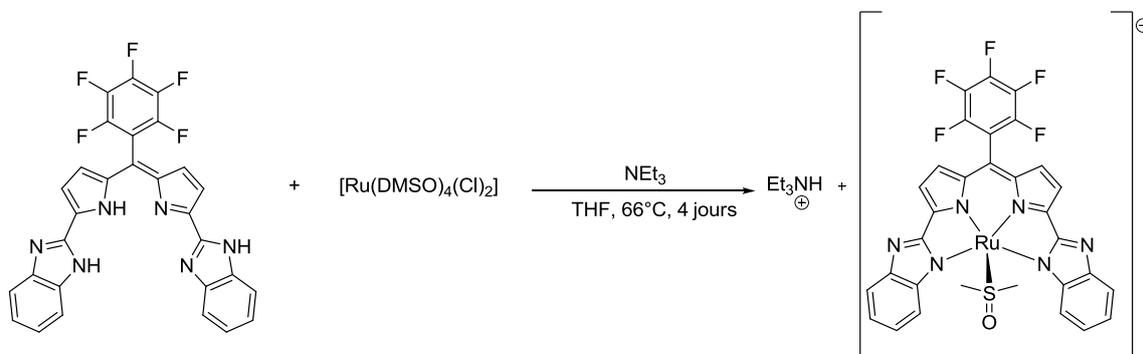


Figure 13 : Synthèse du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPBI.

Afin d'accélérer la réaction, le butanol est testé comme solvant car il a une température d'ébullition plus élevée. C'est un solvant polaire protique qui est très souvent utilisé pour la synthèse de complexes de ruthénium.<sup>21c, 31c, 31d</sup> La spectrométrie de masse indique bien la formation du complexe avec un ligand triplement déprotoné ce qui est confirmé par la disparition des protons aminiques sur le spectre RMN <sup>1</sup>H. Même si la réaction se termine en 20 heures, les impuretés sont plus nombreuses que dans le THF ce qui nous a poussé à conserver la première méthode.

Après solubilisation du produit brut dans le dichlorométhane, la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de chlorure de sodium permettant d'enlever l'excès de triéthylamine et la triéthylamine protonée mais cela permet également d'éliminer le DMSO libéré au cours de la complexation. Après le séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> le produit devient peu soluble ou insoluble dans de nombreux solvants : eau, méthanol, tétrahydrofurane, acétonitrile, DMSO, acétone, chloroforme,

dichlorométhane, toluène,... Ceci est dû à l'échange entre les cations  $\text{Et}_3\text{NH}^+$  et  $\text{Na}^+$  qui abaisse la solubilité du complexe. Une métathèse échangeant les ions  $\text{Na}^+$  avec  $\text{PPh}_4^+$  ou  $\text{NBu}_4^+$  pourrait être une solution à ce problème de solubilité.

Le pic à 2,83 ppm observé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  ainsi que le signal à 719,0282 uma obtenu par spectrométrie de masse en mode négatif démontrent la présence d'un ligand DMSO en position axiale. De plus, la disparition du signal caractéristique des amines par spectroscopie RMN et les masses déterminées par spectrométrie de masse indiquent une déprotonation des amines correspondant à une coordination du ligand  $\text{F}_5\text{DPPy}$  par ses fonctions amino. Le centre métallique est bien au degré d'oxydation + II confirmant la nécessité d'un cation associé au complexe pour obtenir un sel neutre. Malgré la faible solubilité du complexe, la spectroscopie RMN et la spectrométrie de masse ont ainsi permis de confirmer la synthèse du complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPBI}$ .

### c) $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$

La synthèse du complexe de ruthénium associé à  $\text{F}_5\text{DPPy}$ , noté  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$ , a été réalisée de manière similaire au complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPBI}$ .

Les premiers essais en utilisant le précurseur  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  et la triéthylamine, pour déprotoner le ligand, sont réalisés dans un mélange de toluène et de tétrahydrofurane afin de pouvoir chauffer à reflux à 110 °C. En effet, une température plus faible ne permet pas à la réaction de complexation de se faire. La métallation est quasiment totale au bout de deux jours. La géométrie quasiment plane du ligand libre (Chapitre II) nous permet de supposer qu'il subit peu de modifications géométriques lors de la complexation ce qui accélère la réaction.

Nous avons également utilisé le complexe  $\text{RuCl}_3$  comme précurseur métallique en espérant une réaction plus propre mais celui-ci ne permet pas de former le complexe.

En remplaçant le mélange de solvants par du butanol ou un mélange d'eau et d'éthanol permettant de chauffer à 100 °C, la durée de réaction chute à deux heures. Cependant la quantité d'impuretés est fortement augmentée et la purification s'est révélée très délicate.

La déprotonation du ligand peut être un facteur limitant de cette réaction. L'utilisation de butyllithium à la place de la triéthylamine n'a pas permis d'accélérer la complexation. Au contraire, la présence de lithium semble ralentir la coordination du ruthénium. La déprotonation du ligand par l'hydroxyde de tétrabutylammonium a, quant à elle, été inefficace.

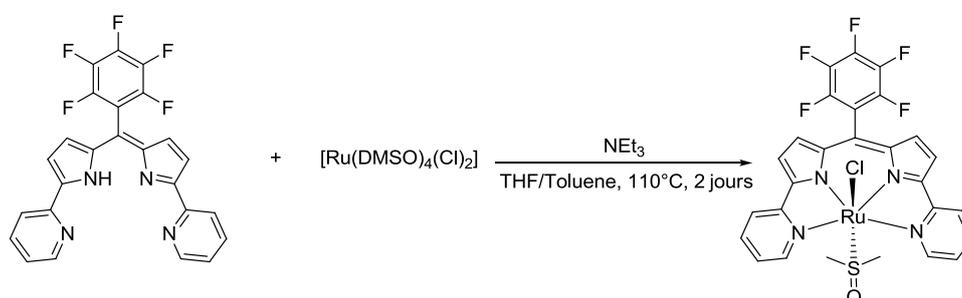


Figure 14 : Synthèse du complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$ .

Finalement la meilleure manière de former le complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$  est d'utiliser de la triéthylamine, le précurseur  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  dans un mélange de toluène et de tétrahydrofurane (Figure 14). Après deux jours de chauffage à reflux, le produit brut est lavé à l'eau, pour éliminer la base, puis à l'éther diéthylique et au pentane pour éliminer les impuretés ainsi que les traces de réactifs

qui n'auraient pas réagi. Le complexe est ainsi obtenu sous forme d'une poudre noire possédant des reflets violets avec un rendement de 86 %.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  ainsi que l'analyse par spectroscopie de masse indiquent la présence d'un ligand DMSO en position axiale. La structure des cristaux obtenus par évaporation lente de chloroforme a pu être résolue par diffraction des rayons X confirmant ainsi la présence de DMSO et de chlorure en position axiale (Figure 15). Ce chlorure est probablement labile car il n'est pas détecté par spectrométrie de masse. La structure du complexe indique que la liaison entre le ruthénium, de rayon covalent de 1,25 Å, et le soufre du DMSO, de rayon covalent de 1,02 Å, est plus courte (2,199 (4) Å) que celle entre le ruthénium et le chlorure, de rayon covalent de 0,99 Å (2,429 (6) Å). Cela appuie l'hypothèse que le chlorure soit plus facile à décoordonner. De plus, le ligand DMSO est connu pour avoir un fort effet *trans*.<sup>34</sup> Cet effet entraîne la formation d'une forte liaison entre le ruthénium et le DMSO ce qui va entraîner l'affaiblissement de celle entre le métal et le chlorure conduisant à l'augmentation de la labilité du chlorure.<sup>35</sup>

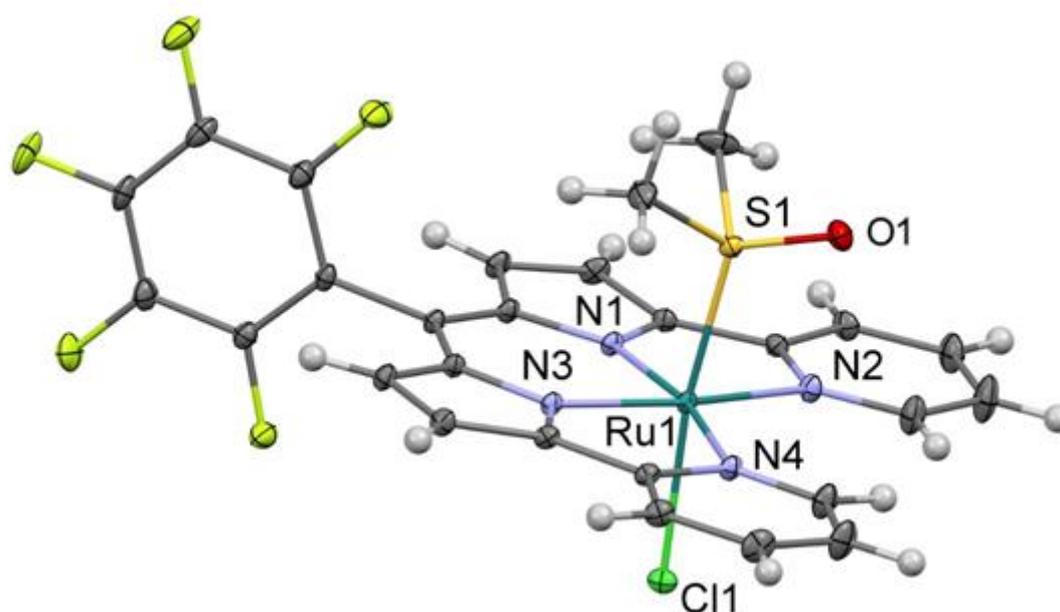


Figure 15 : Structure déterminée par diffraction des rayons X du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy.

La géométrie octaédrique du complexe est légèrement distordue à cause du ligand chlorure qui forme un angle de 88,95° avec le plan de la dipyrriine. Les pyridines sont très légèrement déviées par rapport au plan du dipyrrométhène, les angles dièdres étant de 0,79° pour une pyridine et de 1,09° pour l'autre. Cette distorsion est donc plus faible que pour le ligand F<sub>5</sub>DPPy ou le complexe de zinc (Figure 16). Le groupement pentafluorophényle présente un angle de 86,47° par rapport au plan du dipyrrométhène ce qui est plus important que dans le cas du ligand où l'angle est de 63,20°. Ceci peut s'expliquer par la présence du ligand DMSO qui entraîne un encombrement stérique augmentant ainsi la déviation du groupement fluoré. La cavité du ligand est plus petite dans le cas du complexe de ruthénium que pour la molécule seule (Figure 16). Elle est cependant plus grande que celle du complexe de zinc ce qui peut s'expliquer par la différence de taille des deux centres métalliques, les rayons de covalences étant de 1,22 Å pour le zinc et de 1,25 Å pour le ruthénium.

Distances (Å)			
N1-N2	2,728 (2)	2,672 (2)	2,577 (4)
N2-N4 / N2C13 (L)	4,087 (2)	3,667 (2)	3,670 (3)
N1-N3	2,639 (2)	2,620 (2)	2,576 (4)
N3-N4 / N3-C13 (L)	2,847 (2)	2,673 (2)	2,768 (3)
N1-M		2,052 (2)	1,973 (3)
N2-M		2,181 (1)	2,153 (2)
N3-M		2,041 (1)	1,971 (2)
N4-M		2,220 (2)	2,159 (3)
Cl-M		2,286 (1)	2,429 (6)
S-M			2,199 (4)
Angles (°)			
$\alpha$ (Pyrrole) : N1C20C21	116,14	116,17	114,68
N3C11C12	119,98	116,53	114,72
$\beta$ (Py/BI) : N2C21C20	120,01	114,85	114,08
N4C12C11	121,42	114,93	114,25
Py/BI vs DP : N2CCN1	2,15	2,65	0,79
N4CCN3	6,09	2,73	1,09
F <sub>5</sub> Ph vs DP : C1C6C7C8	63,20	71,90	86,47

Figure 16 : Comparaison des longueurs entre les azotes dans le cas de F<sub>5</sub>DPPy, Zn-F<sub>5</sub>DPPy et Ru-F<sub>5</sub>DPPy.

La cationisation du complexe a ensuite été testée afin de pouvoir mieux contrôler la nature des ligands axiaux. L'intérêt est de pouvoir placer un ligand aqua pouvant être transformé en oxo lors de l'oxydation et la déprotonation du complexe et ainsi servir de source d'oxygène lors de la catalyse d'oxydation. Malheureusement, les essais pour échanger le ligand chlorure n'ont pas été fructueux. Le complexe attendu ne semble pas se former en utilisant le nitrate d'argent mais un complexe de masse similaire au complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy, possédant un atome d'oxygène et un atome d'azote en plus ainsi qu'un atome de chlore en moins par rapport au complexe initial, est détecté par spectrométrie de masse. Après la précipitation de chlorure d'argent, il est possible que celui-ci se dégrade en argent métallique.<sup>36</sup> Le potentiel de réduction du nitrate étant bien supérieur au potentiel d'oxydation de l'argent (respectivement + 0,71 et + 0,55 V vs ECS),<sup>37</sup> ce dernier pourrait alors réduire les ions nitrates et former le monoxyde d'azote susceptible de se coordiner au complexe formant ainsi un complexe pouvant correspondre à l'analyse observée. L'hexafluorophosphate d'argent ne pose pas ce problème mais il ne permet d'arracher le chlorure qu'en présence de picoline permettant ainsi de compléter la sphère de coordination du métal. Cette voie demande donc à être explorée. En attendant, le travail a été concentré sur le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy possédant le ligand chlorure.

Les deux complexes de ruthénium associés aux ligands F<sub>5</sub>DPBI et F<sub>5</sub>DPPy ont donc pu être synthétisés. Ils conservent chacun un ligand axial DMSO provenant du précurseur métallique *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]. Dans le cas de Ru-F<sub>5</sub>DPBI anionique, il est isolé sous forme de sel de sodium. Le

complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy possède un ligand chlorure permettant de compléter la sphère de coordination. Afin de mieux caractériser ces complexes, leurs propriétés optiques et électrochimiques ont été étudiées.

## 2. Caractérisations optique et électrochimique des complexes Ru-F<sub>5</sub>DPBI et Ru-F<sub>5</sub>DPPy

Avant d'étudier la réactivité des complexes, l'absorption dans le domaine UV-visible ainsi que le comportement électrochimique des complexes ont été sondés. Les propriétés optiques sont importantes afin de pouvoir suivre l'évolution de l'espèce initiale lors de la catalyse. L'étude électrochimique des complexes de ruthénium est nécessaire pour comprendre leurs propriétés d'oxydo-réduction ainsi que pour prédire leur réactivité.

### a) Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPBI dans le THF indique trois bandes principales à 324 nm, 571 nm et 611 nm (Figure 17) ayant des coefficients d'extinction molaire proches de 10<sup>3</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (la faible solubilité du complexe empêche un calcul exact de ces coefficients). Ces bandes semblent correspondre à des transferts  $\pi$ - $\pi^*$  centrés sur le ligand. Les bandes à 571 nm et 611 nm ont été décalées vers de plus faibles énergies par rapport à la molécule F<sub>5</sub>DPBI (524 nm et 548 nm) cela correspond bien au changement de couleur de violet à bleu observé. Deux autres bandes sont également visibles à 410 nm et 532 nm dont les coefficients proches de 10<sup>2</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> permettant de les attribuer à des transferts de charge entre le métal et le ligand.

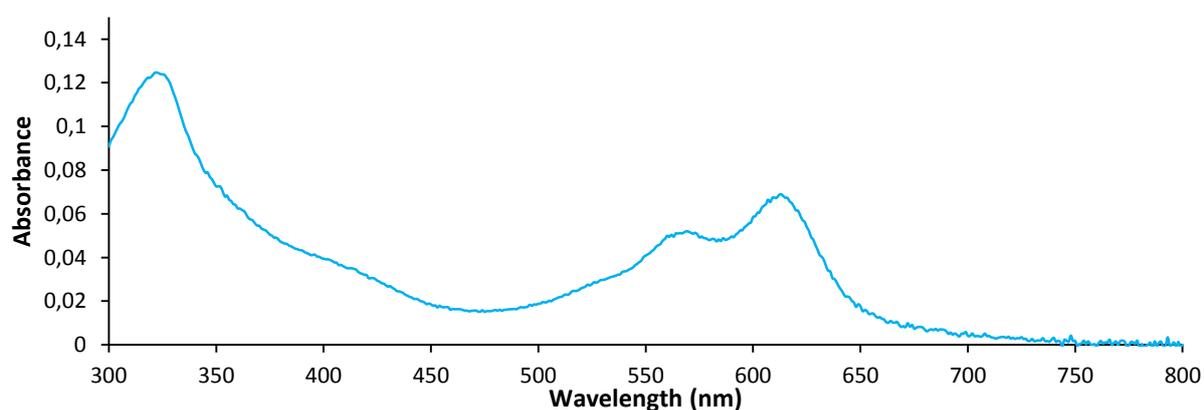


Figure 17 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPBI (environ 67  $\mu$ M) dans le tétrahydrofurane.

Le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy présente des bandes très intenses à 308 nm, 545 nm et 587 nm. Les coefficients d'extinction molaires très élevés indiquent que ce sont des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  centrées sur le ligand. Deux autres bandes sont également visibles à 364 nm et 514 nm mais elles ont des coefficients d'extinction molaires plus faibles. En particulier celui de la bande à 514 nm est d'environ 5740 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Par analogie avec le complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy possédant une bande à 530 nm de coefficient similaire, cette transition est attribuée à un transfert de charge entre le métal et le ligand.

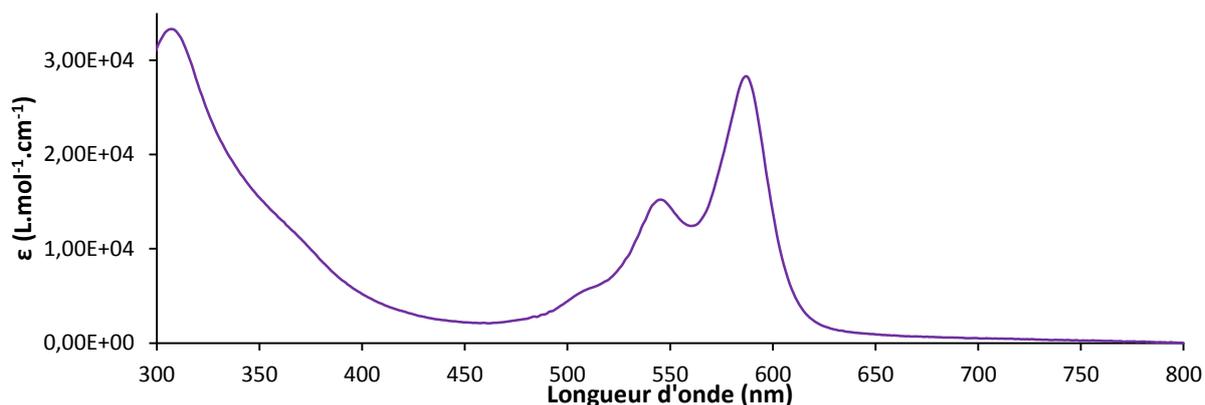


Figure 18 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy (15 μM) dans de l'acétonitrile.

### b) Electrochimie

Divers solvants ont été testés pour réaliser la voltampérométrie cyclique du complexe de Ru-F<sub>5</sub>DPBI tels que le tétrahydrofurane ou le benzonitrile mais la meilleure solubilité est obtenue avec le diméthylformamide (Figure 19). En réduction, une vague irréversible est visible à un potentiel de pic de - 0,86 V vs ECS et est associée à la réduction du ligand. Une vague réversible est observée à un potentiel de demi-vague de + 0,53 V vs ECS et est attribuée au couple Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>. Enfin une seule vague irréversible et très intense est visible à un potentiel de pic de + 1,29 V vs ECS, après l'oxydation du ruthénium et la première oxydation du ligand à + 1,27 V vs ECS. Il est possible que la présence d'eau dans le DMF soit la cause de cette augmentation d'intensité faisant penser à une vague catalytique. Cependant, la difficulté de solubiliser le complexe rend l'étude de ce complexe très délicate.

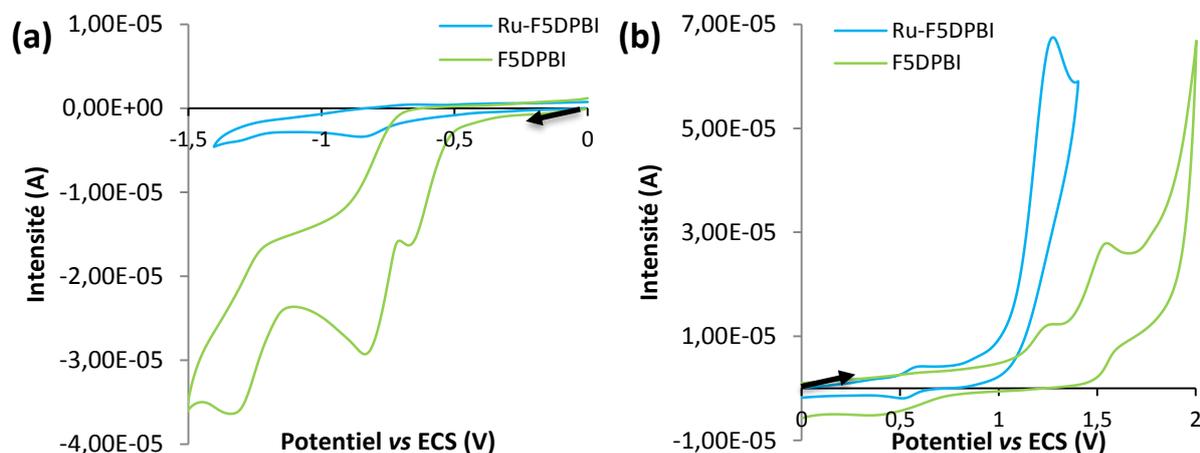


Figure 19 : Voltampérométries cycliques de F<sub>5</sub>DPBI (environ 1 mM) dans l'acétone + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M (en vert) et de Ru-F<sub>5</sub>DPBI (1 mM) dans le diméthylformamide + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M (en bleu) dans le sens de a) la réduction ; b) l'oxydation.

La voltampérométrie cyclique du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy est réalisée dans l'acétonitrile où le complexe est bien soluble (Figure 20). Elle présente en oxydation une vague quasi-réversible de potentiel de demi-vague à + 0,66 V vs ECS ainsi qu'une vague irréversible à un potentiel de pic + 1,68 V vs ECS (Figure 20-b). La première vague est attribuée au couple Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>. La seconde vague peut être attribuée soit au couple Ru<sup>IV</sup>/Ru<sup>III</sup>, soit à l'oxydation du ligand. Cependant, la présence du ruthénium diminue la densité électronique du ligand et rend son oxydation plus difficile augmentant ainsi le

potentiel d'oxydation du ligand. Il est donc plus probable que cette seconde vague d'oxydation soit centrée sur le centre métallique.

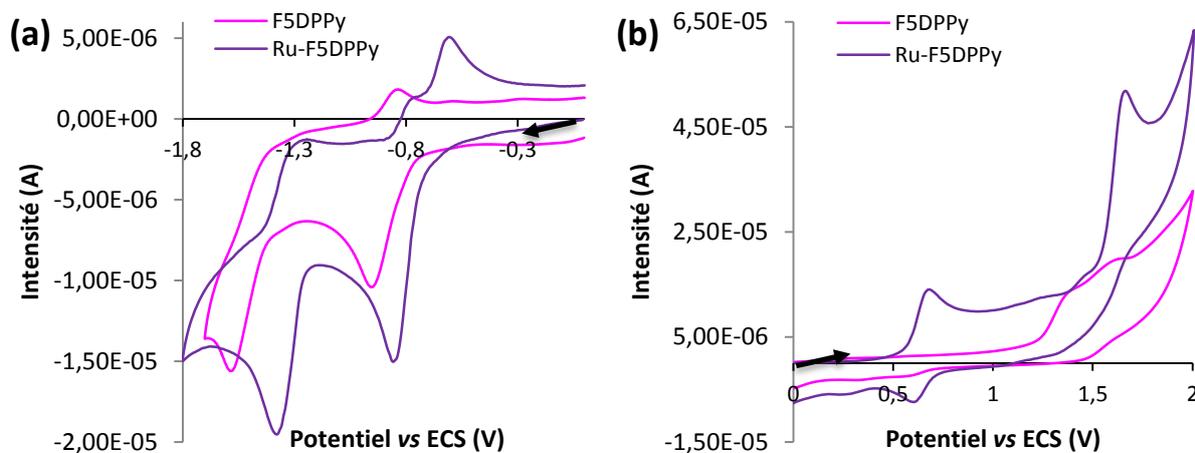


Figure 20 : Voltampérométries cycliques de F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) (en rose) et de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) (en violet) dans de l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans le sens de a) la réduction ; b) l'oxydation.

En réduction, deux vagues quasi-réversibles sont présentes à des potentiels de demi-vague de -0,82 V et de -1,29 V vs ECS (Figure 20-a). Ces vagues correspondent aux réductions du ligand qui sont décalées vers des potentiels plus positifs par rapport à la molécule F<sub>5</sub>DPPy. La diminution de la densité électronique du ligand due à sa coordination au centre métallique facilite sa réduction comme dans le cas du complexe Zn-F<sub>5</sub>DPPy. L'attribution des vagues de réduction a été confirmée grâce à la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) de la solution électrolysée à -1 V ou -1,5 V vs ECS. En effet, le spectre après la première électrolyse indique un signal fin à une valeur de g de 2,00 correspondant bien à un radical organique ce qui suppose la formation du radical F<sub>5</sub>DPPy<sup>•</sup> (Figure 21). Le spectre après la seconde électrolyse présente un signal toujours à 2,00 mais plus large pouvant s'expliquer par une délocalisation sur le centre métallique.

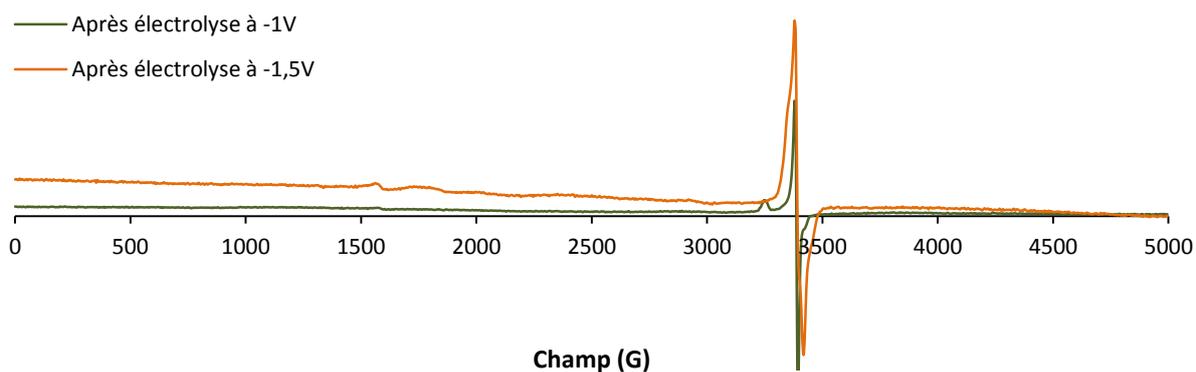


Figure 21 : Spectres RPE à 4 K d'une solution de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M après l'électrolyse à -1 V et -1,5 V vs ECS.

Une fois les complexes Ru-F<sub>5</sub>DPBI et Ru-F<sub>5</sub>DPPy synthétisés, leurs caractérisations indiquent que le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPBI a des coefficients d'extinction molaire plus faible que ceux du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy. La faible solubilité de ce premier complexe peut expliquer cette différence et rend son étude délicate. Au contraire, le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy présente une grande solubilité et des bandes d'absorption très caractéristiques permettant ainsi un suivi précis. La présence de deux vagues d'oxydation à des potentiels inférieurs à +1,70 V vs ECS indique la possibilité d'oxyder facilement ce

complexe. Une étude plus approfondie est donc menée afin de savoir si le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy peut être utilisé comme catalyseur des réactions par transfert d'atome d'oxygène.

## C) Réactivité du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy

Avant d'étudier la réactivité du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy en tant que catalyseur, il est important de comprendre quelles espèces se forment lors de l'oxydation de ce complexe. Les études de l'oxydation à un puis deux électrons ont ainsi été menées par voies électrochimique et chimique. Enfin la présence de substrat a permis de réaliser les premiers tests de catalyse.

### 1. Oxydation à un électron par voie électrochimique

L'oxydation à un électron du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy a été réalisée par voie électrochimique dans une cuve de 1 mm de trajet optique afin de pouvoir suivre l'évolution du spectre d'absorption UV-visible (Figure 22). En effet le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy possédant des coefficients d'extinction molaires élevés, il est nécessaire de diminuer le trajet optique pour pouvoir avoir une concentration assez élevée pour l'électrochimie sans saturer le détecteur optique.

Un potentiel de + 0,81 V vs ECS a été appliqué à la solution. Les bandes caractéristiques du complexe initial Ru-F<sub>5</sub>DPPy diminuent au profit des nouvelles bandes à 570 nm, 533 nm et 492 nm. La bande à 308 nm est toujours présente mais son absorbance augmente et elle s'élargit. La présence de deux points isobestiques à 585 nm et 600 nm semble indiquer qu'une seule nouvelle espèce colorée se forme.

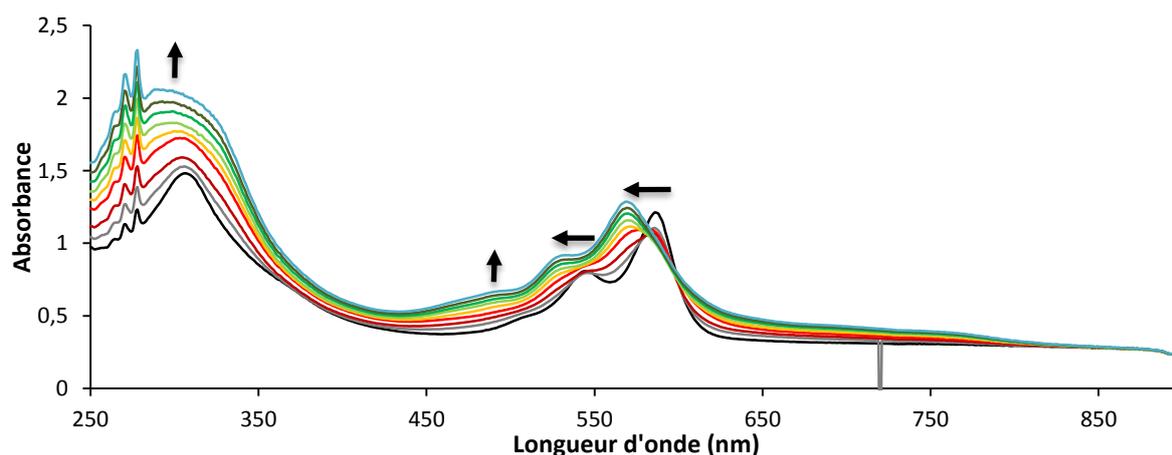


Figure 22 : Suivi de l'absorption UV-visible d'une solution du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy (59 µM) dans l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M lors de l'électrolyse à + 0,82 V vs ECS.

Cette électrolyse est réalisée une seconde fois sur un plus gros volume afin de pouvoir mieux observer les changements par la voltampérométrie cyclique et d'effectuer des prélèvements pour caractériser l'espèce formée par spectroscopie RPE (Figure 23). Une disparition de la vague quasi-réversible à un potentiel de demi-vague de + 0,66 V vs ECS est observée ainsi qu'une diminution de la

vague irréversible au potentiel de pic de + 1,68 V vs ECS au profit d'une vague irréversible à un potentiel anodique de + 1,53 V vs ECS, présente avant l'électrolyse avec une très faible intensité. Ce décalage peut s'expliquer par un changement de ligand axial. Il est peu probable que le chlorure soit libéré ici car il n'y a pas de vague d'oxydation à + 1,11 V vs ECS caractéristique de l'oxydation de ces ions.<sup>37</sup> Le ligand DMSO peut, lui, être libéré une fois le ruthénium au degré d'oxydation + III. En effet, la liaison par le soufre du DMSO dans le complexe initial Ru-F<sub>5</sub>DPPy est due au caractère plutôt mou du ruthénium + II dans la théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*).<sup>38</sup> Le ruthénium + III étant plus dur, l'oxydation va entraîner la diminution de l'interaction entre le métal et le ligand DMSO conduisant à l'augmentation de la labilité de ce dernier conduisant à son échange avec une molécule de solvant. Il est également possible que la coordination du ligand DMSO change au profit de l'oxygène qui est un atome plus dur que le soufre pouvant ainsi modifier les propriétés électrochimiques du complexe. On peut également envisager une possible altération du complexe lors de l'oxydation.

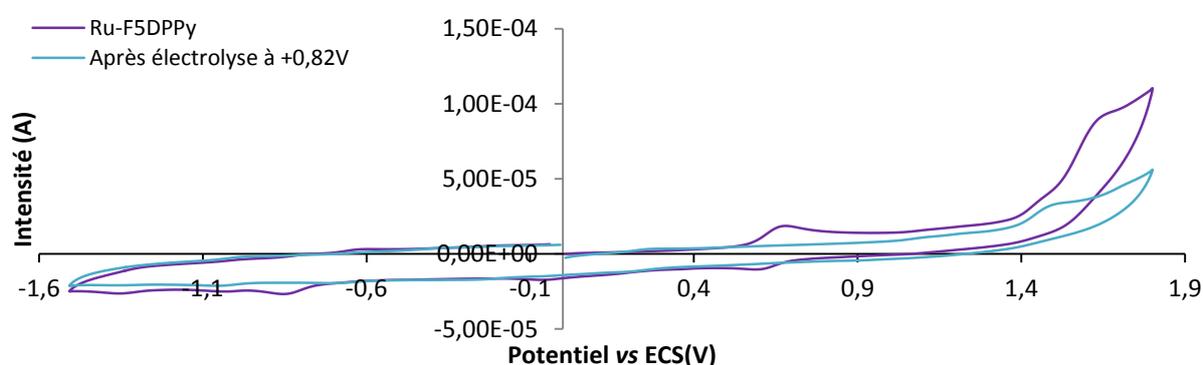


Figure 23 : Voltampérométries cycliques avant (violet) et après (bleu) électrolyse à +0,82 V vs ECS d'une solution de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

L'analyse par spectroscopie RPE a montré un changement entre les spectres du complexe de Ru-F<sub>5</sub>DPPy avant et après l'électrolyse (Figure 24). Le spectre initial du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy présente un signal rhombique avec les valeurs de g suivantes : 2,86 ; 2,19 et 1,60. Ce signal ne provient pas du complexe dont le centre métallique est au degré d'oxydation + II comme l'indique la spectrométrie de masse et la diffraction par rayon X. Ce complexe est donc silencieux par spectroscopie RPE. Il peut cependant rester des traces de RuCl<sub>3</sub> provenant de la synthèse du précurseur *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] qui expliqueraient ce signal similaire à celui qui a été observé par Yin lors de l'analyse RPE du complexe *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].<sup>39</sup> Le faible seuil de détection de la spectroscopie RPE pourrait expliquer que ce complexe soit détecté par cette technique mais pas par spectroscopie de masse. Cependant le spectre RPE du précurseur *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] n'indique aucune espèce paramagnétique. Il est donc probable qu'une faible quantité de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy oxydé soit formé lors de la synthèse, malgré l'utilisation d'argon. Les analyses d'autres échantillons devraient permettre de confirmer cette hypothèse.

Après électrolyse, le signal rhombique précédent est toujours présent (Figure 24). Il est même plus intense. Un nouveau signal rhombique apparaît à 2,66 ; 2,22 et 1,72. Il est similaire à celui que Yin *et al.* observent (2,60 ; 2,40 et 1,66) lors de l'oxydation de *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et qui est attribué à un complexe de ruthénium + III.<sup>39</sup> Le signal observé est donc attribué au complexe [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup>. Des signaux plus faibles sont également visibles à 2,72 et 2,35. L'échange de ligand axial entre le DMSO et une molécule de solvant peut entraîner un décalage des valeurs de g entraînant ainsi l'apparition de ces différents signaux.

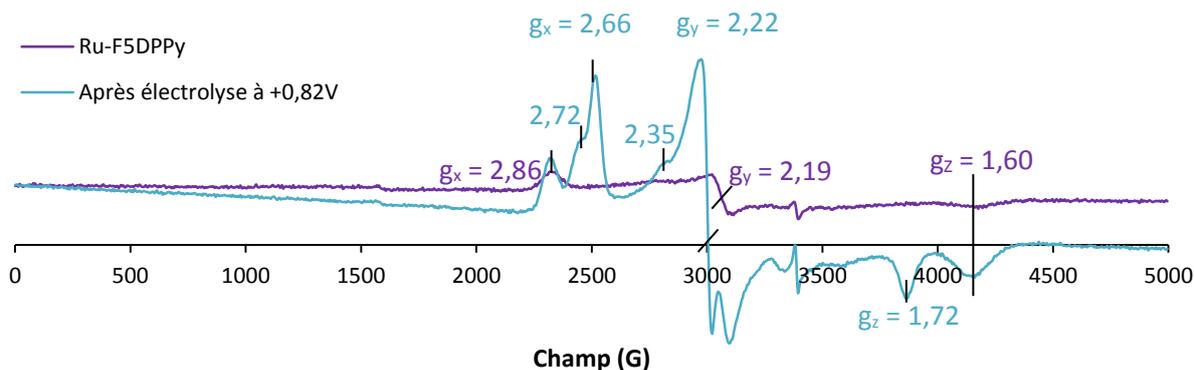


Figure 24 : Spectres RPE à 4 K d'une solution de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1,5 mM) dans l'acétonitrile (courbe violette) et d'une solution de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) dans de l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M après l'électrolyse à + 0,82 V vs ECS (courbe bleue).

L'étude par spectroscopies UV-visible et RPE ainsi que par électrochimie avaient pour but de former et de caractériser l'espèce  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$ . L'espèce monoxydée formée par électrolyse semble susceptible de modifier l'atome coordinant du ligand DMSO ou de l'échanger par une molécule de solvant entraînant des variations en électrochimie et en spectroscopie RPE. Cette dernière méthode d'analyse semble montrer que l'oxydation à un électron est centrée sur le centre métallique.

## 2. Oxydation à deux électrons

Le but de l'oxydation à deux électrons du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy est de former, en présence d'une source d'oxygène, une espèce métal-oxo assez réactive pour oxyder à son tour un substrat. Si la première oxydation est centrée sur le centre métallique, la seconde charge positive peut être portée par le métal, le ligand F<sub>5</sub>DPPy ou le ligand oxo conduisant, respectivement, à l'une des trois espèces suivantes :

- une espèce ruthénium (IV) oxo,  $\text{F}_5\text{DPPy-Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$
- une espèce ruthénium (III)-oxo avec un radical sur le ligand F<sub>5</sub>DPPy,  $\text{F}_5\text{DPPy}^{\bullet+}\text{-Ru}^{\text{III}}=\text{O}$
- une espèce ruthénium (III)- radical oxo,  $\text{F}_5\text{DPPy-Ru}^{\text{III}}\text{-O}^{\bullet+}$ .

On peut espérer détecter cette espèce active par spectroscopie d'absorption UV-visible *via* une modification de la bande  $\pi\text{-}\pi^*$  ou *via* l'apparition du bande de transfert de charge.<sup>39</sup> La spectroscopie RPE devrait également permettre d'obtenir des informations sur la nature électronique de cette espèce. En effet, si la première forme, possédant un spin entier, nécessite un mode parallèle pour être détecté,<sup>40</sup> les deux autres espèces peuvent être visibles en mode perpendiculaire classique. Plus précisément, pour chacune de ces formes, on s'attend à voir un système correspondant au spin  $\frac{1}{2}$  du ruthénium (+ III) et un signal pour le radical de spin  $\frac{1}{2}$  en fonction du couplage existant entre ces deux spins.<sup>41</sup> En effet, un couplage trop important conduirait à une espèce silencieuse en RPE perpendiculaire.

Deux méthodes ont été utilisées pour réaliser cette oxydation à deux électrons : l'électrolyse et l'utilisation d'oxydant chimique. L'électrolyse devrait permettre de savoir où se réalise la seconde oxydation permettant ainsi de comparer les résultats à ceux obtenus pour l'espèce métal-oxo formée grâce à un oxydant oxygéné. Cela devrait permettre de déterminer la nature électronique de l'espèce métal-oxo.

### a) Par voie électrochimique

L'électrolyse a été réalisée à un potentiel de + 1,72 V vs ECS, supérieur à celui de la seconde vague d'oxydation irréversible située à + 1,68 V vs ECS. Le suivi de l'absorption UV-visible de la solution de complexe lors de l'électrolyse dans la cellule mince n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables car, sur la durée de l'électrolyse (30 min), l'acétonitrile très volatile s'évapore, modifiant la concentration de la solution.

L'électrolyse dans une cellule classique a cependant permis d'obtenir des informations par voltampérométrie cyclique et spectroscopie RPE. La voltampérométrie cyclique après électrolyse à + 1,72 V vs ECS n'indique aucune vague d'oxydo-réduction (Figure 25-a). Il est donc possible que l'espèce doublement oxydée se dégrade rapidement. L'analyse par spectroscopie RPE étant plus rapide et plus sensible, a, quant à elle, permis de détecter un radical organique à une valeur de  $g$  de 2,00 en faible quantité, mais également le signal rhombique aux valeurs de  $g$  égales à 2,66 ; 2,22 et 1,72, ainsi que le signal à 2,86 ; 2,19 et 1,60, attribués complexe monooxydé. La diminution des signaux correspondants à l'espèce ruthénium + III semble indiquer la formation de l'espèce dioxydée. Le ligand  $F_5DPPy$  peut porter une charge positive et un radical pouvant expliquer le changement de forme du signal à 2,22 qui paraît sensible aux modifications de ligand autour du centre métallique. La seconde oxydation pourrait donc avoir lieu sur le ligand formant ainsi l'espèce  $[Ru(F_5DPPy)(DMSO)Cl]^{2+•}$  avec un centre métallique au degré d'oxydation + III.

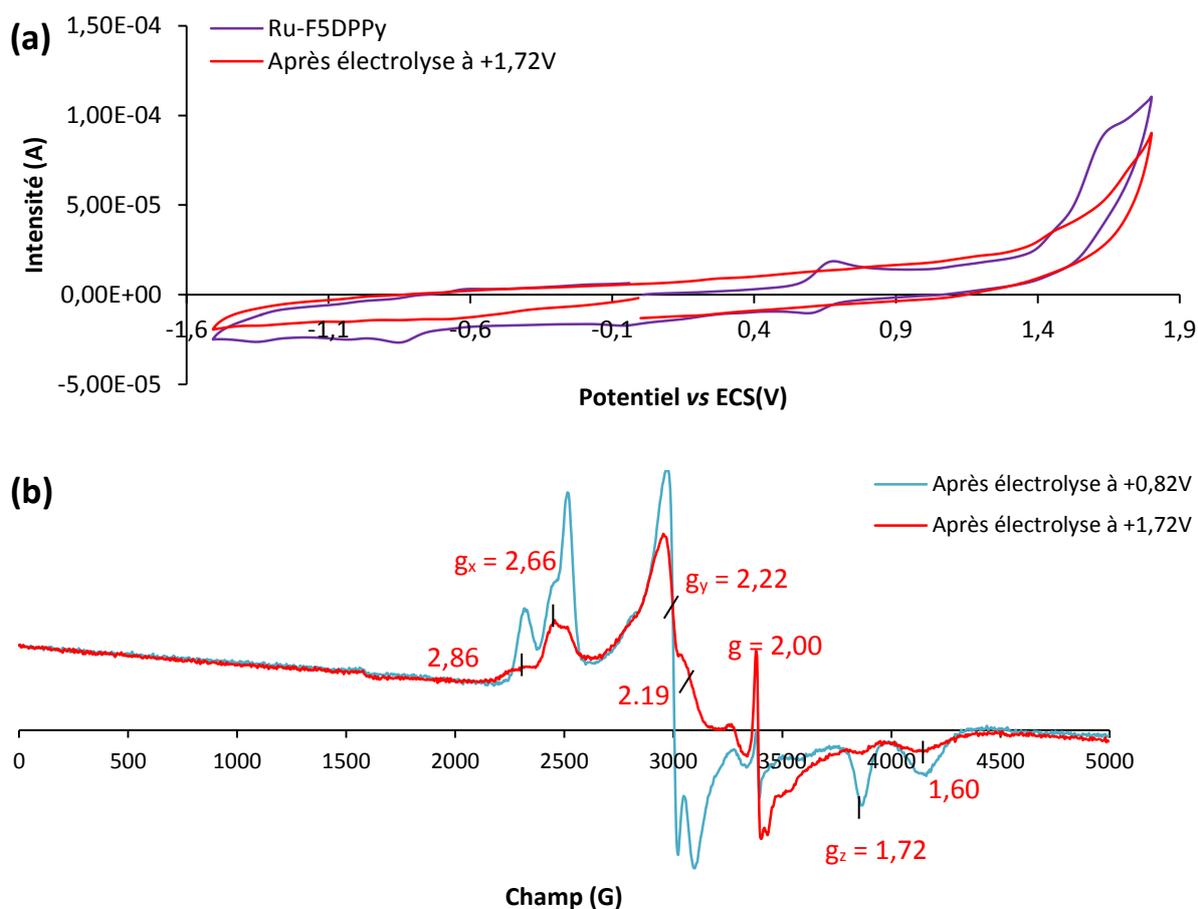


Figure 25 : a) Voltampérométries cycliques avant (violet) et après (rouge) électrolyse à + 1,72 V vs ECS d'une solution de Ru- $F_5DPPy$  (1 mM) dans de l'acétonitrile +  $TBAPF_6$  0,1 M ; b) Spectres RPE d'une solution de Ru- $F_5DPPy$  (1 mM) dans de l'acétonitrile +  $TBAPF_6$  0,1 M après électrolyse à + 0,82 V (bleu) ou à + 1,72V (rouge) vs ECS.

## b) Par voie chimique

L'oxydation du complexe de ruthénium (II) pour former une espèce ruthénium (IV)-oxo est ensuite étudiée grâce à des oxydants chimiques oxygénés. Trois oxydants ont été testés ; l'iodosylbenzène (PhIO), le diacétoxyiodobenzène (PhI(OAc)<sub>2</sub>) et l'acide *meta*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA). Ces réactifs sont tous connus pour permettre la formation d'espèces métal-oxo.<sup>39, 42</sup> PhIO est particulièrement efficace mais il est peu soluble contrairement à PhI(OAc)<sub>2</sub> et au *m*CPBA qui sont solubles dans de nombreux solvants.

L'ajout d'un excès de PhI(OAc)<sub>2</sub> dans une solution de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy entraîne une légère diminution de l'absorbance du spectre d'absorption UV-visible (Figure 26-courbe rouge). L'oxydation ne semble donc pas avoir lieu. Cependant, il est connu que la présence d'acide de Lewis peut fortement accélérer l'oxydation du catalyseur.<sup>39, 42d, 43</sup> Yin *et al.* ont en particulier montré que l'ajout de triflate d'aluminium entraîne une accélération de la vitesse d'oxydation du cyclooctène par leur catalyseur [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en présence de PhI(OAc)<sub>2</sub> avec un TOF multiplié par 13.<sup>39</sup> Pour en justifier l'origine, les auteurs proposent que l'acide de Lewis puisse notamment permettre la formation rapide d'un adduit ruthénium-oxo-aluminium hautement réactif. Il a par ailleurs été montré que l'acide de Lewis peut activer l'oxydant PhI(OAc)<sub>2</sub> en formant l'espèce PhI(OAc)<sup>+</sup> ce qui permet de passer par un chemin réactionnel plus faible en énergie.<sup>43</sup> Nous avons donc ajouté du triflate d'aluminium ou d'yttrium à un mélange de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy et de PhI(OAc)<sub>2</sub> (1 : 10) et avons effectivement observé un décalage des bandes de 589 à 584 nm et de 550 à 542 nm ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande à 472 nm (Figure 26). Ces nouvelles bandes ne correspondent pas à des espèces déjà connues mais cela peut s'expliquer par l'utilisation d'un mélange acétone/dichlorométhane comme solvant et non d'acétonitrile. On notera, en effet, que ce changement de solvant entraîne, sans oxydant, un décalage des bandes du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy de 587 et 545 nm dans l'acétonitrile à 589 et 550 nm dans le mélange acétone/dichlorométhane. L'utilisation de ce mélange permet d'avoir une solution bien homogène et de se rapprocher des conditions utilisées par Yin.<sup>39</sup>

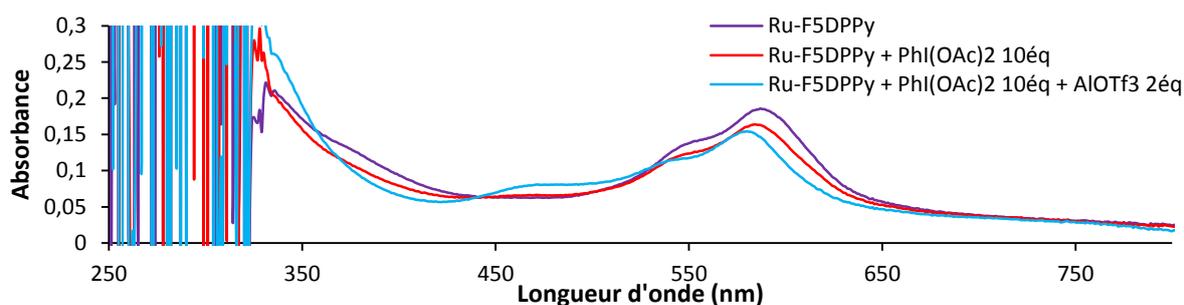


Figure 26 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de complexe de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (15 µM) dans un mélange acétone/dichlorométhane (8 : 2) en présence de PhI(OAc)<sub>2</sub> (10 éq) et de triflate d'aluminium (2 éq).

En réalité, un seul équivalent d'oxydant suffit pour modifier le spectre d'absorption du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy (Figure 27). Dans ces conditions, le décalage est beaucoup plus marqué que précédemment avec la bande à 589 nm qui est décalée à 580 nm et celle à 550 nm qui passe à 539 nm. Le spectre obtenu est légèrement différent de celui obtenu par l'électrolyse à + 0,81 V vs ECS (570 nm et 533 nm) mais les conditions de solvants étant différentes, il semble correspondre à la forme monoxydée du complexe. Cela est confirmé par spectrométrie de masse grâce à laquelle nous détectons la formation de l'espèce [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup>, mais également de [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)Cl]<sup>+</sup> et [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(H<sub>2</sub>O)Cl]<sup>+</sup>. Ces deux dernières espèces reflètent, là encore, la labilité du ligand DMSO dans les complexes de

ruthénium (III) qui sont plus durs que les espèces contenant du ruthénium (II) favorisant ainsi la liaison avec le chlorure. Par conséquent, malgré un oxydant à deux électrons, seule la forme monooxydée du complexe est détectée.

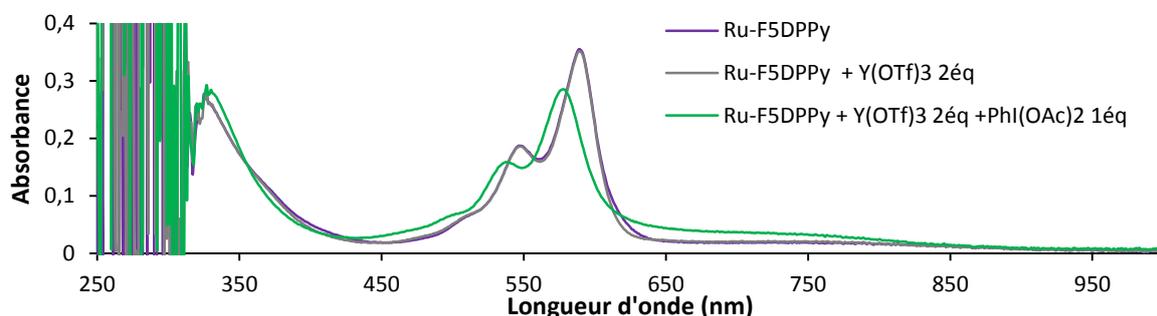


Figure 27 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction de la quantité de  $\text{Phi}(\text{OAc})_2$  d'une solution de complexe Ru-F5DPPy (15  $\mu\text{M}$ ) dans un mélange acétone / dichlorométhane (8 : 2).

Ce phénomène est également observé lorsque *mCPBA* ou *PhIO* sont utilisés comme oxydant. La réaction est, cette fois, réalisée dans l'acétonitrile. Deux bandes apparaissent à 570 et 533 nm comme lors de la formation de  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$  par électrolyse à + 0,81 V vs ECS (Figure 28). La formation de  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$  est confirmée par spectrométrie de masse. L'échange du ligand DMSO par un ligand aqua est également observé. Le complexe de départ Ru-F<sub>5</sub>DPPy est aussi détecté. Il subit également un échange de ligand avec une molécule d'eau mais dans ce cas c'est le ligand chlorure qui se décoordine ce qui était prévisible car le ruthénium au degré d'oxydation + II est mou. Là encore, malgré l'utilisation d'oxydants à deux électrons, seule la forme monooxydée du complexe est détectée.

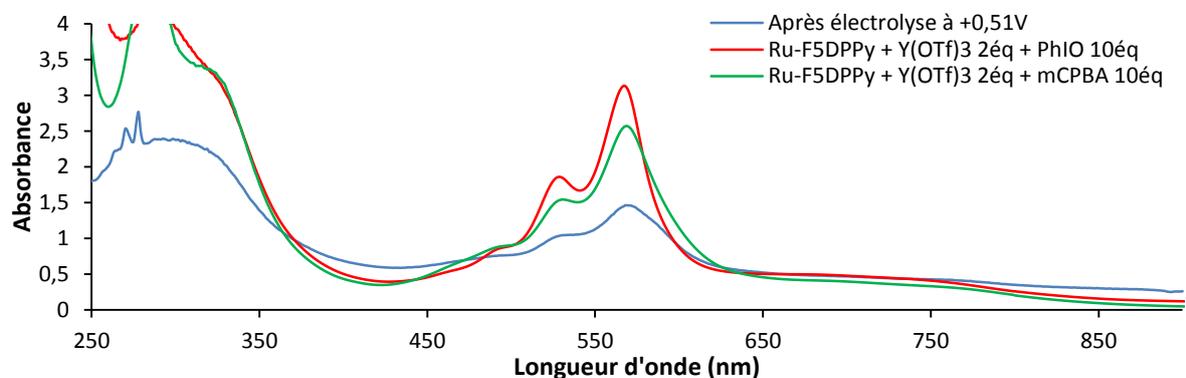


Figure 28 : Spectres d'absorption d'une solution de Ru-F<sub>5</sub>DPPy dans l'acétonitrile après électrolyse à +0,82 V vs ECS (59  $\mu\text{M}$  ; courbe bleue), après ajout de  $\text{Y}(\text{OTf})_3$  et de *PhIO* (1,5 mM ; courbe rouge) ou de *mCPBA* (1,5 mM ; courbe verte).

Les spectres RPE obtenus après l'oxydation du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy par les différents oxydants indiquent les trois mêmes bandes à 2,66 ; 2,22 et 1,72 correspondant au signal du ruthénium + III de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$  observé lors de l'électrolyse (Figure 29). Le signal d'un radical organique est également présent, possiblement centré sur le ligand indiquant ainsi la formation de l'espèce dioxydée sûrement trop peu stable pour être détectée par spectroscopie d'absorption. La largeur de ce signal semble indiquer un couplage entre ce radical et le centre métallique ce qui sera vérifié par des expériences complémentaires. D'autres signaux sont présents, sûrement dus à des échanges de ligands axiaux.

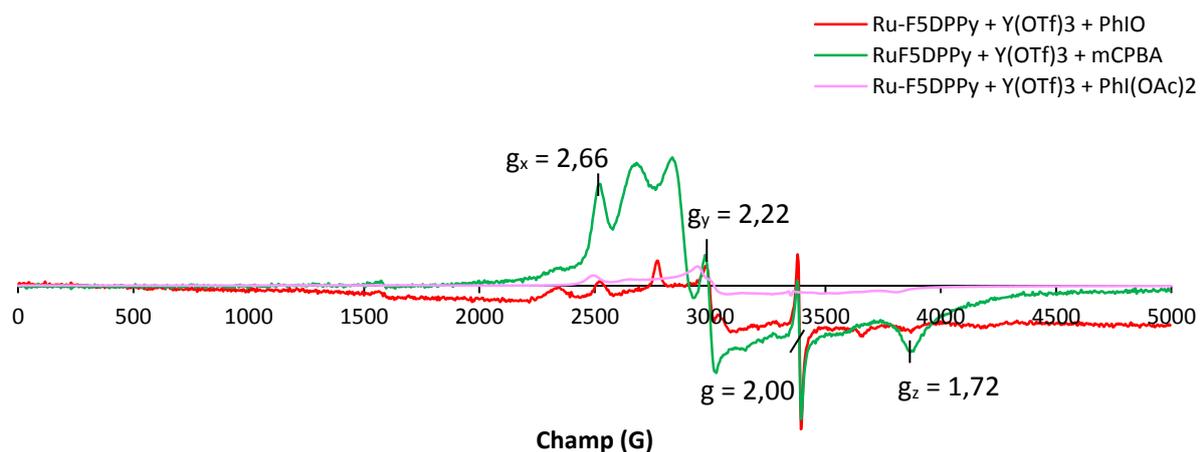


Figure 29 : Spectres RPE de solution de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1,5 mM) + Y(OTf)<sub>3</sub> (2 équivalents) en présence d'oxydant (pour mCPBA et PhIO : 1 équivalent d'oxydant dans l'acétonitrile ; pour PhI(OAc)<sub>2</sub> : 5 équivalents d'oxydant dans le mélange acétone/dichlorométhane).

Pour comprendre, pourquoi seule l'espèce monoxydée est détectée, nous avons dosé la quantité d'oxydant nécessaire pour convertir la totalité du complexe de ruthénium (II) initial. Cependant, la Figure 30 montre que lorsque le mCPBA est ajouté progressivement sous forme diluée, l'évolution spectrale traduit globalement une diminution de l'absorbance mais pas de déplacement des bandes. Le spectre obtenu à l'issue de ce dosage (courbe verte foncée) est ainsi très différent de celui obtenu lorsque l'oxydant est ajouté en une fois sous forme solide (courbe en pointillée). La dilution nécessaire pour réaliser un dosage peut ainsi diminuer la réactivité de l'oxydant. Au vu du spectre obtenu 5 min après la fin du dosage (courbe bleue), on peut également penser que l'oxydation est plus lente et peut conduire à des produits de dégradation différents.

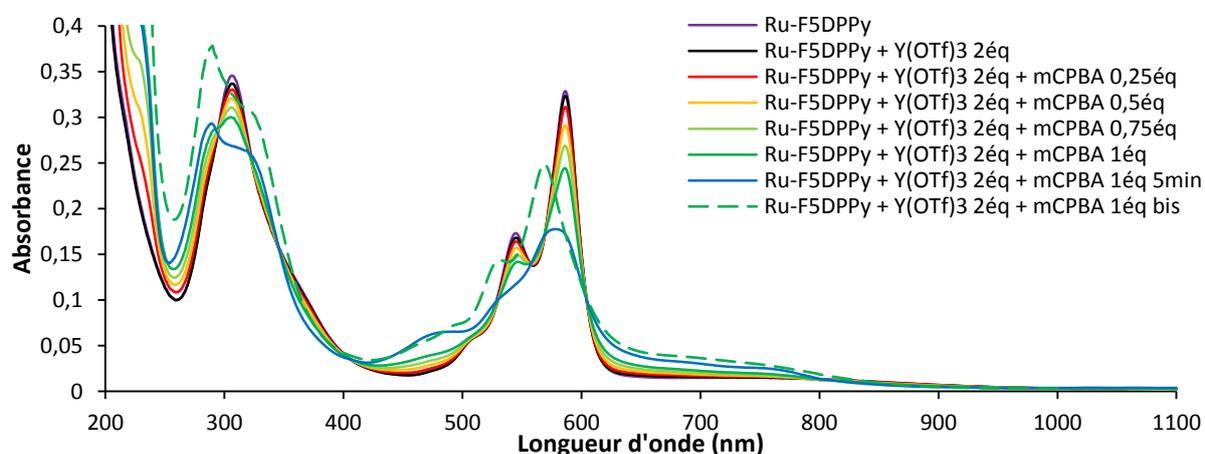


Figure 30 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction de la quantité de mCPBA ajoutée en solution à un mélange de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy (15 μM) dans de l'acétonitrile.

De plus, avec seulement 0,25 équivalent de PhI(OAc)<sub>2</sub>, l'évolution du spectre d'absorption est instantanée (Figure 31). Un ajout supplémentaire d'oxydant n'entraîne plus de changement. Il est donc possible que l'espèce métal-oxo se forme et se dégrade rapidement pour conduire à l'espèce [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup>. Il n'en reste pas moins surprenant qu'aucun des oxydants à deux électrons testés ne permet pas de détecter l'espèce dioxydée. On peut au contraire raisonnablement proposer que l'espèce métal-oxo se forme mais réagit aussitôt sur le complexe initial pour former l'espèce

monoxydée, réalisant ainsi une médiamutation, comme ce qu'a observé Yin *et al.* avec le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ .<sup>39</sup>

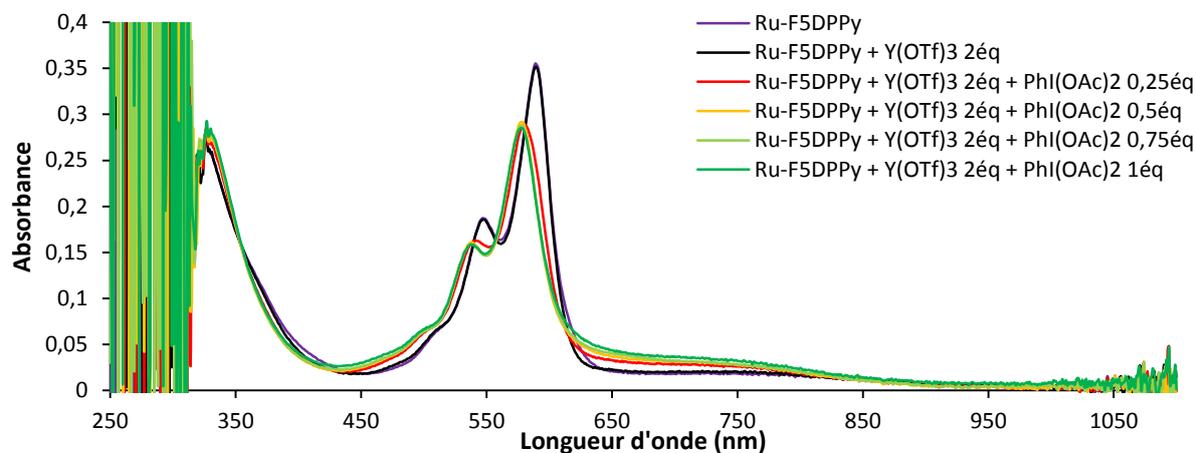


Figure 31 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction de la quantité de  $\text{Phi}(\text{OAc})_2$  ajoutée au complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$  ( $15 \mu\text{M}$ ) dans un mélange acétone/dichlorométhane (8 : 2).

En essayant d'oxyder doublement le complexe  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]$  par voie électrochimique ou chimique, nous avons mis en évidence la formation d'un radical organique et d'une forme du complexe dans lequel le centre métallique est au degré d'oxydation + III. Le radical peut être porté par le ligand  $\text{F}_5\text{DPPy}$  formant ainsi l'espèce  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^{2+\bullet}$  qui, tout comme l'espèce métal-oxo, n'a pas été détectée par spectrométrie de masse ce qui laisse penser que ces espèces, si elles se forment, sont très réactives. La labilité du ligand DMSO après l'oxydation du ruthénium + II peut en être l'une des causes. Nous avons ensuite essayé de sonder la capacité du complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$  à oxyder des substrats en conditions chimiques ou électrochimiques oxydantes.

### 3. Oxydation de substrat

La capacité du complexe  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$  à catalyser l'oxydation d'un substrat par transfert d'atome d'oxygène a été réalisée sur l'eau et deux molécules organiques : la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) et le cyclooctène. L'oxydation de l'eau est intéressante pour développer son utilisation comme source d'oxygène à la place d'oxydant oxygéné mais également dans le but de former du dioxygène mimant ainsi la photosynthèse.<sup>18, 44</sup> Les deux molécules organiques sont couramment utilisées lors de la catalyse par transfert d'atome d'oxygène.<sup>1b, 21c, 45</sup> Afin d'obtenir une preuve de concept, la triphénylphosphine est souvent utilisée à cause de sa facilité à être oxydée en oxyde de triphénylphosphine  $\text{OPPh}_3$ .<sup>45b, 45c</sup> Le substrat comme le produit oxydé peuvent être détectés simplement, par exemple grâce à la spectrométrie de masse ou la spectroscopie RMN. Le cyclooctène s'oxyde préférentiellement en époxyde mais, dans certains cas, il peut former un diol, une dicétone ou encore un diacide carboxylique.<sup>24a</sup> C'est un alcène disubstitué qui est donc légèrement activé facilitant ainsi son oxydation.

### a) Oxydation de l'eau

Les études précédentes réalisées sur le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy ont montré que l'échange d'un ligand axial est possible en particulier après une première oxydation. Une molécule d'eau peut alors venir se coordiner au centre métallique.

L'ajout de petites quantités d'eau dans une solution de complexe dans l'acétonitrile entraîne une multiplication par 3 du courant de pic de la vague irréversible à un potentiel de pic de + 1,68 V vs ECS (Figure 32) ressemblant alors à une vague catalytique.<sup>46</sup> La vague réversible à un potentiel de demi-vague de + 0,66 V n'est quant à elle pas modifiée, l'eau ne se coordine donc pas au complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy initial. Une vague irréversible apparaît à un potentiel anodique de + 1,15 V vs ECS. Ce potentiel est similaire à celui correspondant à l'oxydation des chlorures (+ 1,12 V vs ECS).<sup>37</sup> Cependant, la réversibilité de la vague à + 0,66 V indique la capacité du système à revenir à son état initial. Il est donc peu probable que le complexe échange un ligand chlorure avec une molécule d'eau. De plus, comme expliqué précédemment, la théorie HSAB préconise une plus grande labilité du ligand DMSO dans le cas du complexe [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup>. Nous supposons donc que, suite à la formation de cette espèce, le ligand DMSO est échangé au profit d'un ligand aqua. Le complexe ainsi formé pourrait être préactivé par oxydation à + 1,15 V en formant l'espèce [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(OH)Cl] où le centre métallique serait au degré d'oxydation + IV. L'oxydation à + 1,68 V permettrait alors de former l'espèce ruthénium (+ V) – oxo susceptible d'oxyder une seconde molécule d'eau.

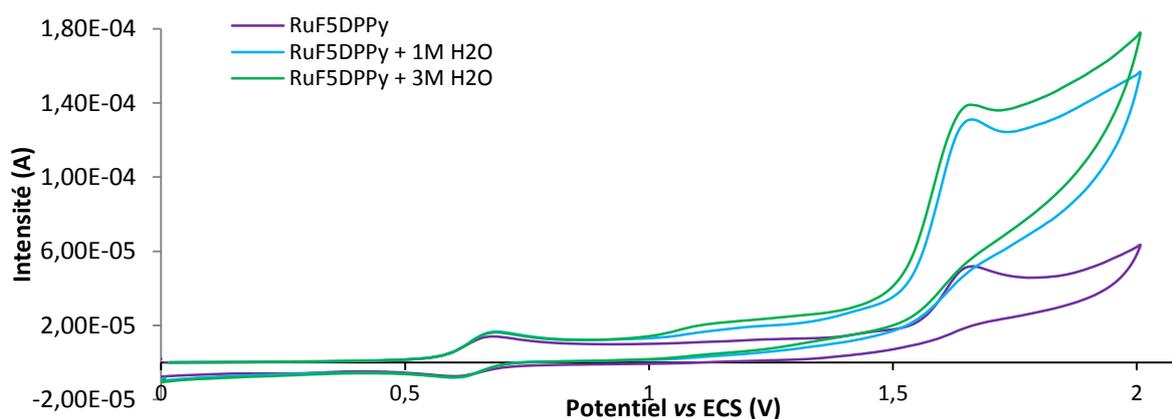


Figure 32 : Influence de l'ajout d'eau sur la voltampérométrie cyclique d'une solution de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1 mM) dans un mélange acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

L'apparition d'une vague catalytique lors d'ajout d'eau dans le milieu laisse penser que l'oxydation de l'eau a lieu. Si cette oxydation se fait à 4 électrons, du dioxygène doit donc se former. Afin de le détecter, nous avons utilisé une électrode de Clark. Cette électrode est constituée d'une électrode de platine isolée du milieu réactionnel par une membrane en téflon ne laissant passer que le dioxygène. Celui-ci est alors réduit à l'électrode et la quantité d'électrons fournie par celle-ci permet alors de déterminer la quantité de dioxygène dans le milieu. L'utilisation de ce dispositif ne permet pas de générer l'espèce catalytiquement active de façon électrochimique, il faut donc utiliser un oxydant chimique non oxygéné. Nous avons choisi le CAN (nitrate de cérium et d'ammonium) très utilisé pour réaliser l'oxydation de l'eau.<sup>30b, 47</sup> Cet oxydant nécessite un milieu très acide à pH 1. L'acide utilisé est l'acide triméthanesulfonique.<sup>47a, 47b</sup> Ces conditions ne semblent pas dégrader le complexe qui conserve le même spectre d'absorption en milieu acide (Figure 33-courbe noire). Cependant aucune trace de dioxygène n'a été détectée par cette méthode. L'étude par spectroscopie d'absorption montre une

diminution des bandes d'absorption du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy en présence de CAN (Figure 33). Le signal du complexe se perd complètement avec 10 équivalents d'oxydant or il est nécessaire d'être en large excès d'oxydant afin de pouvoir former suffisamment de dioxygène pour pouvoir le détecter. Il semblerait donc que, si ces conditions permettent de former l'espèce métal-oxo, elle se dégrade probablement rapidement par auto-oxydation.

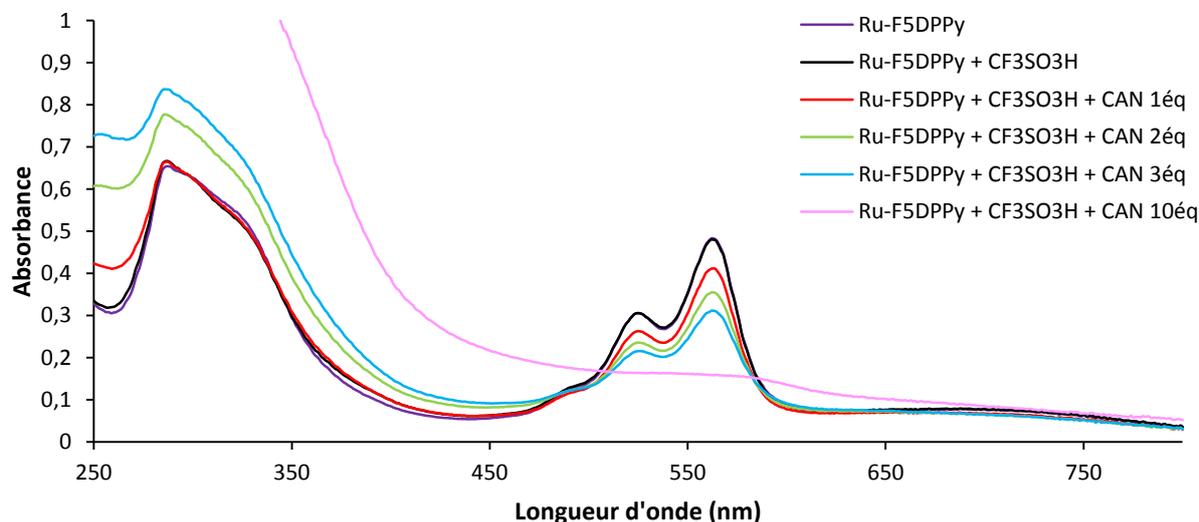


Figure 33 : Evolution en fonction de la quantité de CAN du spectre d'absorption du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy (43 µM) dans un mélange acétonitrile/eau (5 : 5) avec CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (pH = 1).

L'utilisation de CAN nécessite des conditions qui semblent entraîner la dégradation de l'espèce active et empêcher l'oxydation de l'eau. Au contraire les conditions électrochimiques n'entraînent pas de dégradation du complexe. Il serait envisageable de réaliser une électrolyse au potentiel de + 1,68 V vs ECS puis de réaliser un balayage en réduction afin de savoir si l'oxydation de l'eau en dioxygène a bien lieu. Une analyse par *stopped flow* du complexe en présence de CAN pourrait également permettre de savoir si une espèce intermédiaire se forme avant la dégradation du catalyseur. L'étude de l'oxydation de substrats organiques par ce complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy peut également aider à mieux interpréter ces données.

### b) Oxydation de substrat organique

L'ajout de cyclooctène dans une solution de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy et de PhI(OAc)<sub>2</sub> n'a aucune influence sur le spectre d'absorption UV-visible (Figure 34-a) ou le spectre RPE. Si la catalyse était réalisée, on s'attendrait à retrouver la signature du complexe initial ce qui n'est pas le cas ici. L'ajout du substrat avant l'oxydant entraîne l'apparition des mêmes bandes à 580 nm et 539 nm correspondant à l'espèce [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup> (Figure 34-b).

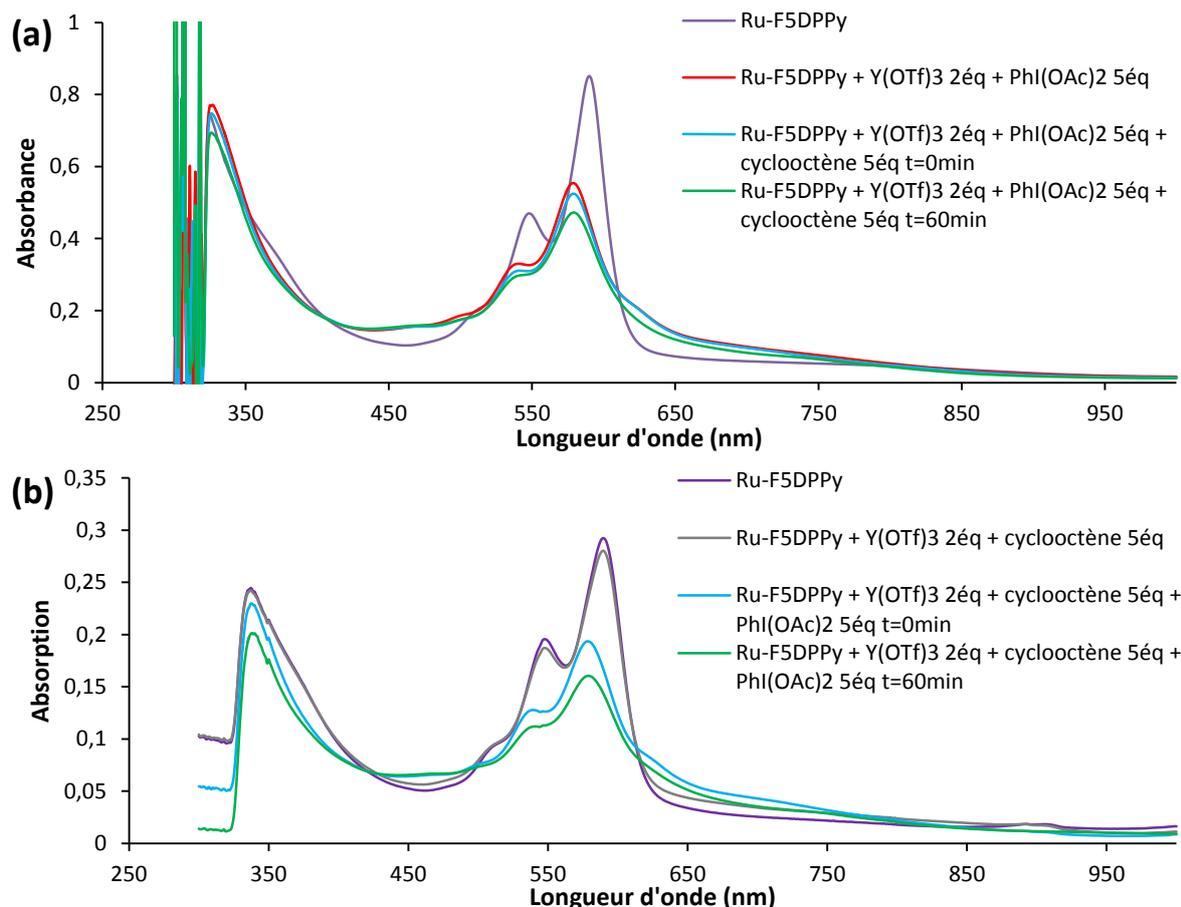


Figure 34 : Influence de l'ajout de cyclooctène (CO) dans une solution oxydée de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (30 μM) dans un mélange acétone/dichlorométhane (8 : 2) selon si l'ajout de substrat est réalisé après (a) ou avant (b) l'ajout d'oxydant.

L'oxydation du cyclooctène par le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy en présence de *m*CPBA dans l'acétonitrile n'est, là aussi, pas observée. Comme précédemment le spectre d'absorption varie très peu en présence de substrat tout comme lors de l'ajout de PPh<sub>3</sub> dans une solution de complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy et de PhIO dans ce même solvant (Figure 35). Dans le cas du *m*CPBA, l'ajout de cyclooctène entraîne la diminution des bandes à 570 nm et 533 nm caractéristiques de [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup> au profit de la bande à 494 nm. L'ajout de PPh<sub>3</sub> ne modifie pas ces bandes mais une nouvelle bande apparaît à 617 nm à condition que l'ajout de substrat ait lieu après celui de PhIO. Cette bande n'apparaît pas si *m*CPBA est utilisé à la place de PhIO indiquant une influence de l'oxydant utilisé.

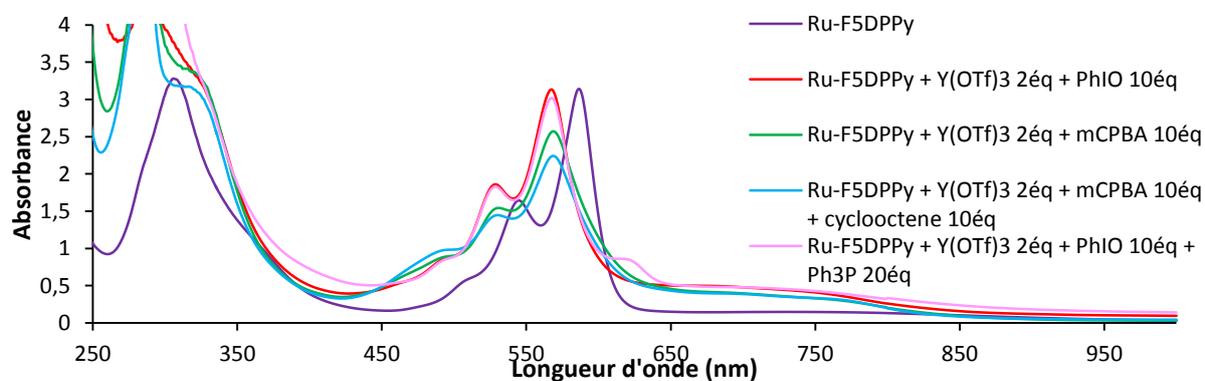


Figure 35 : Influence de l'ajout de substrat dans une solution oxydée de Ru-F<sub>5</sub>DPPy (1,5 mM) dans de l'acétonitrile.

Les complexes détectés par spectrométrie de masse après la réaction d'oxydation sont les espèces correspondant aux complexes monooxydés :  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})\text{Cl}]^+$  ; ainsi que les espèces provenant du complexe initial :  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})]^+$ . Les spectres RPE confirment la présence de ces espèces (Figure 36). Plus précisément, dans le cas de l'oxydation de  $\text{PPh}_3$  avec  $m\text{CPBA}$ , les signaux principaux sont attribués à  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$  lorsque le substrat est ajouté après l'oxydant. Au contraire, lorsque l'oxydant est ajouté après  $\text{PPh}_3$ , le spectre correspond à celui du complexe  $\text{Ru}-\text{F}_5\text{DPPy}$  seul. Le signal radicalaire est également présent. Le spectre obtenu lors de l'utilisation de  $\text{PhIO}$  présente également le signal rhombique à 2,86 ; 2,19 et 1,60 attribués au complexe monooxydé. Un signal à 2,42 est aussi observé mais uniquement avec cet oxydant. La présence de substrat semble donc diminuer la quantité de  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$ . On espérait retrouver le spectre RPE du complexe  $\text{Ru}-\text{F}_5\text{DPPy}$  initial cependant un radical organique est toujours présent quelles que soient les conditions utilisées. Il est donc possible que le ligand ne se réduise pas même si le ruthénium + III retourne au degré + II formant ainsi l'espèce  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})\text{Cl}]^{*+}$ . Cela peut entraîner la décomposition du complexe ce qui expliquerait les nombreux pics observés en spectrométrie de masse dont la distribution isotopique correspondant à une molécule organique sans ruthénium.

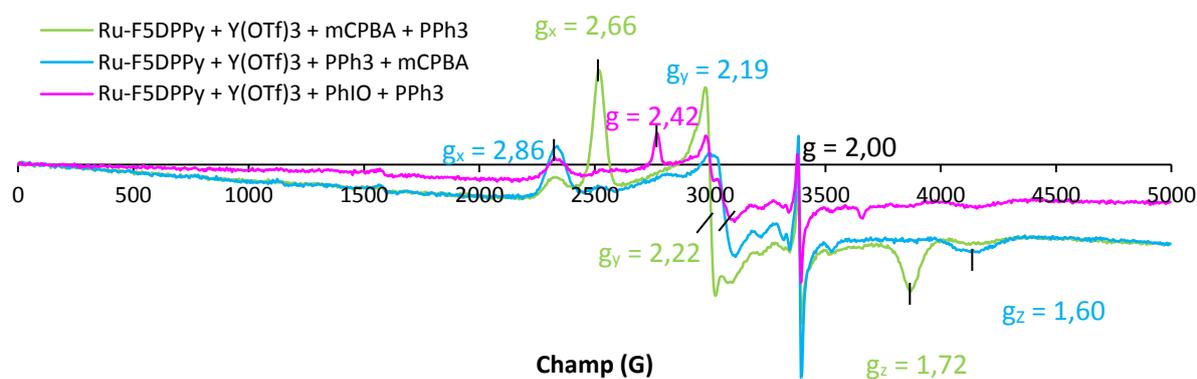


Figure 36 : Spectres RPE de solutions de  $\text{Ru}-\text{F}_5\text{DPPy}$  (1 mM) dans de l'acétonitrile en présence de deux équivalents de  $\text{Y}(\text{OTf})_3$ , d'un équivalent d'oxydant et d'un équivalent de substrat, la légende indique l'ordre d'ajout des réactifs.

Ni la spectrométrie de masse, ni la spectroscopie  $\text{RMN } ^1\text{H}$  ne permettent de détecter de produit d'oxydation du cyclooctène quelles que soient les conditions. L'utilisation d'un large excès de  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  et de cyclooctène afin de favoriser la détection du produit oxydé entraîne la formation d'une suspension. Les bandes correspondant aux espèces oxydées du complexe en spectroscopie d'absorption UV-visible et en spectrométrie de masse sont également perdus dans ces conditions. Au contraire, l'oxyde de triphénylphosphine ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) est détecté par la spectrométrie de masse et la spectroscopie  $\text{RMN } ^1\text{H}$  lorsque  $\text{PhIO}$  est utilisé en excès. Cependant un contrôle par spectrométrie de masse permet de montrer que  $\text{PhIO}$  et  $m\text{CPBA}$  sont capables d'oxyder  $\text{PPh}_3$  en l'absence de catalyseur. Malgré cela, lorsque l'oxydant est ajouté dans un mélange de complexe  $\text{Ru}-\text{F}_5\text{DPPy}$  et de substrat, il réagit préférentiellement avec le complexe puisqu'aucun oxyde de triphénylphosphine n'est alors détecté.

La détection des produits d'oxydation n'a pas été fructueuse. Cependant, l'évolution de la voltampérométrie cyclique en présence d'eau ou des spectres RPE en présence de substrat indiquent une évolution au sein du complexe. Les conditions utilisées ici doivent donc être améliorées afin de

mieux comprendre les phénomènes en cours lors de l'utilisation de ce complexe pour réaliser des réactions de transfert d'atome d'oxygène.

## Conclusion

Les synthèses des complexes de ruthénium associés aux ligands F<sub>5</sub>DPBI et F<sub>5</sub>DPPy ont été réalisées grâce au précurseur *cis*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] en milieu basique. Un reflux de quelques jours a été nécessaire. Après purification, les deux complexes ont pu être caractérisés. Cependant la faible solubilité du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPBI a limité son utilisation. Au contraire, le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy a montré des propriétés optiques et électrochimiques encourageant une étude plus approfondie.

Pour mieux comprendre ses propriétés électrochimiques, des électrolyses à différents potentiels ont été réalisées afin d'isoler les espèces formées par oxydation ou réduction du complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy. Les études par spectroscopies UV-visible et RPE ainsi que la spectrométrie de masse ont permis de caractériser ces espèces et de savoir quelle zone du complexe a été modifiée au cours d'un processus donné. Les réductions sont centrées sur le ligand F<sub>5</sub>DPPy alors que la première oxydation ne concerne que le centre métallique formant ainsi l'espèce [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>+</sup>. La seconde oxydation est plus délicate. Le spectre RPE indique que l'espèce formée contient un ruthénium (+ III) et qu'un radical organique se forme. Il est donc très probable que le ligand F<sub>5</sub>DPPy soit oxydé formant ainsi l'espèce [Ru(F<sub>5</sub>DPPy)(DMSO)Cl]<sup>2+•</sup>. Aucun signal n'a été détecté par voltampérométrie cyclique indiquant que l'espèce formée est fragile et se décompose rapidement. L'utilisation d'oxydant oxygéné a confirmé ces observations.

L'ajout de substrats comme l'eau, la triphénylphosphine ou encore le cyclooctène conduisent à des changements en voltampérométrie cyclique (pour l'eau), en spectrométrie de masse ainsi qu'en spectroscopies UV-visibles et RPE. Dans le cas de l'oxydation de l'eau, le CAN dégrade le complexe de manière irréversible. D'autres oxydants tels que le complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> peuvent cependant être testés.<sup>18</sup> Il est à noter que le complexe résiste à des conditions fortement acides (pH = 1). Les produits d'oxydation de la triphénylphosphine ou du cyclooctène par le complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy activé *via* un oxydant oxygéné n'ont pas pu être détectés. Il semble très probable que le complexe se décompose au cours de l'oxydation dans ces conditions.

Ces études ont été réalisées à température ambiante. Il est possible que l'espèce métal-oxo se forme mais qu'elle se dégrade avant d'avoir le temps de transférer l'atome l'oxygène au substrat. En diminuant la température, il serait envisageable d'intercepter cette espèce ou de la stabiliser assez longtemps pour qu'elle puisse transférer son atome d'oxygène au substrat.

Tout comme pour les ligands TAML, une étude plus approfondie des produits de dégradation pourrait nous informer sur les sites fragiles du ligand afin de les modifier et d'améliorer ainsi les propriétés catalytiques de cette nouvelle famille de complexe.

## Bibliographie

1. (a) Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S., Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (4), 1032-1033; (b) Meunier, B., Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chemical Reviews* **1992**, *92* (6), 1411-1456; (c) Che, C. M.; Huang, J. S., Metalloporphyrin-based oxidation systems: from biomimetic reactions to application in organic synthesis. *Chemical Communications* **2009**, (27), 3996-4015.
2. (a) Gross, Z.; Ini, S., Remarkable Effects of Metal, Solvent, and Oxidant on Metalloporphyrin-Catalyzed Enantioselective Epoxidation of Olefins. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (16), 5514-5521; (b) Xia, Q. H.; Ge, H. Q.; Ye, C. P.; Liu, Z. M.; Su, K. X., Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (5), 1603-1662; (c) Rose, E.; Andrioletti, B.; Zrig, S.; Quelquejeu-Etheve, M., Enantioselective epoxidation of olefins with chiral metalloporphyrin catalysts. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34* (7), 573-583.
3. Wang, D.; Groves, J. T., Efficient water oxidation catalyzed by homogeneous cationic cobalt porphyrins with critical roles for the buffer base. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110* (39), 15579-15584.
4. Cunningham, I. D.; Danks, T. N.; Hay, J. N.; Hamerton, I.; Gunathilagan, S., Evidence for parallel destructive, and competitive epoxidation and dismutation pathways in metalloporphyrin-catalysed alkene oxidation by hydrogen peroxide. *Tetrahedron* **2001**, *57* (31), 6847-6853.
5. (a) Higuchi, T.; Ohtake, H.; Hirobe, M., Highly efficient epoxidation of olefins with pyridine n-oxides catalyzed by ruthenium porphyrins. *Tetrahedron Letters* **1989**, *30* (47), 6545-6548; (b) Wang, C.; Shalyaev, K. V.; Bonchio, M.; Carofiglio, T.; Groves, J. T., Fast Catalytic Hydroxylation of Hydrocarbons with Ruthenium Porphyrins. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (12), 4769-4782.
6. (a) Griffith, W. P., *Ruthenium Oxidation Complexes: Their Uses as Homogenous Organic Catalysts*. Springer Netherlands: 2010; (b) Groves, J. T.; Shalyaev, K.; Lee, J., 27. Oxometalloporphyrins in Oxidative Catalysis. In *The porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. S., R. Guillard, Ed. Academic Press: San Diego, 1999; Vol. 4, pp 17-40.
7. Rose, E.; Quelquejeu, M.; Pandian, R. P.; Lecas-Nawrocka, A.; Vilar, A.; Ricart, G.; Collman, J. P.; Wang, Z.; Straumanis, A., Synthesis of porphyrins: models of natural hemoproteins and impressive catalysts for asymmetric epoxidation of olefins. *Polyhedron* **2000**, *19* (5), 581-586.
8. Sorokin, A. B., Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (10), 8152-8191.
9. Chan, W.-K.; Wong, M.-K.; Che, C.-M., Metalloporphyrin-Catalyzed Diastereoselective Epoxidation of Allyl-Substituted Alkenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70* (11), 4226-4232.
10. (a) Wei Zhang, J. L. L. S. R. W.; Eric, N. J., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Salen)manganese complex. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (7), 2803-2806; (b) Palucki, M.; McCormick, G. J.; Jacobsen, E. N., Low temperature asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (salen)Mn(III) complexes. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36* (31), 5457-5460; (c) Katsuki, T., Some Recent Advances in Metallosalen Chemistry. *Synlett* **2003**, *2003* (03), 0281-0297; (d) Katsuki, T., Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *113* (1), 87-107; (e) Katsuki, T., Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, *140*, 189-214; (f) Cozzi, P. G., Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33* (7), 410-421; (g) Zhang, W.; Jacobsen, E. N., Asymmetric olefin epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by easily prepared chiral manganese(III) salen complexes. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56* (7), 2296-2298; (h) Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M., Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes with sodium periodate by water-soluble manganese(III)salen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *244* (1-2), 139-145.

11. Hughes, D. L.; Smith, G. B.; Liu, J.; Dezeny, G. C.; Senanayake, C. H.; Larsen, R. D.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J., Mechanistic Study of the Jacobsen Asymmetric Epoxidation of Indene. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (7), 2222-2229.
12. Chiusoli, G. P.; Maitlis, P. M.; Chemistry, R. S. o., *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*. RSC Publishing: 2008.
13. (a) Workman, J. M.; Powell, R. D.; Procyk, A. D.; Collins, T. J.; Bocian, D. F., Vibrational and electrochemical properties of a series of stable manganese(V)-oxo complexes. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (9), 1548-1550; (b) Kundu, S.; Thompson, J. V. K.; Shen, L. Q.; Mills, M. R.; Bominaar, E. L.; Ryabov, A. D.; Collins, T. J., Activation Parameters as Mechanistic Probes in the TAML Iron(V)-Oxo Oxidations of Hydrocarbons. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (4), 1803-1810; (c) de Oliveira, F. T.; Chanda, A.; Banerjee, D.; Shan, X.; Mondal, S.; Que, L.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Collins, T. J., Chemical and Spectroscopic Evidence for an Fe(V)-Oxo Complex. *Science* **2007**, *315* (5813), 835-838.
14. (a) Singh, K. K.; Tiwari, M. k.; Dhar, B. B.; Vanka, K.; Sen Gupta, S., Mechanism of Oxygen Atom Transfer from FeV(O) to Olefins at Room Temperature. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (13), 6112-6121; (b) Panda, C.; Debgupta, J.; Díaz Díaz, D.; Singh, K. K.; Sen Gupta, S.; Dhar, B. B., Homogeneous Photochemical Water Oxidation by Biuret-Modified Fe-TAML: Evidence of FeV(O) Intermediate. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (35), 12273-12282; (c) Jana, S.; Ghosh, M.; Ambule, M.; Sen Gupta, S., Iron Complex Catalyzed Selective C–H Bond Oxidation with Broad Substrate Scope. *Organic Letters* **2017**, *19* (4), 746-749.
15. Collins, T. J.; Gordon-Wylie, S. W., A manganese(V)-oxo complex. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (12), 4511-4513.
16. (a) Ghosh, M.; Singh, K. K.; Panda, C.; Weitz, A.; Hendrich, M. P.; Collins, T. J.; Dhar, B. B.; Sen Gupta, S., Formation of a Room Temperature Stable FeV(O) Complex: Reactivity Toward Unactivated C–H Bonds. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (27), 9524-9527; (b) Singh, K. K.; Tiwari, M. k.; Ghosh, M.; Panda, C.; Weitz, A.; Hendrich, M. P.; Dhar, B. B.; Vanka, K.; Sen Gupta, S., Tuning the Reactivity of FeV(O) toward C–H Bonds at Room Temperature: Effect of Water. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (4), 1535-1542.
17. Kwon, E.; Cho, K.-B.; Hong, S.; Nam, W., Mechanistic insight into the hydroxylation of alkanes by a nonheme iron(v)-oxo complex. *Chemical Communications* **2014**, *50* (42), 5572-5575.
18. Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B., Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (24), 11863-12001.
19. (a) Bartos, M. J.; Gordon-Wylie, S. W.; Fox, B. G.; James Wright, L.; Weintraub, S. T.; Kauffmann, K. E.; Münck, E.; Kostka, K. L.; Uffelman, E. S.; Rickard, C. E. F.; Noon, K. R.; Collins, T. J., Designing ligands to achieve robust oxidation catalysts. Iron based systems. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *174* (1), 361-390; (b) Collins, T. J., TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (9), 782-790.
20. (a) Kärkäs, M. D.; Åkermark, T.; Chen, H.; Sun, J.; Åkermark, B., A Tailor-Made Molecular Ruthenium Catalyst for the Oxidation of Water and Its Deactivation through Poisoning by Carbon Monoxide. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (15), 4189-4193; (b) Zeng, Q.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hartl, F., Role of ligands in catalytic water oxidation by mononuclear ruthenium complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *304–305*, 88-101; (c) Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L., A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. *Nature Chemistry* **2012**, *4* (5), 418-423; (d) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Borau-Garcia, J.; Berlinguette, C. P., Electrochemical evidence for catalytic water oxidation mediated by a high-valent cobalt complex. *Chemical Communications* **2011**, *47* (14), 4249-4251; (e) Wang, L.; Duan, L.; Ambre, R. B.; Daniel, Q.; Chen, H.; Sun, J.; Das, B.; Thapper, A.; Uhlig, J.; Dinér, P.; Sun, L., A nickel (II) PY5 complex as an electrocatalyst for water oxidation. *Journal of Catalysis* **2016**, *335*, 72-78.
21. (a) Kojima, T.; Leising, R. A.; Yan, S.; Que, L., Alkane functionalization at nonheme iron centers. Stoichiometric transfer of metal-bound ligands to alkane. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (24), 11328-11335; (b) Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Einaga, H.; Masuda, H., Reverse reactivity in

- hydroxylation of adamantane and epoxidation of cyclohexene catalyzed by the mononuclear ruthenium-oxo complexes with 6-substituted tripodal polypyridine ligands. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42* (20), 3467-3469; (c) Murali, M.; Mayilmurugan, R.; Palaniandavar, M., Synthesis, Structure and Spectral, and Electrochemical Properties of New Mononuclear Ruthenium(III) Complexes of Tris[(benzimidazol-2-yl)methyl]amine: Role of Steric Hindrance in Tuning the Catalytic Oxidation Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (22), 3238-3249.
22. (a) Ségaud, N.; Rebilly, J.-N.; Sénéchal-David, K.; Guillot, R.; Billon, L.; Baltaze, J.-P.; Farjon, J.; Reinaud, O.; Banse, F., Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (2), 691-700; (b) Balland, V.; Charlot, M.-F.; Banse, F.; Girerd, J.-J.; Mattioli, Tony A.; Bill, E.; Bartoli, J.-F.; Battioni, P.; Mansuy, D., Spectroscopic Characterization of an FeIV Intermediate Generated by Reaction of XO<sup>-</sup> (X = Cl, Br) with an FeII Complex Bearing a Pentadentate Non-Porphyrinic Ligand – Hydroxylation and Epoxidation Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004* (2), 301-308.
23. (a) Goldsmith, C. R.; Jonas, R. T.; Stack, T. D. P., C–H Bond Activation by a Ferric Methoxide Complex: Modeling the Rate-Determining Step in the Mechanism of Lipoyxygenase. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (1), 83-96; (b) E. de Vries, M.; M. La Crois, R.; Roelfes, G.; Kooijman, H.; L. Spek, A.; Hage, R.; L. Feringa, B., A novel pentadentate ligand 2,6-bis[methoxybis(2-pyridyl)methyl]pyridine L for mononuclear iron(ii) and manganese(ii) compounds; synthesis and crystal structures of [FeL(MeCN)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> and [(MnL(H<sub>2</sub>O))][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. *Chemical Communications* **1997**, (16), 1549-1550.
24. (a) Hirai, Y.; Kojima, T.; Mizutani, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S., Ruthenium-Catalyzed Selective and Efficient Oxygenation of Hydrocarbons with Water as an Oxygen Source. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (31), 5772-5776; (b) El Kadiri, M. Y.; El Ghachtouli, S.; Guillot, R.; Billon, L.; Charlot, M.-F.; Framery, E.; Andrioletti, B.; Aukauloo, A., Chemical Activation of a Mononuclear Non-Porphyrinic Manganese Complex using Water as Oxygen Source for the Oxygen Atom Transfer Reaction. *ChemSusChem* **2012**, *5* (11), 2147-2150.
25. Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Yamaguchi, S.; Masuda, H., Preparation, Structure Characterization, and Oxidation Activity of Ruthenium Complexes with Tripodal Ligands Bearing Noncovalent Interaction Sites. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* (25), 8119-8129.
26. Park, J.; Lee, Y. M.; Ohkubo, K.; Nam, W.; Fukuzumi, S., Efficient Epoxidation of Styrene Derivatives by a Nonheme Iron(IV)-Oxo Complex via Proton-Coupled Electron Transfer with Triflic Acid. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (12), 5806-5812.
27. (a) Bracco, P.; Janssen, D. B.; Schallmeyer, A., Selective steroid oxyfunctionalisation by CYP154C5, a bacterial cytochrome P450. *Microbial Cell Factories* **2013**, *12*, 95-95; (b) Oyama, S. T., *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Elsevier Science: 2011; (c) Bordeaux, M. Ingénierie moléculaire de cytochromes P450 pour l'hydroxylation des alcanes. 2012.
28. El Ghachtouli, S.; Wojcik, K.; Copey, L.; Szydlo, F.; Framery, E.; Goux-Henry, C.; Billon, L.; Charlot, M. F.; Guillot, R.; Andrioletti, B.; Aukauloo, A., Dipyrrophenol-Mn(III) complex: synthesis, electrochemistry, spectroscopic characterisation and reactivity. *Dalton transactions* **2011**, *40* (36), 9090-9093.
29. (a) Abdel-Magied, A.; Arafa, W.; Laine, T.; Shatskiy, A.; Kärkäs, M.; Åkermark, B.; Johnston, E., Substituent Effects in Molecular Ruthenium Water Oxidation Catalysts Based on Amide Ligands. *ChemCatChem* **2016**, *9*, 1583-1587; (b) Ujwaldev, S. M.; Sindhu, K. S.; Thankachan, A. P.; Anilkumar, G., Recent developments and perspectives in the ruthenium-catalyzed olefin epoxidation. *Tetrahedron* **2016**, *72* (41), 6175-6190.
30. (a) Liu, Y.; Ng, S.-M.; Yiu, S.-M.; Lam, W. W. Y.; Wei, X.-G.; Lau, K.-C.; Lau, T.-C., Catalytic Water Oxidation by Ruthenium(II) Quaterpyridine (qpy) Complexes: Evidence for Ruthenium(III) qpy-N,N''-dioxide as the Real Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (52), 14468-14471; (b) Li, T.-T.; Chen, Y.; Li, F.-M.; Zhao, W.-L.; Wang, C.-J.; Lv, X.-J.; Xu, Q.-Q.; Fu, W.-F., Efficient Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium(II) Complexes Incorporating Schiff Base Ligands. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (26), 8054-8061; (c) de Torres, M.; Semin, S.; Rzdolski, I.; Xu,

- J.; Elemans, J. A. A. W.; Rasing, T.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M., Extended [small pi]-conjugated ruthenium zinc-porphyrin complexes with enhanced nonlinear-optical properties. *Chemical Communications* **2015**, 51 (14), 2855-2858; (d) Li, G.; Yella, A.; Brown, D. G.; Gorelsky, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Berlinguette, C. P.; Shatruk, M., Near-IR Photoresponse of Ruthenium Dipyrinate Terpyridine Sensitizers in the Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53 (11), 5417-5419.
31. (a) Kaveevitvichai, N.; Zong, R.; Tseng, H.-W.; Chitta, R.; Thummel, R. P., Further Observations on Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ru(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (5), 2930-2939; (b) Zhang, G.; Zong, R.; Tseng, H.-W.; Thummel, R. P., Ru(II) Complexes of Tetradentate Ligands Related to 2,9-Di(pyrid-2'-yl)-1,10-phenanthroline. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (3), 990-998; (c) Pierre, M.-T. Synthèse et caractérisation de complexes métalliques de ruthénium, fer et cobalt à base des ligands terpyridine et bipyridine pour l'obtention de cristaux liquides. Université de Montréal, 2008; (d) Smalley, S. J.; Waterland, M. R.; Telfer, S. G., Heteroleptic Dipyrin/Bipyridine Complexes of Ruthenium(II). *Inorganic Chemistry* **2009**, 48 (1), 13-15.
32. (a) Brindell, M.; Stochel, G.; Bertolasi, V.; Boaretto, R.; Sostero, S., Photochemistry of trans and cis-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] in Aqueous and Nonaqueous Solutions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2007 (16), 2353-2359; (b) Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W. M.; Calligaris, M.; Sava, G.; Zorzet, S., Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes (RuX<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27 (23), 4099-4106.
33. Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G., Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *Dalton transactions* **1973**, (2), 204-209.
34. (a) Yurii, N. K., Mutual Influence of Ligands in Complexes. *Russian Chemical Reviews* **1974**, 43 (10), 1689-1715; (b) Yurii, N. K., cis and trans Effects of Dialkyl Sulfoxides in Complex Compounds of Platinum(II). *Chemické Zvesti* **1971**, 25, 380-384.
35. (a) Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E., The trans-influence: its measurement and significance. *Coordination Chemistry Reviews* **1973**, 10 (3-4), 335-422; (b) Quagliano, J. V.; Schubert, L. E. O., The Trans Effect in Complex Inorganic Compounds. *Chemical Reviews* **1952**, 50 (2), 201-260.
36. Lundell, G. E. F.; Hoffman, J. I., The effect of light on silver chloride in chemical analyses. *Bureau of Standards Journal of Research* **1929**, 4, 109-114.
37. Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford: 2010.
38. Tarighi, S.; Abbasi, A., Crystal Structure of cis-Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> in different synthetic methods. *Journal of Science University of Teheran* **2007**, 33 (2), 19-21.
39. Lv, Z.; Zheng, W.; Chen, Z.; Tang, Z.; Mo, W.; Yin, G., Synergistic oxygen atom transfer by ruthenium complexes with non-redox metal ions. *Dalton transactions* **2016**, 45 (28), 11369-11383.
40. Bertrand, P., *Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*. EDP Sciences: 2012.
41. Biswas, M. K.; Patra, S. C.; Maity, A. N.; Ke, S.-C.; Weyhermuller, T.; Ghosh, P., 9,10-Phenanthrenesemiquinone radical complexes of ruthenium(III), osmium(III) and rhodium(III) and redox series. *Dalton transactions* **2013**, 42 (18), 6538-6552.
42. (a) Ishizuka, T.; Kotani, H.; Kojima, T., Characteristics and reactivity of ruthenium-oxo complexes. *Dalton transactions* **2016**, 45 (42), 16727-16750; (b) Mitra, M.; Nimir, H.; Demeshko, S.; Bhat, S. S.; Malinkin, S. O.; Haukka, M.; Lloret-Fillol, J.; Lisensky, G. C.; Meyer, F.; Shteinman, A. A.; Browne, W. R.; Hrovat, D. A.; Richmond, M. G.; Costas, M.; Nordlander, E., Nonheme Fe(IV) Oxo Complexes of Two New Pentadentate Ligands and Their Hydrogen-Atom and Oxygen-Atom Transfer Reactions. *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 7152-7164; (c) Boaz, N. C.; Bell, S. R.; Groves, J. T., Ferryl protonation in oxoiron(IV) porphyrins and its role in oxygen transfer. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (8), 2875-2885; (d) Yoon, H.; Lee, Y.-M.; Wu, X.; Cho, K.-B.; Sarangi, R.; Nam, W.; Fukuzumi, S., Enhanced Electron-Transfer Reactivity of Nonheme Manganese(IV)-Oxo Complexes by Binding Scandium Ions. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (24), 9186-9194.

43. Izquierdo, S.; Essafi, S.; del Rosal, I.; Vidossich, P.; Pleixats, R.; Vallribera, A.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Shafir, A., Acid Activation in Phenyliodine Dicarboxylates: Direct Observation, Structures, and Implications. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (39), 12747-12750.
44. (a) Laine, T. M. Development of Ruthenium Catalysts for Water Oxidation. Stockholm University, Stockholm, 2016; (b) Fukuzumi, S.; Kojima, T.; Lee, Y.-M.; Nam, W., High-valent metal-oxo complexes generated in catalytic oxidation reactions using water as an oxygen source. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *333*, 44-56; (c) Spiccia, L.; Bonke, S.; Wiechen, M.; MacFarlane, D., Renewable Fuels from Concentrated Solar Power: Towards Practical Artificial Photosynthesis. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2791-2796.
45. (a) Krishnan, K. K.; Thomas, A. M.; Sindhu, K. S.; Anilkumar, G., Recent advances and perspectives in the manganese-catalysed epoxidation reactions. *Tetrahedron* **2016**, *72* (1), 1-16; (b) Arnáiz, F. J.; Aguado, R., The Conversion of Triphenylphosphine to the Oxide: A Simple Experiment to Illustrate Catalytic Oxotransfer. *Journal of Chemical Education* **1995**, *72* (10), A196-A198; (c) Moyer, B. A.; Sipe, B. K.; Meyer, T. J., Oxygen transfer in the oxidation of triphenylphosphine by (bpy)<sub>2</sub>pyRuO<sub>2</sub><sup>+</sup>. *Inorganic Chemistry* **1981**, *20* (5), 1475-1480.
46. Savéant, J.-M., Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (7), 2348-2378.
47. (a) Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Rochford, J.; Zong, R.; Thummel, R. P.; Fujita, E., Water Oxidation by a Mononuclear Ruthenium Catalyst: Characterization of the Intermediates. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (37), 14649-14665; (b) Zong, R.; Thummel, R. P., A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (37), 12802-12803; (c) Staehle, R.; Tong, L.; Wang, L.; Duan, L.; Fischer, A.; Ahlquist, M. S. G.; Sun, L.; Rau, S., Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes with a 2,2'-Bipyridine-6,6'-dicarboxylate (bda) Ligand: How Ligand Environment Influences the Catalytic Behavior. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (3), 1307-1319.



## Chapitre IV

### Etude d'un mécanisme d'activation de type PCET en catalyse d'amination par transfert d'azote

De nombreuses molécules biologiques ou biocompatibles possèdent des fonctions azotées. Comme expliqué au Chapitre I, la communauté scientifique s'est rapidement dirigée vers les réactions par transfert d'azote pour introduire des fonctions au sein de molécules complexes ou d'hydrocarbures. Afin de réaliser ces transformations, divers types de complexes ont été développés. Les chercheurs se sont tout d'abord inspirés des études réalisées pour les réactions par transfert d'atome oxygène, puis, des catalyseurs développés pour cette transformation ont émergés.<sup>1</sup>

Après un état de l'art des différents catalyseurs utilisés dans ce domaine, nous focaliserons notre intérêt sur une de ces familles : les dimères de rhodium. Les propositions réalisées par la communauté scientifique à propos du mécanisme impliquant ces catalyseurs seront discutées. Les résultats des études spectroscopiques et électrochimiques que nous avons menées afin d'analyser les intermédiaires réactionnels, seront ensuite présentés permettant de mieux comprendre la réactivité de ces dimères de rhodium.

#### A) Etat de l'art

Les catalyseurs ayant permis le développement des réactions de transfert d'azote sont variés. Certains ont déjà été présentés dans les chapitres précédents pour les réactions d'oxydation, d'autres comme le dimère  $Rh_2(esp)_2$  ont été spécifiquement développés pour cette transformation.<sup>2</sup> Les mécanismes par lesquels la catalyse opère ont également été examinés afin d'optimiser l'efficacité de cette transformation. Nous verrons que plusieurs régimes peuvent coexister et qu'aucun consensus n'est encore admis à leur sujet.

#### 1. Les différentes familles de catalyseurs métalliques pour l'amination par transfert d'azote

L'utilisation des premiers centres métalliques pour réaliser les réactions de transfert d'azote ont été décrits par Kwart et Breslow dans les années 1950. Le premier utilise du cuivre métallique et un azoture afin d'aminer le cyclohexène.<sup>3</sup> Breslow, lui, combine le zinc métallique et la dichloramine-T pour aminer le cyclohexane.<sup>4</sup> Cette approche, plus sélective que l'utilisation d'azoture (Chapitre I), a ouvert la voie à l'utilisation de catalyseurs métalliques bien définis pour réaliser ces réactions.

### a) Les complexes de porphyrines et dérivées

Trois ans après que Groves ait montré la capacité de la tétraphénylporphyrine (TPP) de fer à transférer l'oxygène de l'iodosylbenzène au cyclohexane, Breslow a réalisé la version azotée de cette réaction avec ce même complexe, mais également avec celui de manganèse.<sup>5</sup> L'étude de ces complexes a montré une réactivité modérée avec des TON allant de 62 à 136 et des TOF autour de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .<sup>6</sup> Le complexe Ru-TPP permet également de réaliser des réactions de transfert d'azote. Il a permis d'aminer le cyclohexène (Figure 1) mais au lieu de réagir avec la fonction alcène et de former une aziridine, version azotée de l'époxyde, la réaction se déroule à côté de l'alcène par activation d'une liaison C-H.<sup>7</sup> Le rendement est de 84 % en conditions stœchiométriques.<sup>7</sup> L'espèce ruthénium-nitrène a été obtenue et caractérisée entre autre par spectrométrie de masse et spectroscopie RMN indiquant que deux nitrènes se lient en positions axiales comme dans le cas du complexe di-oxo.<sup>7</sup> Che *et al.* se sont, quant à eux, intéressés à la sélectivité de la réaction d'amination en développant une nouvelle porphyrine de ruthénium chirale qui va permettre l'amination de l'éthylbenzène avec un *ee* de 58%.<sup>8</sup> On retrouve ainsi les mêmes problématiques que pour les réactions de transfert d'atome d'oxygène : obtenir les meilleurs TON et TOF tout en ayant une bonne sélectivité.

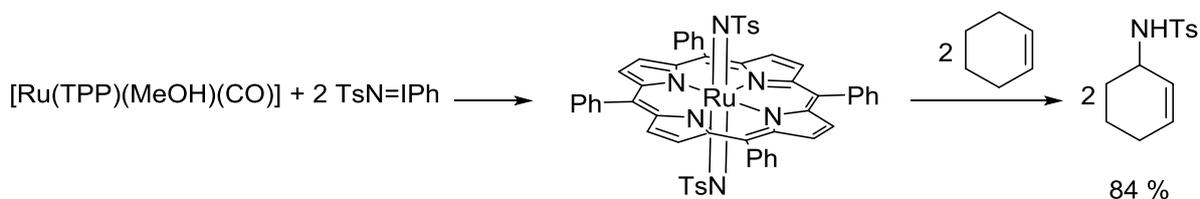


Figure 1 : Formation puis réaction du ruthénium-TPP dinitrène.<sup>7</sup>

Comme dans le cas des catalyseurs des réactions de transfert d'atome d'oxygène, les chercheurs ont développé des systèmes analogues aux porphyrines mais permettant une géométrie autour du centre métallique plus souple. En 2011, Betley *et al.* ont développé des catalyseurs de fer dont le ligand possède un squelette dipyrrole que l'on retrouve dans les porphyrines.<sup>9</sup> La position *meso* est protégée par une fonction mésityle et la structure est complétée par des groupements non coordinants placés en positions  $\alpha$  des pyrroles. Ce complexe permet de transférer le nitrène au styrène ou à l'éthylbenzène mais avec un TON de seulement 10. En effet ce complexe forme un complexe dinucléaire de fer inactif dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) (Figure 2-a).<sup>9</sup> Le complexe mononucléaire possédant un ligand nitrène a également pu être caractérisé par cette technique d'analyse (Figure 2-b). Par conséquent, ces ligands permettent de bien caractériser l'espèce métal-nitrène. Cependant la grande stabilité de cette espèce diminue sa réactivité.

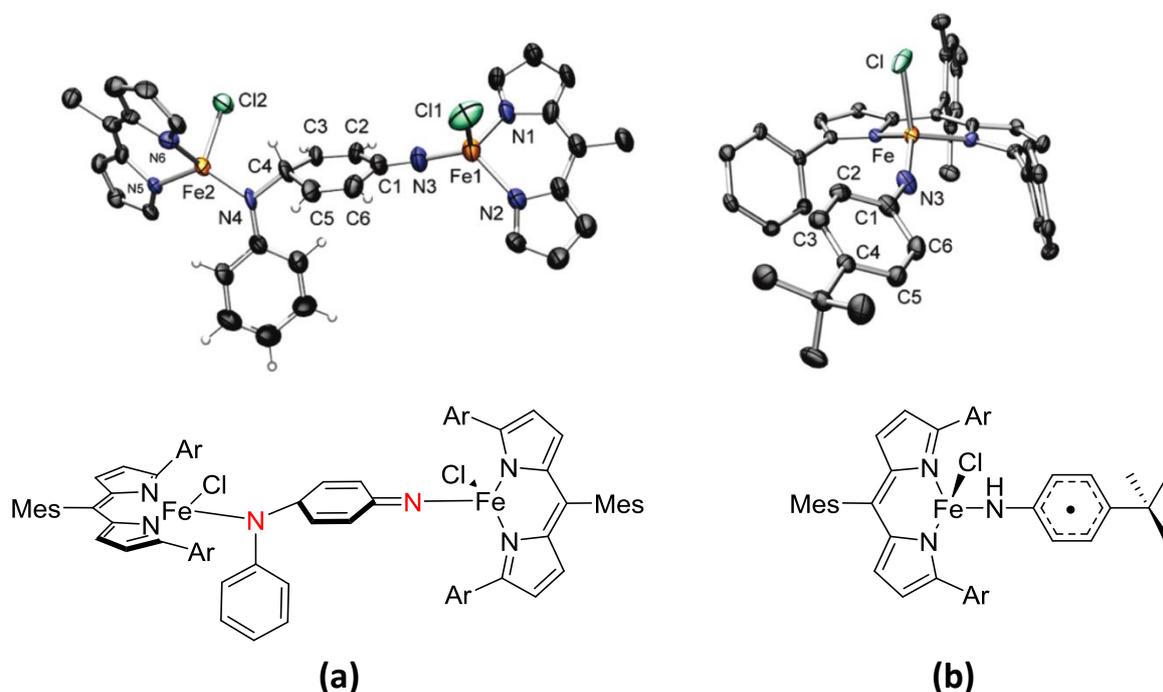


Figure 2 : Structures par DRX (a) du complexe dinucléaire de fer, les groupements aryles et les molécules de solvant ayant été omis par soucis de clarté, et (b) du complexe mononucléaire de fer-nitrène. <sup>9</sup>

### b) Les complexes de salens

Tout comme les porphyrines, les salens ont aussi été utilisés comme ligands afin de réaliser des réactions par transfert d'azote. Ces ligands démontrent une grande énantiosélectivité dans le cas des réactions par transfert d'atome d'oxygène. Qu'en est-il pour les complexes réalisant le transfert d'azote ?

De nombreux centres métalliques ont été testés tels que le cobalt, le manganèse ou encore le fer. <sup>10</sup> Diverses substitutions sur le squelette du salen ont également été étudiées. <sup>10</sup> Le complexe de ruthénium représenté en Figure 3-a réalise des réactions d'amination utilisant un azoture comme source d'azote. En effet, ce dernier se décompose formant ainsi du diazote et l'espèce ruthénium-nitrène. Cependant, lors de la transformation du styrène en aziridine, il présente un TON faible de 36. <sup>10a</sup> La structure par rayons X (Figure 3-b) indique en effet que les substituants du ligand sont proches du nitrène ce qui engendre une amination du ligand et ainsi une dégradation du complexe. <sup>10b, 11</sup> En remplaçant les groupements phényles susceptibles de réagir avec l'espèce métal-nitrène par des groupements inactifs (trifluorophényle par exemple), l'aziridination du styrène est réalisée avec un TON entre 200 et 1000 et un *ee* entre 70 % et 90 %. <sup>10a</sup> Cependant le rendement de 90 % chute à 25 % lorsque le substrat est moins riche en électrons comme pour l'octène. Ces complexes réalisent également l'amination de liaisons C-H. <sup>10</sup> Cependant même si les *ee* sont toujours autour de 80 %, les rendements varient entre 4 et 90 % selon l'apport en électrons des divers substituants du substrat. Cet exemple illustre bien un des problèmes rencontrés avec les complexes de salens pour les réactions de transfert d'azote : les substrats doivent être riches en électrons. Ces catalyseurs sont beaucoup moins actifs avec des alcanes et des alcènes non enrichis.

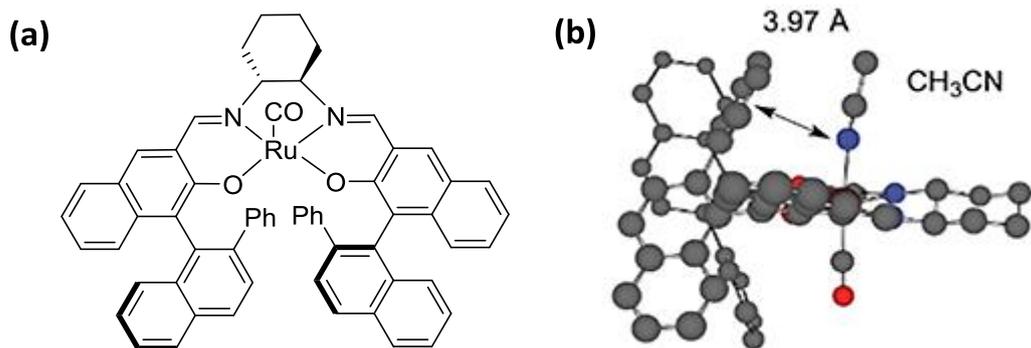


Figure 3 : a) Structure de Ru-salen ; b) Structure RX de Ru-salen avec un ligand acétonitrile. <sup>11</sup>

Tout comme les complexes de salens, de nombreux complexes associés à des ligands polyazotés ont montré une capacité à former des liaisons C-N intramoléculaires, afin de réaliser des hétérocycles, mais également intermoléculaires. <sup>12</sup> Cependant, il est, là encore, nécessaire que les substrats soient riches en électrons pour que la catalyse ait lieu.

### c) Les dimères de rhodium

Si les familles de complexes présentés ci-dessus sont issues du développement des catalyseurs pour l'étude des réactions par transfert d'atome d'oxygène, d'autres familles testées pour les réactions de transfert d'azote sont originaires de l'étude des réactions par transfert de carbène, comme le dimère  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (Figure 5). <sup>13</sup> En comparant divers catalyseurs pour une même réaction intramoléculaire sur un iminoiodane dérivé du 2,5-diisopropylbenzenesulfonamide, Breslow s'est rendu compte que le dimère  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  donne le meilleur rendement (86 % contre 77 % pour Fe-TPP, 42 % pour Fe-cyclam, 16 % pour Mn-TPP et  $\text{FeCl}_3$ ). <sup>14</sup> A partir de ce moment-là, les dimères de rhodium ont été particulièrement ciblés.

Malgré une efficacité plus importante, la dégradation du  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  ou de  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4$  limite cependant leur utilisation. Un échange entre le ligand acétate et le carboxylate libéré par l'oxydant a lieu ce qui diminue la stabilité de ces catalyseurs. <sup>14b</sup> Pour y remédier, Du Bois *et al.* ont développé un nouveau catalyseur appelé  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (Figure 5). La structure du ligand esp limite le problème de labilité des ligands grâce à l'effet chélate favorisé par le caractère tétradentate de ce ligand. De plus, l'effet Thorpe-Ingold, déjà présent dans le cas du ligand *tert*-butylcarboxylate, impose un angle de 109° entre les liaisons portées par le carbone doublement méthylé au lieu d'un angle de 115° comme dans le cas du ligand acétate. Cela permet au ligand esp d'avoir ses deux fonctions carboxylates bien placées pour se lier aux rhodium. La décooordination de ce ligand est ainsi défavorisée.

L'équipe de Du Bois a également montré, en même temps que Che *et al.*, qu'il n'était pas nécessaire d'isoler l'iminoiodane, dont la synthèse et la purification sont délicates, pour réaliser la réaction de transfert d'azote. <sup>15</sup> En effet, l'iminoiodane peut être généré *in situ* en introduisant dans le milieu un sulfonamide et un oxydant possédant un iode hypervalent de type  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CR})_2$  (Figure 4).

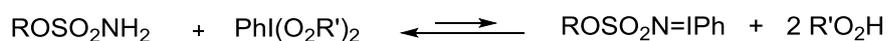


Figure 4 : Formation de l'iminoiodane *in situ*.

Avec cette nouvelle méthode, la catalyse d'amination intramoléculaire avec le complexe  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  donne un rendement autour de 90 % avec un TON allant de 400 à 1400, ce qui est bien meilleur qu'avec

les catalyseurs  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  ou  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})_4$ , prouvant ainsi la résistance de ce catalyseur à la dégradation.<sup>16</sup> De plus le TON de l'amination par le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  du cyclooctane ou du cyclohexane est d'environ 20 lorsque le substrat est en quantité stœchiométrique par rapport à la source d'azote. Il monte à environ 45 lorsque le substrat est en excès car la rencontre entre le substrat et l'espèce active métal-nitrène est favorisée.<sup>15a, 16a</sup> Tout comme la quantité de substrat, le sulfonamide choisi est très important pour la réactivité. Dans le cas de l'amination de l'éthylbenzène par ce même dimère, le TON peut varier de 15 à 45. Le 2,2,2-trichloroéthoxysulfonamide (TcesNH<sub>2</sub>, Figure 6) donne le meilleur résultat.<sup>16a</sup> Lors de la réaction d'amination avec le  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , l'ajout de MgO est parfois nécessaire afin d'amoindrir l'effet de l'acide carboxylique qui se forme comme produit secondaire.<sup>12</sup> Une fois l'ensemble de ces paramètres optimisés, le TON peut avoisiner 1000. A partir du produit de la catalyse, l'amine correspondante est obtenue par déprotection en milieu acide.<sup>16a</sup>

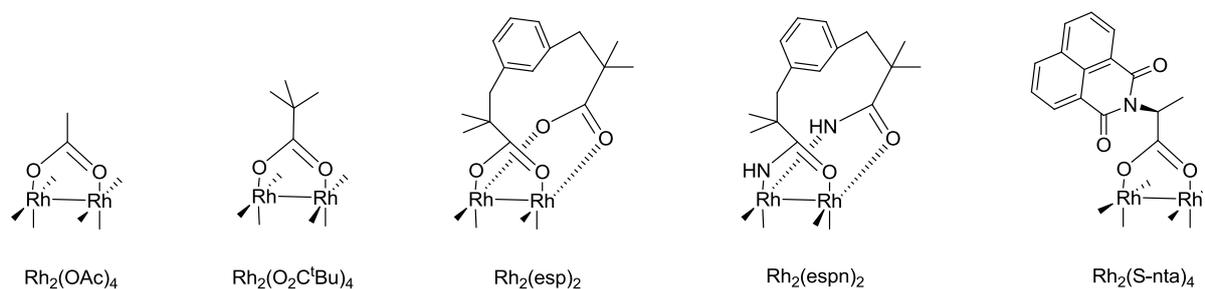


Figure 5 : Structures des différents dimères de rhodium étudiés, un seul ligand est représenté par soucis de clarté.

Des variantes du complexe  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  ont été synthétisées comme le dimère  $\text{Rh}_2(\text{espN})_2$  où des amidates remplacent les fonctions coordinantes carboxylates (Figure 5). Ce complexe catalyse la réaction d'amination intramoléculaire du 3-phénylpropanesulfonamide avec un TON de 1450 ce qui est plus élevé que le TON de 490 obtenu avec le  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ .<sup>12</sup> Des ligands chiraux ont également été développés comme le ligand S-nta développé par l'équipe de Dauban. Dans le cas de l'amination de l'indane, ce nouveau catalyseur chiral couplé à une source d'azote chirale, le tosylsulfonimidamide (Figure 6), permet d'obtenir un *ee* de 98%.<sup>8c, 14b</sup> Le catalyseur  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  est aussi efficace sur des liaisons C(sp<sup>3</sup>)-H inactives, comme celle de l'adamantane, que sur des molécules plus sophistiquées comme les terpènes.<sup>17</sup> Pour ce complexe comme pour  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  des études sur la régio, la chimio et la stéréosélectivité ont été menées.<sup>17-18</sup> Ces études permettent ensuite d'utiliser ces catalyseurs sur des molécules possédant différentes fonctions sans les dégrader et en ayant une bonne énantiosélectivité ce qui est particulièrement utile pour la synthèse totale de produits énantio-purs comme la (-)-tétréodotoxine.<sup>1a, 8c, 14b, 19</sup>

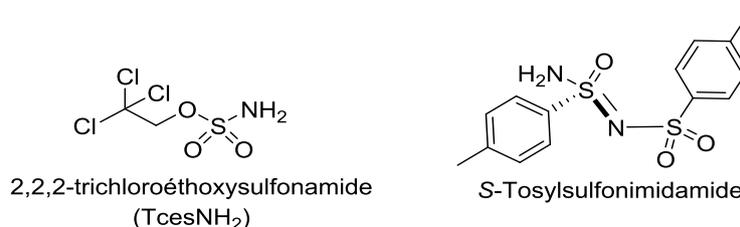


Figure 6 : Deux sources d'azotes utilisées avec les dimères de rhodium.

Une grande quantité de catalyseurs ont été découverts et étudiés pour réaliser les réactions par transfert d'azote. On retrouve les grandes familles de ligands présentées pour la catalyse du transfert

d'atome d'oxygène comme les porphyrines et les salens. Ces derniers n'égalent pas les performances de la plupart des dimères de rhodium. Le dimère  $Rh_2(esp)_2$  est l'un des catalyseurs les plus efficaces actuellement. Il est maintenant commercialisé par Sigma-Aldrich. Mais comment fonctionne-t-il ? Quel est le mécanisme suivi par ce catalyseur ?

## 2. Mécanismes d'activation proposés pour le dimère $Rh_2(esp)_2$

Plusieurs études ont tenté d'identifier la ou les espèces actives et d'expliquer le mécanisme par lequel réagit le précurseur  $Rh_2(esp)_2$  contenant deux ions rhodium au degré d'oxydation + II. <sup>15a, 20</sup> Trois mécanismes ont ainsi été proposés, les hypothèses évoluant au cours du temps.

Du Bois *et al.* ont proposé un premier mécanisme reposant sur le caractère acide de Lewis du dimère (Figure 7). <sup>15a, 21</sup> Au cours de ce mécanisme, l'étape limitante est la formation de l'iminoiodane à partir de sulfonamide et d'un oxydant iodé. Le catalyseur sert ensuite de relai entre l'iminoiodane et le substrat organique afin de transférer le nitrène. Dans ce cas, les degrés d'oxydation des centres métalliques restent inchangés au cours du mécanisme. En plus des expériences menées par Du Bois, des calculs théoriques sont venus étayer cette hypothèse. <sup>22</sup> Si cette espèce active ne réagit pas rapidement avec le substrat, d'autres voies réactionnelles semblent alors avoir lieu conduisant à des produits secondaires provenant de l'amination des carboxylates de l'oxydant iodé ou même de la dégradation du catalyseur. La concentration de substrat semble donc influencer sur le mécanisme. <sup>15a, 21</sup> En particulier, ils ont remarqué que le pré-catalyseur vert se transforme rapidement en un composé rouge. <sup>21</sup> Cette nouvelle espèce a été attribuée, dans un premier temps, à l'espèce  $[Rh_2(esp)_2Cl]$  provenant de la coordination d'ion chlorure, libéré par le solvant, au dimère oxydé de valence mixte (+ II, + III). <sup>15a</sup> Cependant sa formation ayant lieu même en l'absence de solvant chloré, il a été montré que cette espèce rouge correspond en réalité au dimère  $[Rh_2(esp)_2]^+$  qui se réduit ou se dismute par la suite pour régénérer le complexe initial. <sup>21</sup> La formation de cette espèce monooxydée est, alors, perçue comme un frein pour la catalyse d'amination. Il est proposé que plusieurs mécanismes en compétition ont lieu au cours de la catalyse entraînant la formation du produit attendu mais également celle de produits secondaires ainsi que la dégradation du dimère  $Rh_2(esp)_2$ .

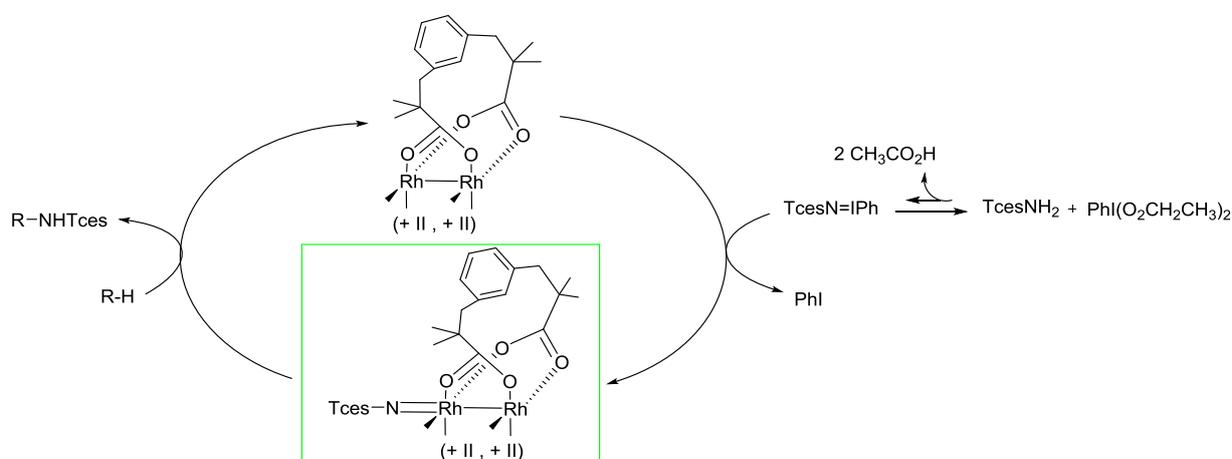


Figure 7 : Premier mécanisme proposé pour la catalyse par le dimère  $Rh_2(esp)_2$ .

En 2011, Berry a confirmé la formation de l'espèce monoxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  et montré aussi qu'une espèce oxydée dichlorée, et non pas monochlorée comme le prouve la structure par diffraction des rayons X, peut se former en parallèle.<sup>20b</sup> Contrairement à ce qui a été supposé précédemment, il a montré que cette espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  est, en réalité un intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de transfert d'azote catalysé par  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Il a ainsi proposé un nouveau mécanisme de type PCET (*Proton Coupled Electron Transfer*) où l'oxydation à un électron du dimère de rhodium en présence d'oxydant et du sulfonamide TcesNH<sub>2</sub> conduirait à la formation d'un intermédiaire à valence mixte Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup> impliqué dans une seconde réaction d'oxydation conduisant à la forme active du catalyseur (Figure 8).<sup>16b, 20b</sup> En effet, Berry *et al.* ont remarqué que le spectre d'absorption UV-visible du mélange  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , TcesNH<sub>2</sub> et  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  présente deux bandes d'absorption à 490 nm et à 900 nm identiques à celles obtenues lors d'ajout de TcesNH<sub>2</sub> et de lutidine à une solution de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  préalablement formée par électrolyse.<sup>15a, 20b</sup> En absence de lutidine, le spectre d'absorption ne subit aucune évolution indiquant que la déprotonation du sulfonamide est nécessaire pour qu'il puisse se coordiner en position axiale du complexe. Il a également montré qu'une seconde oxydation est nécessaire pour réaliser l'amination du substrat et revenir au dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  initial. L'amination de l'éthylbenzène a ainsi pu être réalisée en remplaçant l'oxydant iodé par  $\text{CeSO}_4$  qui joue alors le double rôle d'oxydant et de base, conduisant ainsi à un rendement de 40 % en 48h contre 70 % dans les conditions classiques avec  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . L'utilisation d'oxydant iodé n'est donc pas nécessaire. Le dimère est alors considéré comme un catalyseur rédox dont l'espèce active formée par ce mécanisme à deux PCET est identique à celle formée lors de l'utilisation de  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  (Figure 8). Cette espèce rhodium-nitrène active est cependant mal connue, la seconde oxydation pouvant avoir lieu sur le centre métallique ou le ligand azoté.

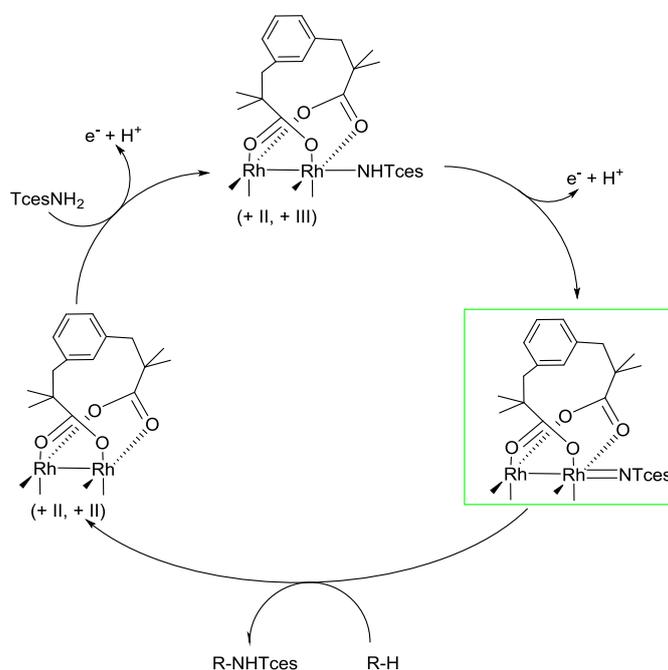


Figure 8 : Mécanisme proposé par Berry de type PCET.

Suite à la publication de ces résultats, Du Bois a admis l'implication mécanistique du dimère à valence mixte.<sup>20a, 23</sup> En effet, il a proposé que l'espèce monoxydée intercepte l'iminoiodane précédemment formé conduisant ainsi à l'espèce métal-nitrène capable ensuite d'insérer le nitrène dans une liaison C-H du substrat (Figure 9). Ce mécanisme conserve ainsi une grande similitude avec

celui ayant été proposé en premier. Cette hypothèse a été appuyée par des études théoriques et spectroscopiques.<sup>20a, 23</sup> Les calculs théoriques ont entre autre pu montrer que l'espèce active serait probablement une espèce à valence mixte (+ II, + III) rhodium-nitrène où le ligand nitrène serait à l'état singulet favorisant ainsi son insertion concerté au sein de la liaison C-H du substrat comme ce qui a été déterminé expérimentalement.<sup>20a</sup>

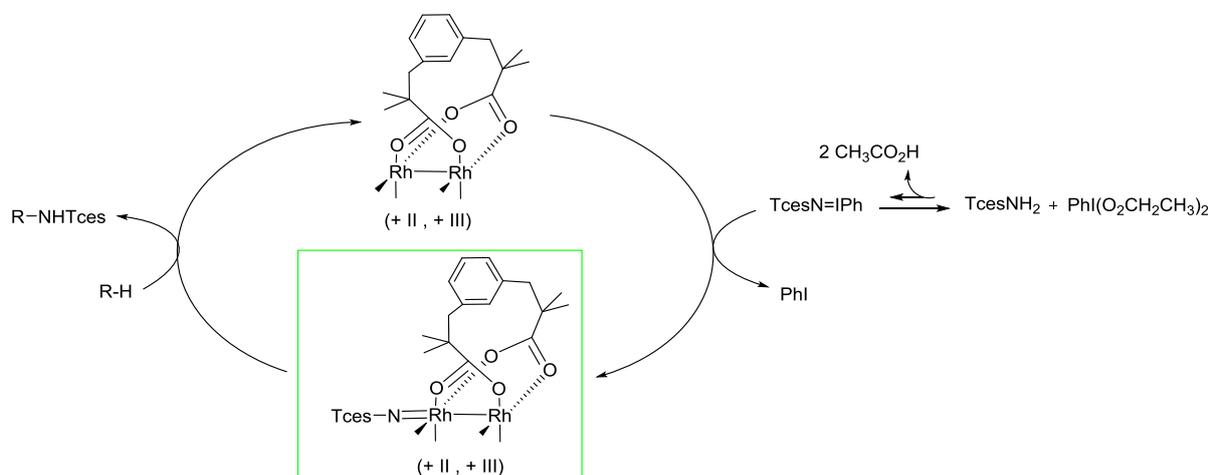


Figure 9 : Second mécanisme proposé par Dubois *et al.* faisant intervenir une espèce à valence mixte.

Afin d'analyser les différents intermédiaires réactionnels formés au cours de la catalyse, Zare *et al.* ont réalisé une expérience de désorption-ionisation par électrospray couplée à une analyse par spectrométrie de masse à haute résolution (DESI-MS).<sup>23</sup> Le principe du montage est présenté en Figure 10. Le complexe  $Rh_2(esp)_2$  et le substrat, l'adamantane, sont déposés sur une surface de papier. Un spray de sulfonamide et d'oxydant est pulvérisé sur le papier. L'analyse des espèces formées se fait immédiatement après leur désorption.

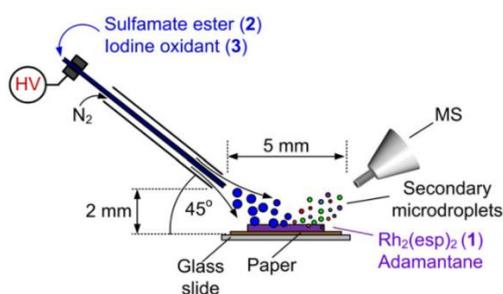


Figure 10 : Montage de DESI-MS par Perry *et al.*, figure provenant de la Réf.<sup>23</sup>

La Figure 11 représente le cycle catalytique proposé à partir des masses des intermédiaires observées. La présence des espèces initiales est tout d'abord détectée. Le sulfonamide et l'oxydant sont détectés en tant qu'adduit avec un cation sodium tout comme l'espèce iminoiodane et le dimère  $Rh_2(esp)_2$ . La présence de l'espèce  $[Rh_2(esp)_2]^+$  est également observée. Le premier intermédiaire est l'espèce **5** possédant un seul iminoiodane en position axiale. Il peut avoir une valence mixte ou bien deux rhodium (+ II). Cet intermédiaire a un temps de vie très court et n'est observé que quelques secondes. Le dimère **9** dans lequel deux iminoiodanes se fixent en positions axiales est également présent réalisant un équilibre avec l'espèce **5**. Après formation de l'intermédiaire **5**, le départ de l'iodobenzène permet la formation des intermédiaires **6** et **8** qui sont détectés en même temps et ne

peuvent pas être analysés séparément l'un de l'autre. L'intermédiaire **6** est proposé comme espèce active du catalyseur et semble se présenter sous deux formes l'une possédant des centres métalliques de valence mixte et l'autre étant sous forme  $\text{Rh}^{2+}\text{-Rh}^{2+}$ . Il est à noter que l'espèce **8** est formée par abstraction d'un hydrogène du dichlorométhane alors qu'en présence de benzène, les intermédiaires **6** et **8** ne sont pas détectés. Enfin le produit aminé de l'adamantane est bien observé attestant du transfert d'azote. Cette étude montre donc que tous les intermédiaires postulés par Du Bois dans ces deux mécanismes sont observés. Cependant, même si cette étude est une bonne indication du mécanisme, l'analyse ne permet pas de déterminer correctement l'ordre de formation des intermédiaires et les résultats obtenus peuvent présenter une différence de 0,0030 Da par rapport aux masses calculées ce qui est important pour une détection par spectrométrie de masse haute résolution.<sup>23</sup> De plus, malgré deux positions axiales vacantes sur le complexe initial, il est admis qu'un seul sulfamate se lie à un centre métallique comme ce qui est observé pour l'ensemble des intermédiaires détecté ici à l'exception de l'espèce **9**. Cela est surprenant surtout que d'autres études ont montré que les deux positions axiales peuvent être occupées par des ligands.<sup>24</sup> Enfin, l'intermédiaire **8** de valence (+ III, + III) est supposé par Zare *et al.* mais l'analyse utilisée ne permet pas de discriminer une valence (+ III, + III) d'une valence (+ II, +IV). C'est la seule espèce dioxydée observée mais elle ne correspond pas à l'espèce métal-nitrène postulée par Berry et est considérée dans ce mécanisme comme un produit secondaire. Au contraire, l'ensemble des intermédiaires proposés par Du Bois dans ses deux mécanismes sont détectés semblant appuyer ses hypothèses.

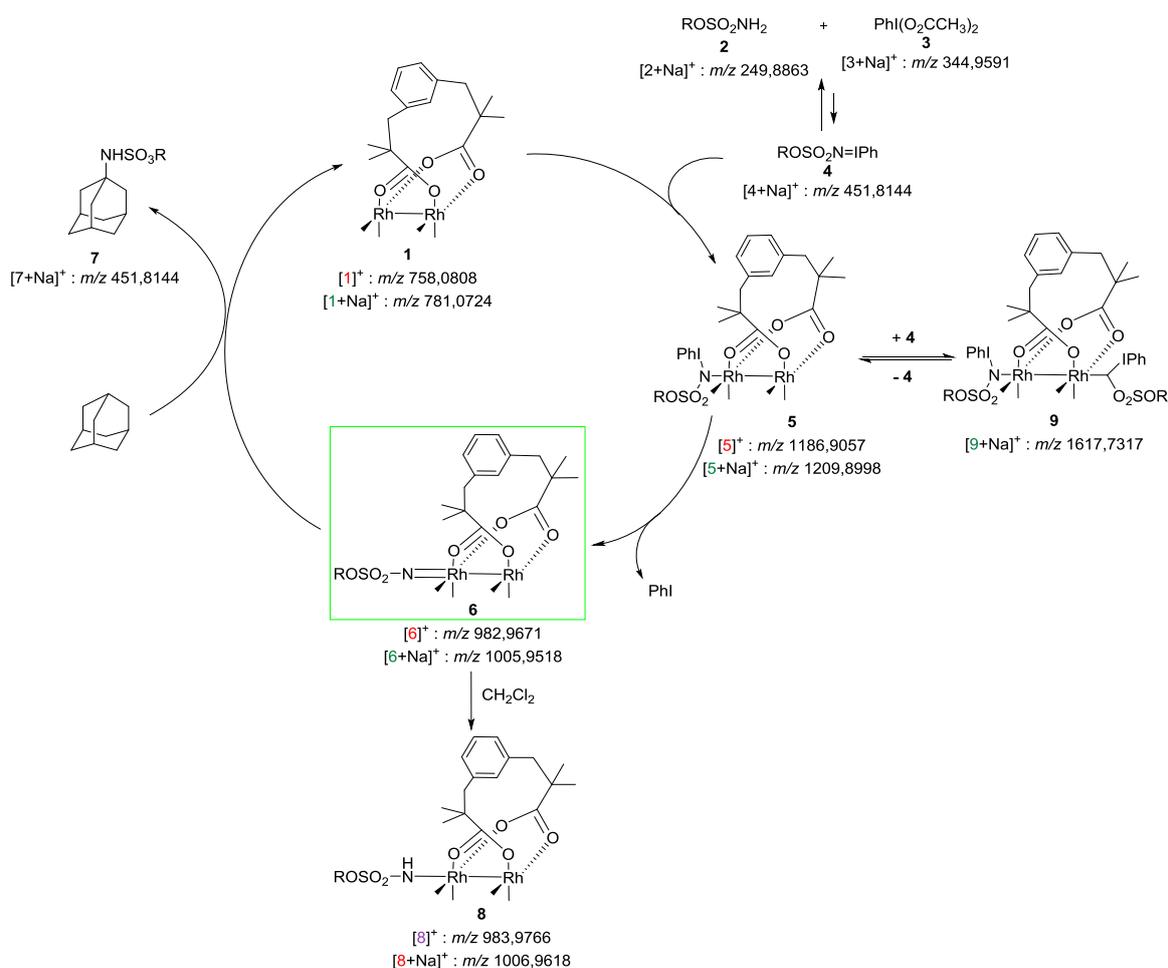
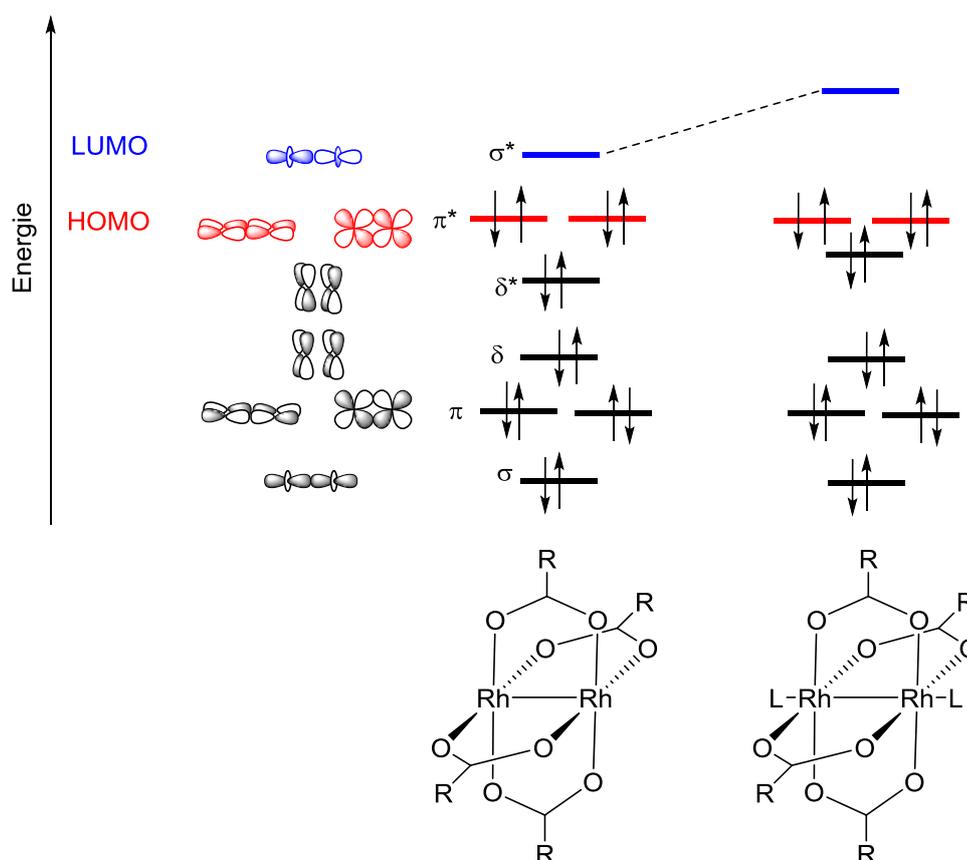


Figure 11 : Analyses par DESI-MS des intermédiaires, en vert  $\text{Rh}^{2+}\text{-Rh}^{2+}$ , en rouge  $\text{Rh}^{2+}\text{-Rh}^{3+}$  et en violet  $\text{Rh}^{3+}\text{-Rh}^{3+}$ .<sup>23</sup>

Par conséquent, plusieurs mécanismes ont vraisemblablement lieu en parallèle. Il semblerait que le dimère puisse agir, d'un côté, comme un acide de Lewis et, de l'autre, comme un catalyseur métallique rédox actif, plus conventionnel, mais dont l'évolution des degrés d'oxydation est mal établie. Ces deux réactivités peuvent être envisagées grâce à l'étude du diagramme orbitalaire du dimère (Figure 12).<sup>25</sup> En effet, l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) est l'orbitale  $\sigma^*$  possédant la symétrie adéquate pour interagir avec le ligand nitrène favorisant ainsi un mécanisme interception/insertion. La présence de ligands axiaux entraîne à la fois une augmentation de l'énergie de cette LUMO mais également une modification des propriétés d'oxydo-réduction du dimère qui devient alors plus facilement oxydable favorisant les mécanismes mettant en jeu le dimère à valence mixte et en particulier celui de type PCET.<sup>20a</sup>



- Figure 12 : Diagrammes orbitaux qualitatifs d'un dimère de rhodium en fonction de la présence de ligands axiaux ; les orbitales trop faibles en énergie ont été omises par soucis de clarté.

De plus, les orbitales  $\pi^*$  et  $\delta^*$  sont très proches en énergie pouvant ainsi entraîner une modification de la nature de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO).<sup>16b</sup> Si l'orbitale  $\delta^*$  est purement métallique, les orbitales  $\pi^*$  sont, quant à elles, délocalisées sur les métaux et le ligand axial. Par conséquent, l'oxydation peut avoir lieu sur les centres métalliques ou sur le ligand axial azoté. L'ensemble de ces remarques conduisent à quatre formes limites de l'espèce active possibles pour ce catalyseur (Figure 13) :

- une espèce métal-nitrène, où les degrés d'oxydation des rhodium sont identiques (+ II, + II)
- une espèce métal-nitrène, où le dimère est de valence mixte (+ II, + III)
- une espèce métal-nitrène radical, où le dimère est de valence mixte (+ II, + III)
- une espèce métal-imido, où le dimère est de valence mixte (+ II, + IV)

Les deux premières formes sont proposées par Du Bois et correspondraient plutôt à des mécanismes d'interception/insertion alors que les deux dernières impliqueraient plutôt un mécanisme par PCET. La nature de l'espèce active est donc fortement liée au mécanisme ayant cours lors de la réaction. Seule l'expérience réalisée par Zare a permis la détection des espèces nitrénoïdes mais pas leur isolement.<sup>23</sup> Peu d'informations sont donc disponibles sur la nature de cette espèce active. Même si les recherches sur le(s) mécanisme(s) ont permis d'obtenir quelques pistes de réflexion, l'espèce active n'a donc pas été clairement identifiée tout comme le rôle de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ .

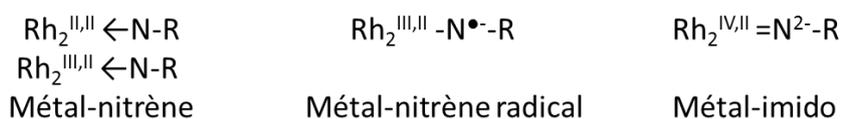


Figure 13 : Espèces catalytiques possibles.

Cette partie a donc montré que la diversité des complexes réalisant les réactions par transfert d'azote est importante. Cependant, parmi ces complexes, la famille des dimères de rhodium montre une réactivité particulièrement intéressante. Le  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  a largement prouvé son efficacité mais les mécanismes en compétition restent encore flous. De notre point de vue, le mécanisme par PCET est très séduisant car il permet d'éviter l'utilisation d'oxydant iodé polluant et d'envisager une photoactivation du catalyseur. Avant de nous intéresser à la photocatalyse et aux conditions permettant de la promouvoir (Chapitre V), nous avons voulu, dans un premier temps, montrer si le mécanisme par PCET est viable et s'il peut conduire à un transfert d'azote.

## B) Etude d'un mécanisme par PCET

Afin de mieux comprendre le mécanisme par PCET, les propriétés électrochimiques des différents complexes de rhodium ont été sondées pour sélectionner le complexe le plus susceptible d'être activé sans oxydant polluant. Les différents intermédiaires issus du complexe choisi ont ensuite été formés par oxydation électrochimique ou chimique. Ces espèces ont ainsi pu être isolées ou détectées puis analysées par différentes techniques telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible ou la résonance paramagnétique électronique (RPE). Ces techniques nous ont fournis des informations importantes sur la nature électronique des intermédiaires formés permettant ainsi de compléter les informations connues sur ce mécanisme.

### 1. Propriétés d'oxydo-réduction des dimères de rhodium

Comme expliqué précédemment, trois dimères de rhodium ont été très étudiés en catalyse :  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ,  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  and  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$ . Nous avons tout d'abord déterminé les potentiels d'oxydation des centres métalliques en vue de sélectionner le dimère nécessitant le moins d'énergie pour être

oxydé. Grâce à la voltampérométrie cyclique, une seule vague réversible est observée pour chacun des trois complexes sur une gamme de potentiel allant de - 2,00 V à + 1,50 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> (Figure 14). Elle est attribuée au couple Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>II</sup>.<sup>1b, 20a, 26</sup>

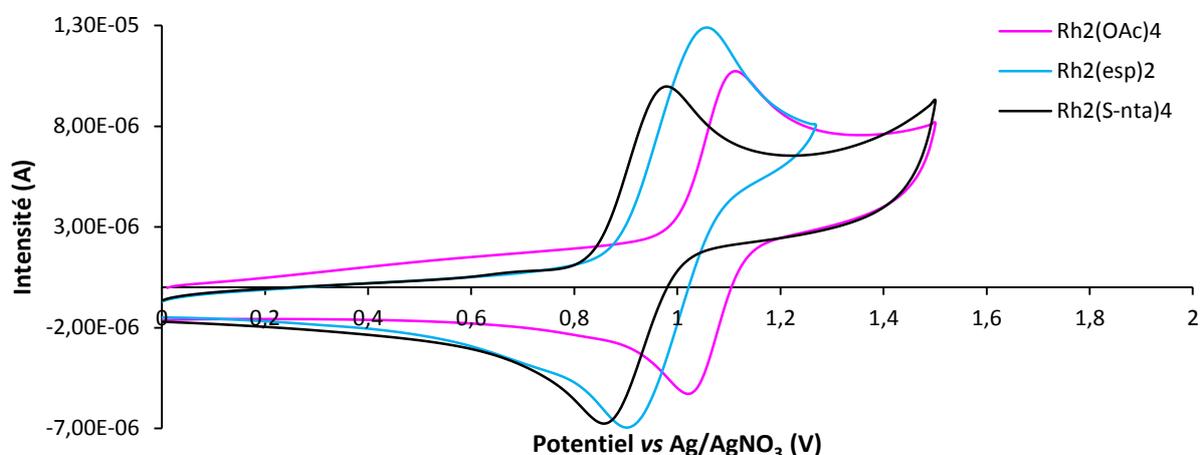


Figure 14 : Zoom des vagues d'oxydation présentes par voltampérométrie cyclique de différents dimères de rhodium (1 mM) dans le dichloroéthane + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

Les potentiels de demi-vague des couples Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>II</sup> de ces dimères sont comparés (Figure 15). Pour un même solvant, le potentiel de Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> est supérieur de 90 mV à celui de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>, lui-même supérieur de 60 mV à celui de Rh<sub>2</sub>(S-nta)<sub>4</sub>. Cette diminution du potentiel peut s'expliquer par l'augmentation du caractère donneur des ligands. En effet, le ligand S-nta possède un groupement aromatique proche des atomes carboxylates coordinants. Celui du ligand esp est plus éloigné mais deux groupements méthyles sont présents. L'acétate est donc plus faiblement donneur que les deux autres ligands. Par conséquent l'oxydant est, dans ce cas, moins stable et donc plus difficile à former.

Complexe	E <sub>1/2</sub> vs Ag/AgNO <sub>3</sub> (V)
Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	1,07
Rh <sub>2</sub> (esp) <sub>2</sub>	0,98
Rh <sub>2</sub> (S-nta) <sub>4</sub>	0,92

Figure 15 : Potentiels de demi-vague du couple Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup>/Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup> dans le cas de divers dimères de rhodium dans le dichloroéthane + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

Afin de réaliser l'étude mécanistique, nous choisissons donc, dans un premier temps, le dimère le plus facilement oxydable : le complexe Rh<sub>2</sub>(S-nta)<sub>4</sub>. Cela est un avantage pour pouvoir ensuite se diriger vers une catalyse des réactions de transfert d'azote propre sans oxydant polluant.

## 2. Etude du premier transfert PCET avec Rh<sub>2</sub>(S-nta)<sub>4</sub>

Au cours du mécanisme par PCET proposé par Berry *et al.* (Figure 8), un premier intermédiaire possédant un seul ligand sulfonamide en position axiale a été proposé.<sup>20b</sup> Cet intermédiaire est obtenu à partir d'un dimère de rhodium et de sulfonamide à l'issue d'une oxydation (ET, transfert d'électron,) et d'une déprotonation (PT, transfert de proton) pouvant avoir lieu de façon successive (PT, ET ou ET, PT) ou concertée (CPT) (Figure 16). En outre, on peut se demander si la déprotonation du

sulfonamide a lieu avant ou après sa coordination. Dans le cas où la source d'azote est un alcoxysulfonamide tel que TcesNH<sub>2</sub> (Figure 16 - Z = O et Z' = OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), la déprotonation permet la formation d'un sulfonamidure. Dans le cas du tosylsulfonimidamide (Z = NSO<sub>2</sub>pTolyl et Z' = pTolyl), un sulfonimidamide est formé. Cette déprotonation peut avoir lieu de manière préalable afin d'éviter l'ajout de base dans le milieu. Pour identifier la voie la plus probable, nous avons étudié ces différents transferts de façon successive et suivant les différents enchaînements possibles afin d'étudier l'ensemble des intermédiaires possibles et leurs liens.

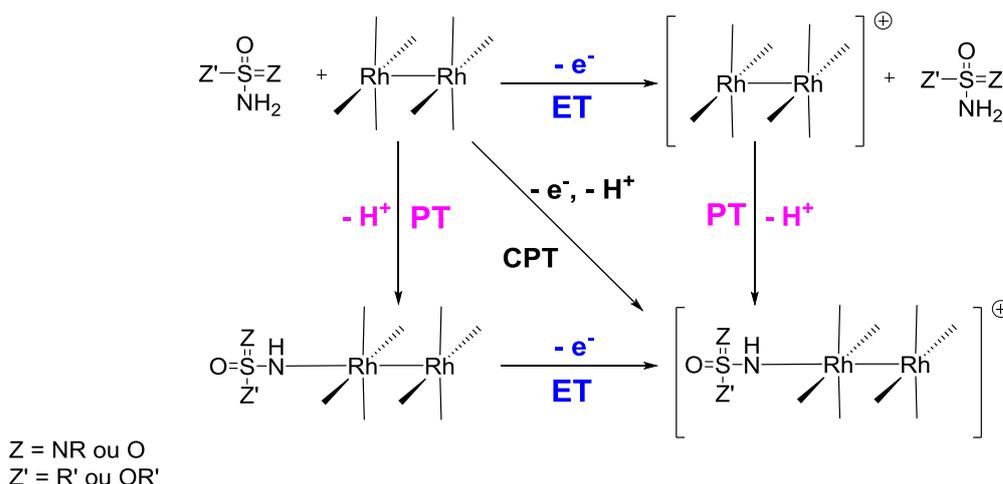


Figure 16 : Schéma des voies ET, PT et PT, ET possibles lors de la première étape du mécanisme.

Nous avons tout d'abord étudié le premier transfert d'électron c'est-à-dire l'oxydation du dimère de rhodium Rh<sub>2</sub>(S-nta)<sub>4</sub>. Les premières études de l'approche ET, PT sont donc réalisées avec lui.

Lors de la voltampérométrie cyclique dans le dichloroéthane (DCE), un précipité bleu-gris apparaît rapidement. Ce problème n'apparaît pas avec le dichlorométhane (DCM). L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ne peut donc pas être incriminé car il est présent dans les deux cas. Il est possible que des chlorures provenant du DCE se lient en position axiale aux atomes de rhodium entraînant la précipitation d'un sel de ce complexe dianionique. Le DCE libère, en effet, plus facilement des chlorures que le DCM.<sup>27</sup> Le DCM est donc choisi comme solvant pour réaliser une étude spectro-électrochimique. Cette technique couple une analyse spectroscopique UV-visible avec une analyse par électrochimie permettant de suivre l'évolution des propriétés optiques lors d'une électrolyse. Cette méthode est donc particulièrement indiquée pour l'étude des étapes de ET. Le spectre d'absorption UV-visible du complexe initial Rh<sub>2</sub>(S-nta)<sub>4</sub> indique deux bandes à 422 et 653 nm (Figure 17 – courbe noire). Ces transitions ont des coefficients d'extinction molaires faibles, autour de 300 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, par conséquent elles correspondent à des transitions d-d centrées sur les métaux. A température ambiante (TA), l'électrolyse d'une solution de Rh<sub>2</sub>(S-nta)<sub>4</sub> à 0,62 mM est réalisée à + 1,30 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, après la vague d'oxydation à + 0,92 V. Les bandes d'absorption caractéristiques de l'espèce initiale Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup> diminuent (Figure 17 - courbes noire et rouge). Aucune nouvelle bande n'apparaît. La diminution de la température à - 30 °C n'entraîne pas de changement sur les spectres UV-visible mais le même précipité bleu-gris que précédemment apparaît (Figure 17 - courbe violette). L'apparition de ce précipité perturbe la mesure de l'absorption ce qui explique le décalage de la ligne de base avec les deux premières courbes. A TA, le précipité se forme également pendant l'électrolyse mais plus lentement. Cependant l'ajout d'un équivalent de sulfonimidamide, préalablement formé par déprotonation du sulfonimidamine utilisé classiquement par Dauban *et al.*, entraîne la disparition du

précipité ainsi que l'apparition de deux nouvelles bandes à 450 et 900 nm.<sup>28</sup> L'espèce ainsi formée est cependant très peu stable puisqu'en quelques minutes sa signature spectrale disparaît. La nature du précipité n'a pas été déterminée ici. L'hypothèse émise est que le complexe  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  est peu soluble dans le DCM en particulier à froid. Il est aussi possible que des ligands chlorures provenant du solvant se coordinent en positions axiales et entraînent la précipitation du dimère monoanionique sous forme de sel de tétrabutylammonium.

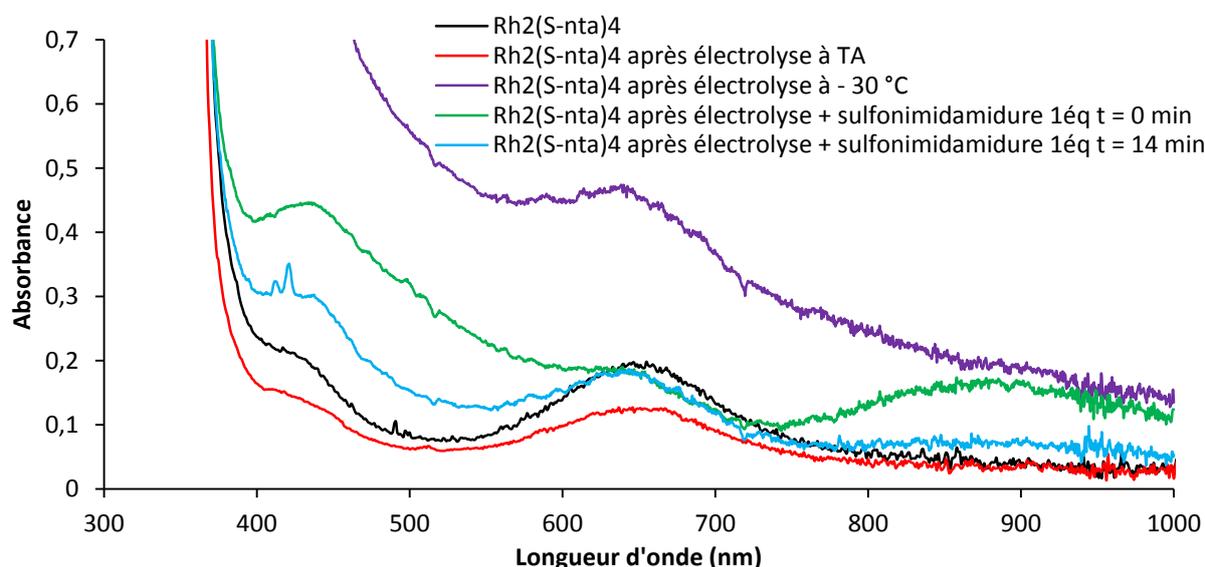


Figure 17 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  (0,62 mM) dans le DCM +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M (noire), après électrolyse à TA (rouge) ou à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  (violet), après ajout de sulfonimidamide (vert puis bleu).

Afin de mieux caractériser les espèces intermédiaires qui semblent peu stable à TA, il faut donc diminuer la température. Pour cela il faut trouver un meilleur solvant que le DCM. Un mélange tétrachloroéthane (TCE) et méthanol en proportion 3 : 1 permet d'avoir une solution bleue - verte de  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  jusqu'à  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . La température choisie est de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  car elle permet de visualiser des changements tout en étant la plus basse possible. En effet plus la température est basse, plus le transfert d'électron est ralenti. Par conséquent la dégradation des espèces oxydées peut devenir plus rapide que leur formation. La température choisie semble un bon compromis. Dans ce mélange de solvant, le sulfonimidamide présente une seule vague d'oxydation irréversible à  $+1,17\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ . Le dimère lui présente une vague réversible à  $E_{1/2} = +0,78\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ . Le spectre d'absorption du  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  est également modifié par le changement de solvant. La bande d'absorption à 653 nm se décale à 580 nm et celle à 422 nm passe à 429 nm. Cela peut être dû à la coordination du MeOH en positions axiales. En effet, il a été montré que les ligands axiaux modifient fortement l'absorption des dimères de rhodium.<sup>24, 26</sup>

L'électrolyse se déroule à  $+1,50\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ . Trois bandes vers 400, 500 et 800 nm apparaissent tandis que la bande à 580 nm du  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  est stable (Figure 18 – courbes noire et rouge). Cependant le spectre RPE de la solution après électrolyse est silencieux vraisemblablement à cause de la trop grande instabilité des espèces formées. L'ajout de deux équivalents de sulfonimidamide entraîne une augmentation de la bande à 435 nm mais en 20 minutes un spectre quasiment identique à l'initial est obtenu (Figure 18– courbes verte et bleue). Cela indique un retour à l'espèce  $\text{Rh}^{\text{II}}\text{-Rh}^{\text{II}}$  du départ ce qui est confirmé par le spectre RPE de cet échantillon qui est bien silencieux.

Malheureusement, la trop faible stabilité des espèces intermédiaires empêchent une bonne analyse. Les conditions opératoires de la catalyse avec ce complexe étant à  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,<sup>28</sup> il faudrait descendre en température. Cependant plus la température diminue, plus le transfert d'électron ralentit et donc l'électrolyse également. On forme donc lentement une espèce qui se dégrade rapidement. Il est donc très délicat d'étudier ce dimère par cette approche.

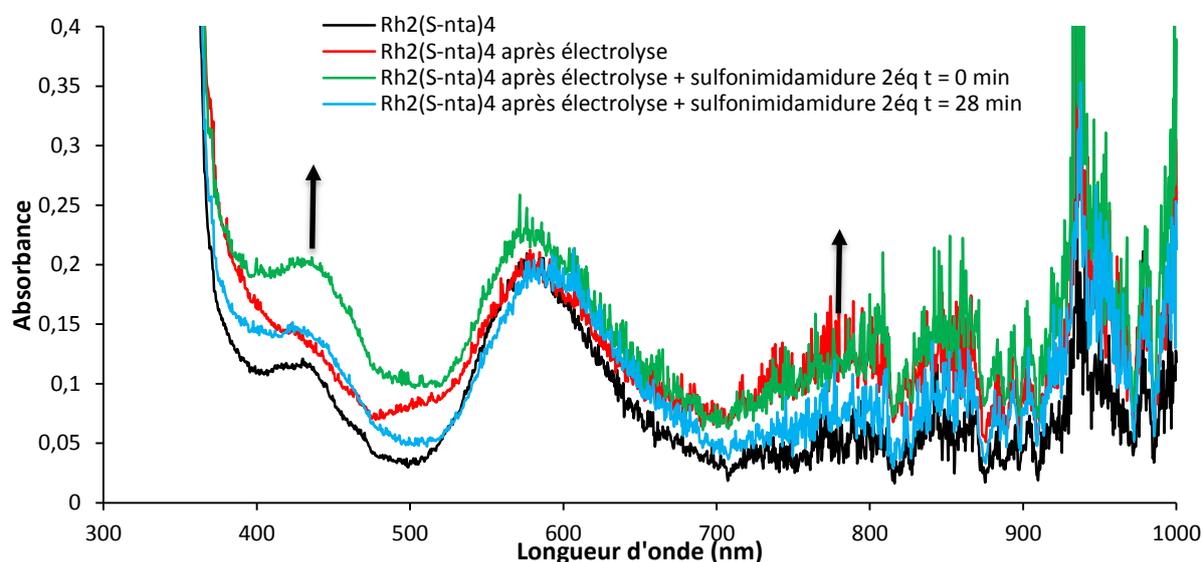


Figure 18 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{S-nta})_4$  (0,62 mM) dans TCE/MeOH (3 : 1) +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (noire), après électrolyse (rouge), après ajout de sulfonimidamide (vert puis violet).

Nous nous sommes donc tournés vers le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  qui est utilisé en catalyse à TA mais dont les études mécanistiques sont encore peu précises.<sup>20, 23</sup>

### 3. Etude du premier transfert PCET avec $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$

Le catalyseur  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est très utilisé dans des réactions d'amination intramoléculaires. Ces réactions sont très rapides car non limitées par la diffusion empêchant la détection des intermédiaires réactionnels dans ces conditions. Nous avons donc choisi d'étudier les intermédiaires formés lors de l'amination intermoléculaire de liaison C-H par le sulfonamide  $\text{TcesNH}_2$ .<sup>14b, 15a, 16a, 18</sup>

Pour comprendre le premier transfert PCET ayant lieu avec  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , deux approches ont été réalisées : celle PT, ET et celle ET, PT. Les mêmes espèces sont-elles formées ? Les résultats de ces deux approches sont expliqués et comparés ci-après.

#### a) Approche PT, ET

Pour savoir si un seul ligand sulfonamide se coordine au dimère, l'approche PT, ET est tout indiquée. Dans un premier temps, nous avons cherché à former l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  obtenu par coordination du sulfonamide puis nous avons étudié son oxydation.

### i. Ajout de sulfonamidure sur $Rh_2(esp)_2$ : PT

Le spectre d'absorption du complexe  $Rh_2(esp)_2$  dans le DCM présente deux bandes à 423 et 662 nm. Les faibles coefficients d'extinction molaires, respectivement 215 et 280  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ , indiquent que ce sont des transitions d-d. Lors de l'ajout du sulfonamide, le classique 2,2,2-trichloroéthoxysulfonamide ( $TcesNH_2$ ),<sup>21</sup> aucun changement n'est observé (Figure 19). Il n'y a donc pas de coordination sans déprotonation préalable. Afin d'éviter l'ajout de base dans le milieu,  $TcesNH_2$  est déprotoné en présence d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA, OH) formant ainsi le sel (TBA,  $TcesNH$ ) qui peut être ensuite utilisé.

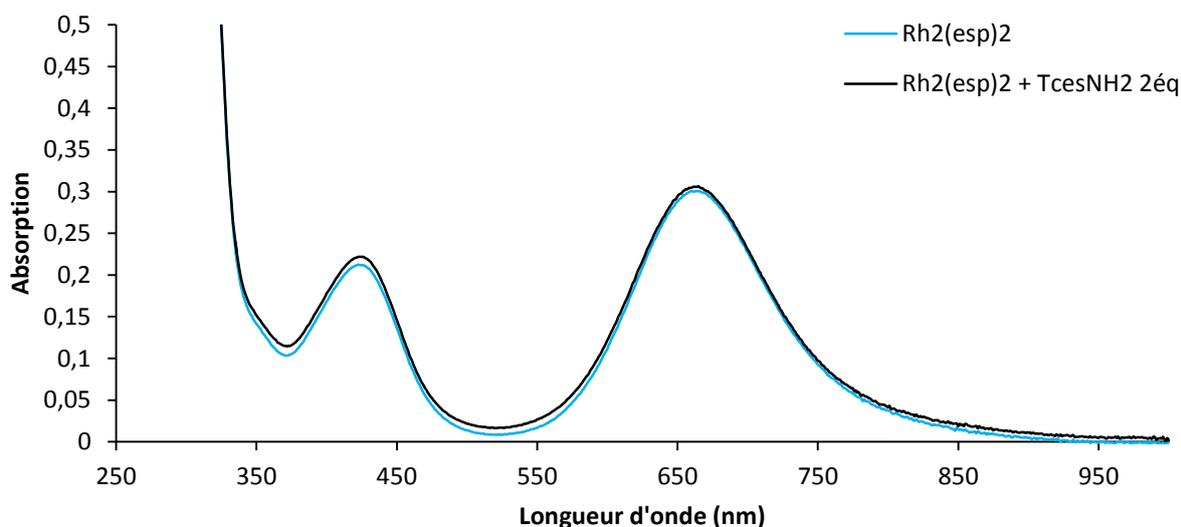


Figure 19 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de  $Rh_2(esp)_2$  (1,3 mM) dans le DCM avec et sans  $TcesNH_2$ .

La Figure 20 montre l'évolution du spectre d'absorption du dimère en présence de (TBA,  $TcesNH$ ). Les bandes caractéristiques du dimère  $Rh_2(esp)_2$  diminuent avec l'ajout de sulfonamidure jusqu'à disparition. Trois bandes à 354, 450 et 606 nm augmentent jusqu'à atteindre un maximum d'absorbance à partir de 2 équivalents de (TBA,  $TcesNH$ ). Trois points isobestiques sont également observés à 391, 450 et 635 nm. Ces résultats indiquent donc que l'espèce initiale  $Rh_2(esp)_2$  verte est transformée en une seule autre espèce bleue qui contient 2 équivalents de (TBA,  $TcesNH$ ) pour 1 équivalent de  $Rh_2(esp)_2$  ce qui suggère que cette nouvelle espèce est  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$ . Un effet allostérique peut être proposé expliquant la coordination de deux ligands  $TcesNH^-$  et non pas d'un seul. Les bandes observées ici sont des transitions d-d car les coefficients d'extinctions molaires sont faibles : 280  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$  pour 606 nm et 140  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$  pour 450 nm. Plus particulièrement, les bandes à 662 nm pour le  $Rh_2(esp)_2$  et à 606 nm pour le  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$  correspondent à la transition des orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  dégénérées vers l'orbitale  $d_{z^2}$ .<sup>24</sup> Or l'étude du diagramme orbitalaire du complexe indique que plus un ligand axial est donneur plus la différence d'énergie entre ses orbitales HOMO et LUMO augmente (Figure 12). Comme l'énergie est inversement proportionnelle à la longueur d'onde, plus le ligand est donneur plus la longueur d'onde est faible.<sup>24</sup> C'est ce que l'on observe ici avec l'ajout de  $TcesNH^-$ .

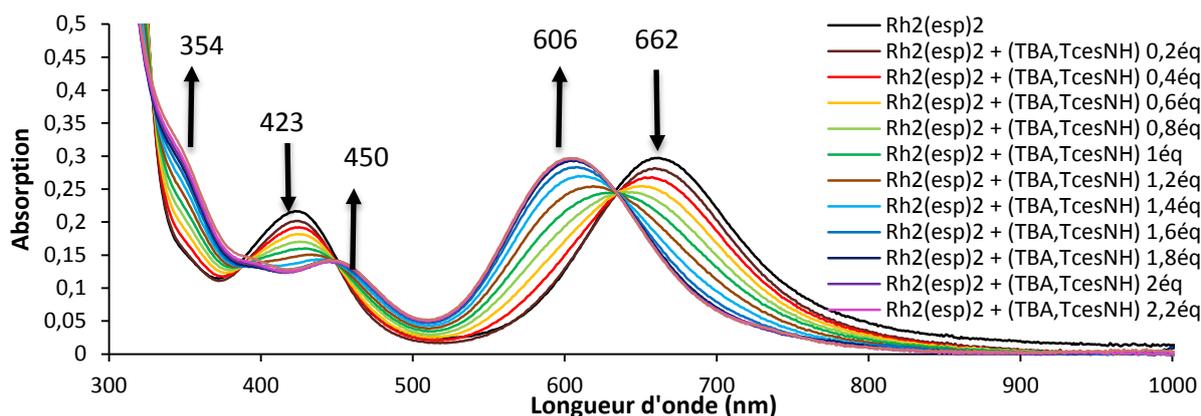


Figure 20 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (1 mM) dans le DCM lors d'ajout de (TBA, TcesNH).

L'étude électrochimique de l'ajout de (TBA, TcesNH) à une solution de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> montre des changements drastiques (Figure 21). Initialement, l'oxydation de TcesNH<sup>-</sup> a lieu à E<sub>a</sub> = + 1,09 V tandis que le dimère Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> présente une seule vague réversible à E<sub>1/2</sub> = + 0,95 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> attribuée au couple Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>II</sup> (Figure 21 - courbes verte et bleue). L'ajout d'un équivalent de (TBA, TcesNH) fait diminuer de moitié cette vague (Figure 21 – courbe violette). Une nouvelle vague irréversible apparaît présentant des vagues d'oxydation et de réduction éloignées l'une de l'autre avec E<sub>a</sub> = + 0,47 V et E<sub>c</sub> = + 0,09 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Son intensité est multipliée par deux en présence de deux équivalents de (TBA, TcesNH) alors que la vague à + 0,95 V de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> disparaît complètement (Figure 21-courbe orange). En présence de (TBA, TcesNH), l'espèce Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> se transforme en [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. La coordination de TcesNH<sup>-</sup> en positions axiales entraîne une diminution du potentiel du couple Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>II</sup> qui passe de + 0,95 V à + 0,28 V. Le même phénomène est observé pour la seconde oxydation qui, en l'absence de (TBA, TcesNH), est hors de la gamme de potentiel étudiée alors qu'en présence de deux équivalents de sulfonamide le potentiel est à + 1,12 V. Les ions rhodium étant plus enrichis en électron dans le dimère [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(TcesNH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> que dans le dimère Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>, cette diminution des potentiels est prévisible. Une autre vague irréversible apparaît à un potentiel anodique (E<sub>a</sub>) de + 1,12 V. L'ajout de plus de deux équivalents de (TBA, TcesNH) entraîne une superposition de la vague d'oxydation du sulfonamide et de celle irréversible à E<sub>a</sub> = + 1,18 V (Figure 21-courbes brune et rose).

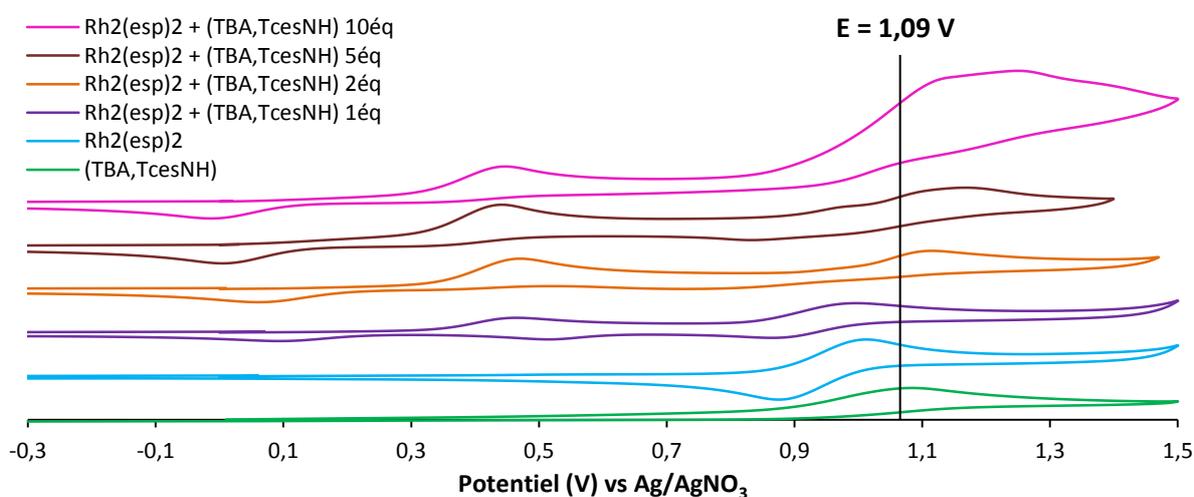


Figure 21 : Voltampérométries cycliques de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (1 mM) selon la quantité de (TBA, TcesNH) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M à TA, à 100 mV/s.

Le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  possède donc deux vagues d'oxydation irréversibles : une à  $E_a = + 0,47 \text{ V}$  et l'autre à  $E_a = + 1,12 \text{ V}$ . L'augmentation de la vitesse de balayage améliore légèrement la réversibilité de la première vague (Figure 22-a). L'intensité anodique est proportionnelle à la racine carrée de cette vitesse (Figure 22-b). Par conséquent seul un transfert d'électron lent a lieu, il n'y a pas de changement structural contrairement à la rupture de la liaison métal-métal qui est proposée dans le cas de dimères possédant d'autres ligands axiaux.<sup>24, 29</sup> Cette première vague est allouée au couple  $\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}$ . Par analogie avec le complexe  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , un des atomes de rhodium de l'espèce oxydée est très probablement au degré d'oxydation + II tandis que l'autre est au degré + III.<sup>20a</sup> En ce qui concerne la seconde oxydation, le couple associé est  $\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{IV}}/\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}$ . Dans le cas de l'espèce oxydée de ce couple, le degré de chaque rhodium ne peut pas être prédit à ce stade et ceux indiqués dans la notation ne sont donnés qu'à titre indicatif (il pourrait s'agir d'une espèce  $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Rh}^{\text{III}}$ ).

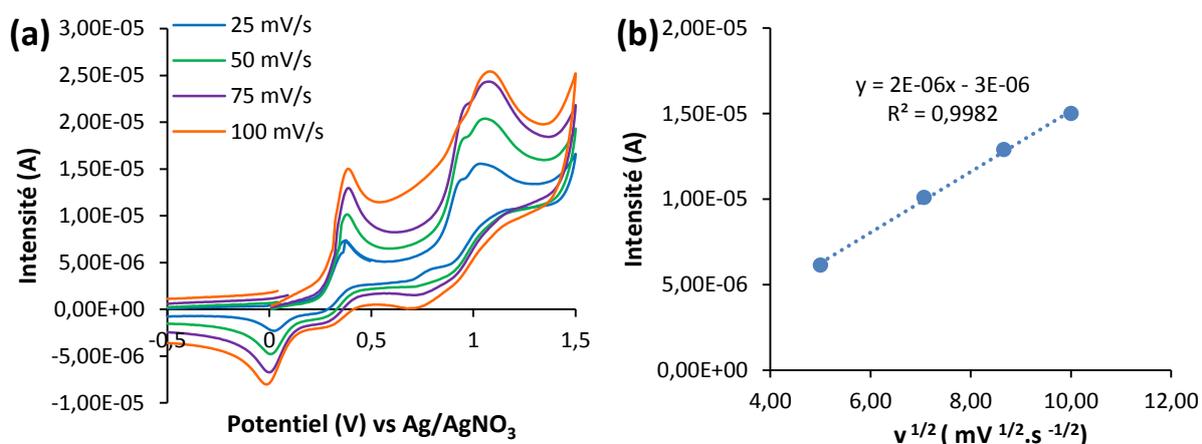


Figure 22 : a) Evolution en fonction de la vitesse de balayage de la voltampérométrie cyclique de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M ; b) Evolution de l'intensité anodique de la vague  $\text{Rh}_2^{5+}/\text{Rh}_2^{4+}$  de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  en fonction de la vitesse de balayage.

Afin de prouver la formation de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ , la diffusion à froid d'hexane dans une solution de 1 mM de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  mélangé à 2 mM de (TBA, TcesNH) dans le DCM permet la cristallisation d'aiguilles violettes. La structure résolue par diffraction des rayons X (DRX) indique que ces cristaux sont le sel de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  dans lequel le dimère est dianionique (Figure 23-a). La distance entre les deux centres métalliques est de 2,399(1) Å ce qui est similaire aux distances mesurées dans le cas de ligands axiaux acétonitrile (2,392(1) Å) ou pyridine (2,404(1) Å),<sup>24</sup> alors que cette longueur est raccourcie à 2,359(6) Å dans le cas de ligands chlorures.<sup>20b</sup> La distance Rh-N est de 2,239(4) Å dans notre structure alors que la distance Rh-Cl est de 2,474(5) Å. Sachant que les rayons covalents de l'azote, du chlore et du rhodium sont respectivement de 0,71 Å, 0,99 Å et 1,35 Å, on peut en déduire que l'interaction entre le rhodium et le ligand TcesNH<sup>-</sup> est plus faible qu'avec le ligand chlorure ce qui pourra favoriser la labilité de ce dernier. Les distances entre les atomes d'oxygène et le rhodium varient entre 2,036(2) et 2,052(2) Å comme dans le cas des dimères précédemment décrits.

<sup>20b, 24</sup>

La redissolution des cristaux de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  conduit bien aux mêmes caractéristiques d'absorption UV-visible et électrochimiques que celles du mélange de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  avec 2 équivalents de (TBA, TcesNH). Cette espèce est silencieuse en spectroscopie RPE ce qui est en accord avec un dimère possédant deux rhodium aux degrés d'oxydation + II. L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution en mode négatif d'une solution des cristaux dans le dichlorométhane indique un pic principal à 985,9669 uma (unité de masse atomique) et une distribution isotopique en très bon

accord avec le résultat attendu pour l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})]^{1-}$ . Ce résultat confirme le caractère labile du ligand TcesNH<sup>-</sup> dans les conditions d'analyse hautement diluées.

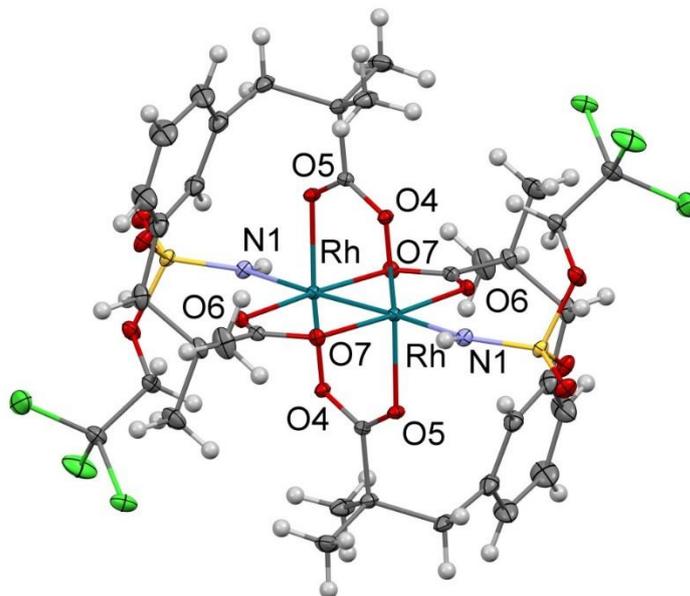


Figure 23 : Structure par diffraction des rayons X de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$ , les ions TBA ont été enlevés pour plus de clarté.

Nous avons vu que le sulfonamidure se coordine sur les deux positions axiales libres du dimère conduisant à un complexe symétrique. Cela entraîne des changements en spectroscopie UV-visible et en électrochimie. On peut néanmoins se demander si l'oxydation de ce complexe conduira à une différenciation des deux centres métalliques tant au point de vue électronique que de leur sphère de coordination.

## ii. Oxydation électrochimique : ET

Après avoir étudié l'effet de l'ajout de sulfonamidure sur le  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , notre intérêt se porte sur la première oxydation. Pour former l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  correspondant potentiellement au premier intermédiaire du mécanisme par PCET proposé par Berry, l'électrolyse d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  est effectuée après la première vague d'oxydation soit à + 0,49 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (Figure 21).

L'électrolyse est réalisée à température ambiante afin de ne pas ralentir le transfert d'électron. Elle est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible grâce à une fibre optique plongeant dans la solution. La première expérience est réalisée sur une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  avec deux équivalents de (TBA, TcesNH) et la seconde sur une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  préformé. Elles donnent les mêmes résultats. La bande à 606 nm de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  disparaît au profit de deux nouvelles bandes à 432 et 894 nm (Figure 24).

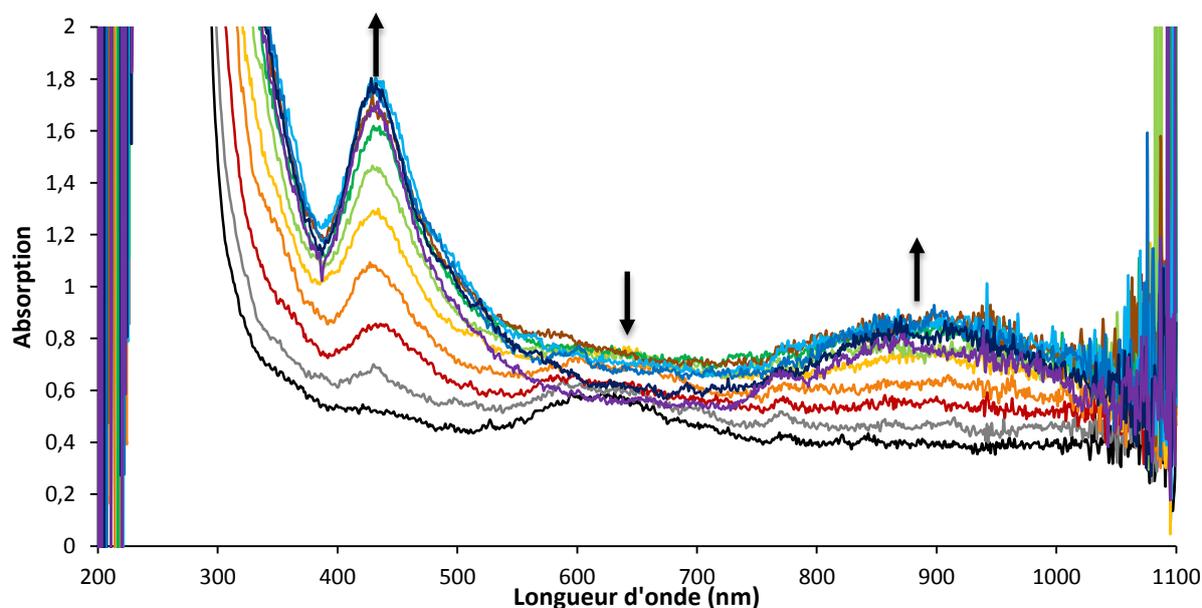


Figure 24 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution à 1 mM de  $Rh_2(esp)_2 + 2 \text{ éq (TBA, TcesNH)}$  dans le DCM +  $TBAPF_6 0,1 \text{ M}$  lors d'une électrolyse à  $+0,68 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ .

Après l'électrolyse, la voltampérométrie cyclique présente les deux vagues caractéristiques du dimère avec les ligands  $TcesNH^-$  mais également la vague d'oxydation de  $Rh_2(esp)_2$  sans ligand axial (Figure 25). Une fois le complexe oxydé, la labilité du ligand  $TcesNH^-$  est donc augmentée.<sup>15a</sup>

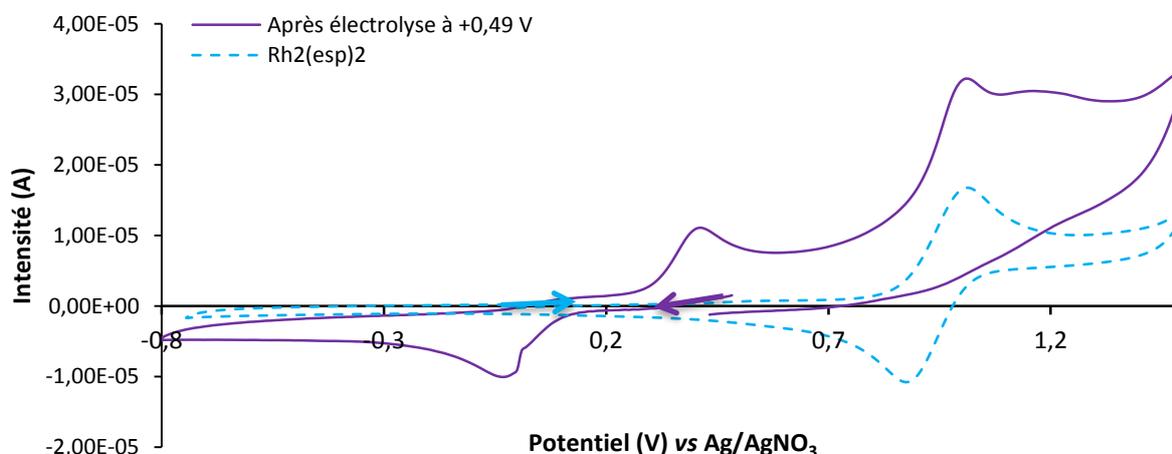


Figure 25 : Voltampérométrie cyclique d'une solution de  $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$  (1 mM) dans le DCM +  $TBAPF_6 0,1 \text{ M}$  après électrolyse à  $+0,49 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ .

Par spectroscopie RPE, plusieurs signaux sont visibles. Les signaux aux valeurs de  $g = 2,98 ; 2,20$  et  $1,84$  semblent correspondre à la même espèce. Quatre autres signaux présents à  $3,50 ; 1,94 ; 1,51$  et  $1,27$  correspondraient à d'autres espèces. Les positions axiales étant plus labiles sur le dimère de valence mixte, des échanges de ligands peuvent se réaliser et expliquer ce nombre de signaux. Kawamura a, en effet, montré que la nature des ligands axiaux peut avoir une grande importance sur les spectres RPE des dimères de rhodium.<sup>30</sup> Etant donné les conditions d'électrolyses, on peut postuler la présence d'au moins deux espèces :  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{1-}$  et  $[Rh_2(esp)_2]^+$ .

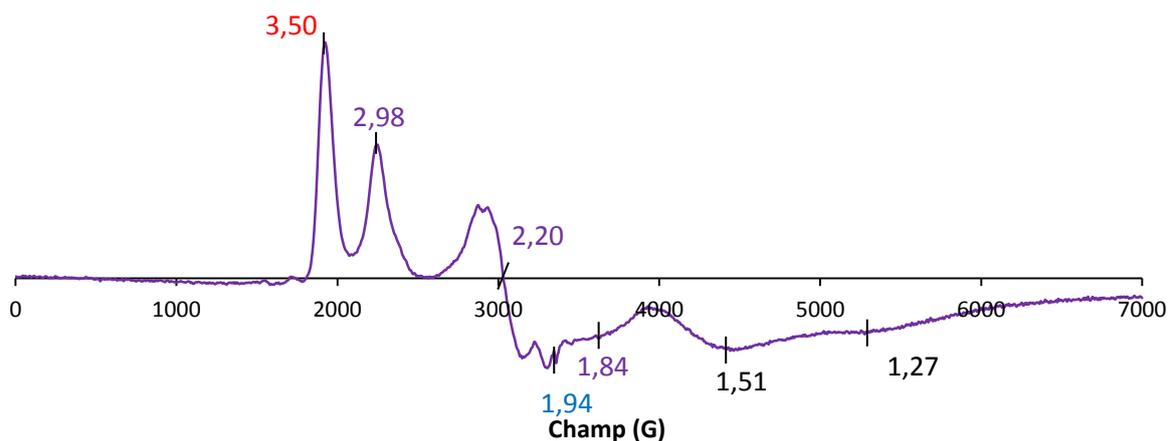


Figure 26 : Spectre RPE de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans le DCM +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M après électrolyse à + 0,49 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .

L'approche ET, PT devrait nous permettre de générer l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  puis l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  et donc de confirmer en partie cette hypothèse.

### b) Approche ET, PT

Après avoir obtenu les signatures des espèces formées au cours de l'approche PT, ET, il est nécessaire de savoir si la voie ET, PT conduit aux mêmes intermédiaires. L'oxydation est, cette fois, réalisée en premier. Elle est suivie de l'addition du sulfonamide obtenu par déprotonation du  $\text{TcesNH}_2$ .

#### i. Oxydation électrochimique de $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ en l'absence de sulfonamide : ET

Dans le but de former et de caractériser l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ , l'électrolyse d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est réalisée. Elle est effectuée à un potentiel de + 1,2 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  après la vague réversible de ce dimère (Figure 21– courbe bleue). La solution passe alors de la couleur verte à rouge.

La solution initiale présente deux bandes d'absorption à 427 et 641 nm (Figure 27). Il y a un décalage par rapport au spectre de la Figure 20 en particulier pour la bande de longueur d'onde plus élevée qui est à 662 nm. Cela peut s'expliquer par la présence de sel de fond. En effet, l'équipe de Berry avait observé aussi un décalage de 25 nm en présence de sel de fond dans des conditions similaires.<sup>20b, 24</sup> Après le passage de 1,98 C dans la solution, ce qui correspond à l'oxydation à un électron de l'ensemble du  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , les bandes caractéristiques du  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  disparaissent au profit de trois nouvelles bandes à 387, 528 et 783 nm. Berry avait réalisé lui aussi l'électrolyse d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  dans le même solvant mais à un potentiel plus élevé de + 1,55 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .<sup>20b</sup> Il avait observé l'apparition de deux bandes à 500 et 810 nm qu'il avait attribué à un mélange des espèces  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ . Les chlorures proviennent du DCM qui commence à être oxydé au potentiel appliqué par Berry. Dans notre cas, la présence de deux points isobestiques à 589 et 663 nm nous permet d'affirmer qu'une seule nouvelle espèce est formée et qu'elle ne correspond pas à  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  puisqu'elle présente un spectre différent. D'autre part, on retrouve la voltampérométrie cyclique initiale ce qui est compatible avec la formation de l'espèce souhaitée :  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$

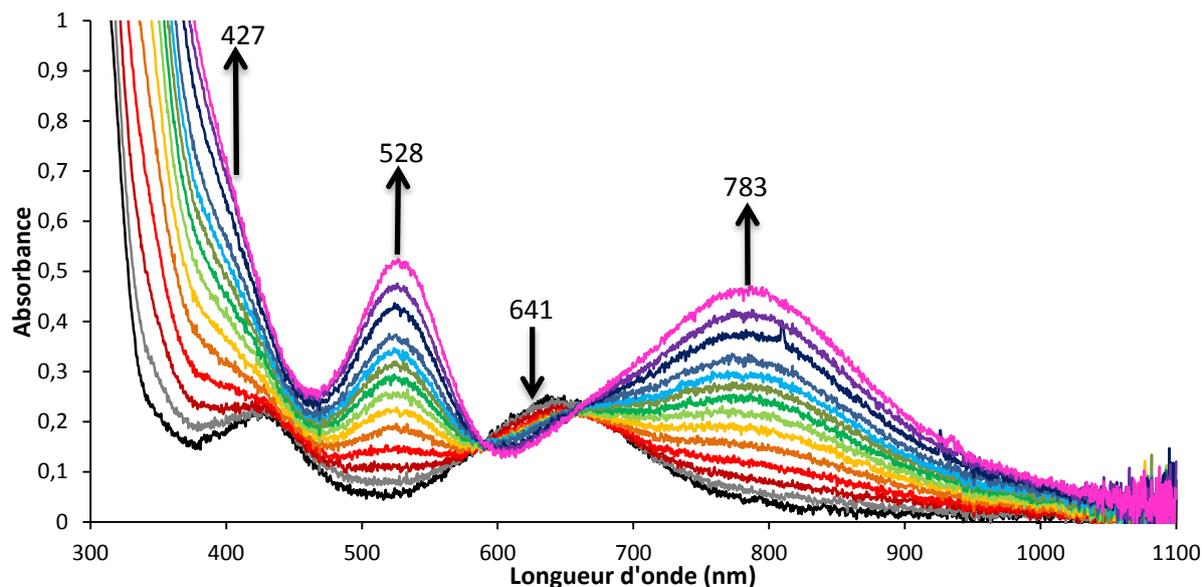


Figure 27 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible au cours de l'électrolyse à + 1,20 V vs Ag/AgNO3 d'une solution de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

L'analyse RPE de la solution électrolysée présente deux signaux aux valeurs de g à 3,50 et 1,89, différents du signal rhombique observé pour [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>1-</sup> (g<sub>x</sub> = 2,05 ; g<sub>y</sub> = 1,97 ; g<sub>z</sub> = 1,94) (Figure 28). La configuration électronique des espèces peut être déduite de leurs spectres RPE. En effet, la mesure d'un tenseur g proche de 2 est diagnostique d'une configuration <sup>2</sup>B<sub>1u</sub>, c'est-à-dire (σ)<sup>2</sup>(π)<sup>4</sup>(δ)<sup>2</sup>(π\*)<sup>4</sup>(δ\*)<sup>1</sup>, alors que des signaux plus larges avec des valeurs de g allant de 4 à 1 sont caractéristiques d'une configuration <sup>2</sup>E<sub>g</sub>, (σ)<sup>2</sup>(π)<sup>4</sup>(δ)<sup>2</sup>(δ\*)<sup>2</sup>(π\*)<sup>3</sup> (Annexe 1).<sup>16b, 20a, 26</sup> Ici, ces signaux peuvent correspondre à un dimère de rhodium de valence mixte + II et + III sans ligand axial. En effet, dans le cas de [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>1-</sup>, les valeurs de g sont toutes proches de 2 indiquant une configuration <sup>2</sup>B<sub>1u</sub> comme ce qui avait été déterminé par Berry.<sup>20</sup> En l'absence de ligand en position axial, la configuration <sup>2</sup>E<sub>g</sub> est privilégiée ce qui est compatible avec la large gamme de g obtenue, comme cela a déjà été observé pour le dimère Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>.<sup>26</sup> Nous pouvons donc affirmer que l'espèce formée est bien le dimère oxydé [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

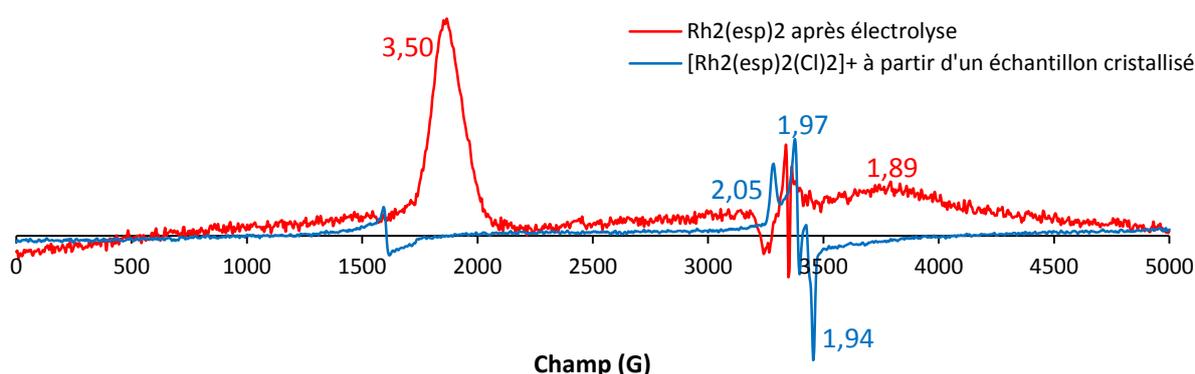


Figure 28 : Comparaison des spectres RPE à 10 K de [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M (rouge) et [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1 mM) dans le DCM (bleu), cavité soustraite.

En conclusion, nous avons pu par cette approche générer et caractériser l'espèce [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> de façon très propre. Nous allons à présent étudier la coordination du sulfonamidure à cette espèce.

## ii. Coordination du sulfonamidure à l'intermédiaire $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ : PT

Suite à la formation de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  par électrolyse, deux équivalents de (TBA, TcesNH) sont ajoutés. La couleur de la solution passe de rouge à orange instantanément. Les bandes caractéristiques de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  disparaissent complètement au profit de deux nouvelles bandes à 440 et 880 nm (Figure 29). Cela semble corrélé avec la formation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ . En effet, la présence de ligand TcesNH<sup>-</sup> va augmenter l'énergie de l'orbitale  $\sigma^*$  augmentant la différence d'énergie entre les orbitales frontières par rapport à celle de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  ce qui correspond bien au déplacement de la bande la moins énergétique dont la longueur d'onde passe de 783 nm pour le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  à 894 nm en présence de (TBA, TcesNH).

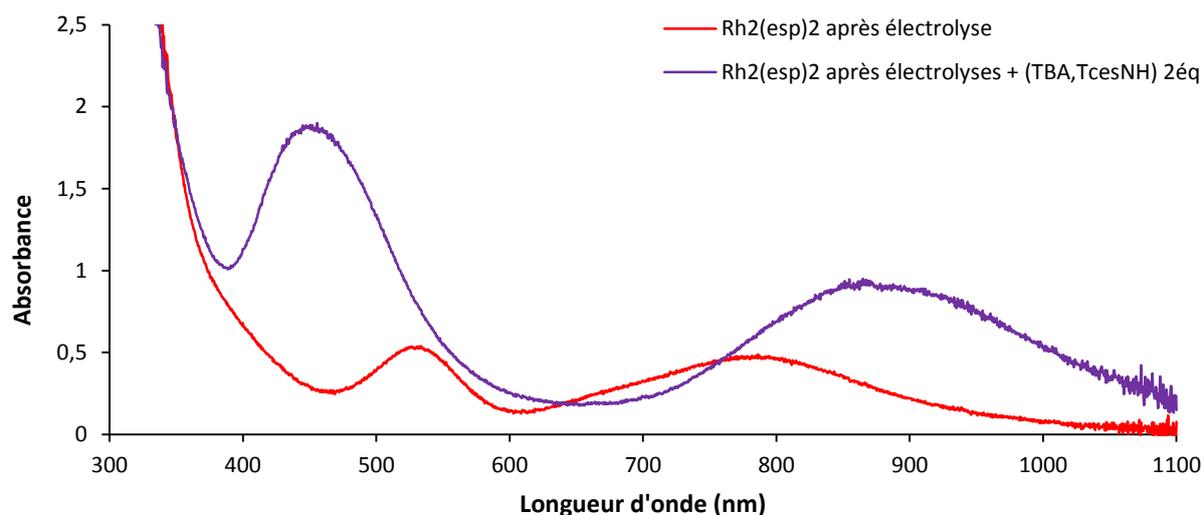


Figure 29 : Spectres d'absorption UV-visible de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M après électrolyse à +1,2 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> puis ajout de 2 éq de (TBA, TcesNH).

La voltampérométrie cyclique est également modifiée ce qui suggère la coordination de TcesNH<sup>-</sup> en positions axiales (Figure 30). En effet, elle présente une première vague irréversible avec des potentiels de pics  $E_a = +0,47$  et  $E_c = +0,08$  V et une seconde vague irréversible  $E_a = +1,12$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. La vague de réduction du couple Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>II</sup> à +0,08 V a une intensité plus importante que celle d'oxydation indiquant que l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  est donc prédominante dans le milieu. Une autre vague est présente à  $E_a = +0,88$  V. Cette vague correspond à l'oxydation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ . En effet, le balayage de la voltampérométrie cyclique commençant à +1,40 V, le solvant peut être oxydé libérant des chlorures qui peuvent alors s'échanger avec le TcesNH<sup>-</sup>. En effet, l'électrolyse que nous avons réalisé après cette vague conduit à un spectre d'absorption UV-visible possédant les deux bandes à 500 et 810 nm caractéristiques de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  comme cela a déjà été observé par Du Bois.<sup>15a</sup> La formation de cette espèce entraîne par ailleurs la diminution d'intensité de la seconde oxydation de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Cependant, nous avons observé par absorption UV-visible que l'ajout de (TBA, TcesNH) sur  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  permet de former  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ .

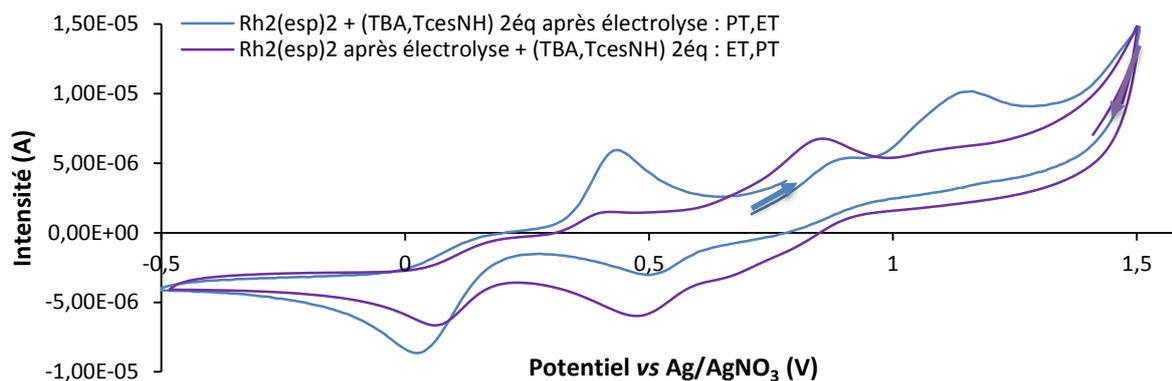


Figure 30 : Voltampérométries cycliques après ajout de (TBA, TcesNH) (2eq) sur une solution électrolysée à +1,2 vs Ag/AgNO<sub>3</sub> de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

L'analyse par spectroscopie RPE de la solution précédemment formée par l'approche ET, PT montre quant à elle un mélange d'au moins deux espèces (Figure 31). En effet, en plus du signal à  $g = 3,50$  du  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ , le signal correspondant à une géométrie rhombique est également présent. Ils sont attribués au dimère de rhodium à valence mixte (+ II, + III),  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  en configuration électronique  $^2E_g$ . Des dédoublements de bandes sont également observés, ce qui peut s'expliquer par le couplage hyperfin avec le spin nucléaire valant 1 de l'azote. La présence de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  en voltampérométrie cyclique justifie la présence d'un signal dont la valeur de  $g$  est proche de 2.

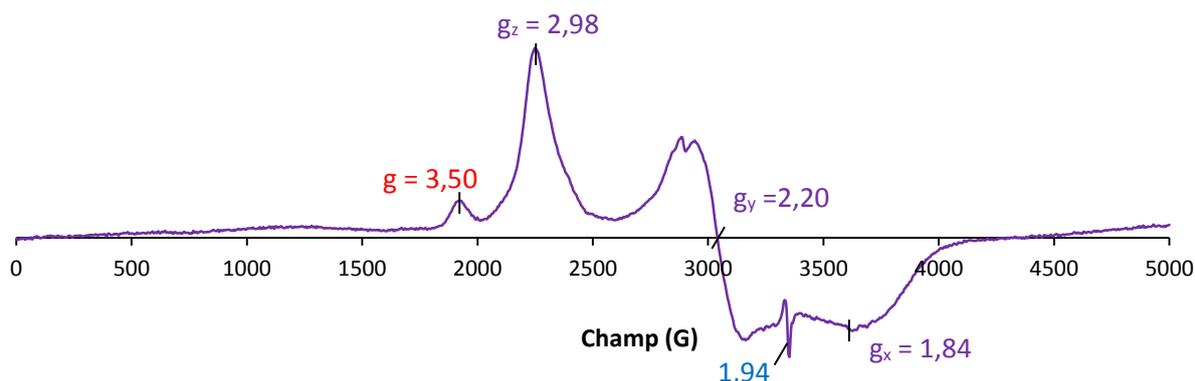


Figure 31 : Spectre RPE de la solution de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M après électrolyse à +1,2 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> puis ajout de 2 éq de (TBA, TcesNH), cavité soustraite.

L'ajout de (TBA, TcesNH) sur une solution électrolysée de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> entraîne donc la formation d'une nouvelle espèce qui semble correspondre à  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ . Cette espèce est similaire à celle obtenue par l'approche PT, ET montrant que les deux voies sont équivalentes et conduisent au même intermédiaire réactionnel. Mais les impuretés formées semblent dépendre de l'approche choisie. En effet, l'approche PT, ET favorise la formation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  alors qu'avec l'approche ET, PT, c'est la formation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  qui est principalement observée.

### c) Par oxydation chimique

L'électrolyse entraînant un mélange d'espèces, nous avons cherché à générer l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  plus proprement par oxydation chimique de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Un oxydant à un électron est choisi : le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  qui est l'oxydant conjugué du chromophore bien

connu  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .<sup>31</sup> Cette expérience constitue donc un premier pas vers l'oxydation photochimique du dimère.

La synthèse du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  se réalise par oxydation du précurseur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  en milieu acide fort par  $\text{PbO}_2$  puis ajout d'une solution saturée de  $\text{KPF}_6$ , ce qui entraîne la précipitation du produit souhaité.<sup>32</sup> La poudre verte est ensuite séchée longuement sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau et conservée au congélateur pendant quelques mois. Malgré l'apparente facilité de cette réaction, certains échantillons n'ont pas pu être séchés correctement ce qui entraîne une réduction du complexe reconnaissable par sa couleur orange. Un lavage à l'éther peut aider à entraîner les traces d'eau et à sécher plus facilement le produit. Ce complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  étant très peu soluble dans le DCM, notre étude a été poursuivie dans l'acétone qui est un solvant plus polaire et peu coordinant.

Le spectre d'absorption de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  dans l'acétone présente les deux bandes caractéristiques de ce complexe à 421 et 680 nm. Cet oxydant se dégrade très rapidement en solution conduisant à l'apparition de la bande à 450 nm caractéristique de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , mais son ajout rapide à froid dans une solution de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  entraîne sa réduction instantanée simultanément à l'oxydation du dimère de rhodium comme l'indique le changement spectral de la solution. L'ajout d'un équivalent d'oxydant fait disparaître la bande à 597 nm du dimère initial et apparaît celle à 900 nm qui correspond bien à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  (Figure 32-a). L'absorption du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  empêche toutes observations pour des longueurs d'onde inférieures à 580 nm. Le spectre RPE de cette solution permet d'obtenir un signal rhombique avec trois valeurs de g de 2,81 ; 2,16 et 1,84 et un signal très fin à  $g = 1,95$  (Figure 32-b). Le signal rhombique est très proche de celui obtenu par voie électrochimique, même si un léger décalage est observé. L'absence de dédoublement peut en expliquer la raison. De plus, l'oxydation chimique est plus propre que l'oxydation électrochimique. Le signal radicalaire ne semble pas correspondre à un radical purement organique  $\text{TcesNH}^\bullet$  car, lorsque nous avons voulu le générer en mélangeant le sulfonamide avec un équivalent de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , aucun signal n'a été observé par RPE sûrement à cause de la dimérisation des radicaux. En revanche, la valeur de ce signal à 1,95 est très proche de celui déjà observé pour  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$ . Il est donc possible que ce signal soit plutôt dû à cette espèce, des chlorures ayant pu être libérés dans le milieu par le précurseur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ . Malgré cette espèce présente en faible quantité, le spectre RPE de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  correspond bien à une configuration  $^2E_g$  et un spin  $\frac{1}{2}$ .

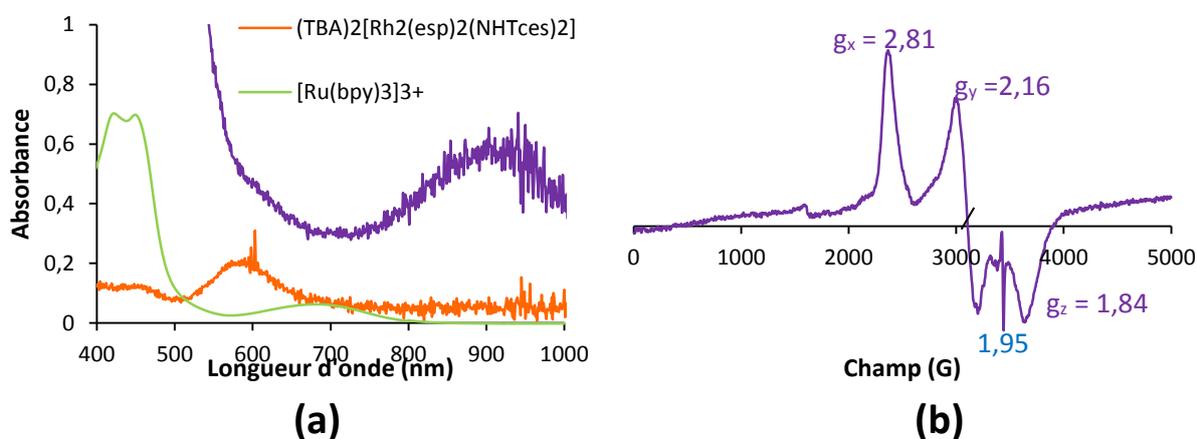


Figure 32 : a) Evolution à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  du spectre UV-visible d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans l'acétone lors d'ajout d'un équivalent de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ ; b) Spectre RPE d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  (1 mM) mesuré à 10 K.

La spectrométrie de masse de cette solution permet de compléter notre connaissance de l'espèce monoxoydée. Un pic à 1209,8579 uma (Figure 33) correspondant au complexe  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  a été observé. Les sulfonamidures conservent donc leurs protons lors de l'oxydation. Il est à noter qu'un pic plus intense est également visible à 983,9671 uma, correspondant au dimère non oxydé ayant perdu un ligand TcesNH<sup>-</sup>.

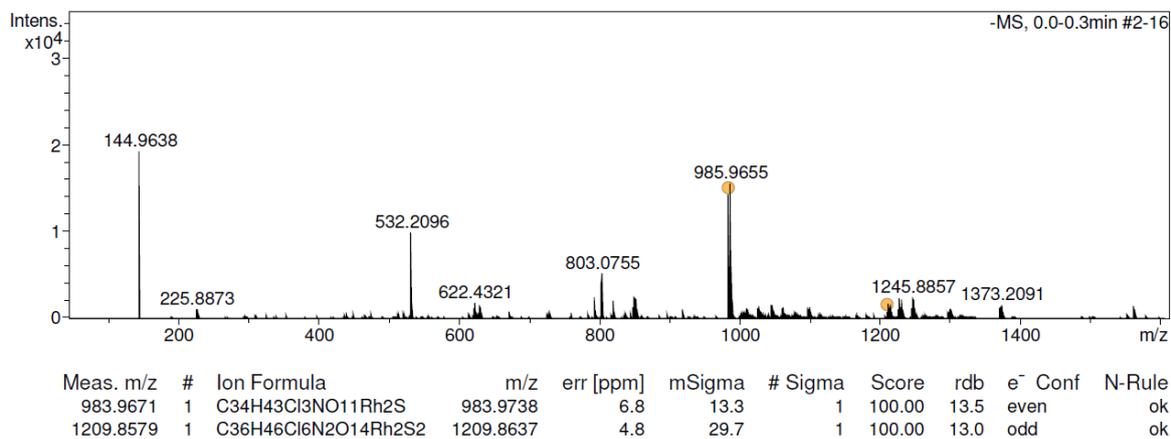


Figure 33 : Analyse par ESI-MS d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  (1 mM) dans l'acétone.

Différents tests ont été menés afin de cristalliser l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ . Lorsque celle-ci est générée par le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , une paire d'ion se forme entre le dimère de rhodium et l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (Figure 34). Cependant le dimère est isolé sous forme réduite car un seul complexe de ruthénium + II est présent dans la maille. Le Tris(4-bromophenyl)aminium hexachloridoantimonate ou Magic Blue, utilisé par Berry pour cristalliser  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$ , conduit à un échange de ligand entre TcesNH<sup>-</sup> et les chlorures conduisant à la même structure que l'auteur cité, même lorsque l'oxydant est introduit en faible quantité.<sup>20b</sup> D'autres oxydants tels que les persulfates, les hexafluoroantimonates, les periodates ou encore  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  ont été testés. Cependant la structure obtenue est toujours celle du dimère non oxydé  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  même à froid et sous atmosphère inerte. Un échantillon après électrolyse a également été cristallisé mais sans succès.

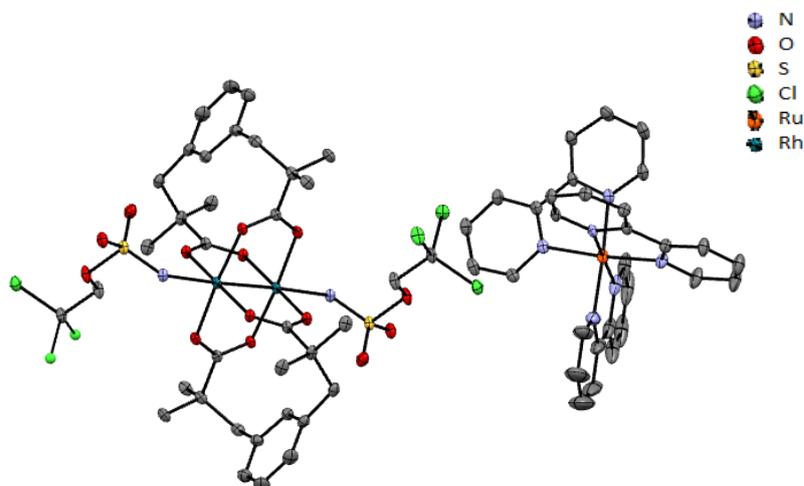


Figure 34 : Structure obtenue par DRX de la paire d'ions  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3], [\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  formée par diffusion lente d'hexane à -20 °C dans une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  (1 mM) dans le DCM ; les protons ont été omis pour plus de clarté.

#### d) Nature électronique de l'espèce $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$

La spectroscopie RPE nous a indiqué que l'oxydation a lieu sur les centres métalliques. Des calculs DFT ont été réalisés avec l'aide du Pr. Vincent Gandon de l'équipe de catalyse moléculaire de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay dans le but de localiser plus précisément la densité de spin de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ . L'optimisation de géométrie réalisée pour l'espèce non oxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  donne une bonne correspondance avec la structure par DRX (Figure 35 - a) ce qui nous permet de valider la base et les fonctionnelles choisies pour ce calcul : M06L/ Rh = LANL08(f) ECP ; autres atomes = 6-31G(d,p). La structure de l'espèce oxydée a ensuite été optimisée. Elle présente une géométrie octaédrique sur les deux rhodium. Les deux ligands axiaux conservent les hydrogènes sur les azotes ce qui est observé par l'analyse par spectrométrie de masse. L'étude NBO de l'espèce oxydée à l'état doublet indique que la densité de spin est répartie sur les deux centres métalliques de manière identique montrant ainsi que la valence mixte est complètement délocalisée (Figure 35 - b).

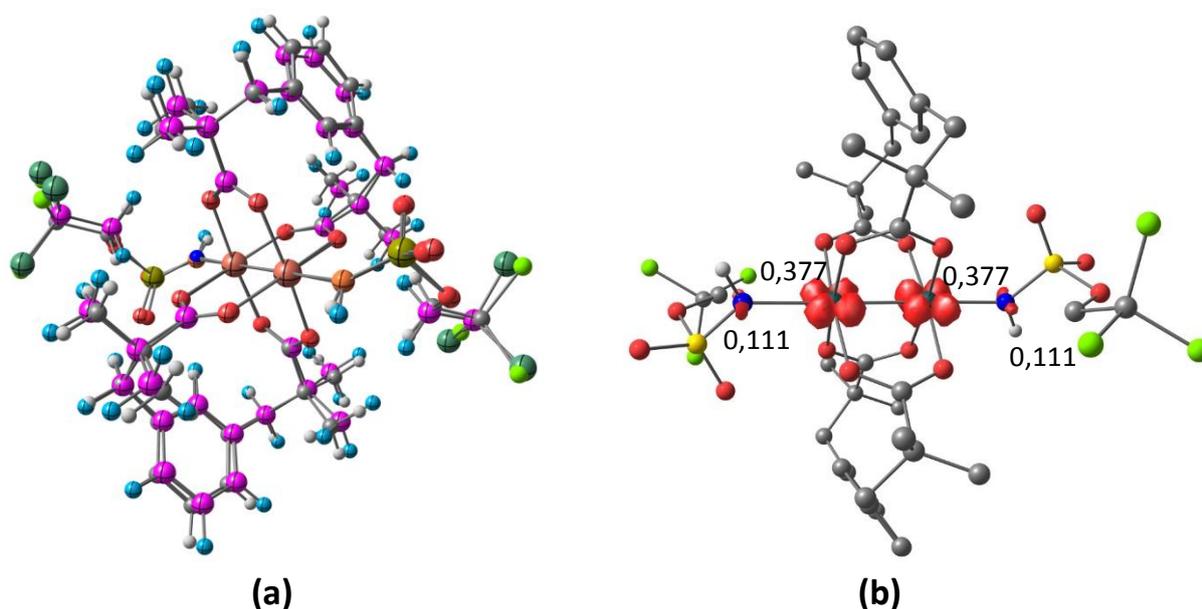


Figure 35 : a) Comparaison entre la structure DRX et l'optimisation de géométrie calculée pour un spin nul de l'espèce non oxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  ; b) Structure et densité de spin calculé pour l'espèce oxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  (doublet).

L'intermédiaire  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  peut donc être formé par :

- électrolyse de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  puis ajout de (TBA , TcesNH)
- électrolyse de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$
- oxydation chimique de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ .

Il a ainsi pu être caractérisé par spectroscopies UV-visible et RPE, par électrochimie et par spectrométrie de masse. Des calculs ont pu venir confirmer certaines hypothèses.

D'après le mécanisme par PCET proposé par Berry, cette espèce n'est pas l'espèce active ; il faut enlever un deuxième électron pour atteindre l'espèce métal-nitrène. <sup>20b</sup> La prochaine étape a donc consisté à étudier cette seconde oxydation.

#### 4. Etude du second transfert PCET

Lors de la seconde oxydation, Berry suppose que le ligand amido  $\text{TcesNH}^-$  perd un proton conduisant ainsi l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NTces})(\text{NHTces})]^{1-}$  supposée être de type métal-nitrène.<sup>20b</sup> En condition catalytique le nitrène est formé grâce à la présence de carboxylate qui joue le rôle de base lors de la formation de l'iminoiodane (Figure 4). Berry a cependant montré qu'une base faible comme  $\text{SO}_4^{2-}$  est capable de déprotoner la source d'azote.<sup>20b</sup> Dans notre cas,  $\text{TcesNH}^-$  peut jouer le rôle de base et ainsi entraîner la formation de l'espèce active.

Nous nous sommes donc proposés de former et de caractériser ce second intermédiaire peu connu. Le défi est donc d'autant plus grand que cette molécule est supposée être l'espèce réactive donc difficile à détecter. Deux méthodes ont donc été testées : l'oxydation électrochimique et l'oxydation chimique.

##### a) Par voie électrochimique

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'oxydation électrochimique dans le but de générer le second intermédiaire. Pour cela, suite à la formation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  par l'approche ET, PT, une seconde électrolyse est réalisée à température ambiante en appliquant un potentiel de + 1,35 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, c'est-à-dire après la seconde vague d'oxydation de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  (Figure 21 - courbe orange). La solution passe de rouge à brune après avoir consommé 1,33 C qui est la quantité de charge nécessaire pour oxyder la totalité de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ . L'évolution du spectre UV-visible lors de l'électrolyse nous informe que deux nouvelles bandes apparaissent à 532 et 697 nm (Figure 36). Les croisements des courbes n'étant pas des points isobestiques parfaits, plusieurs espèces semblent être formées. De plus, les bandes à 432 et 894 nm sont diminuées et subissent un déplacement, respectivement, vers 484 et 813 nm ce qui laisse penser que l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  est notamment formée comme cela avait été observé par Berry.<sup>20b</sup> Cela est confirmé par la voltampérométrie cyclique qui présente une vague réversible à  $E_{1/2} = +0,86$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, attribuée au couple  $\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}$  de ce dimère. Cependant l'apparition de nouvelles bandes à 532 et 697 nm ne correspondant à aucune espèce déjà caractérisée permettent de supposer la formation de l'espèce dioxydée. Malheureusement, l'analyse RPE de cet échantillon qui aurait pu confirmer cette hypothèse n'a pas pu être réalisée (car le tube s'est cassé).

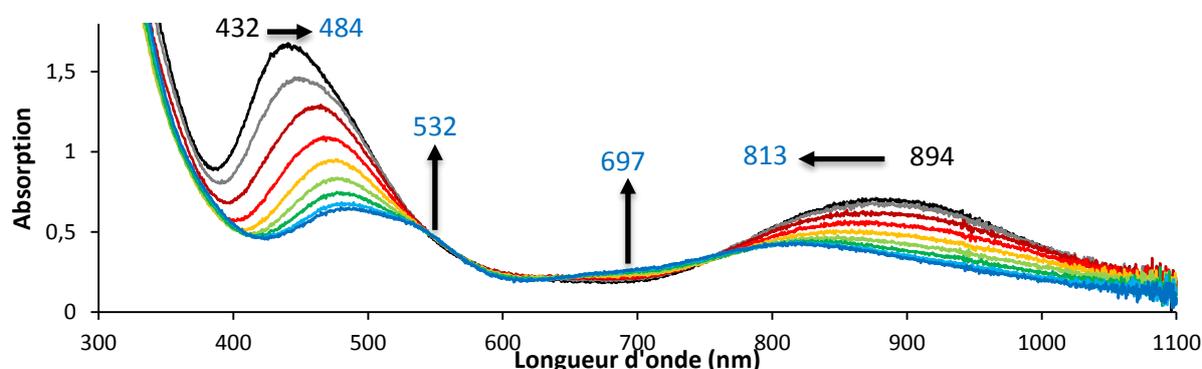


Figure 36 : Evolution du spectre UV-visible d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub>, 0,1 M traitée par l'approche PT, ET puis électrolysée à + 1,35 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>.

Nous avons répété l'expérience en présence d'un excès de (TBA, TcesNH) dans le but d'éviter la formation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  et de favoriser le départ du proton nécessaire à ce PCET. Pour cela, après avoir électrolysé une première fois à + 0,49 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> une solution contenant le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  et deux équivalents de (TBA, TcesNH) afin de former l'espèce monoxydée, une seconde électrolyse à + 1,35 V a été réalisée. On a alors observé que les bandes en absorption UV-visible sont décalées de 432 et 894 nm à 476 et 848 nm (Figure 37-a) ce qui suggère que l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  est transformée en l'espèce dioxydée ou, partiellement, en  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$ . La voltampérométrie cyclique semble confirmer cette dernière hypothèse car elle présente une vague à un potentiel de pic de + 0,88 V caractéristique de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$  (Figure 37-b). En plus du dimère chloré, la différence d'intensité des vagues irréversibles à un potentiel anodique de + 0,47 V et un potentiel cathodique de + 0,09 V indique la présence de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  montrant ainsi un mélange d'espèce pouvant concorder avec l'évolution spectrale. L'analyse par spectroscopie RPE indique une bande intense à  $g = 3,80$  et d'autres bandes larges ce qui confirme un mélange d'espèces.

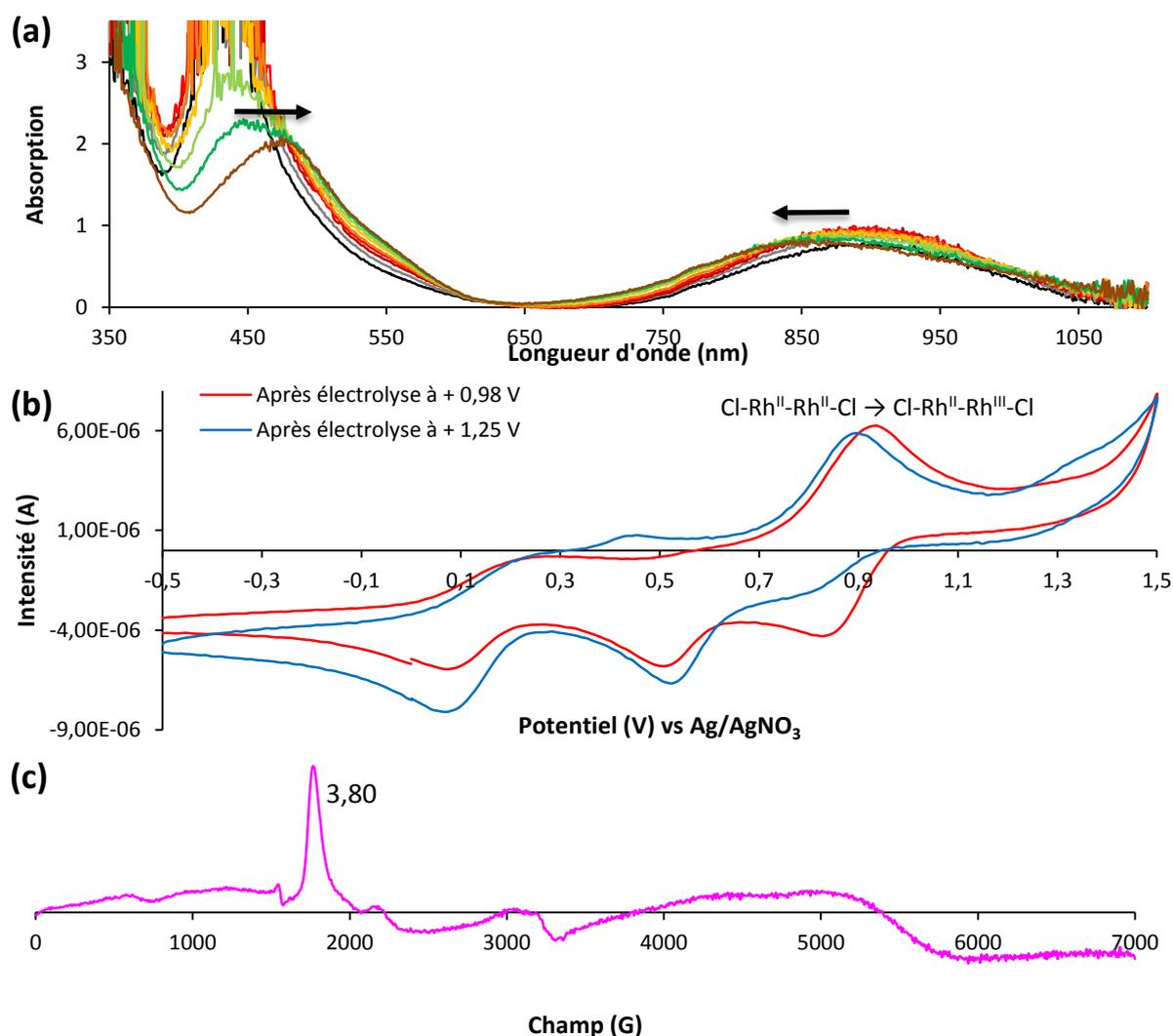


Figure 37 : a) Effet sur le spectre d'absorption UV-visible d'une électrolyse à + 1,35 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> de la solution de (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>] (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M ; b) Voltampérométrie cyclique de cette même solution (courbe brune) et celle de (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>] (1 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M après électrolyse à + 0,98 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> ; c) Spectre RPE après électrolyse à + 1,35 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> de la solution de (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>] (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

Les changements observés sont similaires pour les deux expériences : l'électrolyse favorise la formation de plusieurs espèces sûrement due à l'échange de ligands axiaux par des chlorures par exemple.

### b) Par voie chimique

L'électrochimie ne conduisant pas à une transformation propre, nous nous sommes tournés vers l'oxydation chimique.

L'oxydation chimique d'une solution de  $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$  dans l'acétone à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  par 2 équivalents de  $[Ru(bpy)_3]^{3+}$  entraîne le déplacement de la bande à 900 nm, sonde de l'espèce  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{1-}$ , à 858 nm (Figure 38). Ce décalage est plus faible que dans le cas de l'électrolyse. Il n'y a, en effet, pas de formation de  $[Rh_2(esp)_2Cl_2]^{1-}$  dans ce solvant non chloré et les changements observés sont donc attribués à la seule formation de l'espèce dioxydée. Cependant, là encore la forte absorption du complexe  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  masque toutes bandes entre 250 et 580 nm ce qui ne permet pas de suivre l'évolution de la bande à 432 nm. La précipitation de ce complexe de ruthénium en présence du dimère de rhodium empêche de réaliser une extrapolation par soustraction de spectre. Cette précipitation semble correspondre à la formation d'une paire d'ions entre le complexe  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  et le dimère  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$  comme celle qui a pu être caractérisée par DRX. D'autres oxydants moins colorés que les complexes de ruthénium ont été essayés tels que  $BF_4NO$ ,  $PhI(OAc)_2$  ou encore  $Ce(SO_4)_2$ . Malheureusement, il est nécessaire d'ajouter un excès d'oxydant pour qu'un changement soit observé par spectroscopie d'absorption UV-visible ce qui empêche un bon contrôle de la réaction.

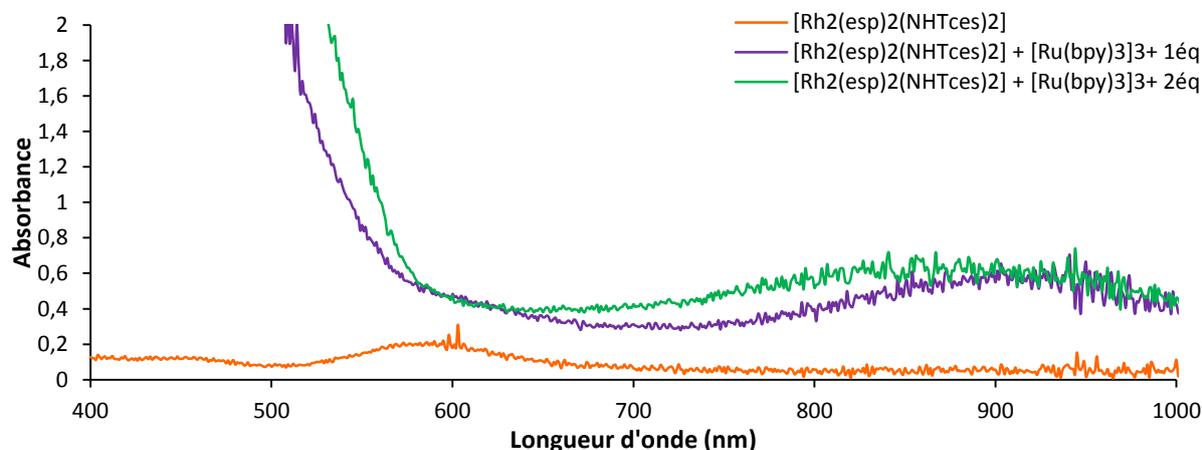


Figure 38 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de  $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$  (0,8 mM) dans l'acétone à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  en fonction de la quantité de  $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$  ajoutée.

L'analyse par spectrométrie de masse n'a permis de mettre en évidence que la présence de  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{1-}$ . L'espèce doublement oxydée n'est pas visible. Cette espèce étant peu stable, sa détection par cette méthode d'analyse n'est pas possible.

Cependant, le spectre RPE de la solution de  $[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$  ayant réagi avec deux équivalents de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  met en évidence trois signaux avec des valeurs de g à 3,05 ; 2,00 et 1,60 (Figure 39-a, courbe verte). Le tenseur à 2,00 peut provenir d'un radical organique mais la largeur du signal semble indiquer un couplage avec au moins un centre métallique. Il est donc possible qu'un des ligands axiaux ait été oxydé sous forme radicalaire. Les deux autres valeurs de g peuvent être associées

à un nouveau dimère de rhodium. Leur forme s'apparente à une espèce de valence mixte comme obtenue précédemment, mais avec des ligands axiaux différents étant donné la différence des valeurs de tenseurs. Ces données semblent donc indiquer la formation de l'espèce dioxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NTces})(\text{NHTces})]^{1+}$  sous forme d'un métal-nitrène radical.

Plus le temps entre l'ajout d'oxydant et le prélèvement augmente, plus la bande à  $g = 3,50$  caractéristique de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  pousse et celles présentées ci-dessus diminuent. Cela montre que l'espèce dioxydée se dégrade très rapidement même à  $-30\text{ °C}$  (Figure 39 - a). L'ensemble des signaux attribués à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NTces})(\text{NHTces})]^{1+}$  diminuent lorsque la mesure est réalisée à  $30\text{ K}$  et à  $50\text{ K}$  mais ils sont retrouvés quand la température est à nouveau diminuée (Figure 39-b). On peut donc penser que le radical organique est bien couplé avec le radical métallique. L'analyse par spectroscopie RPE à basse température permet de localiser les électrons et ainsi de stabiliser une forme de type  $\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}-\text{N}^{\bullet}$ , expliquant la présence d'un signal. L'augmentation de cette température va entraîner l'apparition d'un couplage entraînant la disparition du signal. Cette espèce s'apparente à un dimère de valence mixte de classe II d'après la classification de Robin-Day, la présence d'une bande d'absorption dans l'infra-rouge appuyant cette hypothèse.

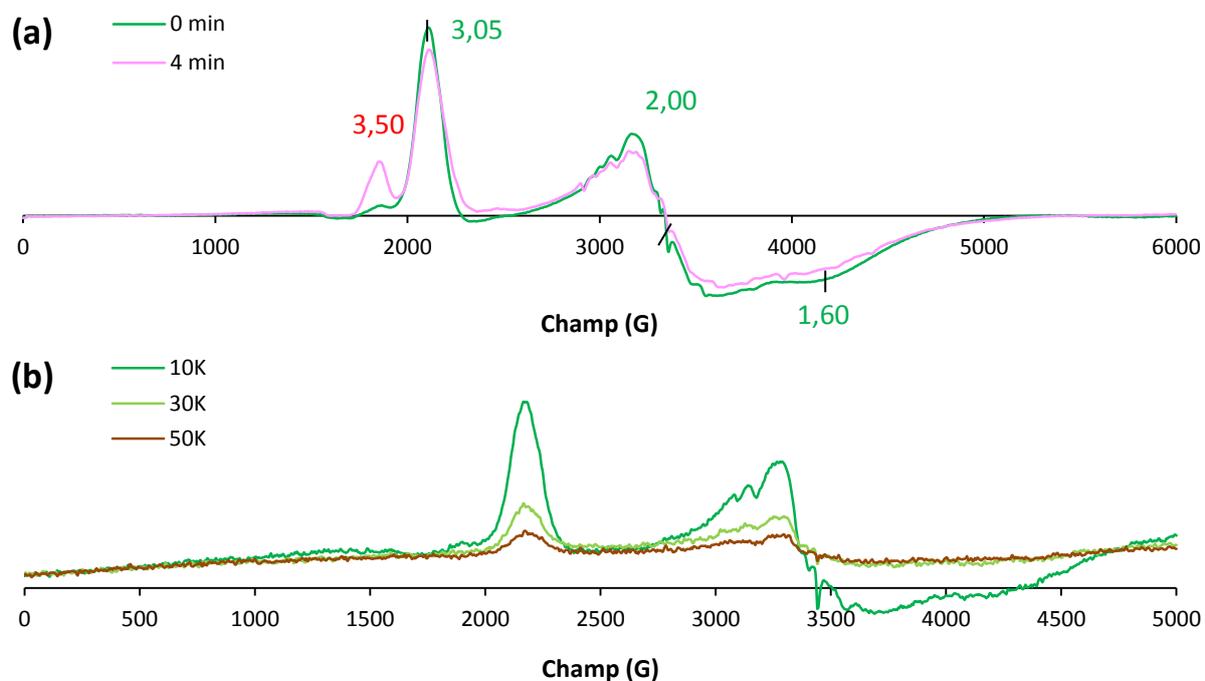


Figure 39 : Evolution du spectre RPE mesuré à  $10\text{ K}$  d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  ( $1\text{ mM}$ ) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  ( $2\text{ mM}$ ) dans l'acétone a) selon le temps entre l'ajout du complexe de ruthénium et le prélèvement ; b) selon la température de mesure.

Afin de mieux comprendre ces résultats, nous nous sommes intéressés aux différents états électroniques possibles de l'espèce métal-nitrène postulée par Berry. En effet, le couplage possible entre les centres métalliques ainsi que la capacité du nitrène à être à l'état triplet ou singulet peuvent conduire à trois états de spin pour l'espèce dirhodium-nitrène de multiplicité 1, 3 ou 5 (Figure 40). Cependant, il est possible que la charge oxydante soit répartie sur les centres métalliques et le ligand NTces, donnant lieu à une espèce métal-nitrène radical. Deux états de spins sont alors possibles de multiplicité 1 ou 3. Enfin si l'ensemble des oxydations ont lieu sur les rhodium, le ligand NTces est de type imido ce qui peut conduire à deux états singulets distincts ou un état triplet.

Nature du ligand RN-	Nitrène				Nitrène-radical		Imido		
	R-N:				R-N <sup>•</sup> ⊖		R-N: 2⊖		
DO Rh-Rh (configuration d <sup>n</sup> )	+ II / + II (d <sup>7</sup> / d <sup>7</sup> )				+ II / + III (d <sup>7</sup> / d <sup>6</sup> )		+ III / + III (d <sup>6</sup> / d <sup>6</sup> )	+ II / + IV (d <sup>7</sup> / d <sup>5</sup> )	
Spin RN	0		1		1/2		0	0	
Spin Rh	0	1	0	1	0	1/2	0	0	1
Multiplicité totale (2S+1)	1	3	3	5	1	3	1	1	3

Figure 40 : Etats électroniques possibles du complexe [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NTces)(NHTces)]<sup>1-</sup>.

L'ensemble des résultats précédents conduit à penser que l'espèce que nous avons obtenu correspond à un dimère de rhodium de valence mixte (+ II, + III) de type <sup>2</sup>E<sub>g</sub> possédant un ligand radicalaire TcesN<sup>•</sup>. Cela est confirmé par les calculs DFT (Figure 41). En effet, les états singulet et triplet de l'espèce dioxydée et déprotonée ont été modélisés. La différence d'énergie entre ces deux états est de 2,4 kcal/mol indiquant que l'état triplet est légèrement plus stable. La densité de spin indique bien une densité de 0,971 sur l'azote ayant perdu un proton. Le rhodium directement lié à cet azote a une densité de 0,543 tant dit que celle de l'autre centre métallique est de 0,273. Par conséquent, cette espèce correspondrait plutôt à un dimère Rh<sup>III</sup>-Rh<sup>II</sup>-N<sup>•</sup> qui devrait être silencieux par spectroscopie RPE. Mais l'influence de la température sur les signaux obtenus tend à indiquer un complexe dinucléaire de valence mixte de classe II pouvant expliquer la différence entre les résultats expérimentaux et théoriques. Des études complémentaires sont en cours pour examiner cette hypothèse.

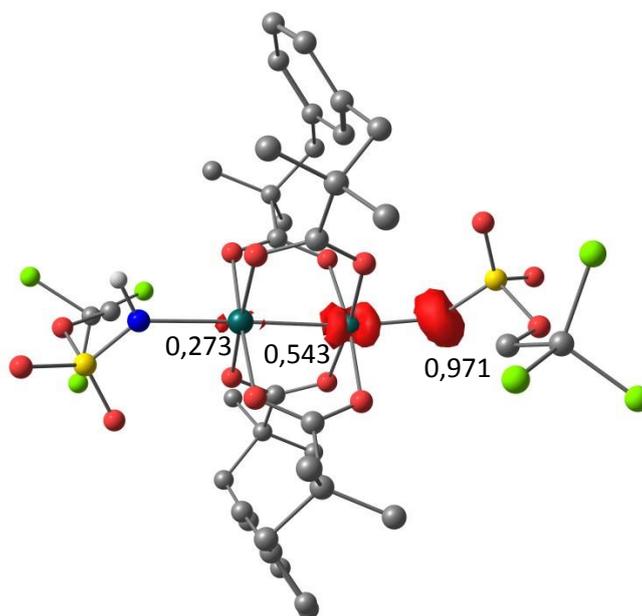


Figure 41 : Carte de la densité de spin de l'espèce [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NTces)(NHTces)]<sup>1-</sup> (S = 3) modélisée par calcul DFT.

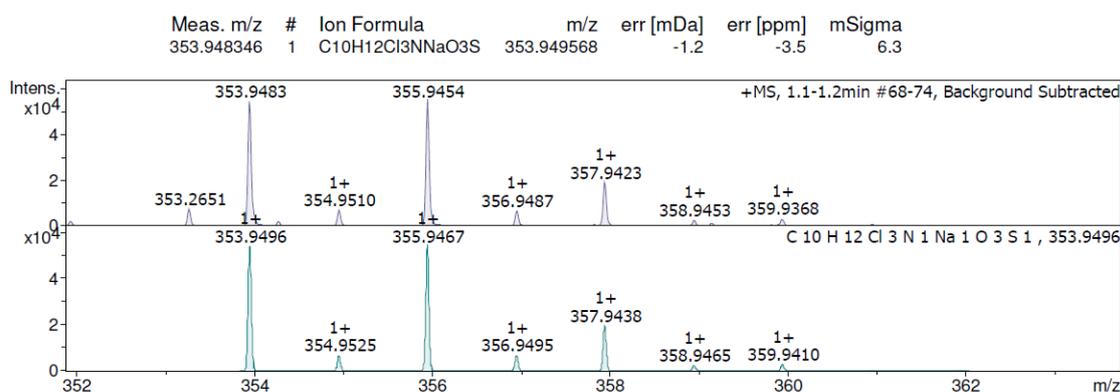
La deuxième espèce oxydée a donc pu être caractérisée malgré sa grande réactivité. Cela met en évidence un radical porté par l'azote déprotoné d'un ligand TcesNH<sup>-</sup> axial avec une valence mixte + II et + III sur les centres métalliques correspondant à une espèce métal-nitrène radical (contrairement à

l'espèce métal-nitrène proposée dans la littérature). L'espèce est très sensible et se dégrade rapidement. Les positions axiales semblent particulièrement prompts à l'échange de ligand formant ainsi les espèces  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^{1+}$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{1-}$ . Nous allons à présent nous intéresser à la réactivité de l'espèce formée vis-à-vis des réactions de transfert d'azote.

### C) Réactions d'amination

Maintenant que les intermédiaires obtenus après une ou deux oxydations sont mieux caractérisés, notre but est de déterminer lequel est l'espèce active, c'est-à-dire, capable de transférer son ligand azoté à un substrat organique.

Afin d'étudier l'amination intermoléculaire de liaison C-H par le sulfonamide TcesNH<sub>2</sub> deux substrats ont été choisis pour être utilisé comme substrats test : l'indane et l'éthylbenzène.<sup>15a, 20b, 21</sup> Ce sont des hydrocarbures simples et peu chers. Nous avons commencé l'étude par l'indane qui a la particularité d'avoir deux positions disponibles pour l'amination augmentant ainsi la probabilité de réaliser la réaction. Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire les conditions catalytiques utilisées par Du Bois, mais les premiers tests effectués en présence de TcesNH<sub>2</sub>, de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> et de PhI(OAc)<sub>2</sub> dans le benzène à température ambiante n'ont pas permis de suivre la réaction proprement par chromatographie sur couche mince (CCM). En effet, la purification par lavage avec NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M puis colonne de silice avec un gradient DCM-méthanol s'est révélée infructueuse.<sup>15a, 21</sup> Au contraire, avec l'éthylbenzène, la réaction a pu être suivie par CCM et RMN.<sup>20b</sup> Le produit obtenu a même été caractérisé par spectrométrie de masse comme un adduit avec un cation sodium correspondant à une masse de 353,9483 uma (Figure 42).



**Figure 42 : Comparaison des spectres de masse calculé et expérimental de l'éthylbenzène aminé synthétisé à partir d'une solution de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (3 mM) + TcesNH<sub>2</sub> (75 mM) + PhI(OAc)<sub>2</sub> (150 mM) + Ethylbenzène (75 mM) dans le DCM après 2J7h à TA.**

Nous avons ensuite étudié la capacité du dimère de rhodium à aminer l'éthylbenzène en absence de PhI(OAc)<sub>2</sub> en partant de (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>], de l'oxydant chimique [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> et de la base TcesNH<sup>-</sup> (Figure 43). L'éthylbenzène est introduit en excès (2 éq) par rapport aux conditions catalytiques afin d'augmenter les chances de réaliser le transfert d'azote. La température a été diminuée à 0 °C puis laissée revenir à TA lentement afin de ne pas dégrader trop rapidement les intermédiaires. La solution passe de bleu à orange dès l'ajout du complexe de ruthénium. Après une nuit d'agitation, aucun produit aminé n'est détecté, ni par spectroscopie de masse, ni par

spectroscopie RMN, ni par CCM. Un précipité orange s'est formé après l'ajout de l'oxydant. L'analyse montre qu'il s'agit du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Le complexe de rhodium n'est pas visible lors des diverses analyses. Il a sûrement été dégradé.

<u>Catalyse classique</u>	<u>Cette étude</u>	
$\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ : 0,04 éq $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ : 2 éq $\text{TcesNH}_2$ : 1 éq Ethylbenzène : 1 éq		$[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ : 0,04 éq $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ : 2 éq (TBA, $\text{TcesNH}_2$ ) : 1 éq Ethylbenzène : 2 éq

Figure 43 : Conditions utilisées pour réaliser le transfert d'azote grâce aux dimères de rhodium dans le cas de la catalyse classique de Du Bois et dans celle de notre étude.

Comme ces conditions ne permettent pas de détecter le produit, la réactivité de ce système a ensuite été étudiée dans des conditions de durée et de température similaires à celles utilisées lors de l'étude mécanistique. Nous avons tout d'abord étudié la réactivité du premier intermédiaire. L'éthylbenzène est ajouté à une solution contenant un équivalent de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  et un équivalent de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  dans l'acétone à  $-35^\circ\text{C}$ . Par spectroscopie d'absorption, une augmentation de la ligne de base est observée due à la précipitation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (Figure 44-a). La bande d'absorption à 900 nm de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  est néanmoins bien visible, ce qui tend à montrer que cette espèce n'est pas capable d'aminer le substrat. Cela est confirmé par spectroscopie RPE. Bien que les spectres soient altérés par une modification de la ligne de base probablement due, là encore, à la précipitation du complexe de ruthénium, on peut observer l'absence de changement lors d'ajout d'éthylbenzène dans la solution contenant le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  et un équivalent de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  (Figure 44-b). Le signal de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  est bien visible aux valeurs de  $g = 2,81$  ; 2,16 et 1,84 ainsi qu'un signal inconnu à une valeur de  $g$  de 3,32. Néanmoins, aucun de ces signaux n'est altéré par l'ajout d'un équivalent d'éthylbenzène.

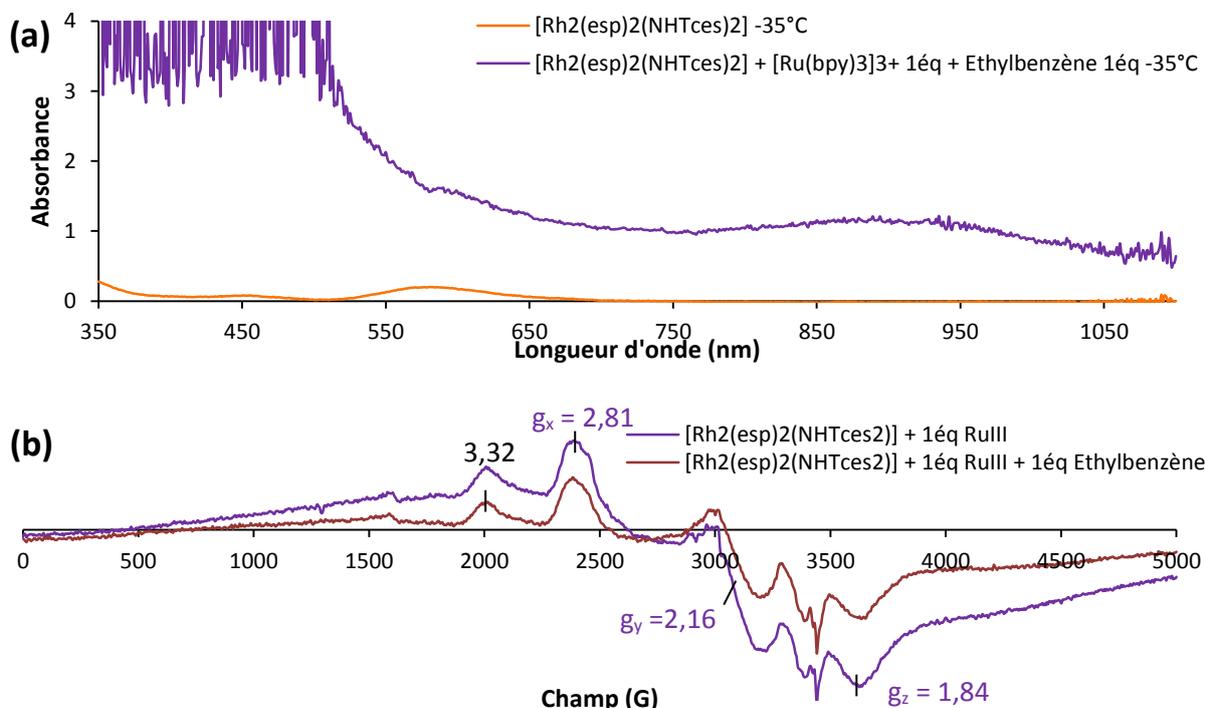


Figure 44 : a) Evolution du spectre d'absorption UV-visible lors de l'ajout d'éthylbenzène dans une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  (1 mM) dans l'acétone à  $-35^\circ\text{C}$  ; b) Spectres RPE mesurés à 10 K d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  (1 mM) à  $-35^\circ\text{C}$  lors de l'ajout d'éthylbenzène (1 mM).

Le premier intermédiaire n'étant pas l'espèce active, nous avons ensuite testé la réactivité du second intermédiaire. Pour cela, deux équivalents d'oxydant sont ajoutés. Cependant, aucune modification du spectre d'absorption n'a pu être observée à cause de l'augmentation trop importante de la ligne de base due à la précipitation de l'oxydant (Figure 45).

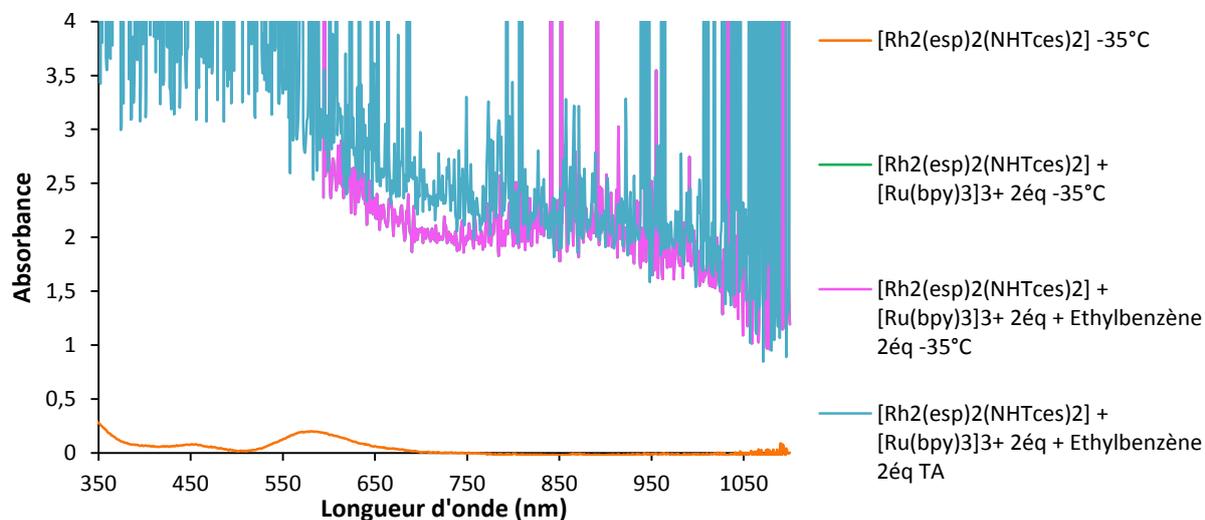


Figure 45 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible lors d'ajout d'éthylbenzène dans une solution de  $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$  (1 mM) +  $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$  (2 mM) dans l'acétone à -35 °C.

Une analyse par spectroscopie de masse du filtrat est alors effectuée pour détecter les produits présents, en particulier pour savoir si de l'éthylbenzène aminé a été formé. Seule la présence de  $TBA^+$ , de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  et de  $[Rh_2(esp)_2,Na]^+$  sont observées. Cependant, une chromatographie sur couche mince indique différentes tâches dont une avec un rapport frontal ( $R_f$ ) de 0,38 proche de ce qui est attendu pour l'éthylbenzène aminé. Après purification sur plaque préparative, la fraction correspondante est analysée par spectrométrie de masse mais aucun des pics présents ne semble correspondre au produit souhaité (Figure 46).

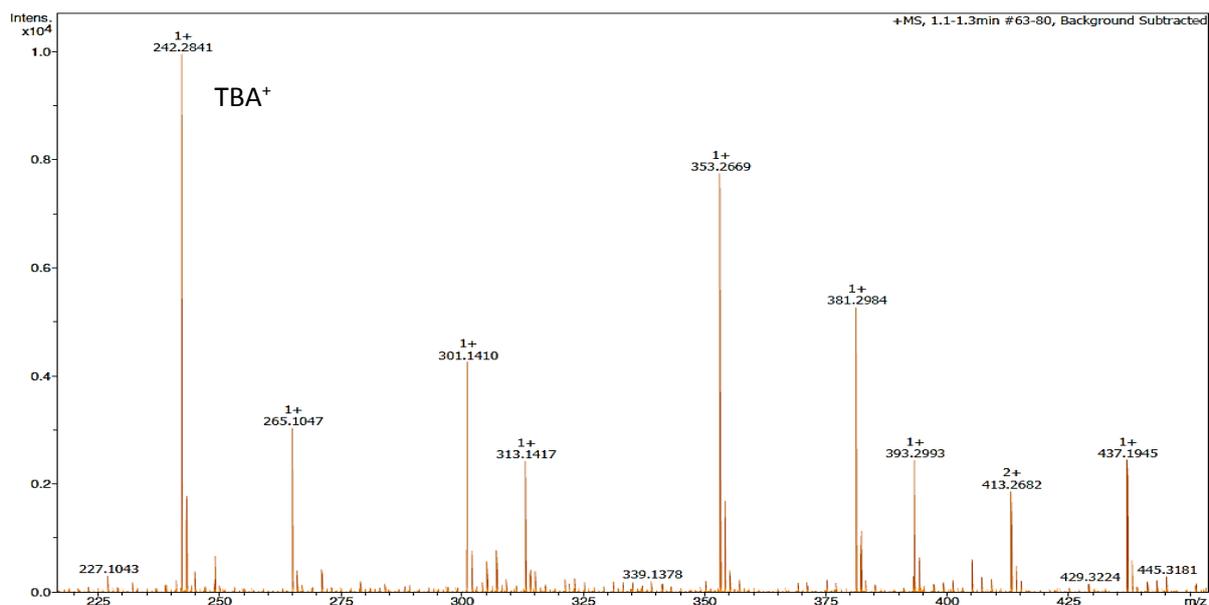


Figure 46 : Spectre ESI-MS+ de la tâche de  $R_f = 0,38$  d'une solution de  $(TBA)_2[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]$  (1 mM) +  $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$  (2 mM) + Ethylbenzène (2 mM) dans l'acétone après migration sur une plaque préparative de silice.

Nous avons ensuite essayé de suivre la réactivité par spectroscopie RPE. Lorsque l'ensemble des réactifs sont mélangés « à l'aveugle », le spectre obtenu n'est pas suffisamment bien défini pour être exploité. L'ajout de substrat a donc été réalisé une fois l'espèce dioxydée formée et détectée. Une diminution des signaux à 3,05 ; 2,00 et 1,60 est observée alors que celui à 3,50 augmente (Figure 47). Par conséquent il y a diminution de la quantité de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})(\text{NHTces})]^{-}$  et augmentation de celle de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  lors de l'ajout d'éthylbenzène. Plus précisément, on observe que la diminution de l'espèce dioxydée est plus importante que l'augmentation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ . Cela nous laisse penser qu'il n'y a pas de dégradation de l'espèce nitrénoïde mais plutôt une génération du dimère initial  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , silencieux en spectroscopie RPE, potentiellement due à un transfert d'azote vers le substrat.

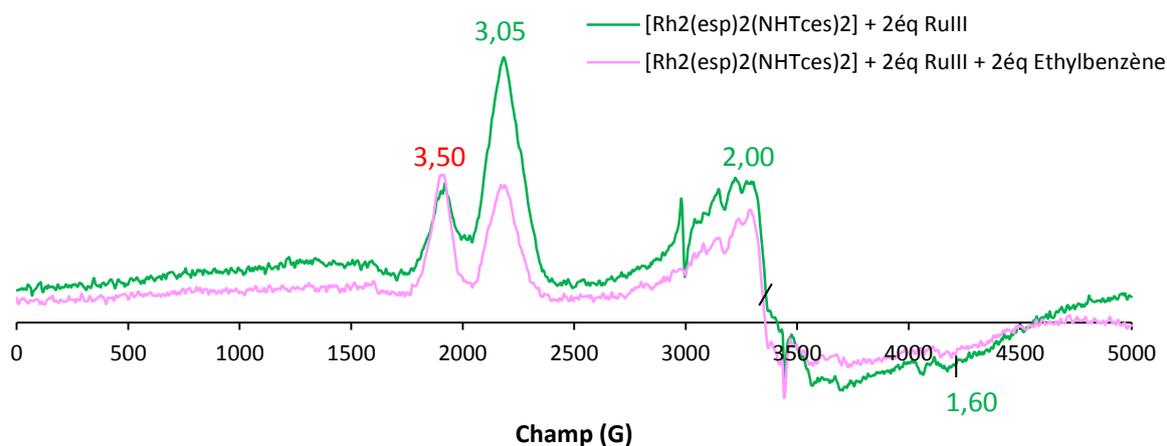


Figure 47 : Spectres RPE d'une solution dans l'acétone de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  (2 mM) + Ethylbenzène (2 mM) préparé à  $-40^\circ\text{C}$ , mesures réalisées à 10 K.

La précipitation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et la faible solubilité de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  nous ont conduits à choisir un autre oxydant. Le complexe de ruthénium étant un oxydant à un électron, il est possible que les espèces intermédiaires se dégradent trop rapidement. Un oxydant à deux électrons pourrait améliorer la réaction. Nous nous tournons donc vers  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  qui est un oxydant à deux électrons, utilisé dans ces réactions comme expliqué précédemment. Le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est introduit en quantité stœchiométrique et l'éthylbenzène en excès (6 éq) afin de favoriser le transfert. L'acétone précédemment choisie pour solubiliser le complexe de ruthénium est mise de côté pour revenir au dichlorométhane. Lors du suivi par CCM, une tâche de  $R_f = 0,38$  est visible comme ce qui est attendu. Mais là non plus, l'analyse par spectrométrie de masse ne permet pas de détecter le produit après une purification par plaque préparative. Seul deux pics sont visibles : celui du  $\text{TBA}^+$  à 242,2840 uma et celui à 353,2648 uma. Ce dernier est très proche de la masse attendue mais le rapport isotopique ne correspond pas. Un contrôle a été effectué pour vérifier que le traitement n'était pas responsable de l'absence de produit. Le traitement a été effectué sur une catalyse réalisé dans les mêmes conditions que Berry et Du Bois.<sup>20b, 21</sup> Le produit aminé est détecté sans aucun problème. Le traitement n'est donc pas mis en cause.

Nous avons ensuite essayé l'approche électrolytique en électrolysant une solution contenant le dimère et le substrat, et en suivant la formation ou la disparition d'espèce par voltampérométrie cyclique.<sup>1</sup> Après électrolyse à  $+1,20\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , si le transfert d'azote a lieu, on devrait perdre les vagues liées à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ , en particulier celle de la seconde oxydation, au profit de

<sup>1</sup> Il est à noter que le substrat ne subit aucune oxydation ou réduction sur la gamme de potentiel utilisée ici.

la vague réversible du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Un équivalent de substrat a donc été ajouté dans une solution de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  entraînant une légère augmentation de l'intensité des vagues d'oxydation en particulier celle du dimère possédant des chlorures en positions axiales (Figure 48). Une électrolyse à + 1,20 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  a ensuite été effectuée pour former le dimère radicalaire susceptible de réaliser le transfert d'azote sur le substrat. Après cette électrolyse, la vague de réduction de  $\text{Rh}_2^{5+}/\text{Rh}_2^{4+}$  augmente en intensité alors que celle d'oxydation diminue (Figure 48) comme observé en l'absence de substrat. Une nouvelle vague d'oxydation à  $E_a = + 1,04$  V apparaît ainsi que deux vagues irréversibles à + 1,26 V et + 1,34 V. Ces deux dernières vagues ne correspondent à rien de connus actuellement. Celle à + 1,04 V est très proche du potentiel d'oxydation de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  de + 1,02V. La proximité avec la vague de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  et  $\text{TcesNH}^-$  peut faire penser à un mélange d'espèces à ce potentiel. Si le transfert d'azote a lieu il ne semble pas quantitatif, ce qui pourrait s'expliquer par la faible quantité d'éthylbenzène introduite.

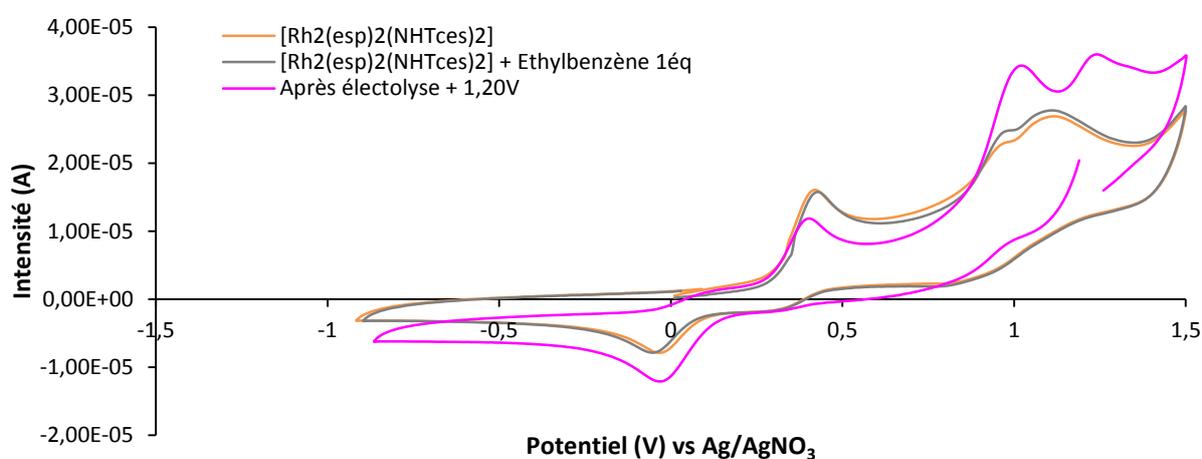


Figure 48 : Comparaison des voltampérométries cycliques avant et après électrolyse à + 1,20 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) + Ethylbenzène (1 mM) dans le DCM +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M.

Nous avons reproduit l'expérience avec un large excès de substrat. Dans ce cas, les vagues de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  disparaissent quasiment complètement (Figure 49). Deux vagues irréversibles d'oxydation sont principalement visibles à des potentiels de + 0,93 V et + 1,32 V. Là encore la première vague à + 0,93 V est proche de celle de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ .

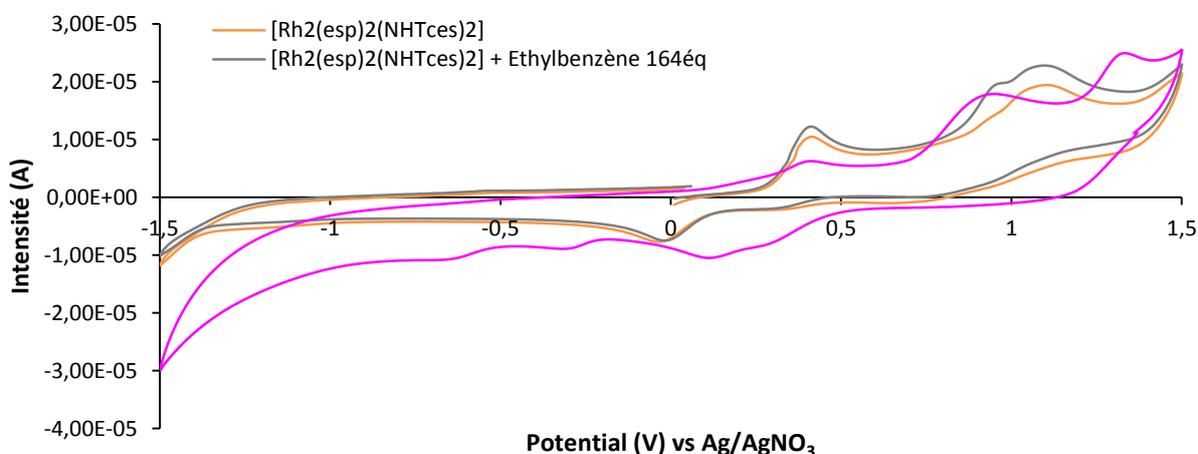


Figure 49 : Comparaison des voltampérométries cycliques avant et après électrolyse à + 1,20 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) + Ethylbenzène (164 mM) dans le DCM +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M.

Afin d'améliorer la formation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NTces})(\text{NHTces})]^{1-}$ , une base est ajoutée dans le milieu pour réaliser plus facilement la déprotonation. La lutidine est la première base testée. Malheureusement elle se coordine au dimère comme cela avait été montré que Berry.<sup>24</sup> La seconde base essayée est le TcesNH<sup>-</sup>. Trois équivalents sont ajoutés entraînant une augmentation de la seconde vague d'oxydation de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  et l'apparition de la vague d'oxydation de TcesNH<sup>-</sup> (Figure 50). Après l'électrolyse à + 1,20 V, la vague Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>II</sup>-Rh<sup>II</sup> de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  disparaît ainsi que celle du TcesNH<sup>-</sup> (Figure 50) ce qui laisse penser que le substrat a été consommé. La vague d'oxydation à + 1,32 V est également présente ainsi que celle à + 0,95 V correspondant à l'oxydation du  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ .

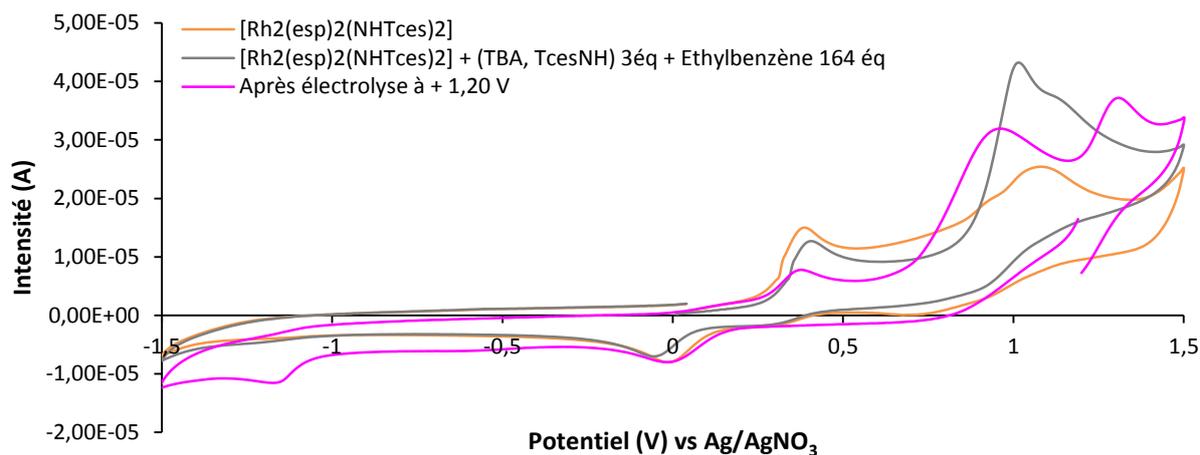


Figure 50 : Comparaison des voltampérométries cycliques avant et après électrolyse à + 1,20 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) + Ethylbenzène (164 mM) + (TBA, TcesNH) (3 mM) dans le DCM + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M.

Cette étude permet donc de mettre en évidence la formation d'une nouvelle espèce à + 1,32 V lors de l'électrolyse en présence d'éthylbenzène. Cela ne correspond ni à l'éthylbenzène, ni aux espèces actuellement connues. Cette vague pourrait correspondre à l'éthylbenzène aminé car le groupement phényle ayant un effet inductif électroattracteur, la forme oxydée de cette molécule serait moins stable que celle du TcesNH<sup>-</sup> et par conséquent le potentiel devrait être plus haut ce qui est le cas ici. Il faudrait réaliser la voltampérométrie cyclique du produit final afin de pouvoir réaliser une comparaison. Nous avons cependant tenté d'isoler le produit de la solution électrolytique. Malheureusement, ici encore, malgré une tâche de R<sub>f</sub> = 0,38 observée par CCM et une plaque préparatrice, le produit n'est pas détecté par spectrométrie de masse car la présence de TBA<sup>+</sup> sature le détecteur : seul le sel de fond est visible.

Malgré nos efforts nous n'avons pas pu détecter le produit du transfert d'azote sur l'éthylbenzène. L'analyse par CCM dans les différentes conditions expérimentales montre bien une tâche de produit au bon rapport frontal mais la spectroscopie de masse tout comme la spectroscopie RMN n'a pas permis de confirmer ce résultat. Cependant la diminution du signal RPE de l'intermédiaire radicalaire en présence de substrat et l'étude en condition d'électrocatalyse semble appuyer que l'espèce dioxydée est une espèce active pour la réaction de transfert d'azote.

## Conclusion

Le but de cette partie était de former les intermédiaires réactionnels postulés dans le mécanisme de type PCET de Berry et d'affiner leur caractérisation (Figure 51 et Annexe 2). Il a été montré que deux ligands TcesNH<sup>-</sup>, et non pas un, se lient aux centres métalliques *via* les positions axiales libres du dimère Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>. L'espèce [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> a ainsi pu être caractérisée, entre autres, par spectroscopie d'absorption UV-visible, électrochimie, spectroscopie RPE et surtout par diffraction des rayons X. L'oxydation à un électron de cette espèce a conduit à [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]<sup>1-</sup>. Cet intermédiaire peut également être obtenu en oxydant d'abord Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> puis en ajoutant TcesNH<sup>-</sup>. La caractérisation de cette espèce a démontré quelques différences avec les résultats précédemment publiés.<sup>20</sup> Cependant d'autres articles ainsi que l'étude de [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>1-</sup> et les calculs théoriques ont permis d'expliquer ces disparités.<sup>15a, 24</sup> Une seconde oxydation associée à une déprotonation a permis de former l'espèce [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NTces)(NHTces)]<sup>1-</sup>. Les études par spectroscopie RPE et les calculs DFT ont permis de montrer que ce n'était pas une espèce métal-nitrène mais une espèce à valence mixte lié un ligand azoté radicalaire. Suite à cela, la réaction de transfert d'azote a été expérimentée sur l'éthylbenzène. Des résultats encourageants ont été obtenus par CCM et spectroscopie RPE.

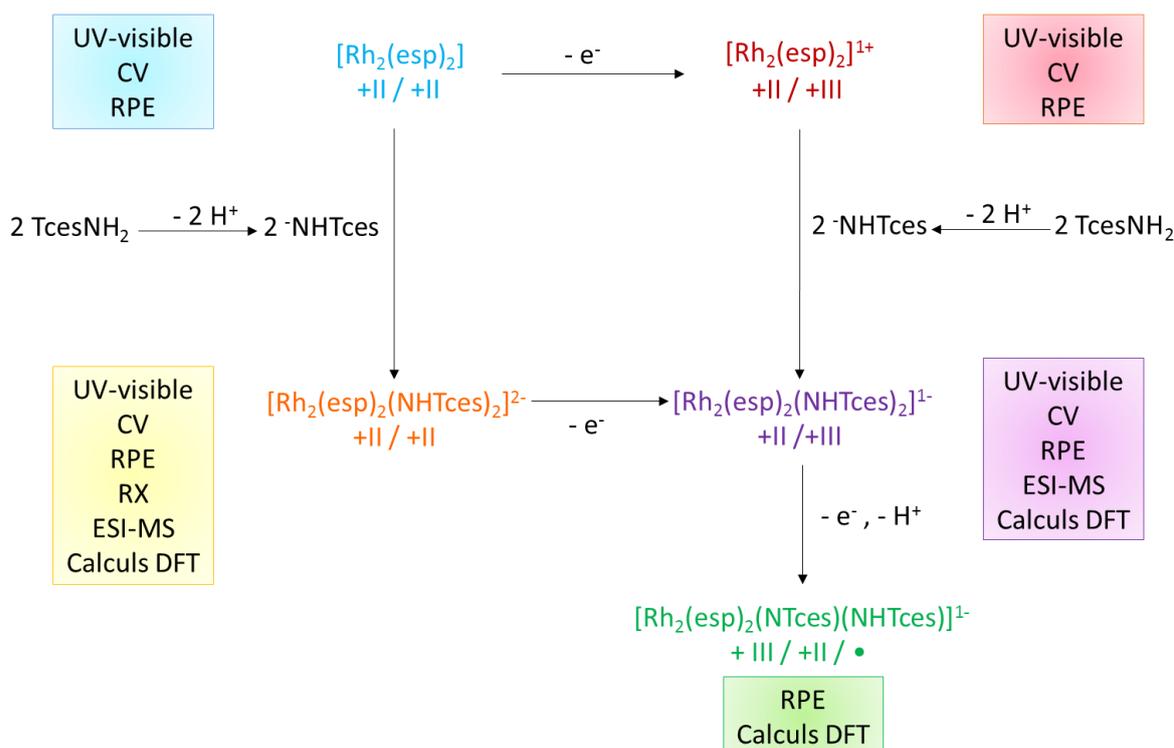


Figure 51 : Schéma bilan des différentes voies conduisant aux intermédiaires et des caractérisations effectuées.

Ces expériences ont été réalisées grâce à une oxydation électrochimique ou chimique. Dans ce dernier cas, le complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> a été choisi. Ces études mécanistiques ont pu montrer que ce complexe est capable d'oxyder le dimère de rhodium en présence du précurseur d'azote déprotoné. La photoactivation du catalyseur semble alors possible car cette espèce est l'oxydant associé du chromophore [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. La photoactivation semble donc très prometteuse ce qui nous a encouragé à poursuivre dans cette voie.

## Bibliographie

1. (a) Dequirez, G. Transferts de nitrène catalysés par les métaux de transition. Développement de nouvelles réactions pour la difonctionnalisation d'alcènes et application en synthèse. 2013; (b) Zalatan, D. N. Mechanistic insights and catalyst design for the development of efficient and selective rhodium-catalyzed C-H amination reactions. Stanford University, 2009; (c) Buendia, J.; Grelier, G.; Dauban, P., Dirhodium(II)-Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)-H Amination Using Iodine(III) Oxydants. In *Advances in Organometallic Chemistry*, Inc, E., Ed. 2015; Vol. 64, pp 77-118.
2. (a) Müller, P.; Fruit, C., Enantioselective Catalytic Aziridinations and Asymmetric Nitrene Insertions into CH Bonds. *Chemical Reviews* **2003**, *103* (8), 2905-2920; (b) Dauban, P.; Dodd, R. H., Iminoiodanes and C-NBond Formation in Organic Synthesis. *Synlett* **2003**, *2003* (11), 1571-1586.
3. Kwart, H.; Khan, A. A., Copper-Catalyzed Decomposition of Benzenesulfonyl Azide in Cyclohexene Solution. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (8), 1951-1953.
4. Breslow, D. S.; Sloan, M. F., A new synthesis of sulfonylnitrenes. *Tetrahedron Letters* **1968**, *9* (51), 5349-5352.
5. (a) Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S., Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (4), 1032-1033; (b) Breslow, R.; Gellman, S. H., Tosylamidation of cyclohexane by a cytochrome P-450 model. *Chemical Communications* **1982**, (24), 1400-1401.
6. Mahy, J. P.; Bedi, G.; Battioni, P.; Mansuy, D., Amination of alkanes catalyzed by iron-and manganese-porphyrins: particular selectivity for  $\omega$  and  $\omega-1$  oxidations of linear alkanes. *New Journal of Chemistry* **1989**, *13* (10-11), 651-657.
7. Au, S.-M.; Huang, J.-S.; Yu, W.-Y.; Fung, W.-H.; Che, C.-M., Aziridination of Alkenes and Amidation of Alkanes by Bis(tosylimido)ruthenium(VI) Porphyrins. A Mechanistic Study. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (39), 9120-9132.
8. (a) Che, C. M.; Yu, W. Y., Ruthenium-oxo and -tosylimido porphyrin complexes for epoxidation and aziridination of alkenes. *Pure Appl Chem* **1999**, *71* (2), 281-288; (b) Liang, J.-L.; Huang, J.-S.; Yu, X.-Q.; Zhu, N.; Che, C.-M., Metalloporphyrin-Mediated Asymmetric Nitrogen-Atom Transfer to Hydrocarbons: Aziridination of Alkenes and Amidation of Saturated C-H Bonds Catalyzed by Chiral Ruthenium and Manganese Porphyrins. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8* (7), 1563-1572; (c) Collet, F.; Lescot, C.; Dauban, P., Catalytic C-H amination: the stereoselectivity issue. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (4), 1926-1936.
9. King, E. R.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A., Catalytic C-H Bond Amination from High-Spin Iron Imido Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (13), 4917-4923.
10. (a) Uchida, T.; Katsuki, T., Asymmetric Nitrene Transfer Reactions: Sulfimidation, Aziridination and C-H Amination Using Azide Compounds as Nitrene Precursors. **2014**, *14* (1), 117-129; (b) Katsuki, T., Some Recent Advances in Metallo salen Chemistry. *Synlett* **2003**, *2003* (03), 0281-0297.
11. Uchida, T.; Katsuki, T., Asymmetric Nitrene Transfer Reactions: Sulfimidation, Aziridination and C-H Amination Using Azide Compounds as Nitrene Precursors. *Chemical Record* **2014**, *14* (1), 117-129.
12. Park, Y.; Kim, Y.; Chang, S., Transition Metal-Catalyzed C-H Amination: Scope, Mechanism, and Applications. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (13), 9247-9301.
13. Taber, D. F.; Petty, E. H., General route to highly functionalized cyclopentane derivatives by intramolecular C-H insertion. *The Journal of Organic Chemistry* **1982**, *47* (24), 4808-4809.
14. (a) Breslow, R.; Gellman, S. H., Intramolecular nitrene carbon-hydrogen insertions mediated by transition-metal complexes as nitrogen analogs of cytochrome P-450 reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105* (22), 6728-6729; (b) Du Bois, J., Rhodium-Catalyzed C-H Amination. An Enabling Method for Chemical Synthesis. *Organic Process Research & Development* **2011**, *15* (4), 758-762.
15. (a) Fiori, K. W.; Du Bois, J., Catalytic Intermolecular Amination of C-H Bonds: Method Development and Mechanistic Insights. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (3), 562-

- 568; (b) Espino, C. G.; Du Bois, J., A Rh-Catalyzed C-H Insertion Reaction for the Oxidative Conversion of Carbamates to Oxazolidinones. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (3), 598-600; (c) Au, S.-M.; Huang, J.-S.; Che, C.-M.; Yu, W.-Y., Amidation of Unfunctionalized Hydrocarbons Catalyzed by Ruthenium Cyclic Amine or Bipyridine Complexes. *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65* (23), 7858-7864.
16. (a) Espino, C. G.; Fiori, K. W.; Kim, M.; Du Bois, J., Expanding the Scope of C-H Amination through Catalyst Design. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (47), 15378-15379; (b) Kornecki, K. P.; Berry, J. F.; Powers, D. C.; Ritter, T., Metal-Metal Bond-Containing Complexes as Catalysts for C-H Functionalization. *Prog Inorg Chem* **2014**, *58*, 225-302.
17. Lescot, C.; Darses, B.; Collet, F.; Retailleau, P.; Dauban, P., Intermolecular C-H amination of complex molecules: insights into the factors governing the selectivity. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77* (17), 7232-7240.
18. Bess, E. N.; DeLuca, R. J.; Tindall, D. J.; Oderinde, M. S.; Roizen, J. L.; Du Bois, J.; Sigman, M. S., Analyzing Site Selectivity in Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>-Catalyzed Intermolecular C-H Amination Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (15), 5783-5789.
19. Dequerez, G.; Pons, V.; Dauban, P., Nitrene Chemistry in Organic Synthesis: Still in Its Infancy? *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (30), 7384-7395.
20. (a) Varela-Álvarez, A.; Yang, T.; Jennings, H.; Kornecki, K. P.; Macmillan, S. N.; Lancaster, K. M.; Mack, J. B. C.; Du Bois, J.; Berry, J. F.; Musaeu, D. G., Rh<sub>2</sub>(II,III) Catalysts with Chelating Carboxylate and Carboxamidate Supports: Electronic Structure and Nitrene Transfer Reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (7), 2327-2341; (b) Kornecki, K. P.; Berry, J. F., Evidence for a One-Electron Mechanistic Regime in Dirhodium-Catalyzed Intermolecular C-H Amination. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (21), 5827-5832.
21. Zalatan, D. N.; Du Bois, J., Understanding the differential performance of Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> as a catalyst for C-H amination. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (22), 7558-7559.
22. Lin, X.; Zhao, C.; Che, C.-M.; Ke, Z.; Phillips, D. L., A DFT Study on the Mechanism of Rh<sub>2</sub>II,II-Catalyzed Intramolecular Amidation of Carbamates. *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2* (9), 1101-1108.
23. Perry, R. H.; Cahill, T. J.; Roizen, J. L.; Du Bois, J.; Zare, R. N., Capturing fleeting intermediates in a catalytic C-H amination reaction cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109* (45), 18295-18299.
24. Warzecha, E.; Berto, T. C.; Berry, J. F., Axial Ligand Coordination to the C-H Amination Catalyst Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>: A Structural and Spectroscopic Study. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (17), 8817-8824.
25. Berry, J. F., The role of three-center/four-electron bonds in superelectrophilic dirhodium carbene and nitrene catalytic intermediates. *Dalton transactions* **2012**, *41* (3), 700-713.
26. Kawamura, T.; Katayama, H.; Nishikawa, H.; Yamabe, T., Ligand dependence of the electronic configuration of the rhodium-rhodium bond in Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (21), 8156-8160.
27. Luo, Y. R., *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press: 2002.
28. Liang, C.; Collet, F.; Robert-Peillard, F.; Müller, P.; Dodd, R. H.; Dauban, P., Toward a Synthetically Useful Stereoselective C-H Amination of Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (1), 343-350.
29. Savéant, J.-M., Single Electron Transfer at an Electrode. In *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: 2006; pp 1-77.
30. Panda, C.; Debgupta, J.; Díaz Díaz, D.; Singh, K. K.; Sen Gupta, S.; Dhar, B. B., Homogeneous Photochemical Water Oxidation by Biuret-Modified Fe-TAML: Evidence of FeV(O) Intermediate. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (35), 12273-12282.
31. Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B., Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (24), 11863-12001.
32. Creutz, C.; Sutin, N., Reaction of tris(bipyridine)ruthenium(III) with hydroxide and its application in a solar energy storage system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1975**, *72* (8), 2858-2862.



## Chapitre V

# Vers l'amination photocatalytique par transfert d'azote, étude de l'activation du complexe $Rh_2(esp)_2$ par PCET photoinduits

Les problèmes environnementaux actuels forcent l'humanité à évoluer. Le développement durable ou la recherche de nouvelles sources d'énergies en sont des facettes. Dans le domaine de la chimie, la Chimie Verte tend à utiliser des solvants plus respectueux de l'Homme et de l'environnement, à faire des économies d'atome et également à utiliser des énergies propres pour activer les réactions. <sup>1</sup> Malgré leur grand intérêt synthétique, les réactions par transfert d'atome(s) doivent être rendues plus propres en évitant l'utilisation d'oxydant polluant comme l'iodosylbenzène. Berry a montré que les oxydants à base d'iode hypervalent ne sont pas indispensables pour activer le catalyseur de réaction par transfert d'azote  $Rh_2(esp)_2$  et qu'il est possible d'utiliser l'oxydant  $Ce(SO_4)_2$ . <sup>2</sup> L'étude du mécanisme par PCET de ce catalyseur détaillée au Chapitre IV, a permis de montrer que le complexe  $[Ru(bpy)_3]^{3+}$  peut oxyder le dimère en présence de sulfonamide. L'espèce réduite de ce complexe,  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , étant un chromophore bien connu, <sup>3</sup> il semble donc possible de photooxyder le catalyseur en sa présence et celle d'un accepteur d'électron.

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord présenter le principe de la photocatalyse et donner un aperçu des quelques exemples mis en œuvre pour promouvoir les réactions par transfert d'atome d'oxygène ou d'azote. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus lors de notre étude visant à réaliser, de manière photochimique, les différents transferts électroniques mis en jeu dans le mécanisme de type PCET établi au cours du Chapitre IV. Nous nous appuierons sur la caractérisation des intermédiaires déjà effectuée à cette occasion. Dans un second temps, nous détaillerons les différents systèmes (chromophore, accepteur d'électron) que nous avons étudiés dans le but de mettre au point une réaction de transfert d'azote photocatalytique.

### A) De la catalyse à la photocatalyse

La photocatalyse est une réaction catalytique initiée par l'action de la lumière. Différents mécanismes peuvent conduire à l'activation de la réaction. Après les avoir présentés, nous verrons comment ils ont été utilisés dans le cas des réactions de transfert d'atome d'oxygène et d'azote par quelques systèmes connus dans la littérature.

#### 1. Principe de la photocatalyse

La photoactivation de réactions d'oxydoréduction implique généralement la présence d'un chromophore  $C^n$ ,  $n$  désignant le degré d'oxydation à l'état fondamental. Celui-ci peut capter l'énergie lumineuse pour former l'espèce excitée notée  $C^{n*}$ . Plusieurs mécanismes d'activation de la catalyse sont alors possibles, dont les trois principaux sont le transfert d'énergie, la photocatalyse directe et la photocatalyse indirecte (Figure 1).

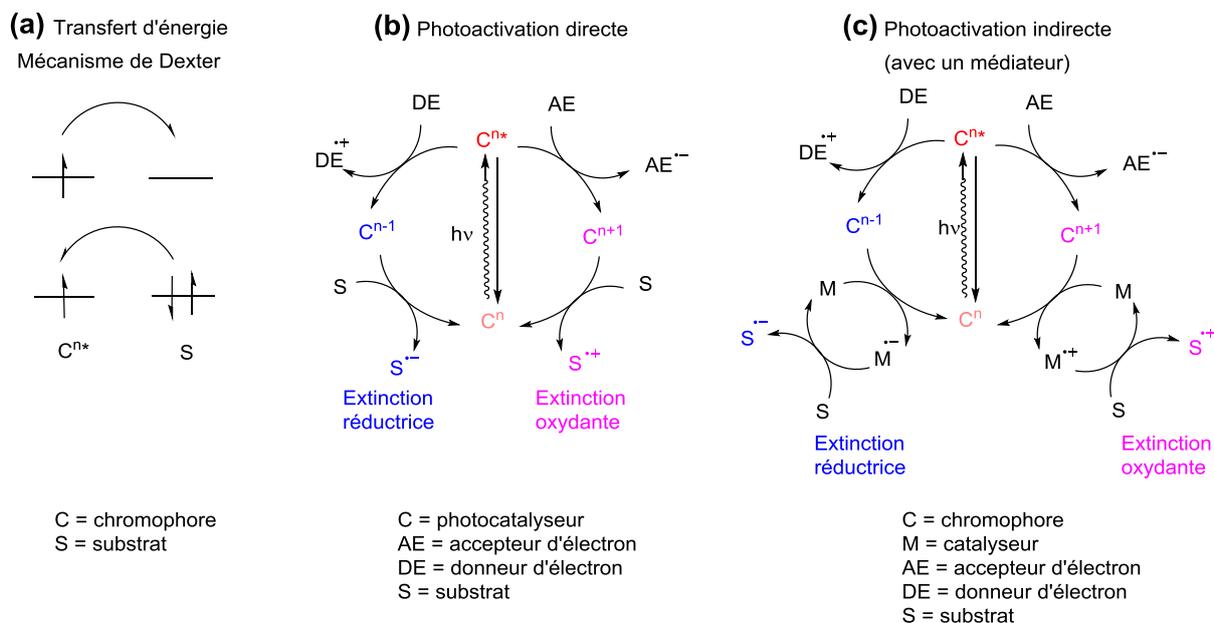


Figure 1 : Les trois mécanismes pour la photoactivation d'une réaction d'oxydation (rose) ou de réduction (bleu).

### a) Par transfert d'énergie

Le substrat de la catalyse peut être activé par le chromophore excité *via* un transfert d'énergie selon le mécanisme de Dexter (Figure 1-a). Le chromophore excité va échanger un électron de haute énergie avec un électron du substrat de plus faible énergie. Cela entraîne donc le retour à l'état fondamental du chromophore et la formation du substrat à l'état excité. Ce substrat à l'état excité peut alors réagir et conduire au produit souhaité.<sup>3a</sup>

Le transfert d'énergie peut être très utile. Par exemple, il permet de générer le dioxygène singulet qui peut à son tour réagir avec le titane et le DET (diéthyltartrate) pour réaliser une époxydation énantiosélective de Sharpless photoactivée.<sup>4</sup> Le chromophore utilisé dans ce cas est la tétraphénylporphyrine.

Le transfert d'énergie est le seul mécanisme où le chromophore à l'état excité réagit avec le substrat. Dans les autres cas, c'est la forme réduite ou oxydée du chromophore qui réagit avec le substrat ou le catalyseur nécessitant la présence d'un oxydant ou d'un réducteur sacrificiel.

## b) Photocatalyse directe

Dans ce cas, le chromophore est tout d'abord excité puis il est oxydé grâce à un accepteur d'électron (AE) ou réduit grâce à un donneur d'électron (DE). L'espèce formée peut alors réagir directement sur l'un des réactifs (S). C'est la photocatalyse directe (Figure 1-b) et le chromophore est appelé photocatalyseur car il a à la fois le rôle de chromophore et de catalyseur.

En 1984, Cano-Yelo et Deronzier ont reporté la photooxydation directe d'alcools benzyliques.<sup>5</sup> Le chromophore est un complexe de ruthénium possédant des ligands bipyridines fonctionnalisés par des esters. Une fois excité, un aryldiazonium permet de former l'espèce ruthénium (+ III) qui va alors oxyder directement l'alcool benzylique (Figure 2). Le radical ainsi formé va réagir avec la forme réduite de l'accepteur d'électron sacrificiel (AE•) pour former l'aldéhyde souhaité.

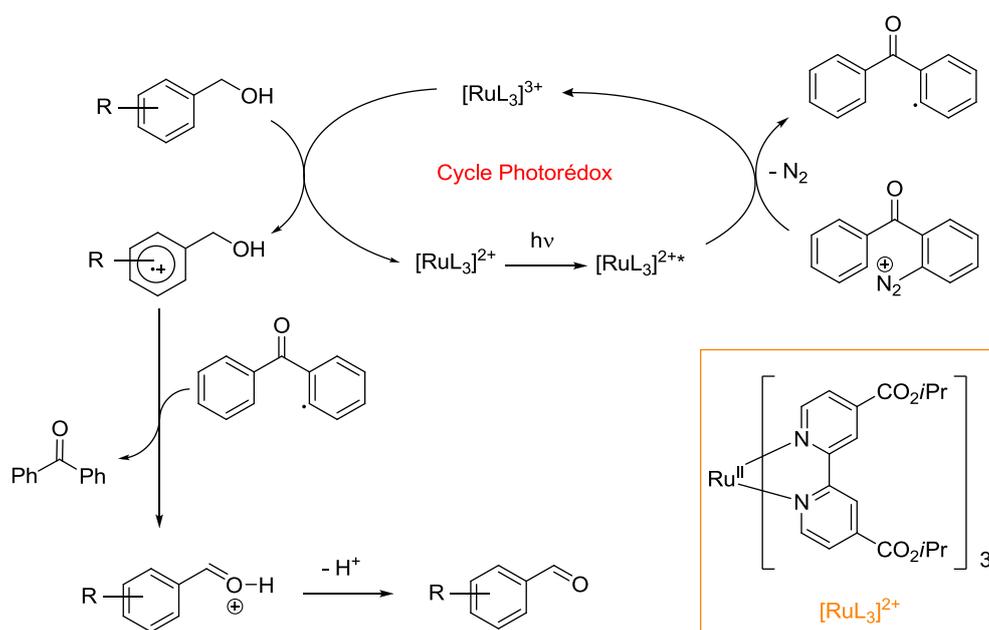


Figure 2 : Mécanisme de la photooxydation d'alcools benzyliques par un complexe de ruthénium.<sup>3b</sup>

## c) Photocatalyse indirecte

Dans le cas de la photocatalyse indirecte (Figure 1-c), le chromophore a seulement un rôle de photosensibilisateur et c'est le médiateur (M) qui constitue le catalyseur. Deux voies sont alors possibles (Figure 3). Dans la première, les cycles photochimique et catalytique peuvent être couplés : le chromophore permet d'activer le catalyseur et aucun réactif n'interagit avec le chromophore. Par exemple, le chromophore excité est oxydé par l'accepteur d'électron puis il oxyde à son tour le médiateur qui va alors pouvoir oxyder le substrat. C'est le mécanisme « rédox » (Figure 3-a). Au contraire, au cours de la seconde voie, le chromophore peut réagir avec le substrat, mais pas avec le catalyseur, formant ainsi un intermédiaire qui va pouvoir entrer dans le cycle catalytique et ainsi former le produit. Les cycles photochimique et catalytique n'ont alors aucune interaction directe. C'est le mécanisme « en aval » (Figure 3-b).<sup>3a</sup>

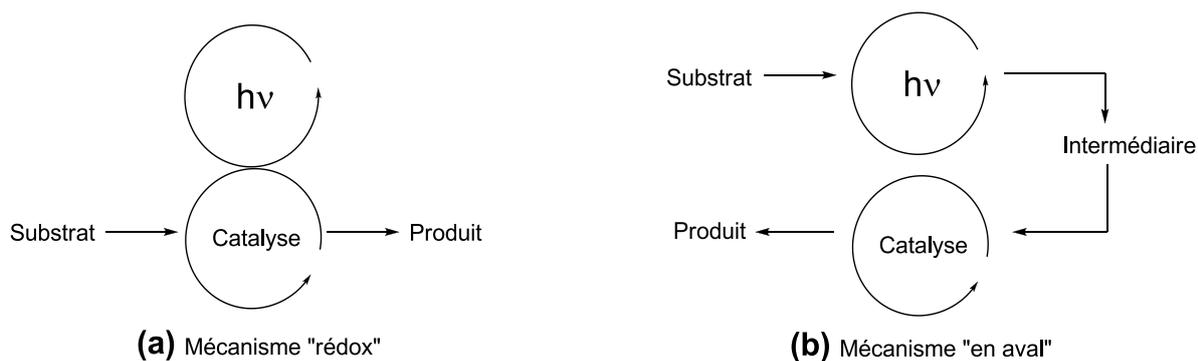


Figure 3 : Interférence entre les cycles de photoréaction et de catalyse a) par un mécanisme dit « rédox » et b) par un mécanisme dit « en aval ». <sup>3a</sup>

Le premier mécanisme peut s'illustrer par l'oxydation d'alcool par un complexe de ruthénium (Figure 4). Fukuzumi *et al.* utilisent le complexe de ruthénium tris(bipyridine) comme chromophore et différents catalyseurs de ruthénium associés à des ligands polypyridines neutres. <sup>6</sup> L'accepteur d'électron sacrificiel est un complexe de cobalt qui permet de former l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Grâce à deux cycles photochimiques, le catalyseur est oxydé en l'espèce active ruthénium-oxo qui va pouvoir transférer son oxygène au substrat. Le cycle photochimique ne rencontre donc pas de substrat. Il permet seulement de faire tourner le cycle catalytique.

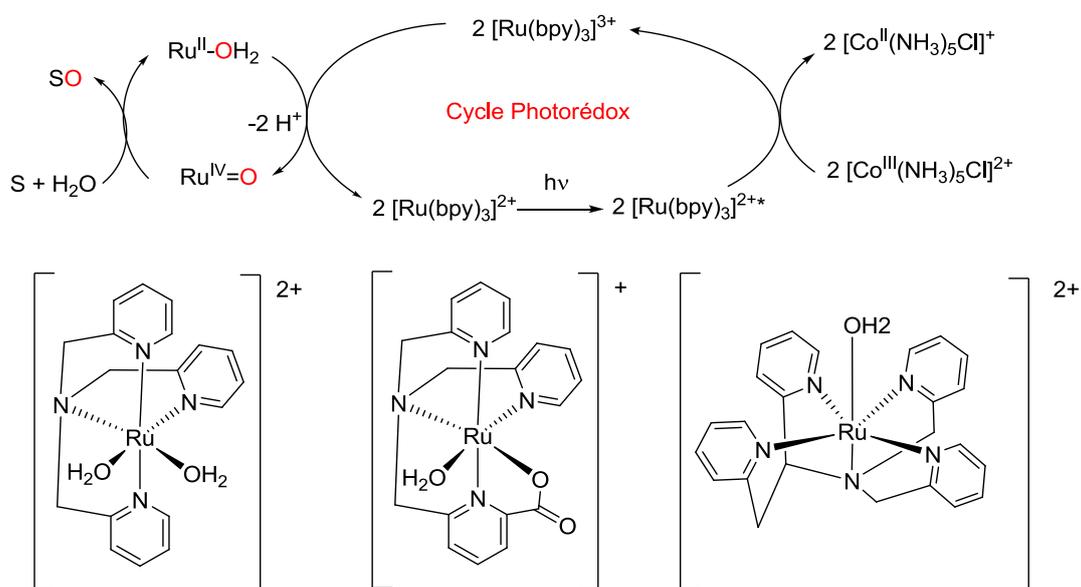


Figure 4 : Mécanisme pour la photooxydation d'alcool par un mécanisme « rédox ». <sup>6</sup>

Le mécanisme « en aval » est utilisé pour l'acylation d'amine par la méthode d'Ohkubo. <sup>7</sup> Le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est excité puis oxydé grâce au dinitrobenzène. Le complexe ainsi formé va alors pouvoir oxyder à son tour l'amine. L'iminium qui découle de ce cycle photochimique entre ensuite dans le cycle catalytique dont le catalyseur est un carbène. Les deux cycles sont donc complètement séparés, le seul lien étant l'iminium.

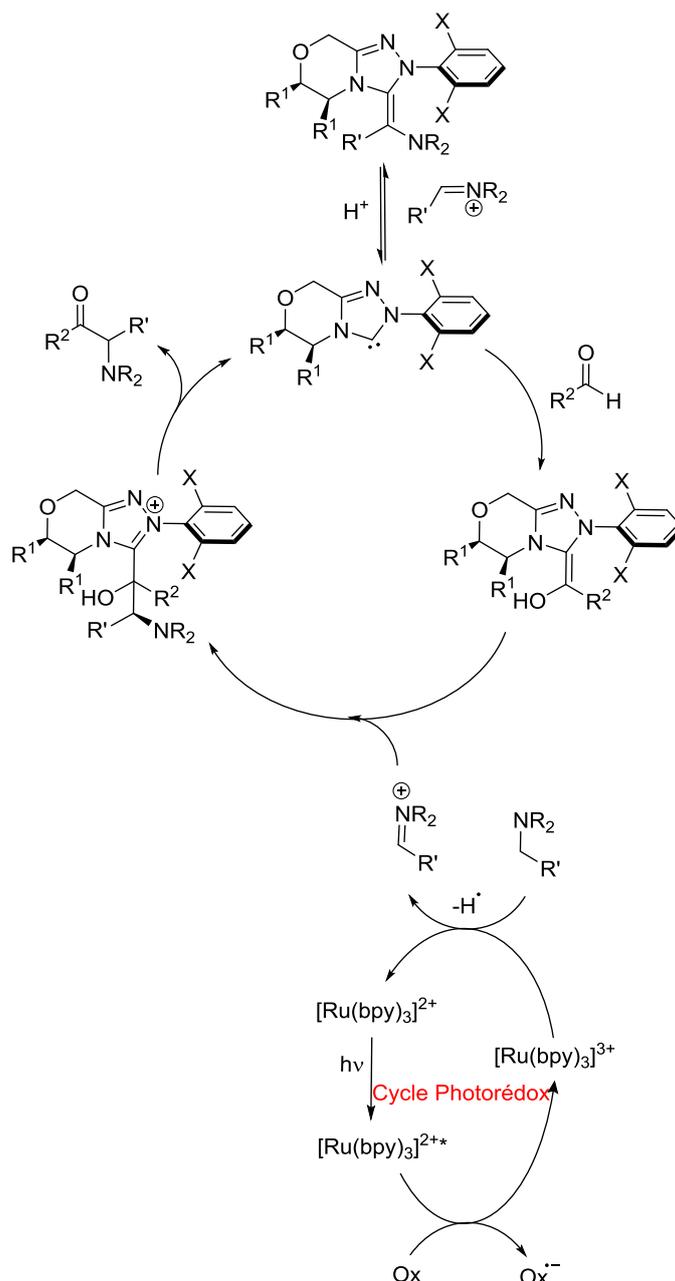


Figure 5 : Mécanisme « en aval » réalisé lors de l'acylation d'amine. <sup>7</sup>

Il existe d'autres mécanismes mais les trois présentés ici sont les plus courants. Les choix du chromophore et de l'accepteur ou du donneur d'électron sont importants afin d'obtenir un système photocatalytique efficace.

## 2. Exemples de réactions de transfert d'atome(s) photo-induites

Comme l'a montré le système de Fukuzumi, les réactions par transfert d'atome(s) peuvent être réalisées par photooxydation. Différents systèmes existent pour réaliser ces réactions utilisant

différents chromophores, accepteurs d'électrons ou encore catalyseurs. Quelques-uns sont détaillés ci-dessous afin de mettre en évidence leurs fonctionnements et leur efficacité.

### a) Réactions de transfert d'atome d'oxygène

La photoactivation des réactions de transfert d'atome d'oxygène a été étudiée en particulier pour l'oxydation de l'eau afin de réaliser la photosynthèse artificielle.<sup>8</sup> Le mécanisme est alors de type indirect et « rédox », le cycle catalytique étant entraîné par le cycle photochimique. Les complexes de ruthénium possédant des ligands bipyridines ont été très utilisés comme chromophores. Associés avec des catalyseurs mono ou bimétalliques, entre autres de ruthénium, et un accepteur tel que le persulfate, ils réalisent l'oxydation de l'eau en dioxygène avec des TON allant de 10 à 800 ce qui est assez faible et demande à être optimisé.<sup>9</sup>

En ce qui concerne l'oxydation de liaisons C-H ou C-C, Fukuzumi *et al.* ont montré la possibilité de photoactiver des complexes porphyriniques de manganèse pour réaliser l'oxydation d'alcènes ou d'alcanes. En effet grâce au chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et à l'accepteur  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$ , le catalyseur est capable d'utiliser l'eau comme source d'oxygène afin de former des alcools avec un rendement de 6 % et un TON de 70 et des époxydes avec un rendement de 45 % et un TON de 450.<sup>10</sup> Le mécanisme proposé est de type indirect « rédox » cependant les études cinétiques indiquent que l'espèce active est un complexe de manganèse (+ V)-oxo formé par dismutation de l'espèce manganèse (+ IV)-oxo (Figure 6). Les résultats obtenus en terme de TON sont assez faibles par rapport à ceux présentés au Chapitre II pour des complexes de porphyrines cependant ils sont encourageants et montrent la possibilité d'éviter la présence d'oxydants chimiques.

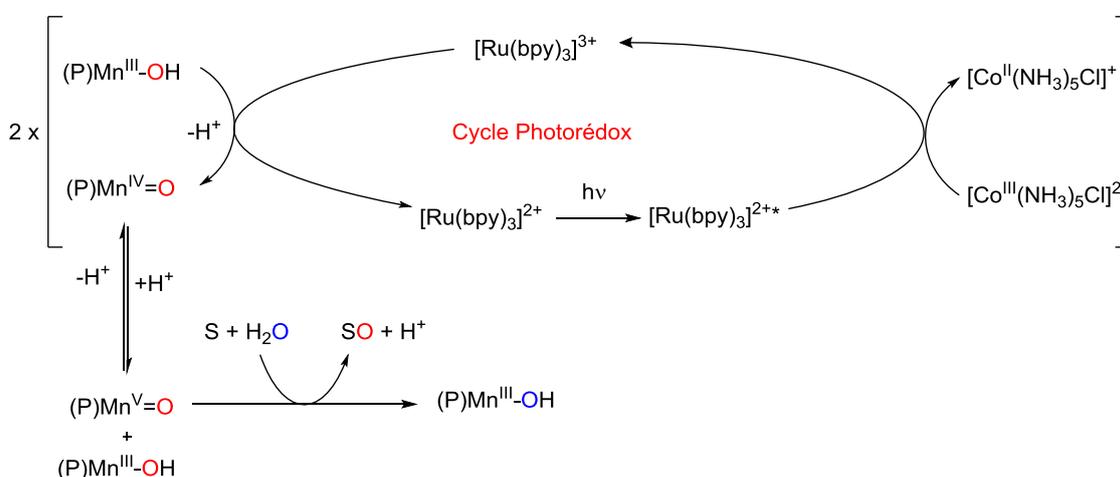


Figure 6 : Mécanisme proposé pour la photooxydation d'alcènes et d'alcanes catalysée par des porphyrines de manganèse.<sup>10a</sup>

Les complexes polypyridines de ruthénium de la même équipe (Figure 4), associés avec le même chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et le même accepteur d'électron  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$ , oxydent des alcools et des alcènes en aldéhydes, cétones ou encore acides carboxyliques montrant ainsi que plusieurs cycles de type « rédox » peuvent avoir lieu. La réaction se déroule dans l'eau qui sert de source d'oxygène. Le TON est de 180 lors de l'oxydation photoactivée de l'alcool benzylique par le complexe associé au ligand tpa (Figure 4 - 1<sup>er</sup> complexe à gauche) alors que l'oxydation chimioactivée du même substrat avec le même catalyseur, en utilisant l'oxydant CAN conduit à une chute du TON à 84. Par conséquent

les conditions de la réaction photo-induite permettent une meilleure stabilité du catalyseur que celles de la réaction chimio-induite. L'inconvénient de ce système reste cependant une possible suroxydation et donc une faible sélectivité.<sup>6</sup>

Des systèmes au design plus poussés ont également été étudiés telles que des dyades. Notre équipe a, par exemple, pu synthétiser et étudier une dyade liant le chromophore de ruthénium à un catalyseur de fer par un motif triazole obtenu par chimie clic (Figure 7). La formation d'un fer-oxo après deux oxydations photoinduites *via* un mécanisme indirect « rédox » a été mise en évidence. Ce système permet d'oxyder la triphénylphosphine avec un TON de 3,2 et 20 % d'efficacité (quantité de produit formée par rapport à la quantité de photons absorbés).<sup>11</sup>

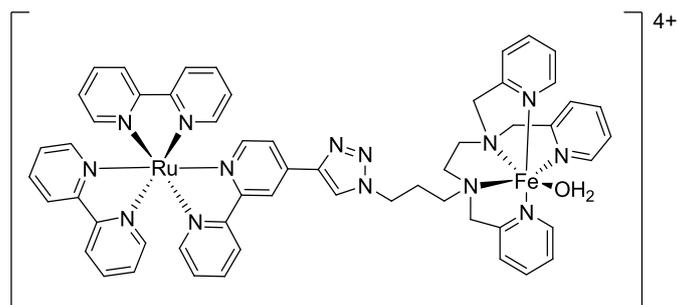


Figure 7 : Structure de la dyade ruthénium-fer.<sup>11</sup>

Afin de mieux contrôler la sélectivité des systèmes catalytiques photo-induits, les scientifiques ont utilisés des protéines créant ainsi des métalloenzymes artificielles. Une corole de manganèse a, par exemple, été liée à une protéine pour améliorer la sélectivité et le rendement de la photooxydation du thioanisole.<sup>12</sup> Cependant les TON proches de 30 et les *ee* autour de 15 % sont modestes par rapport à ceux obtenus en utilisant des oxydants chimiques, respectivement 40 et 50 %.<sup>13</sup> Là encore, l'intérêt de ce système est de pouvoir réaliser l'oxydation de substrats en utilisant l'eau comme source d'oxygène et les photons comme source d'énergie.

L'ensemble des systèmes présentés suivent un mécanisme indirect « rédox ». Mais la lumière peut également permettre de décomposer un dimère en monomère qui va être l'espèce active.<sup>14</sup> Les dimères jouent alors le rôle de chromophore. C'est le cas de dimères de porphyrines de titane ou de fer qui, sous irradiation, se décomposent en complexe monomérique capable d'oxyder respectivement le cyclohexane ou la triphénylphosphine.<sup>15</sup> La lumière peut également entraîner la formation de radical hydroxo grâce à des porphyrines de fer (Figure 8). En effet le complexe possède un ligand hydroxo qui, après absorption d'un photon, se décoordine sous forme radicalaire. Il peut alors attaquer directement le substrat.<sup>3a, 14, 16</sup>

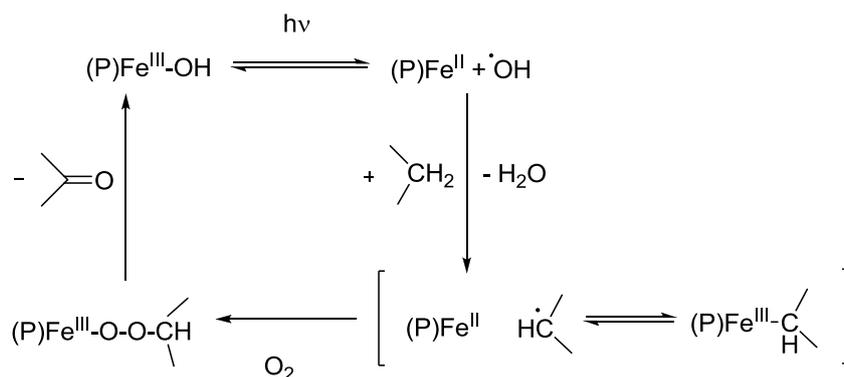


Figure 8 : Mécanisme de la photooxydation d'alcanes par des porphyrines de fer en présence de dioxygène. <sup>16a</sup>

Malgré une réactivité limitée, ces exemples montrent que la photoactivation de réactions d'oxydation par transfert d'atome d'oxygène est possible. Le mécanisme le plus courant est celui dit « rédox » mais d'autres voies sont possibles. Ces études mettent en avant l'utilisation de l'eau comme source d'atome d'oxygène et sont donc les premiers pas vers des réactions de transferts d'atome d'oxygène économiques et écologiques.

### b) Réactions d'amination photo-induite

La photoactivation des réactions d'amination met en jeu une autre stratégie : l'absorption d'un photon entraîne la décomposition de la source d'azote produisant ainsi une espèce capable d'insérer un atome d'azote au sein d'un substrat.

Parmi les différentes sources d'azote détaillées au cours du Chapitre I, les azotures d'alkyle ont été particulièrement étudiés pour les réactions photo-induites de transfert d'azote. Un photon peut entraîner la décomposition de l'azoture d'alkyle en diazote et alkylnitride. La source d'azote est ainsi à la fois chromophore et réactif. <sup>17</sup> C'est également le cas du CAN qui, en présence de lumière, se décompose en radical  $\text{NO}_3^\bullet$  qui va alors pouvoir s'additionner sur un alcène. <sup>18</sup> Cependant il est souvent nécessaire d'utiliser des photons de haute énergie (UV) ce qui entraîne des dégradations supplémentaires. <sup>19</sup>

L'ajout d'un chromophore tel que les complexes de ruthénium ou d'iridium tris(bipyridine) permettent d'utiliser des photons de plus faibles énergies (lumière visible) élargissant ainsi la gamme de molécules azotées pouvant être utilisées. <sup>19-20</sup> Une fois le chromophore excité, un transfert d'énergie permet de décomposer l'azoture d'alkyle en dérivé nitrène qui va alors pouvoir réagir avec le substrat. Cela a permis, entre autres choses, de développer la synthèse des hétérocycles tels que les pyrroles, l'alkylnitride réagissant de façon intramoléculaire pour former un cycle azoté (Figure 9). <sup>19</sup> De très bons rendements proches de 95 % peuvent ainsi obtenus.

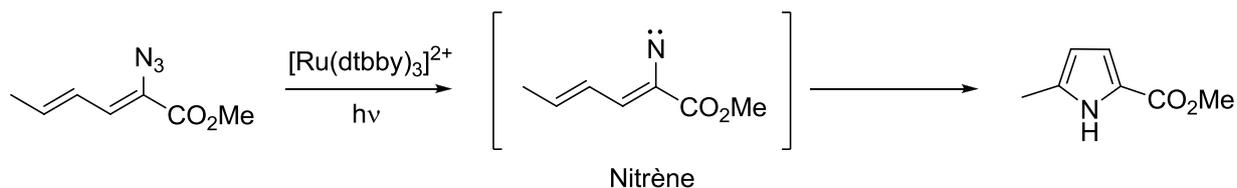


Figure 9 : Formation de pyrrole par décomposition photo-induite d'azoture d'alkyle. <sup>19</sup>

D'autres sources d'azote peuvent être utilisées. Par exemple, Lee préfère décomposer une espèce R-N-X où X est un bon groupe partant. <sup>21</sup> Le chromophore est un complexe d'iridium tris(phénylpyridine). Le succinimide est réduit une première fois jouant ainsi le rôle d'accepteur d'électron (Figure 10). Le radical R-N• ainsi formé va alors attaquer le benzène permettant de former une molécule capable de jouer le rôle de donneur d'électron pour réduire le complexe d'iridium (+ IV). Le chromophore va ainsi intervenir deux fois au cours de la réaction.

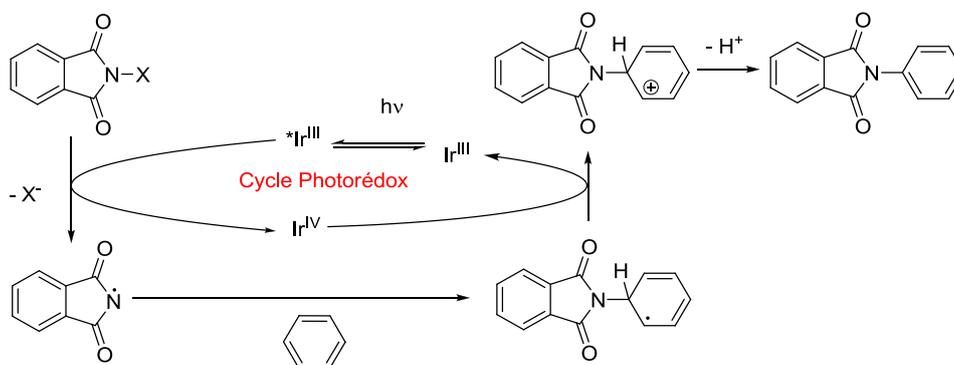


Figure 10 : Mécanisme proposé pour l'imidation photo-induite du benzène. <sup>21</sup>

Enfin Nicewicz réalise l'amination de liaisons C-H, non pas en décomposant la source d'azote, mais avec un photocatalyseur organique (Figure 11). <sup>22</sup> Ce dernier va permettre d'oxyder l'arène qui est le donneur d'électron. Le radical cationique formé réagit alors avec l'amine puis une seconde oxydation permet d'aromatiser le cycle pour conduire au produit final. Le chromophore est régénéré grâce au dioxygène. Dans ce cas, la photocatalyse se réalise par un mécanisme direct grâce à un chromophore non métallique.

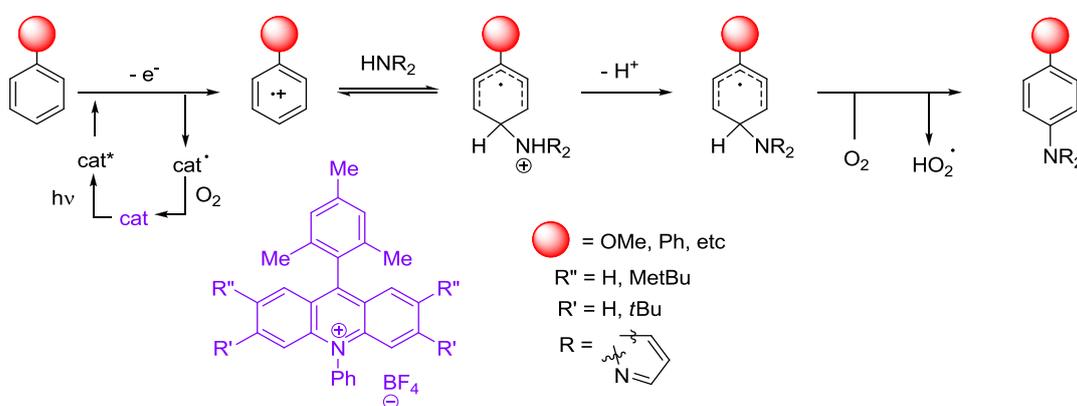


Figure 11 : Chemin réactionnel proposé pour l'amination photocatalytique de liaison C-H d'aromatique. <sup>22</sup>

La possibilité de réaliser des réactions d'amination photoinduites est encourageante. En présence ou en absence de chromophore, la décomposition de la source d'azote permet de former l'espèce active. La photocatalyse de Nicewicz est l'une des rares aminations photoinduites réalisées. Actuellement, la photoactivation des réactions d'amination catalytiques par transfert d'azote n'a pas été étudiée.

Cet aperçu montre que la photoactivation est très développée dans le cas des réactions d'oxydation par transfert d'atome d'oxygène mais pas dans celui des transferts d'azote. Aucune étude portant sur la photoactivation du Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> n'a été réalisée. La proposition du mécanisme par PCET

semble cependant encourageante. <sup>2</sup> En effet, Berry a montré que l'utilisation d'un précurseur de nitrène tel que l'iminoiodane n'est pas nécessaire. Il serait intéressant de remplacer l'oxydant, que ce soit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  ou  $\text{CeSO}_4$ , par une source de lumière et un chromophore de façon à réaliser les deux étapes de manière photo-induite. L'oxydation chimique du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  par le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , présentée au Chapitre IV, sous-entend que cela est possible s'il on trouve les bonnes conditions pour photogénérer le complexe de ruthénium (+ III) en présence d'un accepteur d'électron sacrificiel.

L'objectif de ce travail est, dans un premier temps, de choisir le système (chromophore et accepteur d'électron) et d'étudier les transferts électroniques afin de contrôler l'oxydation photo-induite du dimère, puis, dans un second temps, d'explorer la photocatalyse.

## B) Etude par spectroscopie transitoire de la photoactivation du catalyseur $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$

Le but étant d'observer et de comprendre les transferts électroniques ayant lieu entre le chromophore, l'accepteur d'électrons et le catalyseur, nous avons dans un premier temps sélectionné le meilleur chromophore et le meilleur accepteur d'électrons pour cette étude. Nous avons en particulier cherché à caractériser les deux transferts électroniques nécessaires à l'activation du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ .

### 1. Système d'étude choisi

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le premier intermédiaire peut être généré par coordination du sulfonamidure puis oxydation ou dans l'ordre inverse. Le premier transfert a donc été étudié à partir des dimères  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . La labilité des sulfonamidures après oxydation de ce dernier complexe nous incite à commencer avec l'espèce  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . De plus, l'étude électrochimique détaillée au cours du Chapitre IV a montré que le potentiel d'oxydation de cette espèce est de + 0,95 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  alors que la première oxydation de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  a lieu à + 0,47 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  et la seconde a lieu à + 1,12 V. Par conséquent, si le chromophore choisi peut photooxyder le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  en dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  de valence mixte + II/+ III, il devrait permettre de réaliser la première oxydation du complexe  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  puis la seconde oxydation photo-induite afin de transférer l'atome d'azote à un substrat pour pouvoir mettre en œuvre un cycle photocatalytique.

Dans la continuité de notre étude sur l'oxydation chimique par le ruthénium (+ III), nous avons choisi comme chromophore le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . <sup>3</sup> Ce complexe absorbe dans le domaine UV-visible avec un maximum à 450 nm ce qui correspond à une transition MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*). L'espèce excitée singulet va rapidement former le triplet correspondant  $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  par conversion intersystème (ISC). L'état ainsi produit a un temps de vie long de 1100 ns. Cette stabilité est due au fait que la décroissance vers l'état fondamental singulet est interdite de spin. Le potentiel du couple  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+*}$  est de - 1,01 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  tandis que celui de  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$  est égal à + 1,09 V vs

Ag/AgNO<sub>3</sub> (Figure 12). Il est donc suffisamment élevé pour que [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> oxyde le dimère de rhodium ce qui a été montré au chapitre précédent.

Pour pouvoir photogénérer cet oxydant, il faut un accepteur d'électrons dont le potentiel soit situé entre celui de Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>2+\*</sup> à - 1,01 V et celui de Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup>/Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup> à + 0,95 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Il pourra alors oxyder l'espèce [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup> sans oxyder le dimère de rhodium directement (Figure 12). De nombreux accepteurs d'électrons sont disponibles : les viologènes, les polyhalométhanes, les dinitro ou dicyanobenzènes, les persulfates ou encore les sels de diazonium.<sup>3b</sup> Ils sont classés en deux grandes familles : les réversibles tels que les viologènes, et les irréversibles comme les sels de diazonium. Comme le nom l'indique, les accepteurs réversibles sont capables de redonner l'électron capté lors de l'oxydation du chromophore excité par recombinaison de charge. Au contraire les accepteurs irréversibles n'en sont pas capables car ils subissent un changement structural irréversible tel que le dégagement de diazote dans le cas des diazoniums. Les accepteurs réversibles sont intéressants lors des études des espèces transitoires alors que ceux irréversibles vont être privilégiés lorsqu'il faut accumuler une espèce dans le milieu comme lors de la catalyse. De préférence, ces molécules ne doivent pas absorber aux mêmes longueurs d'onde que le chromophore et être soluble dans le milieu. Plusieurs accepteurs d'électron ont été testés afin de trouver celui qui respecte l'ensemble de ces conditions.

Enfin, le solvant choisi est le dichlorométhane car il solubilise bien le dimère. De plus il est utilisé comme milieu réactionnel pour les catalyses de transfert d'azote par Du Bois.<sup>23</sup> Le complexe de ruthénium est lui aussi bien soluble à condition d'échanger les contre-ions chlorures par des anions hexafluorophosphates.

La Figure 12 résume les potentiels d'oxydoréduction des différentes espèces mises en jeu pour réaliser la première étape. Le premier transfert d'électron doit avoir lieu entre l'accepteur d'électron et le chromophore excité [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup>. Une fois l'espèce [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> formée, le second transfert peut avoir lieu entre cette espèce et le dimère Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>. Le but de cette partie est donc d'étudier ces transferts.

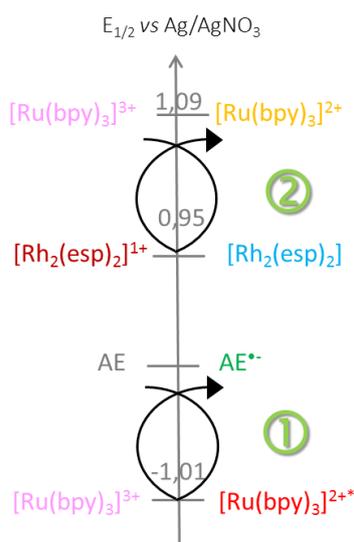


Figure 12 : Diagramme des potentiels d'oxydo-réduction des différentes espèces du système choisi afin de réaliser la photooxydation de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>.

## 2. Présentation de la méthode

La méthode la plus adaptée pour observer un transfert électronique photoinduit est la spectroscopie d'absorption et d'émission transitoire. Le principe est représenté sur la Figure 13. Un premier laser vient exciter l'échantillon (pompe) pendant qu'une lampe xénon pulsée permet de sonder l'échantillon à l'état excité (sonde). Dans ce montage, la détection se réalise grâce à une caméra pour réaliser des mesures spectrales ou à un photomultiplicateur pour effectuer des mesures cinétiques à une longueur d'onde sélectionnée par un monochromateur. Cela permet d'obtenir des spectres d'absorption ou d'émission à des temps très court après l'excitation. Les spectres des espèces à faible temps de vie peuvent ainsi être observés et leur évolution étudiée en enregistrant des spectres à différents délais après le pulse d'excitation. Alternativement, la formation et la disparition d'une espèce peuvent être suivies par des mesures cinétiques à des longueurs d'ondes caractéristiques de cette espèce.

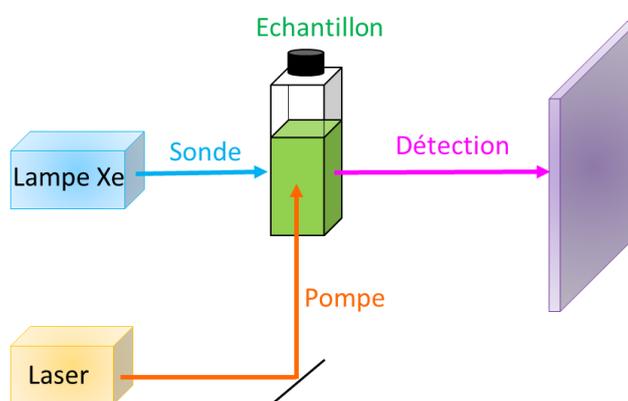
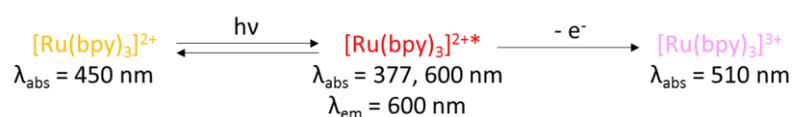


Figure 13 : Schéma de principe de la spectroscopie transitoire.

Dans le cas de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  en solution dans le DCM, cette méthode permet de savoir qu'après une excitation à 455 nm (Figure 14-a), une émission à 600 nm apparaît (Figure 14-b). La cinétique d'émission à 600 nm (Figure 14-c) permet de connaître le temps de demi-vie du chromophore excité : 577 ns. En absorption, une extinction est visible à 450 nm, due à la disparition de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (Figure 14-d). L'espèce excitée montre une bande d'absorption à 377 nm et une absorption large mais faible dans le rouge. Il est à noter que les ordonnées des graphiques sont des différences d'absorption entre l'état initial et l'état excité. On parle alors de  $\Delta\text{OD}$  qui signifie différence de densité optique. L'état initial est alors à  $\Delta\text{OD}$  nul.

Après excitation du chromophore, nous chercherons à détecter son oxydation en suivant la disparition des bandes caractéristiques du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ , en particulier, l'extinction à 450 nm doit diminuer, car une partie du chromophore excité se relaxe, mais la présence de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  empêche un retour rapide à l'état initial. La formation de cette espèce n'est observée que de manière indirecte grâce à l'apparition de la forme réduite de l'accepteur d'électron.



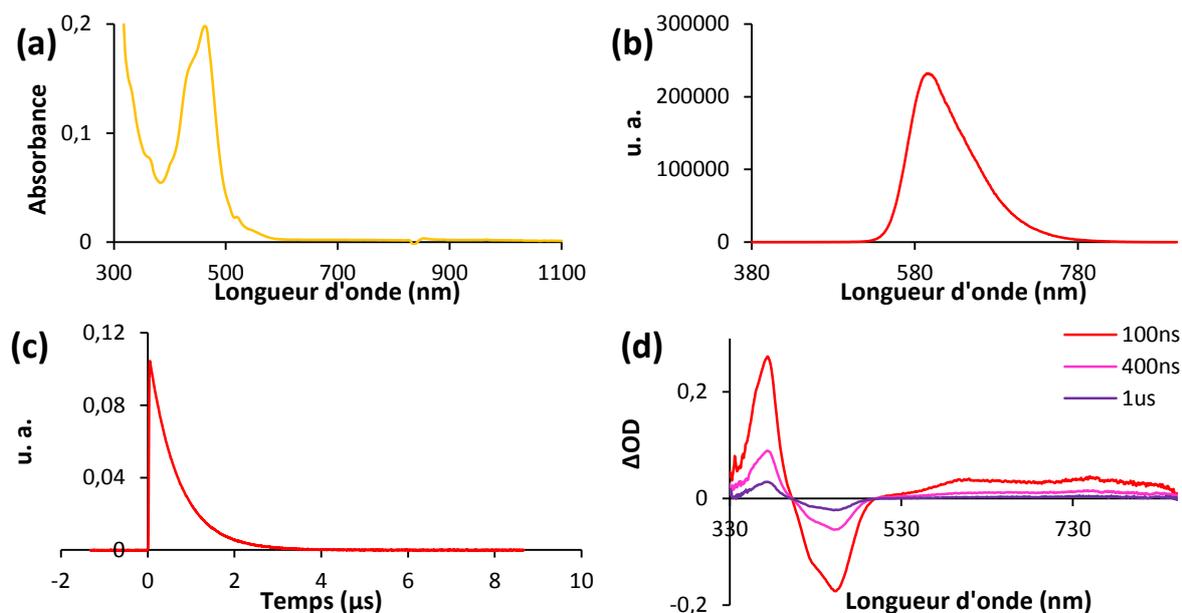


Figure 14 : a) Spectre d'absorption avant excitation ; b) Spectre d'émission ; c) Cinétique d'émission à 600 nm et d) Spectres d'absorption transitoires après excitation à 455 nm à  $t = 0$  ns d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  à  $13 \mu\text{M}$  dans le DCM.

### 3. Choix d'un accepteur d'électron réversible

Le système que nous cherchons à étudier est un mélange de chromophore, d'accepteur d'électron et de dimère. Dans un premier temps nous avons étudié la photooxydation du chromophore en présence uniquement d'un accepteur d'électron réversible. En effet, afin d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit, il est nécessaire de répéter l'expérience plusieurs fois et il faut donc que le système puisse revenir à son état fondamental pour pouvoir répéter l'excitation. Par ailleurs, l'accepteur d'électron doit être soluble dans le dichlorométhane ce qui limite grandement son choix (Figure 15).

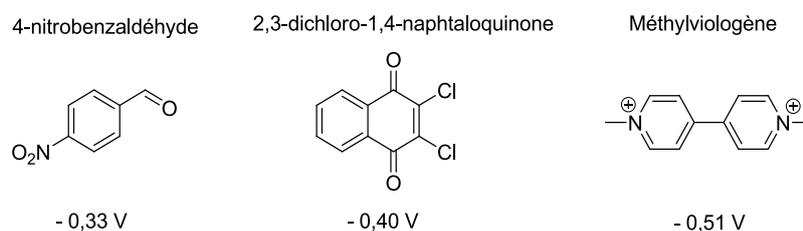


Figure 15 : Structures des différents accepteurs d'électron réversibles testés, leur potentiel de réduction est indiqué vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .

#### a) Les nitroarènes

La famille des nitroarènes répond à ces critères et en particulier le 4-nitrobenzaldéhyde (Figure 15).<sup>24</sup> Il a un potentiel de - 0,33 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  ce qui le situe entre le potentiel d'oxydation du dimère de rhodium à + 0,95 V et celui du couple  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+*}$  du chromophore à - 1,01 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (Figure

12). De plus, il absorbe seulement à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm permettant de ne pas empiéter sur les bandes d'absorption caractéristiques du chromophore ou du catalyseur (Figure 16-a). Cependant, l'étude d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  à 13  $\mu\text{M}$  dans le dichlorométhane par spectroscopie d'émission et d'absorption transitoire indique que les décroissances de l'émission à 600 nm et celle de l'extinction à 450 nm caractéristiques de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  sont identiques en présence ou en absence de 10 mM de *p*-nitrobenzaldéhyde (Figure 16-b et c). Les spectres d'absorption transitoire indiquent bien la formation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  avec deux absorptions à 377 et 600 nm et une extinction à 450 nm (Figure 16-d) mais la cinétique de disparition de cette signature indique qu'il n'y a pas de formation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Par conséquent la molécule choisie ne joue pas le rôle d'accepteur d'électron.

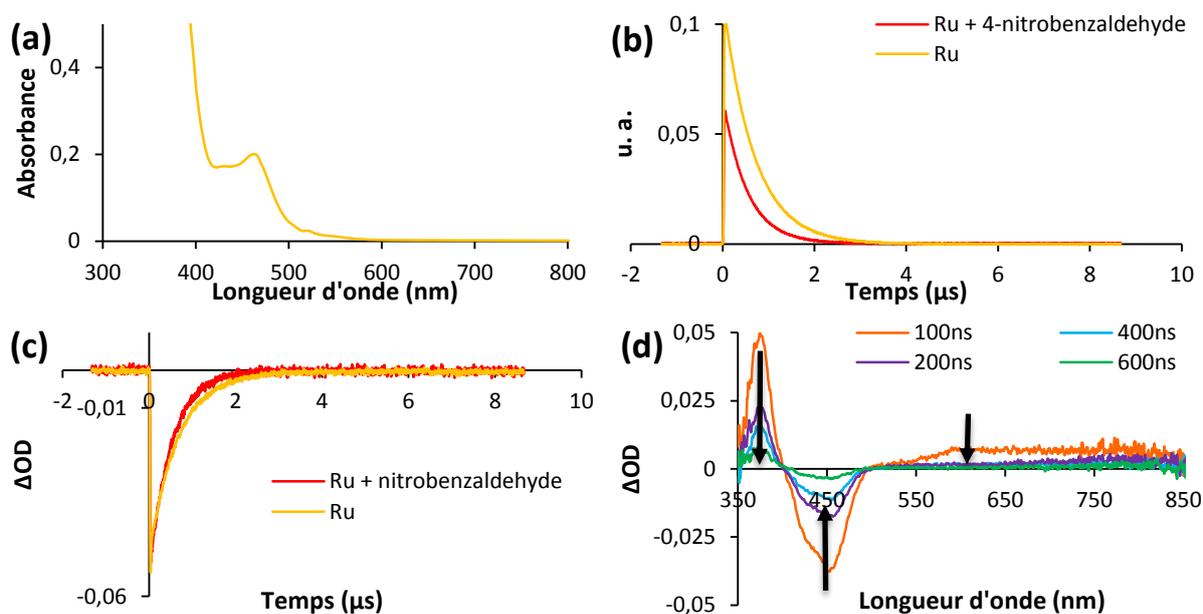


Figure 16 : a) Spectre d'absorption avant excitation ; b) Cinétique d'émission à 600 nm ; c) Cinétique d'absorption à 450 nm ; d) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (13  $\mu\text{M}$ ) + 4-nitrobenzaldéhyde (10 mM) dans le DCM après excitation à 455 nm à  $t = 0 \mu\text{s}$ .

## b) Les quinones

Une autre grande famille a été étudiée : les quinones.<sup>24a, 25</sup> Une fois réduites, elles se protonent en hydroquinones ce qui en fait des accepteurs irréversibles. Cependant, elles peuvent se comporter comme des accepteurs réversibles dans les solvants non protiques tels que le dichlorométhane. La 2,3-dichloro-1,4-naphtaloquinone absorbe à 350 nm ce qui n'est pas problématique pour le complexe de ruthénium (Figure 17-a). La bande d'émission du chromophore à 600 nm décroît plus rapidement en présence de 5 mM de quinone avec une durée de vie de 35 ns alors qu'elle est de 577 ns en son absence (Figure 17-b). La formation de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  est caractérisée par une extinction immédiate de l'absorption à 450 nm. S'en suit une absorption positive à cette longueur d'onde ainsi que l'apparition d'une absorption à 500 nm attribuées à la quinone réduite, ce qui traduit un transfert d'électron du chromophore à l'accepteur d'électron (Figure 17-c et d). Cependant la recombinaison de charge entre la semiquinone et l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  a lieu très rapidement (1  $\mu\text{s}$ ) ce qui indique que le système n'est pas adéquat pour la suite de notre étude.

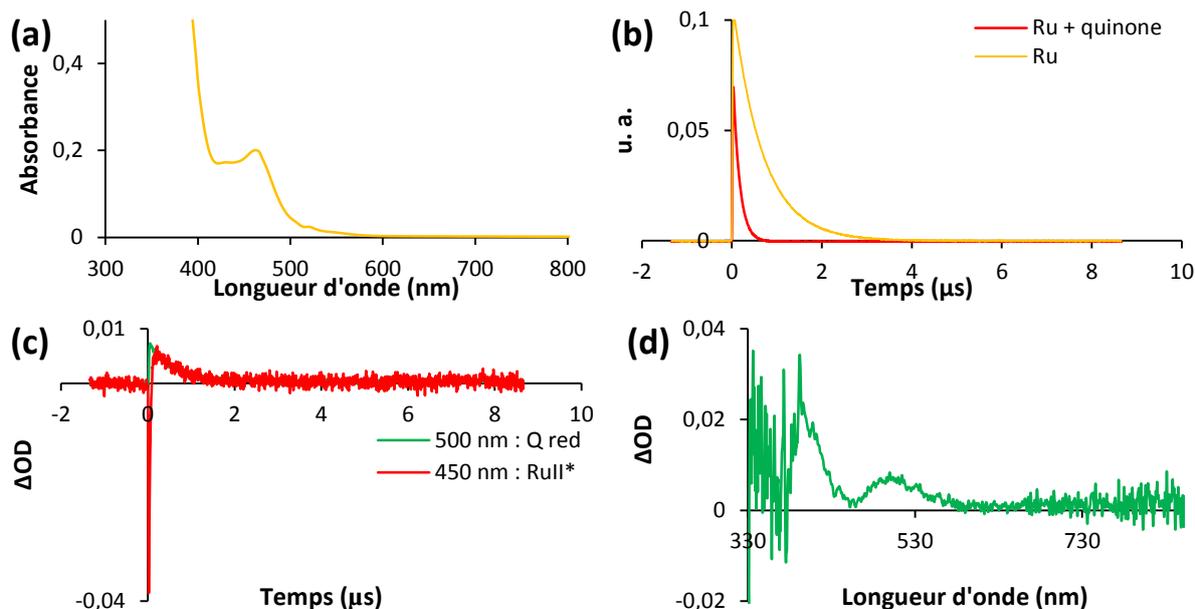
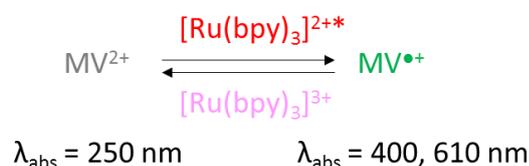


Figure 17 : a) Spectre d'absorption avant excitation ; b) Cinétiques d'émissions à 600 nm avec et sans quinone ; c) Cinétiques d'absorption à 450 nm et 500 nm ; d) Spectre d'absorption transitoire au bout de 50 ns d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (13  $\mu\text{M}$ ) + 2,3-dichloro-1,4-naphtaloquinone (5 mM) dans le DCM après excitation à 455 nm à  $t = 0 \mu\text{s}$ .

### c) Le méthylviologène

Le méthylviologène ( $\text{MV}^{2+}$ ) a été lui aussi largement étudié depuis les années 1970 comme accepteur d'électron réversible pour le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .<sup>3b, 24a, 25-26</sup> Les sels de chlorure ou d'hexafluorophosphate ne sont cependant pas solubles dans le DCM. Un mélange de dichloroéthane (DCE) et de méthanol (MeOH) en proportion 9 : 1 permet de solubiliser  $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$  avec un minimum de solvant protique. Le dichloroéthane est, comme le DCM, utilisé lors des catalyses de transfert d'azote.<sup>27</sup>

Cet accepteur absorbe à 250 nm ce qui n'est pas dans la gamme d'absorption du chromophore.<sup>28</sup> En présence de 10 mM de méthylviologène, après excitation à 455 nm, la formation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  est observée *via* une extinction à 450 nm et une nouvelle absorption à 377 nm (Figure 18-a et b). La formation du radical  $\text{MV}^{\bullet+}$  est ensuite détectée grâce aux bandes à 400 nm et 610 nm (Figure 18-a et b).<sup>29</sup> Le transfert est donc bien réalisé entre le chromophore et l'accepteur dans ces conditions. La présence de solvant protique pouvant être problématique pour la catalyse, l'acétone est également testée comme solvant en utilisant des quantités de produits identiques entraînant les mêmes observations. Une légère augmentation de la durée de vie de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  est observée : elle passe de 82 ns dans DCE / MeOH à 92 ns dans l'acétone (Figure 18- c et d). L'oxydation du chromophore est donc légèrement ralentie dans l'acétone.



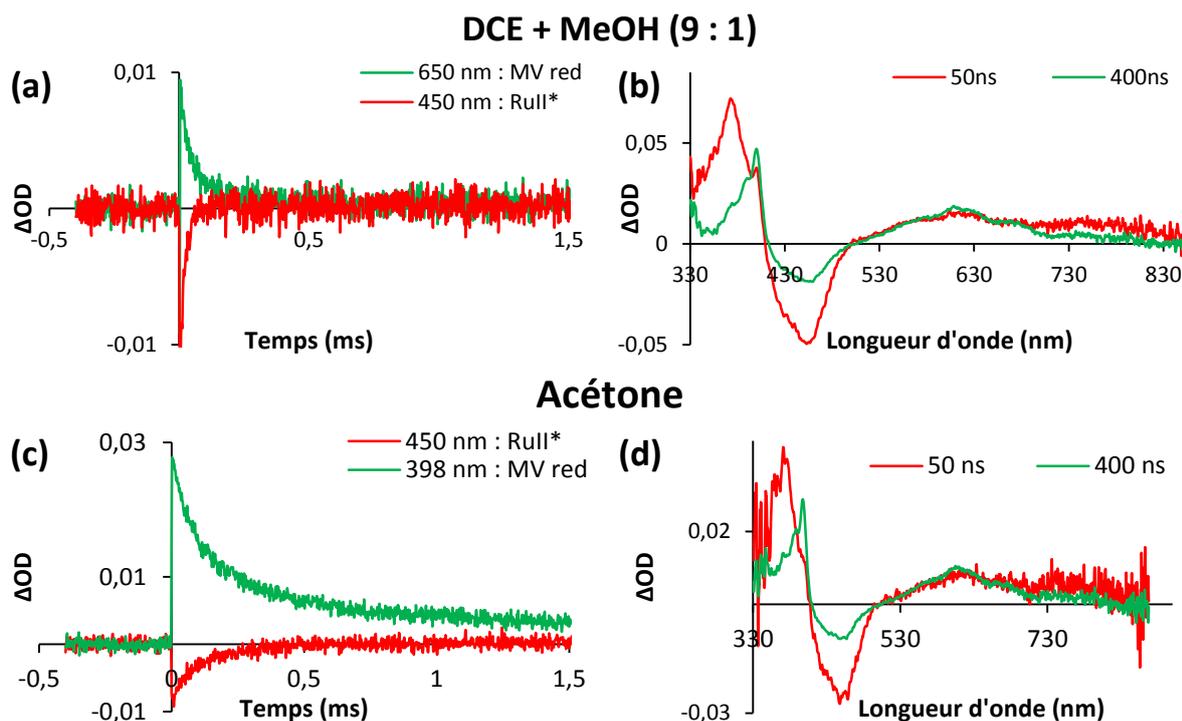
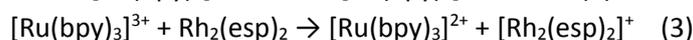
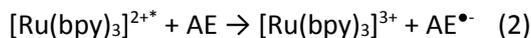
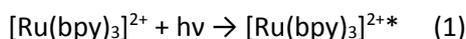


Figure 18 : a) Cinétiques d'absorption à 650 et 450 nm ; b) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (15  $\mu\text{M}$ ) +  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1) après excitation à 455 nm à  $t = 0$  s ; c) Cinétiques d'absorption à 398 et 450 nm ; d) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (15  $\mu\text{M}$ ) +  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) dans l'acétone après excitation à 455 nm à  $t = 0$  ms.

Le méthylviologène semble donc être un accepteur d'électrons convenable pour notre étude. Deux conditions de solvant peuvent être envisagées pour la suite : un mélange dichloroéthane/méthanol ou simplement de l'acétone. L'avantage du premier cas est de bien solubiliser l'ensemble des composants mais la présence de solvant protique peut se révéler limitant pour la catalyse. L'acétone permet d'éviter ce problème mais c'est un solvant légèrement coordinant qui est susceptible de se coordonner aux centres métalliques à la place de la source d'azote.

#### 4. Etude du premier transfert électronique entre le chromophore oxydé et le catalyseur

Le travail ci-dessus a permis de vérifier les conditions réalisant l'excitation du chromophore par la lumière (équation 1) ainsi que le transfert électronique entre le chromophore excité et l'accepteur d'électron (équation 2). L'étape suivante a consisté à étudier le transfert électronique entre le chromophore oxydé et le catalyseur  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (équation 3) puis d'ajouter TcesNH<sup>-</sup> pour former le premier intermédiaire réactionnel. Une autre manière de faire a été d'étudier le transfert électronique à partir du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  préformé.



### a) En l'absence de sulfonamidure

Une solution du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (15  $\mu\text{M}$ ), de l'accepteur d'électron  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) ainsi que du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) dans le mélange DCE/MeOH permet d'obtenir une solution limpide. La cinétique d'émission à 610 nm correspond à une durée de vie de 53 ns, légèrement inférieure à celle sans dimère de rhodium (82 ns) (Figure 19-a). La cinétique d'absorption à 450 nm indique bien la formation de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  puis son oxydation est attestée par la formation de  $\text{MV}^{\bullet+}$  indiquée par l'absorption positive à 400 nm et 610 nm (Figure 19-b et c). L'absorption à 450 nm due à l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est recouverte beaucoup plus rapidement (3  $\mu\text{s}$ ) que celle à 650 nm ne disparaît et elle laisse place à une absorption positive (Figure 19-b), confirmant la présence d'un nouveau transfert entre l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  et une espèce autre que  $\text{MV}^{\bullet+}$ . Une nouvelle espèce est ainsi formée. Elle absorbe vers 500 nm et disparaît avec une cinétique comparable à celle de la réoxydation du radical méthylviologène (Figure 19-d) traduisant une recombinaison de charge entre ces deux molécules. Cette nouvelle espèce peut correspondre à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  possédant une bande d'absorption à 528 nm large ainsi qu'une absorbance à 450 nm plus élevée que le dimère initial  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , comme l'a montré l'étude spectro-électrochimique de ce dimère au cours du Chapitre IV. Cependant cela peut également correspondre à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{Cl})_2]^+$  qui possède une large bande d'absorption autour de 500 nm.<sup>23a</sup> Ces résultats montrent clairement que l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  oxyde bien  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  avec une constante de vitesse du second ordre de  $1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

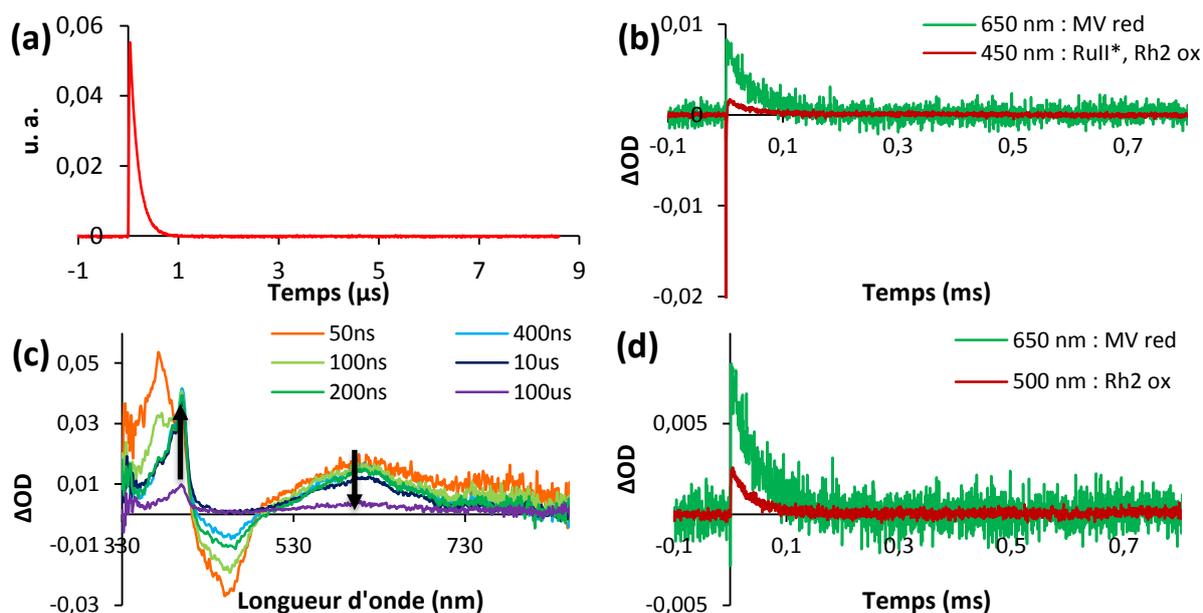


Figure 19 : a) Cinétique d'émission à 610 nm ; b) Cinétiques d'absorption à 450 et 650 nm ; c) Spectres d'absorption transitoires ; d) Cinétiques d'absorption à 500 et 650 nm d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (15  $\mu\text{M}$ ) +  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) +  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1) après excitation à 455 nm à  $t = 0$  ms.

Le but à terme étant de réaliser la photocatalyse, il faut éviter la présence de solvant protique qui pourrait empêcher la formation de l'espèce active. La présence de MeOH peut donc se révéler problématique pour la suite. La même expérience est alors répétée dans l'acétone. Le spectre d'absorption du mélange indique une bande à 624 nm ce qui est très décalée par rapport au  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  qui présente une bande à 662 nm dans le DCM (Figure 20-a). Cela pourrait indiquer une coordination du solvant en positions axiales du dimère. Cependant, au cours du Chapitre IV, l'oxydation du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  par le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  est réalisée dans l'acétone sans décooordination des

sulfonamidure. Il semble donc que l'acétone se lie au rhodium seulement en l'absence de TcesNH<sub>2</sub>. En ce qui concerne l'émission à 600 nm, sa décroissance est plus lente (130 ns) qu'en l'absence de dimère de rhodium (92 ns) (Figure 20-b). Les spectres d'absorption transitoire indiquent bien la formation de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup> puis celle de MV<sup>•+</sup> et donc de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (Figure 20-d). Cependant aucune nouvelle bande ne semble apparaître autour de 500 nm comme précédemment. Les cinétiques à 400 et 450 nm indiquent, dans un premier temps, l'oxydation de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup> en [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> par le méthylviologène. Dans un second temps, l'extinction à 450 nm diminue beaucoup plus rapidement que l'absorption à 400 nm semblant indiquer que le complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> oxyde le dimère qui se recombine ensuite avec le radical MV<sup>•+</sup> (Figure 20-c). Il est possible que la présence d'acétone en position axiale entraîne une modification des longueurs d'onde du dimère oxydé expliquant l'absence d'absorptions à 450 nm et 500 nm comme observées dans le mélange dichloroéthane/méthanol.

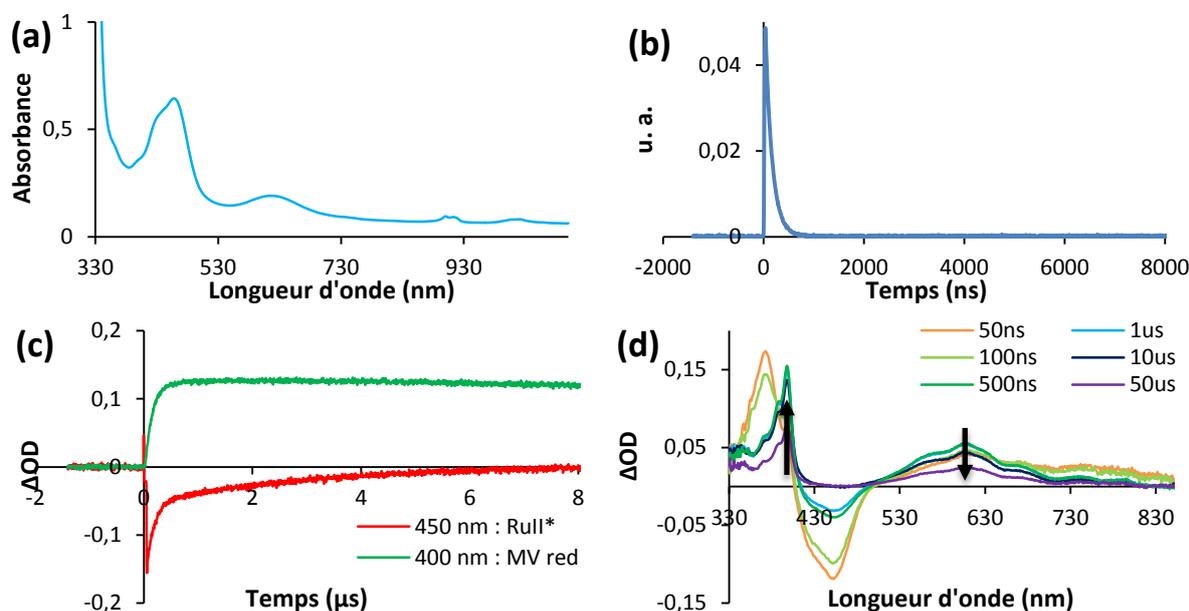


Figure 20 : a) Spectre d'absorption UV-visible ; b) Cinétique d'émission à 600 nm ; c) Cinétiques d'absorption à 400 et 450 nm ; d) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (15 μM) + MV<sup>2+</sup> (10 mM) + Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> (1 mM) dans l'acétone après excitation à 455 nm à t = 0 μs.

### b) En présence de sulfonamidure

Après avoir réalisé la première oxydation de Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> par voie photochimique, nous avons voulu étudier la photooxydation du dimère de rhodium en présence de sulfonamide, la source d'azote.

L'ajout de TcesNH<sub>2</sub> et de lutidine dans un mélange de [Ru(bpy)]<sup>2+</sup>, MV<sup>2+</sup> et Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub> en solution dans DCE/MeOH, n'altère pas les transferts électroniques précédemment observés. En effet, les cinétiques à 400 nm, 450 nm, et 500 nm ainsi que les spectres d'absorption transitoire montrent bien la formation de l'espèce [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup>, puis celle du radical MV<sup>•+</sup> provenant de l'oxydation du chromophore excité, et enfin la régénération rapide de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> attribuée à l'oxydation du dimère de rhodium (Figure 21). Cependant, aucune absorption ne peut être observée autour de 432 et 894 nm, correspondant à l'espèce [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, à cause, respectivement, de la présence du complexe de ruthénium et de la limite de détection de l'appareil. La coordination du sulfonamidure ne peut donc pas être confirmée dans ces conditions. La lutidine pouvant se coordonner au dimère, elle

peut empêcher le sulfonamide de se placer en position axiale et donc de conduire à une espèce oxydée qui absorbe, comme précédemment, à 500 nm.<sup>30</sup> De plus, la présence de solvant protique peut être un frein à la déprotonation du sulfonamide et donc à sa coordination.

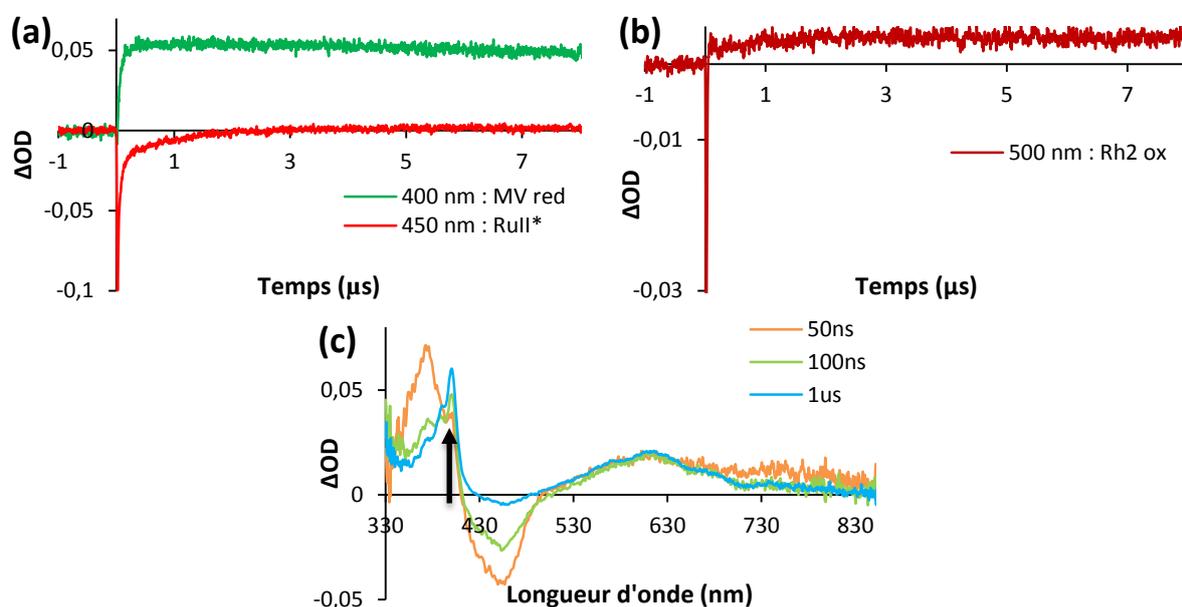


Figure 21 : a) et b) Cinétiques d'absorption à 400, 450 et 500 nm ; c) Spectres d'absorption transitoires d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (15  $\mu\text{M}$ ) +  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) +  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) +  $\text{TcesNH}_2$  (10 mM) + lutidine (10 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1) après excitation à 455 nm à  $t = 0 \mu\text{s}$ .

Afin d'éviter la présence de MeOH, nous nous sommes placés dans l'acétone et avons étudié la photooxydation du complexe  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  préformé. Dès son ajout, la solution orange du complexe de ruthénium et de méthylviologène prend une couleur bleue due à une absorption intense à 605 nm que nous avons attribué à l'espèce  $\text{MV}^{\bullet+}$  (Figure 22-a). Sans lumière il y a donc réduction de  $\text{MV}^{2+}$  ce qui est surprenant étant donné que le potentiel de pic d'oxydation du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  de + 0,47 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  est bien supérieur au potentiel de demi-vague d'oxydoréduction du méthylviologène de - 0,51 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Avec le temps, le radical disparaît ne laissant plus qu'une nouvelle bande intense à 520 nm sûrement à cause de la dégradation du radical  $\text{MV}^{\bullet+}$ . Aucune bande à 900 nm n'apparaît donc l'espèce oxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  ne semble pas se former. Afin de comprendre ce phénomène, certains paramètres ont été modifiés comme la présence de chromophore ou le solvant (Figure 22-b et c). En l'absence de chromophore, la réduction de l'accepteur d'électron a également lieu. Ce phénomène s'observe également lorsque l'acétone est remplacée par le mélange DCE/MeOH. Le chromophore et le solvant ne sont donc pas responsables. Par conséquent, il semblerait que ce phénomène provienne d'une interaction entre  $\text{MV}^{2+}$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Il est possible que ces deux produits forment une paire d'ion modifiant leur comportement.<sup>31</sup> Des études sont en cours afin de comprendre ce phénomène.

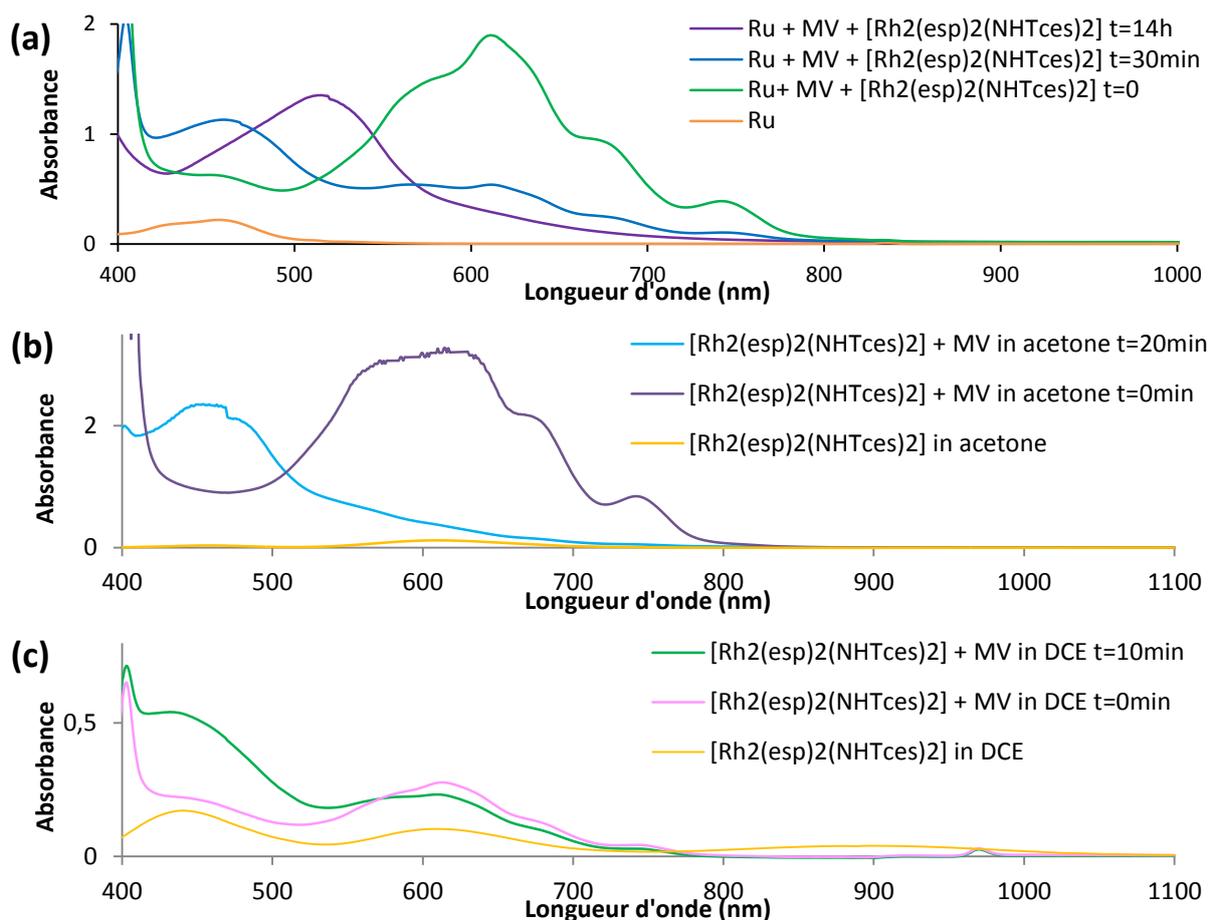


Figure 22 : a) Spectres d'absorption d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (12  $\mu\text{M}$ ) +  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) +  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans l'acétone ; Spectres d'absorption de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) b) dans l'acétone ou c) dans DCE/MeOH (9 : 1).

La présence de sulfonamide modifiant drastiquement les propriétés du dimère de rhodium, nous nous sommes intéressés à l'interaction possible entre le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et le dimère préformé  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  dans le DCM en l'absence d'accepteur d'électron. Le spectre d'émission transitoire de ce mélange présente une bande à 600 nm plus large que celle observée précédemment (Figure 23-b) ce qui s'explique grâce au spectre d'émission du dimère seul qui indique, outre le pic du laser à 455 nm, trois bandes à 530 nm, 650 nm et 709 nm (Figure 23-a). Les spectres d'absorption transitoire présentent des bandes différentielles à 377 nm et 450 nm (extinction) traduisant la disparition du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  au profit de sa forme excitée puis une nouvelle bande positive à 517 nm caractéristique de la formation de l'espèce réduite du chromophore, l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  (Figure 23-d).<sup>32</sup> Il est possible que le chromophore excité soit réduit par le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  car le potentiel de réduction du couple  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  est de +0,54 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  et le potentiel d'oxydation du dimère est de +0,47 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Ce phénomène n'est pas observé en absence de sulfonamide car le potentiel d'oxydation de ce dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est de +0,95 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , supérieur à celui du couple  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ . L'absorption à 435 nm peut donc être attribuée au dimère oxydé qui présente une bande d'absorption caractéristique à 432 nm (Figure 23-c). Cependant, on remarque l'absence de recombinaison entre l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  et le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  (Figure 23-c) ce qui peut s'expliquer par la formation d'une paire d'ions entre les deux complexes comme celle caractérisée par diffraction des rayons X (Chapitre IV).

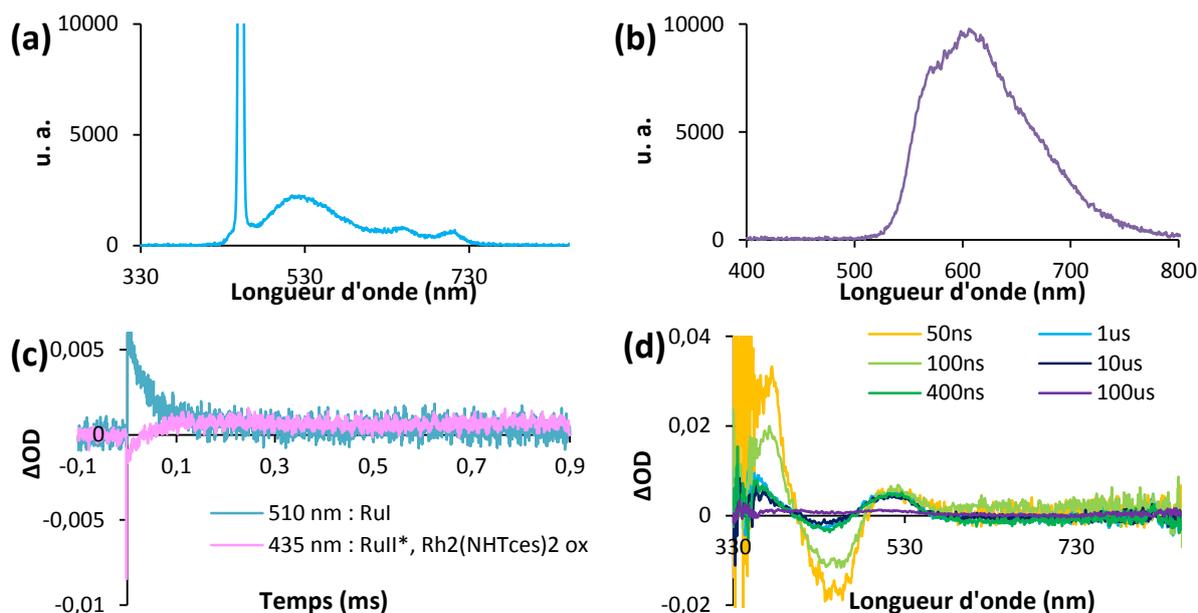


Figure 23 : a) Spectre d'émission transitoire sans chromophore ; b) Spectres d'émission transitoire ; c) Cinétiques d'absorption à 435 et 510 nm ; d) Spectres d'absorption transitoire d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (12  $\mu\text{M}$ ) +  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans le DCM après excitation à 455 nm à  $t = 0$  ms.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons ajouté un excès de  $\text{TBAPF}_6$  dans le milieu afin de dissocier cette paire. On retrouve cependant des spectres transitoires similaires (Figure 24-a). La formation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  est bien observée et, en l'absence de dimère de rhodium, sa durée de vie est augmentée (577 ns sans  $\text{TBAPF}_6$  et 723 ns avec). Elle est suivie de la formation de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{1+}$  caractérisée par une absorption à 510 nm qui décroît ensuite très lentement comme l'absorption à 450 nm due au dimère de rhodium oxydé (Figure 24-b). La présence de sel de fond ne permet donc pas d'éviter la formation de la paire d'ions.

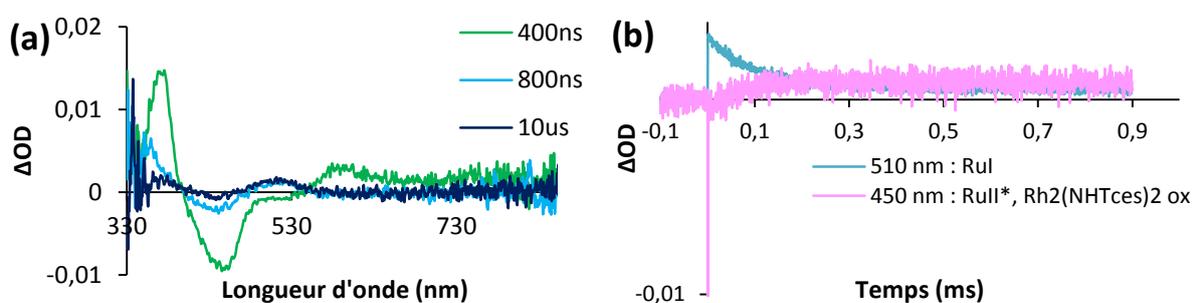


Figure 24 : a) Spectres d'absorption transitoire ; b) Cinétiques d'absorption à 450 nm et 510 nm d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (12  $\mu\text{M}$ ) +  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans le DCM + 0,1 M  $\text{TBAPF}_6$  après excitation à 455 nm à  $t = 0$  ms.

La présence de sulfonamide dans le milieu entraîne donc la formation d'un dimère de rhodium anionique pouvant créer une paire d'ions avec le chromophore ce qui modifie grandement les résultats et empêche l'étude par spectroscopie transitoire dans ces conditions. Cependant, il est possible que ce phénomène n'ait pas lieu dans les conditions photocatalytiques qui sont différentes.

L'étude menée ici met en évidence que les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des différentes espèces peuvent dépendre des conditions d'étude (Annexe 1). Les différents solvants ont

entre autres une influence sur les absorptions des dimères  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  due à des échanges de ligand en positions axiales en accord avec l'étude de Berry.<sup>30</sup>

Il a donc été mis en évidence ici que la photooxydation de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est possible en utilisant un chromophore et un accepteur d'électron réversible bien connus :  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et  $\text{MV}^{2+}$ . Comme le récapitule la Figure 25, le chromophore est excité à 455 nm dans l'état singulet. Une conversion intersystème (ISC) permet d'arriver à l'état excité triplet. C'est cette espèce qui va ensuite interagir avec  $\text{MV}^{2+}$  pour conduire à la formation des espèces  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  et  $\text{MV}^{\bullet+}$ . Le complexe de ruthénium va alors oxyder le dimère de rhodium. La recombinaison du dimère oxydé avec le radical méthylviologène permet finalement de revenir à l'état fondamental. Les constantes de temps de chaque transfert peuvent être déterminées grâce aux mesures cinétiques. Elles permettent de déduire les constantes de vitesse apparentes ( $K_{\text{app}}$ ) qui, grâce à la connaissance des concentrations initiales, permettent de déduire les constantes de vitesse des transferts. Enfin l'enthalpie libre de la réaction est déterminée grâce à l'équation de Nernst. Ces constantes montrent que le premier transfert du chromophore à l'accepteur d'électrons est thermodynamiquement plus favorable que l'oxydation du dimère de rhodium mais qu'il est moins rapide. De plus, ces transferts sont en compétition avec les différentes recombinaisons possibles. Les conditions sont très importantes et influent sur les transferts d'électrons. En particulier, la présence de sulfonamide entraîne des interactions directes entre  $\text{MV}^{2+}$  et le complexe de rhodium mais aussi entre le complexe de ruthénium et le catalyseur *via* la formation d'une paire d'ions.

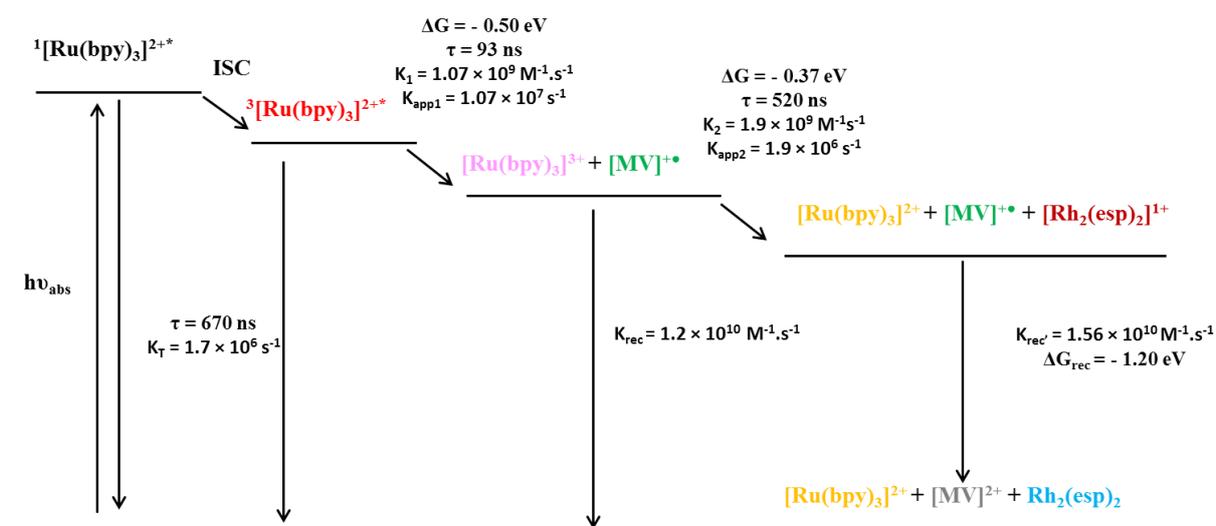


Figure 25 : Modèle des transferts électroniques présents après excitation d'un mélange de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (15  $\mu\text{M}$ ),  $\text{MV}^{2+}$  (10 mM) et  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) dans DCE/MeOH (9 : 1).

Les études de spectroscopie UV-visible transitoire ont permis de mettre en évidence les transferts électroniques permettant d'oxyder le catalyseur  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  à un électron. Par manque de temps nous n'avons pas pu étudier les transferts électroniques menant à l'oxydation à deux électrons du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Après avoir optimisé les conditions pour réaliser la première oxydation en présence de sulfonamide, il serait envisageable d'utiliser une expérience *double-pump-probe* permettant d'effectuer deux excitations successives du chromophore à un intervalle de temps très court afin d'observer la seconde photooxydation.<sup>33</sup> Néanmoins, ces résultats sont très encourageants

et nous ont poussés à étudier la photoactivation du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  en vue de réaliser des réactions par transfert d'azote effectuées par  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Pour réaliser ces réactions il faut pouvoir accumuler l'espèce doublement oxydée du dimère. Pour cela, il faut travailler sous irradiation continue.

## C) Etude de la photoactivation du catalyseur sous irradiation continue

Pour réaliser la photocatalyse il est nécessaire de pouvoir irradier sur des durées importantes de façon à régénérer en permanence l'espèce catalytiquement active. Pour cela, le système n'est pas beaucoup modifié. Le chromophore utilisé reste le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Afin de l'exciter, une lumière bleue est utilisée, produite par une lampe LED. Le solvant privilégié reste le DCM qui est le solvant utilisé lors de la catalyse de transfert d'azote.<sup>23</sup>

### 1. Choix d'un accepteur d'électron irréversible

Afin d'accumuler l'espèce dirhodium oxydée, il faut empêcher la recombinaison de cette espèce avec l'accepteur d'électron réduit. Il est donc nécessaire d'utiliser un accepteur irréversible d'électron. Plusieurs familles ont été testées donnant chacune des résultats très différents.

#### a) Un persulfate

Les persulfates sont largement utilisés comme accepteurs d'électrons irréversibles à deux électrons.<sup>3b, 8-9, 34</sup> Le potentiel de réduction de l'espèce  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est de + 1,45 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .<sup>35</sup> De plus, en se réduisant, le persulfate forme les espèces  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  dont le radical est un oxydant puissant (+ 1,85 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ).<sup>36</sup> Ils sont notamment utilisés pour photooxyder le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  en  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  ce qui en fait de bon candidat pour notre étude.<sup>34a, 37</sup> Cependant, cela n'a jamais été réalisé dans le DCM car le sel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  n'est pas soluble dans ce solvant. Une métathèse permet d'échanger les cations sodium par des ions tétrabutylammonium, afin d'obtenir le sel  $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$  qui, lui, est soluble dans le DCM. L'irradiation sous lumière bleue d'une solution de complexe de ruthénium et de persulfate entraîne une diminution des bandes caractéristiques de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (Figure 26-a), comme cela est observé lors de la formation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ .<sup>34a, 37</sup> Il y a donc bien une réaction d'oxydoréduction entre les deux réactifs en présence de photons pour former  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ .

Au vue des potentiels élevés du persulfate et du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , l'oxydation directe des dimères de rhodium  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  semble possible. Il faut donc vérifier que le persulfate n'interagit pas directement avec  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Or, dans le noir, la solution de persulfate et de dimère subit une diminution de la bande d'absorption à 674 nm caractéristique de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  au profit de l'accroissement de la bande à 440 nm et de l'apparition de deux nouvelles bandes à 562 et 973 nm attribuées à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  (Figure 26-b). Ces longueurs d'onde sont décalées par rapport à celles observées précédemment (662 nm pour  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  dans le DCM seul ; 528 et 783 nm pour l'espèce oxydée dans le DCM +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M). Cela peut s'expliquer par la présence de persulfate qui modifie

les propriétés ioniques du solvant. Il peut également être capable de se coordonner en positions axiales sur les rhodium. Deux points isobestiques sont également observés à 664 et 752 nm, ce qui indique qu'une seule espèce est formée. Le persulfate semble donc capable d'oxyder seul le  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , ce qui est confirmé par spectroscopie RPE où un signal de tenseur  $g$  3,50 est observé (Figure 26-c). Ce spectre est similaire à celui obtenu par oxydation électrochimique du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  en l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ , décrit dans le chapitre IV. Un autre signal est observé à 2,00 ce qui peut correspondre au radical  $\text{SO}_4^\bullet$  formé lors de la réduction du persulfate.<sup>34a</sup>

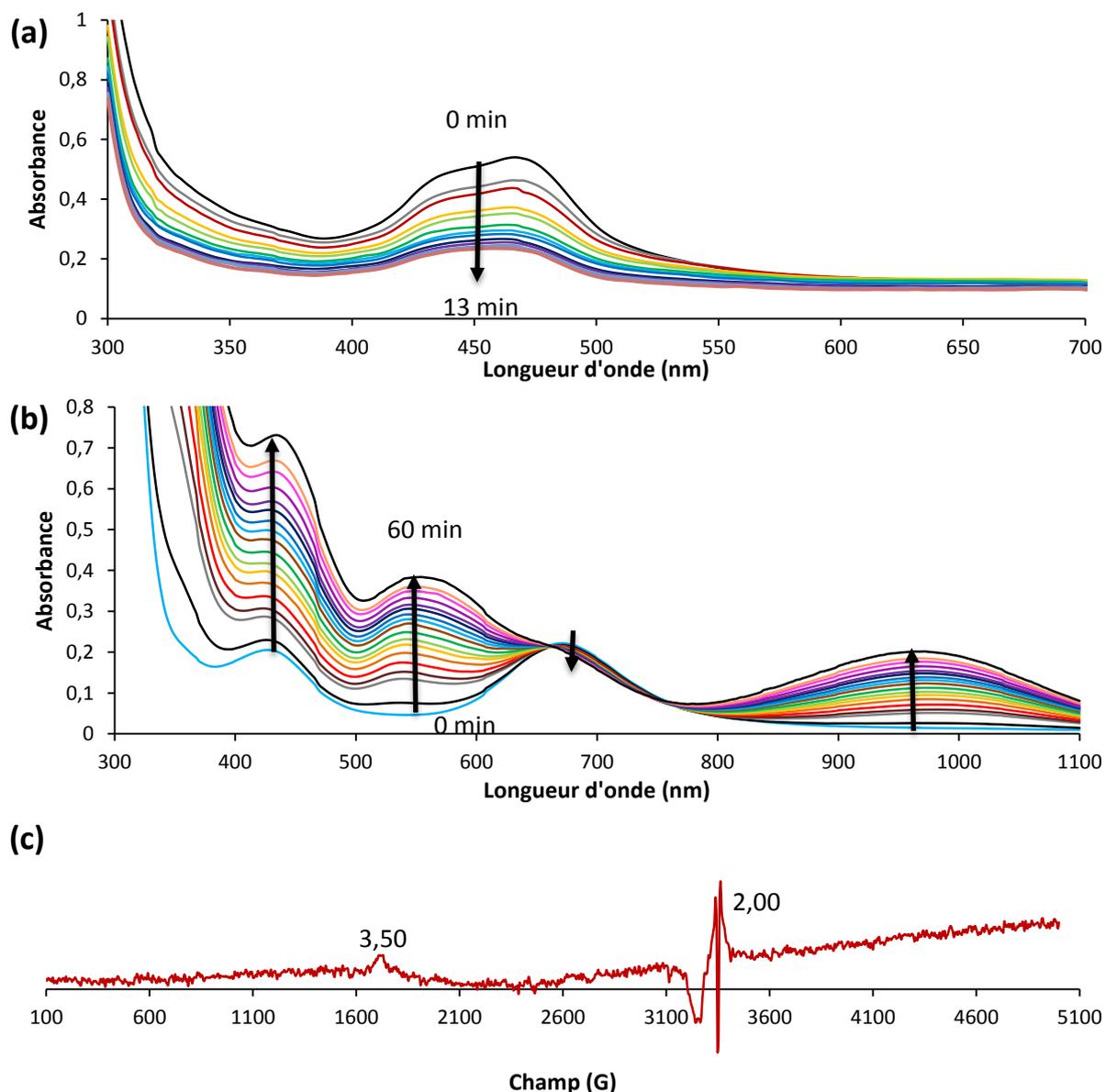


Figure 26 : a) Spectres d'absorption d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (67  $\mu\text{M}$ ) +  $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$  (66 mM) dans le DCM au bout de différentes durées d'irradiation sous lumière bleue effectués allant de 0 à 13 min par pas de 1 min; b) Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) +  $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$  (10 mM) dans le DCM sans irradiation effectués toutes les deux minutes pendant 1 h; c) Spectre RPE d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) +  $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$  (10 mM) dans le DCM dans le noir pendant 3 heures.

Après avoir formé l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  dans le noir en mélangeant le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  avec 10 équivalents de persulfate pendant 4 heures, l'ajout d'un équivalent de sulfonamidure sous forme de sel (TBA, TcesNH) entraîne un décalage des bandes à 568 et 973 nm vers 606 et 912 nm (Figure 27-a).

Un résidu de la bande à 674 nm du  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est également observé probablement car l'oxydation par le persulfate n'est pas complète en 4 heures. La bande à 912 nm est caractéristique de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  et celle à 606 nm de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Ce qui est surprenant est que les changements sont réalisés avec un seul équivalent de  $\text{TcesNH}^-$  et qu'après l'ajout d'un second équivalent, la bande à 674 nm persiste semblant indiquer que le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est toujours présent. Cela pourrait donc indiquer qu'une autre espèce présentant une absorption similaire au dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est formée.

Pour favoriser l'obtention de l'espèce dioxydée  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\bullet\text{NTces})(\text{NHTces})]^{1-}$ , nous avons ajouté de la lutidine (Figure 27-a). Cependant la seule bande modifiée est celle à 674 nm qui disparaît au profit d'une nouvelle bande à 600 nm correspondant à la coordination de la lutidine au dimère de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ .<sup>30</sup> La bande à 674 nm initiale semble donc correspondre au dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  et non pas à une nouvelle espèce comme proposé ci-dessus.

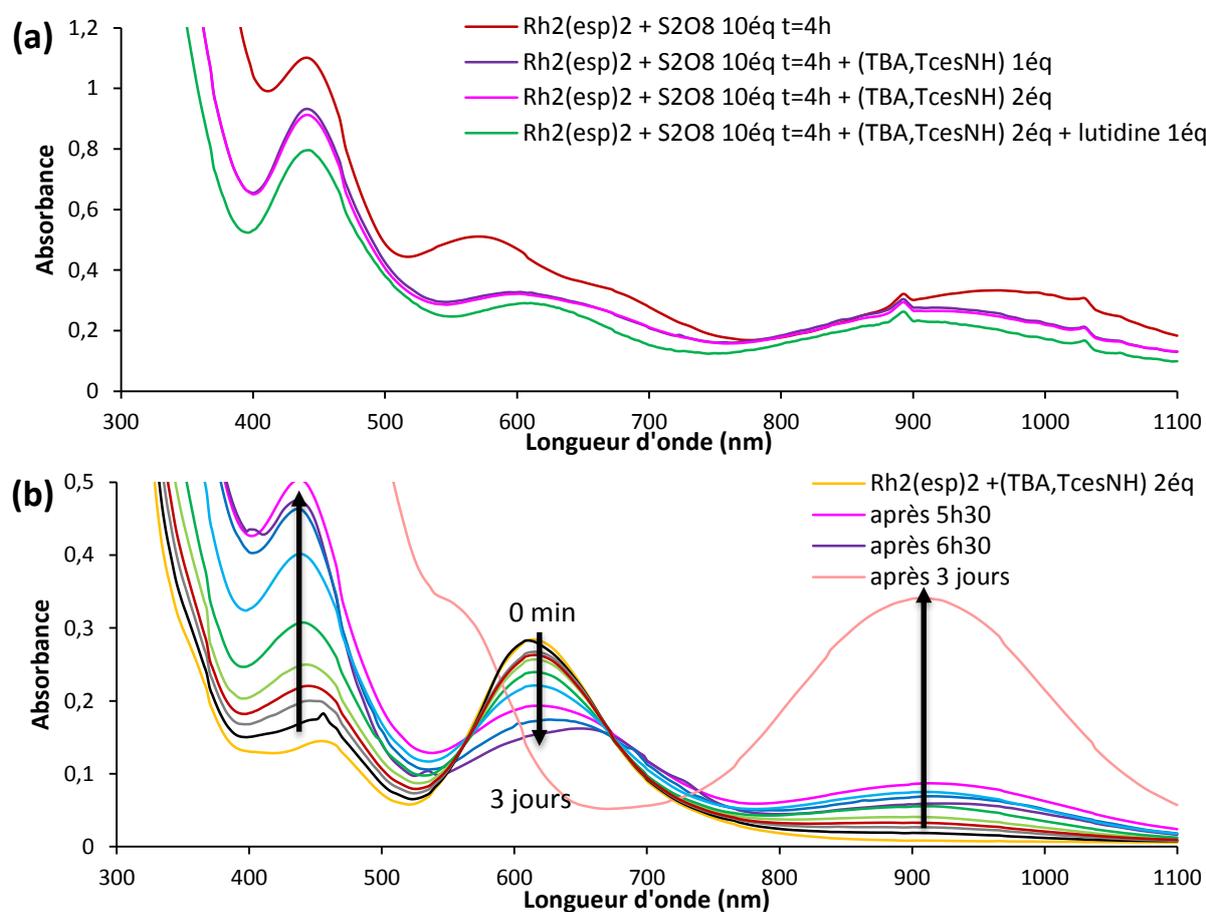


Figure 27 : a) Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) +  $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$  (10 mM) dans le DCM après 4 heures d'agitation puis ajout de (TBA, TcesNH) suivi de celui de lutidine ; b) Evolution en fonction du temps du spectre d'absorption d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) +  $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$  (10 mM) dans le DCM.

Afin de générer l'espèce dioxydée tout en évitant ce mélange d'espèces, une approche de type PT, ET a ensuite été mise en place. La coordination de  $\text{TcesNH}^-$  sur le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est donc réalisée avant l'oxydation par le persulfate (Figure 27-b). Dans ce cas-là, les bandes à 450 et 912 nm caractéristiques de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  augmentent et celle à 610 nm de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  diminue. Deux points isobestiques sont observés à 564 nm et à 672 nm indiquant une transformation d'une espèce en une autre. Ces résultats sont similaires à ceux observés lors de l'oxydation chimique par l'oxydant  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  dans l'acétone. Cependant la dégradation entraîne la perte du point

isobestique à 564 nm et au bout de 3 jours d'oxydation, une bande à 554 nm pousse indiquant une dégradation du milieu.

Les persulfates sont donc bien capables d'oxyder les dimères  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  ce qui est en accord avec les potentiels électrochimiques. Cependant, l'espèce dioxydée n'est pas observée sûrement car elle est trop réactive pour être accumulée et détectée.

Bien que l'oxydation par le persulfate soit purement chimique, l'ajout de chromophore aurait pu accélérer cette transformation en permettant l'oxydation par l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Cependant, lors de l'ajout de 0,1 équivalent de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , nous avons observé la formation d'un précipité attribuée à la formation de la paire d'ions discutée précédemment. Cette paire d'ions ne précipite pas dans les conditions de spectroscopie transitoire car la concentration de chromophore est trop faible (0,01 équivalent).

Cette famille d'accepteur d'électrons ne peut pas être utilisée ici. Il est nécessaire de trouver un accepteur irréversible qui n'oxyde pas directement le dimère de rhodium.

### *b) Un diazonium*

Après les persulfates, la nouvelle famille testée est celle des sels de diazonium. Ces molécules possèdent un cation  $\text{RN}_2^+$  qui a la particularité de libérer du diazote après réduction. Ce sont donc bien des accepteurs d'électrons irréversibles.<sup>3, 5, 38</sup>

Le tétrafluoroborate de 4-bromobenzenediazonium ( $\text{ArN}_2^+$ ) fait partie de cette famille et se réduit à - 0,60 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .<sup>38</sup> Ce potentiel s'insère entre le potentiel de - 1,01 V du couple  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+*}$  et celui de + 0,63 V du couple  $\text{Rh}_2^{5+}/\text{Rh}_2^{4+}$  de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  ou de + 0,47 V du couple  $\text{Rh}_2^{5+}/\text{Rh}_2^{4+}$  du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Il ne devrait donc pouvoir oxyder que le complexe de ruthénium excité. Comme cet accepteur d'électron n'est pas très soluble dans le DCM, il est nécessaire d'ajouter un éther couronne pour améliorer sa solubilité. Le 18-C-6 est particulièrement efficace pour régler ce problème de solubilité. Le spectre d'absorption du mélange de  $\text{ArN}_2^+$  et de 18-C-6 est très légèrement modifié après irradiation à la lumière bleue sûrement à cause de la dégradation des produits (Figure 28-a). Lors de l'irradiation de ce même mélange en présence du chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , les bandes d'absorption caractéristiques du chromophore diminuent bien et une nouvelle bande vers 540 nm augmente (Figure 28-b), caractéristique du radical  $\text{Ar}^\bullet$ .<sup>39</sup> Cet accepteur d'électrons permet donc bien d'oxyder le complexe de ruthénium excité.

La présence de 18-C-6 entraîne un décalage des bandes du complexe  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  de 423 à 437 nm et de 662 à 640 nm. Après l'ajout du diazonium et irradiation, seule une légère diminution de l'absorbance due à l'excitation du dimère par la lumière est observée (Figure 29-a). Il n'y a donc pas d'interaction entre le diazonium et le dimère de rhodium.

L'irradiation en présence du chromophore, de l'accepteur d'électron et du catalyseur entraîne plusieurs modifications notables (Figure 29-b). La bande du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  à 640 nm diminue au profit d'une bande à 830 nm. Cette bande est attribuée à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ . Nous pensons que la bande d'absorption à 830 nm est décalée par rapport à la valeur à 783 nm obtenue lors de la formation de cette espèce par voie électrochimique (Chapitre IV) à cause de la présence de 18-C-6, comme c'est le cas du dimère non oxydé. La formation de cette espèce est confirmée par le spectre RPE indiquant deux signaux de valeurs de g égales à 3,50 et 1,89 caractéristiques de cette espèce (Figure 29-c). Un tenseur à  $g = 2,00$  est également présent, attribué au radical  $\text{Ar}^\bullet$ . Deux points isobestiques sont présents à 606 et 690 nm indiquant une transformation propre. Les bandes de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$  vers 450

nm semblent augmenter légèrement car la bande du radical  $\text{Ar}^\bullet$  à 540 nm augmente à proximité. Il faut environ 1 heure pour atteindre le maximum de la bande à 830 nm qui va ensuite diminuer. Cette diminution est sûrement causée par la dégradation du dimère de rhodium.

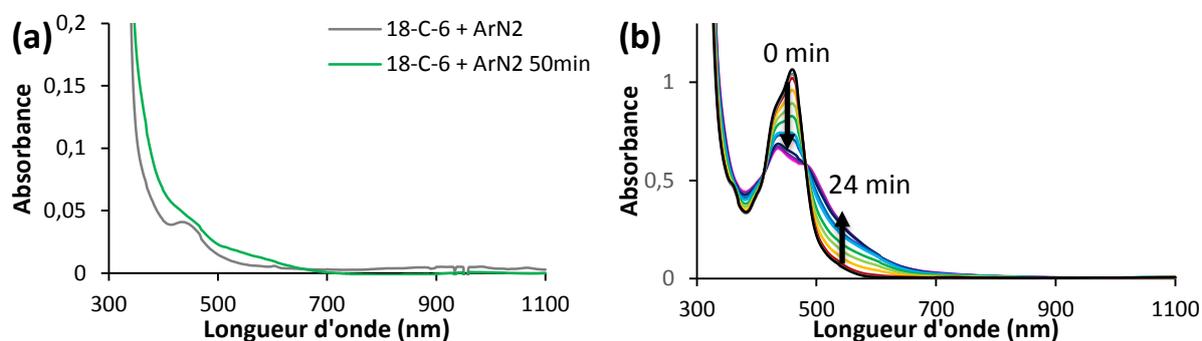


Figure 28 : a) Spectres d'absorption avant et après 50 min d'irradiation à la lumière bleue d'une solution de 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) dans le DCM ; b) Spectres d'absorption après différents temps d'irradiation à la lumière bleue d'une solution de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (0,1 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) dans le DCM.

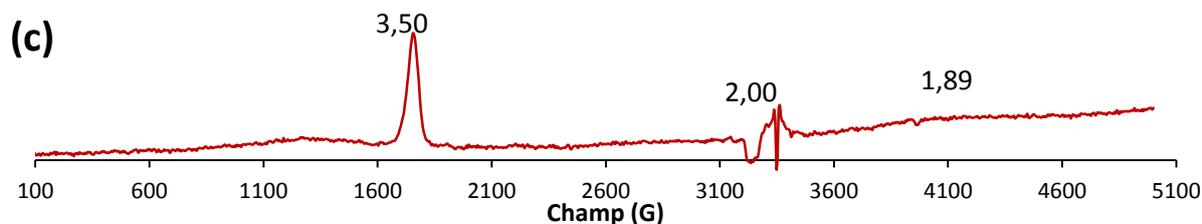
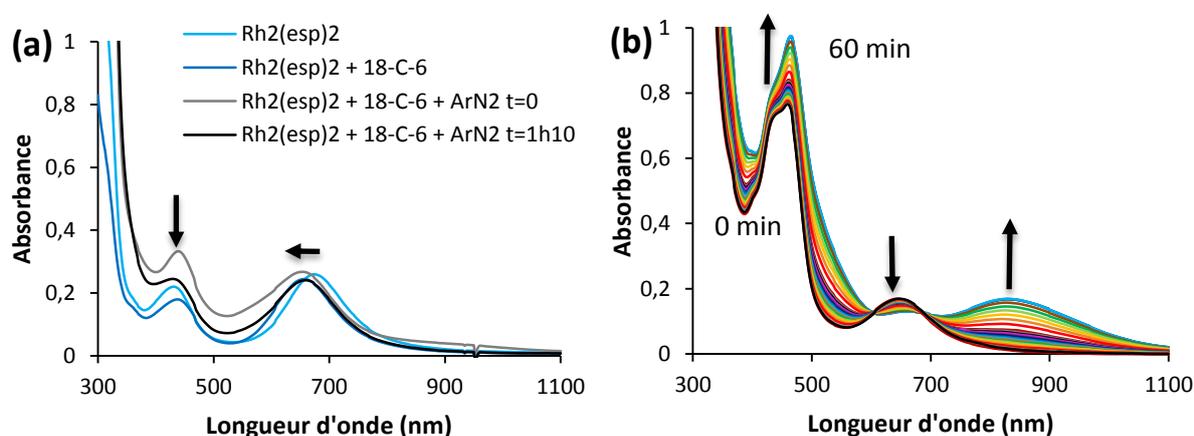


Figure 29 : a) Spectres d'absorption avant et après 1h10 d'irradiation à la lumière bleue d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) dans le DCM ; b) Spectres d'absorption au bout de différentes durées d'irradiation sous lumière bleue d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (0,1 mM) dans le DCM ; c) Spectre RPE après irradiation sous lumière bleue pendant 2h30 d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (0,1 mM) dans le DCM.

L'oxydation du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  est ensuite étudiée. Malheureusement, même sans chromophore, le diazonium est en réalité capable d'oxyder  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . En effet, les spectres d'absorption de la Figure 30-a indiquent bien l'apparition d'une bande à 904 nm caractéristique de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$ . Cela est surprenant car le potentiel de réduction du diazonium est de - 0,60 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  alors que celui d'oxydation du complexe  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  est de + 0,47 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .<sup>38</sup> La présence d'éther couronne doit déplacer ces potentiels permettant à l'accepteur d'électron d'oxyder directement le catalyseur.<sup>40</sup>

L'utilisation d'acétone permet de solubiliser le diazonium en l'absence d'éther couronne entraînant des évolutions spectroscopiques différentes. La bande à 597 nm de  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  se décale à 624 nm (Figure 30-b). L'absence d'éther couronne ne permet pas au diazonium d'oxyder le dimère de rhodium contrairement à l'expérience précédente dans le DCM. Ces variations semblent correspondre à une décooordination lente de  $\text{TcesNH}^-$  sûrement au profit de l'acétone car le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  présente une bande d'absorption à 624 nm dans ce solvant. Il est à noter que la décooordination de sulfonamidure n'avait pas été observée lors de l'oxydation chimique du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  par l'oxydant  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  dans l'acétone. D'autre part, le décalage de la bande d'absorption n'étant pas instantané, il est possible qu'un autre phénomène ait lieu conduisant à la perte des ligands axiaux. On peut, par exemple, supposer que les deux oxydations aient lieu, formant l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\bullet\text{NTces})(\text{NHTces})]^{1-}$  qui est très réactive et peut donc perdre rapidement ses ligands axiaux. Au chapitre précédent, l'étude par spectroscopie RPE avait permis de caractériser cette espèce dioxydée. Il serait donc envisageable d'effectuer une analyse RPE de la solution du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  et de diazonium à différent temps afin de contrôler cette hypothèse. Il est également possible que le sulfonamidure réagisse avec le diazonium pour former un azoture selon la réaction de Dutt-Wormall entraînant ainsi l'échange de ligand. <sup>41</sup>

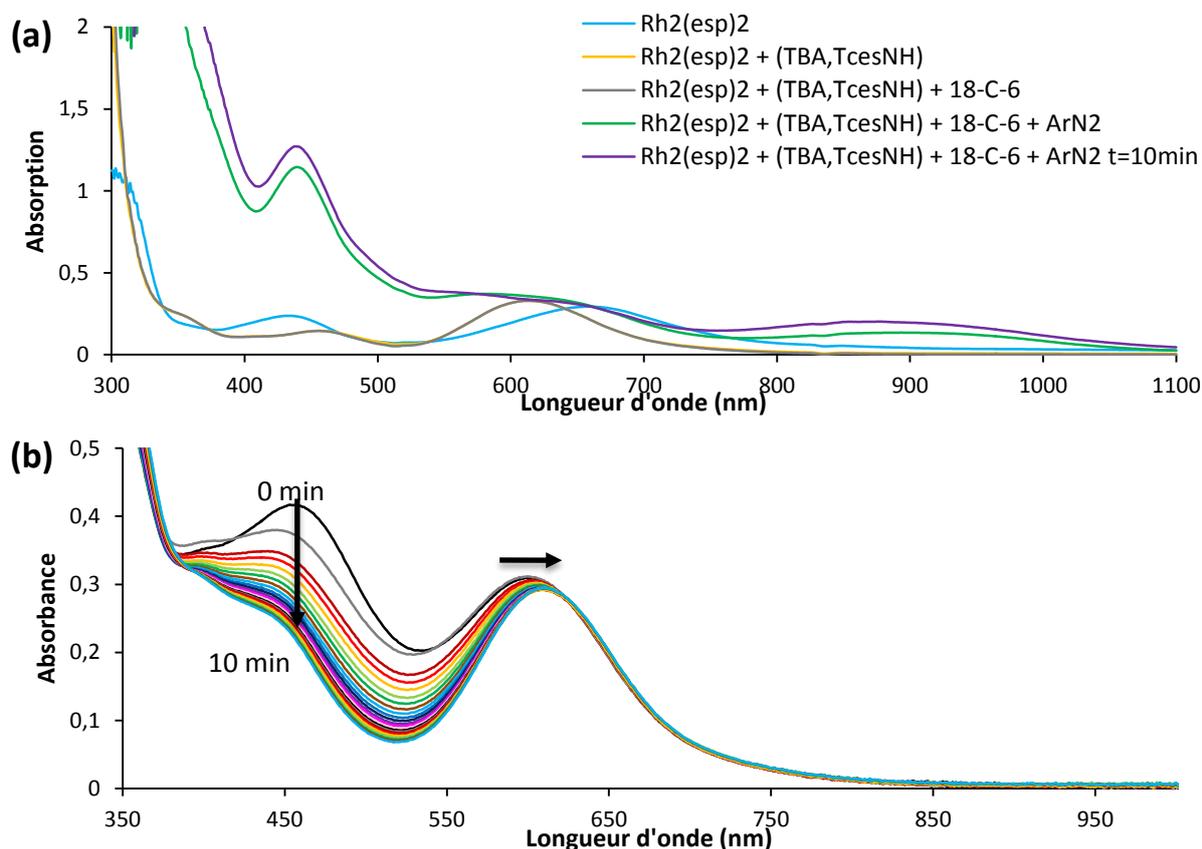


Figure 30 : Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + (TBA, TcesNH) (2 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) dans le DCM dans le noir ; b) Spectres d'absorption d'une solution de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) dans l'acétone dans le noir.

Afin d'étudier la seconde oxydation du dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ , nous avons souhaité oxyder l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{1-}$  formée par une approche ET, PT en ajoutant deux équivalents de (TBA, TcesNH) à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  obtenue par photooxydation dans le dichlorométhane en présence du chromophore, du sel de diazonium et de l'éther couronne. Cependant, un problème de solubilité

apparaît dans ces conditions. Même en l'absence de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , le complexe de ruthénium est très peu soluble. En effet, la présence de  $\text{TcesNH}^+$ , de 18-C-6 et de  $\text{ArN}_2^+$  aux concentrations nécessaires pour l'analyse entraîne la précipitation du chromophore.

Les différents accepteurs d'électrons irréversibles testés ici ont des comportements différents en présence du dimère de rhodium  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Si la quinone ne présente aucun effet, le persulfate permet d'oxyder le catalyseur même en l'absence de chromophore. Enfin le diazonium est le plus prometteur et permet d'accumuler l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  formée par oxydation photo-induite. Cependant l'insolubilité du chromophore en présence de sulfonamide empêche son application en photocatalyse. Il devient donc nécessaire d'optimiser le chromophore.

## 2. Etude de chromophores alternatifs

Entre le problème de solubilité et la formation de la paire d'ions entre le chromophore et le dimère, il est nécessaire de remplacer le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  utilisé pour un autre plus soluble dans le solvant d'étude.

La tétraphénylporphyrine de zinc est alors testée. Le spectre d'absorption montre l'apparition de plusieurs bandes autour de 610 nm (Figure 31). Cela ne semble pas correspondre aux bandes Q de la TPP, visibles lors de l'analyse du complexe porphyrinique seul, mais plutôt à l'agrégation de ce chromophore sur le dimère de rhodium ce qui empêche son utilisation pour cette étude.<sup>42</sup>

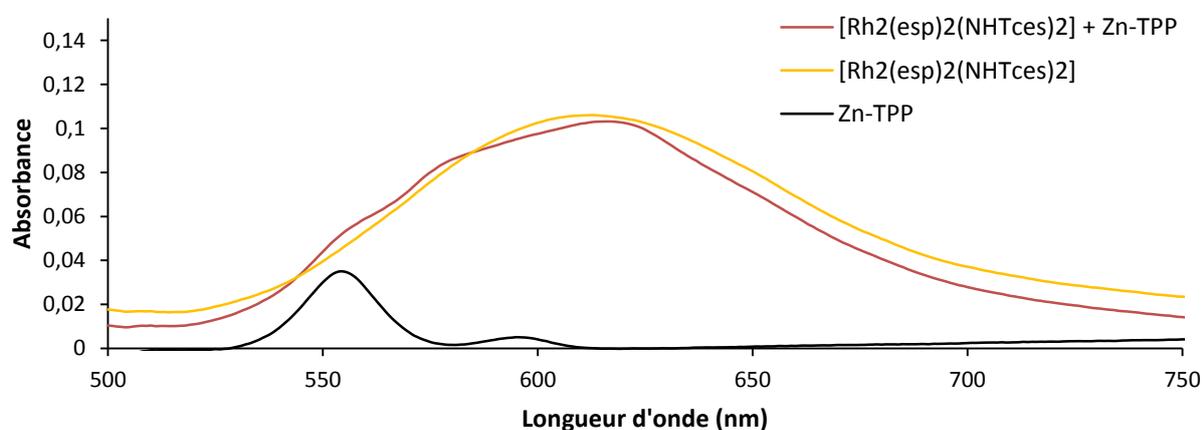


Figure 31 : Spectres d'absorption de  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$  (1 mM) dans le DCM avec et sans Zn-TPP (10 mM).

Le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$  est ensuite étudié car sa structure, présentant trois ligands bipyridines dont deux possèdent des groupements méthyles en positions 4 et 4', est très proche du premier chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Le potentiel du couple  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$  est à + 1,09 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Il est donc bien capable d'oxyder le dimère de rhodium. Il est également plus soluble dans le DCM que le complexe de ruthénium précédemment utilisé.

L'irradiation sous lumière bleue d'un mélange de ce chromophore avec  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , 18-C-6 et  $\text{ArN}_2^+$  entraîne la diminution de la bande d'absorption à 640 nm indiquant la consommation du dimère de rhodium initial (Figure 32). Une bande à 830 nm augmente puis diminue très rapidement indiquant la

formation puis la dégradation très rapide d'une espèce. Cette bande correspond à celle observée auparavant et attribuée à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ . Le nouveau complexe de ruthénium est donc capable de photoactiver l'oxydation de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ .

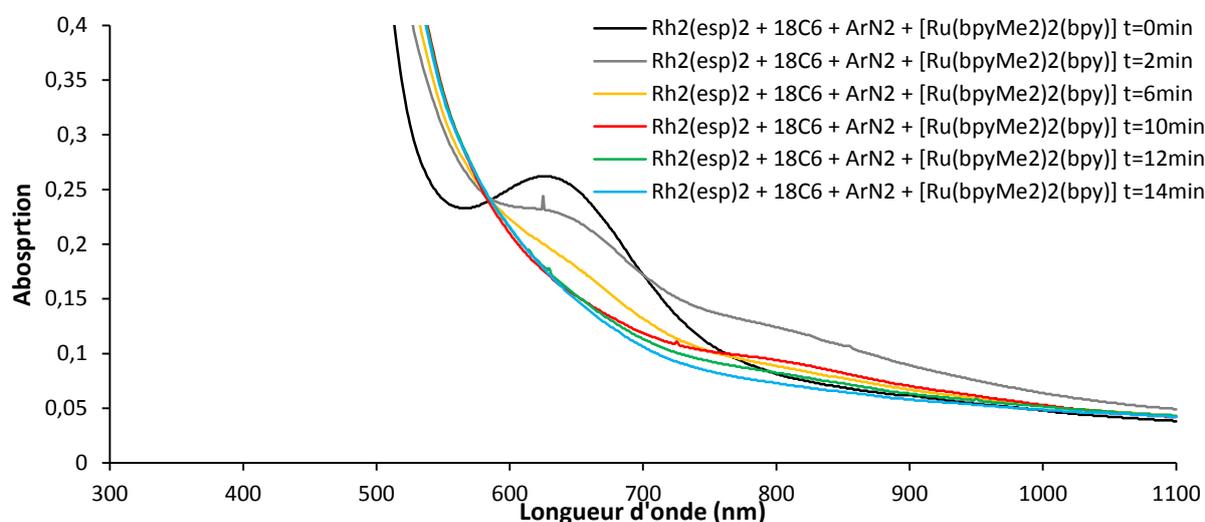


Figure 32 : Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$  (0,1 mM) dans le DCM au bout de différentes durée d'irradiation sous lumière bleue.

Afin de former l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$  sans qu'elle ne se dégrade, le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est photooxydé dans les conditions précédentes pendant 4 minutes puis deux équivalents de  $\text{TcesNH}^-$  sont ajoutés pour accéder à l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$ . Cependant, la bande d'absorption à 640 nm diminue très rapidement dans ces conditions et aucune nouvelle bande n'apparaît (Figure 33). Ceci semble indiquer la dégradation du dimère.

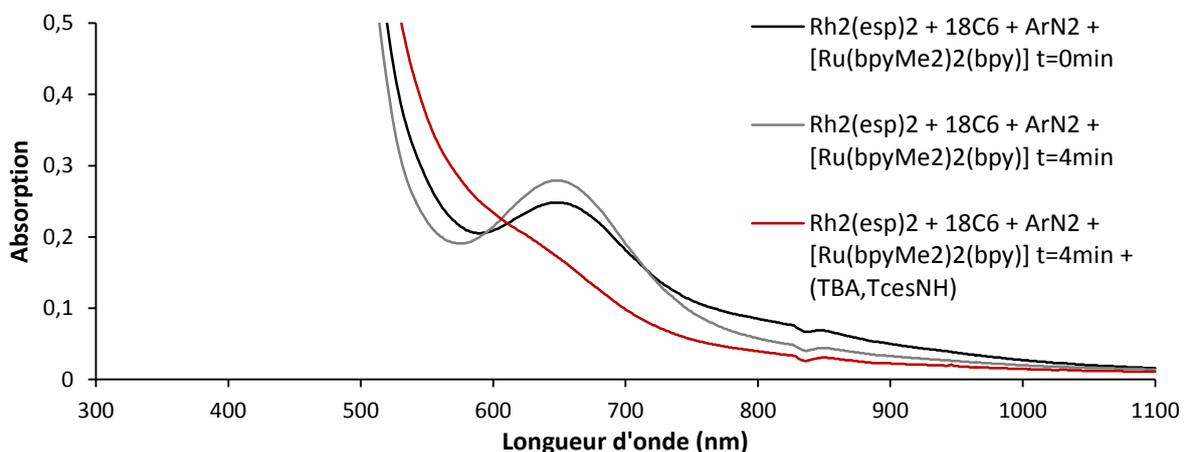


Figure 33 : Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (1 mM) + 18-C-6 (20 mM) +  $\text{ArN}_2$ ,  $\text{BF}_4$  (10 mM) +  $[\text{Ru}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$  (0,1 mM) dans le DCM avant, après 4 minutes d'irradiation sous lumière bleue, et après ajout de (TBA,  $\text{TcesNH}$ ) (2mM).

Il faudrait à présent étudier le système composé du complexe  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ , du chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{bpy})]^{2+}$  et du diazonium afin de savoir si l'oxydation du dimère peut être accélérée en présence de chromophore. Le changement d'accepteur d'électron pourra se révéler nécessaire afin d'éviter une interaction entre le diazonium et le ligand sulfonamide et de pouvoir réaliser la photooxydation de ce dimère.

La présence de sulfonamide déprotoné nécessite une plus grande optimisation des conditions de réaction afin de pouvoir photooxyder le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . En particulier le choix de l'accepteur d'électron est très important. Il faut éviter qu'il n'oxyde lui-même le catalyseur. Le persulfate et le 4-bromobenzenediazonium ne respectent pas cette règle mais on peut espérer accélérer l'oxydation du dimère de rhodiums en présence d'un chromophore. Ce dernier doit également être bien sélectionné afin de ne pas précipiter ou former des paires d'ions. L'association de ces molécules nous a permis de mettre en évidence la photooxydation du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  ce qui est très encourageant pour la photoactivation des réactions par transfert d'azote.

## Conclusion

Le but de ce chapitre était d'étudier la photoactivation du catalyseur  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Pour cela deux types d'expériences ont été menées. La première méthode utilisée est la spectroscopie d'absorption et d'émission transitoire dans la gamme UV-visible. Cette étude a permis de mettre en évidence les transferts électroniques qui ont lieu entre le chromophore, l'accepteur d'électron et le catalyseur. Le second type d'expériences avait pour but d'accumuler le catalyseur oxydé en utilisant un accepteur irréversible et en éclairant le chromophore plus longtemps.

La première oxydation du chromophore excité  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  par l'accepteur d'électron  $\text{MV}^{2+}$  a été bien observée. Le second transfert a également été observé lors de l'oxydation du complexe  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  par  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Enfin le système retrouve son état fondamental par recombinaison des espèces  $\text{MV}^{\bullet+}$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ . La spectroscopie transitoire apporte donc la preuve que la photooxydation de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est possible. Cela est confirmé par l'étude sous irradiation continue qui permet bien d'accumuler la forme oxydée du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ .

La présence de  $\text{TcesNH}^-$ , la source d'azote, rend l'étude plus délicate. En effet, la formation d'une paire d'ions entre  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  empêche un suivi par spectroscopie transitoire. Dans le cas de l'irradiation continue, deux problèmes apparaissent : la précipitation du chromophore et l'oxydation du catalyseur par les différents types d'accepteurs d'électrons étudiés. L'optimisation du chromophore a permis de trouver un meilleur candidat, le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{bpy})]^{2+}$ , qui permet d'éviter les problèmes d'insolubilité. La diversité des accepteurs irréversibles permet de nombreuses autres conditions ne demandant qu'à être testées, par exemple avec d'autres quinones ou le 1,3-dinitrobenzène.<sup>3a</sup> On peut également imaginer activer le système grâce à une photoanode combinant, par exemple, le chromophore et l'anode de  $\text{TiO}_2$ .<sup>43</sup>

La possibilité d'activer par voie photochimique l'oxydation de  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  est particulièrement stimulante pour la suite de l'étude. Après avoir trouvé les conditions pour effectuer l'activation du dimère en présence de sulfonamide déprotoné, la photocatalyse pourra être réalisée afin d'amener des substrats tels que l'indane ou l'éthylbenzène.

## Bibliographie

1. Collins, T., Essays on science and society. Toward sustainable chemistry. *Science* **2001**, *291* (5501), 48-49.
2. Kornecki, K. P.; Berry, J. F., Evidence for a One-Electron Mechanistic Regime in Dirhodium-Catalyzed Intermolecular C-H Amination. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (21), 5827-5832.
3. (a) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P., Dual Catalysis Strategies in Photochemical Synthesis. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (17), 10035-10074; (b) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W., Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (7), 5322-5363.
4. Adam, W.; Griesbeck, A.; Staab, E., A convenient “one-pot” synthesis of epoxy alcohols via photooxygenation of olefins in the presence of titanium(IV) catalyst. *Tetrahedron Letters* **1986**, *27* (25), 2839-2842.
5. Cano-Yelo, H.; Deronzier, A., Photo-oxidation of some carbinols by the Ru(II) polypyridyl complex-aryl diazonium salt system. *Tetrahedron Letters* **1984**, *25* (48), 5517-5520.
6. Ohzu, S.; Ishizuka, T.; Hirai, Y.; Fukuzumi, S.; Kojima, T., Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds in Water by Using Ruthenium(II)–Pyridylamine Complexes as Catalysts with High Efficiency and Selectivity. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (5), 1563-1567.
7. DiRocco, D. A.; Rovis, T., Catalytic Asymmetric  $\alpha$ -Acylation of Tertiary Amines Mediated by a Dual Catalysis Mode: N-Heterocyclic Carbene and Photoredox Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (19), 8094-8097.
8. Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B., Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (24), 11863-12001.
9. (a) Li, H.; Li, F.; Zhang, B.; Zhou, X.; Yu, F.; Sun, L., Visible Light-Driven Water Oxidation Promoted by Host–Guest Interaction between Photosensitizer and Catalyst with A High Quantum Efficiency. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (13), 4332-4335; (b) Laine, T. M. Development of Ruthenium Catalysts for Water Oxidation. Stockholm University, Stockholm, 2016; (c) Lu, Z.; Gao, Y.; Chen, H.; Liu, Z.; Sun, L., Water oxidation catalyzed by a charge-neutral mononuclear ruthenium(iii) complex. *Dalton transactions* **2017**, *46* (4), 1304-1310.
10. (a) Fukuzumi, S.; Kishi, T.; Kotani, H.; Lee, Y.-M.; Nam, W., Highly efficient photocatalytic oxygenation reactions using water as an oxygen source. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (1), 38-41; (b) Fukuzumi, S.; Kojima, T.; Lee, Y.-M.; Nam, W., High-valent metal-oxo complexes generated in catalytic oxidation reactions using water as an oxygen source. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *333*, 44-56.
11. Herrero, C.; Quaranta, A.; Sircoglou, M.; Senechal-David, K.; Baron, A.; Marin, I. M.; Buron, C.; Baltaze, J. P.; Leibl, W.; Aukauloo, A.; Banse, F., Successive light-induced two electron transfers in a Ru-Fe supramolecular assembly: from Ru-Fe(II)-OH<sub>2</sub> to Ru-Fe(IV)-oxo. *Chemical Science* **2015**, *6* (4), 2323-2327.
12. Herrero, C.; Quaranta, A.; Ricoux, R.; Trehoux, A.; Mahammed, A.; Gross, Z.; Banse, F.; Mahy, J. P., Oxidation catalysis via visible-light water activation of a [Ru(bpy)<sub>3</sub>](2+) chromophore BSA-metalloporphyrin couple. *Dalton Trans* **2016**, *45* (2), 706-710.
13. Mahammed, A.; Gross, Z., Albumin-Conjugated Corrole Metal Complexes: Extremely Simple Yet Very Efficient Biomimetic Oxidation Systems. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (9), 2883-2887.
14. Meunier, B., Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chemical Reviews* **1992**, *92* (6), 1411-1456.
15. (a) Mansour, E. M. K.; Maillard, P.; Krausz, P.; Gaspard, S.; Giannotti, C., Photochemically induced olefin oxidation by titanyl and vanadyl porphyrins. *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, *41* (3), 361-366; (b) Peterson, M. W.; Rivers, D. S.; Richman, R. M., Mechanistic considerations in the

photodisproportionation of  $\mu$ -oxo-bis((tetraphenylporphinato)iron(III)). *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (10), 2907-2915.

16. (a) Maldotti, A.; Bartocci, C.; Amadelli, R.; Polo, E.; Battioni, P.; Mansuy, D., Oxidation of alkanes by dioxygen catalysed by photoactivated iron porphyrins. *Chemical Communications* **1991**, (20), 1487-1489; (b) Saito, I.; Takayama, M.; Matsuura, T., A novel photooxidation of hydrocarbons sensitized by 2,7-diazapyrenium dication in the presence of iron catalyst. *Tetrahedron Letters* **1989**, *30* (17), 2237-2240.

17. Singh, P. N. D.; Mandel, S. M.; Sankaranarayanan, J.; Muthukrishnan, S.; Chang, M.; Robinson, R. M.; Lahti, P. M.; Ault, B. S.; Gudmundsdóttir, A. D., Selective Formation of Triplet Alkyl Nitrenes from Photolysis of  $\beta$ -Azido-Propiophenone and Their Reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (51), 16263-16272.

18. Baciocchi, E.; Del Giacco, T.; Murgia, S. M.; Sebastiani, G. V., The photochemical reaction of cerium(IV) ammonium nitrate with alkenes. Rate and mechanism for the addition of the nitrate radical to alkenes. *Tetrahedron* **1988**, *44* (21), 6651-6660.

19. Farney, E. P.; Yoon, T. P., Visible-Light Sensitization of Vinyl Azides by Transition-Metal Photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (3), 793-797.

20. Lewis, F. D.; Saunders, W. H., Sensitized photolysis of organic azides. Possible case of nonclassical energy transfer. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90* (25), 7033-7038.

21. Kim, H.; Kim, T.; Lee, D. G.; Roh, S. W.; Lee, C., Nitrogen-centered radical-mediated C-H imidation of arenes and heteroarenes via visible light induced photocatalysis. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 9273-9276.

22. Romero, N. A.; Margrey, K. A.; Tay, N. E.; Nicewicz, D. A., Site-selective arene C-H amination via photoredox catalysis. *Science* **2015**, *349* (6254), 1326-1330.

23. (a) Fiori, K. W.; Du Bois, J., Catalytic Intermolecular Amination of C-H Bonds: Method Development and Mechanistic Insights. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (3), 562-568; (b) Espino, C. G.; Fiori, K. W.; Kim, M.; Du Bois, J., Expanding the Scope of C-H Amination through Catalyst Design. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (47), 15378-15379.

24. (a) Hofmann, M. Z.; Bolletta, F.; Moggi, L.; Hug, G. L., Rate Constants for the Quenching of Excited States of Metal Complexes in fluid solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1989**, *18* (1), 219-543; (b) Bock, C. R.; Connor, J. A.; Gutierrez, A. R.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G.; Sullivan, B. P.; Nagle, J. K., Estimation of excited-state redox potentials by electron-transfer quenching. Application of electron-transfer theory to excited-state redox processes. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (17), 4815-4824.

25. Darwent, J. R.; Kalyanasundaram, K., Electron-transfer reactions of quinones, hydroquinones and methyl viologen, photosensitized by tris(2,2[prime or minute]-bipyridine)-ruthenium(II). *Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1981**, *77* (2), 373-382.

26. Young, R. C.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G., Kinetic relaxation measurement of rapid electron transfer reactions by flash photolysis. Conversion of light energy into chemical energy using the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(3+)-tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+\*) couple. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97* (16), 4781-4782.

27. Liang, C.; Collet, F.; Robert-Peillard, F.; Müller, P.; Dodd, R. H.; Dauban, P., Toward a Synthetically Useful Stereoselective C-H Amination of Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (1), 343-350.

28. Krishnamurthy, S.; Lightcap, I. V.; Kamat, P. V., Electron transfer between methyl viologen radicals and graphene oxide: Reduction, electron storage and discharge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *221* (2), 214-219.

29. Bockman, T. M.; Kochi, J. K., Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by x-ray crystallography. *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55* (13), 4127-4135.

30. Warzecha, E.; Berto, T. C.; Berry, J. F., Axial Ligand Coordination to the C-H Amination Catalyst Rh2(esp)2: A Structural and Spectroscopic Study. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (17), 8817-8824.

31. (a) Park, J. S.; Karnas, E.; Ohkubo, K.; Chen, P.; Kadish, K. M.; Fukuzumi, S.; Bielawski, C. W.; Hudnall, T. W.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L., Ion-Mediated Electron Transfer in a Supramolecular Donor-Acceptor Ensemble. *Science* **2010**, 329 (5997), 1324-1327; (b) Savéant, J.-M., Effect of Ion Pairing on the Mechanism and Rate of Electron Transfer. Electrochemical Aspects. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (37), 8995-9001; (c) Macchioni, A., Ion Pairing in Transition-Metal Organometallic Chemistry. *Chemical Reviews* **2005**, 105 (6), 2039-2074.
32. Anderson, C. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.; Young, R. C., Photochemical Generation of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> and O<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 (6), 1980-1982.
33. Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarstrom, L., Accumulative electron transfer: Multiple charge separation in artificial photosynthesis. *Faraday Discussions* **2012**, 155 (0), 233-252.
34. (a) Akhtar, U. S.; Tae, E. L.; Chun, Y. S.; Hwang, I. C.; Yoon, K. B., Insights into Decomposition Pathways and Fate of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> during Photocatalytic Water Oxidation with S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> as Sacrificial Electron Acceptor. *ACS Catalysis* **2016**, 6, 8361-8369; (b) Gau, B. C.; Chen, H.; Zhang, Y.; Gross, M. L., Sulfate Radical Anion as a New Reagent for Fast Photochemical Oxidation of Proteins. *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (18), 7821-7827.
35. Liang, C.; Huang, C.-F.; Chen, Y.-J., Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research* **2008**, 42 (15), 4091-4100.
36. Polczynski, P.; Jurczakowski, R.; Grochala, W., Stabilization and strong oxidizing properties of Ag(II) in a fluorine-free solvent. *Chemical Communications* **2013**, 49 (68), 7480-7482.
37. Bolletta, F.; Juris, A.; Maestri, M.; Sandrini, D., Quantum yield of formation of the lowest excited state of Ru(bpy)<sub>2</sub><sup>2+</sup> and Ru(phen)<sub>2</sub><sup>2+</sup>. *Inorganica Chimica Acta* **1980**, 44, L175-L176.
38. Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M., Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119 (1), 201-207.
39. Porter, G.; Ward, B., The Electronic Spectra of Phenyl Radicals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1965**, 287 (1411), 457-470.
40. Curtis, J. C.; Roberts, J. A.; Blackburn, R. L.; Dong, Y.; Massum, M.; Johnson, C. S.; Hupp, J. T., Solvent-induced and polyether-ligand-induced redox isomerization within an asymmetrically coordinated mixed-valence ion: *trans*-(py)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ru(4-NCpy)Ru(2,2'-bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>+</sup>. *Inorganic Chemistry* **1991**, 30 (20), 3856-3860.
41. Dutt, P. K.; Whitehead, H. R.; Wormall, A., CCXLI.-The action of diazo-salts on aromatic sulphonamides. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1921**, 119 (0), 2088-2094.
42. Chauvin, B. Physico-chimie de méso-tétraphénylporphyrines glycoconjuguées pour la photothérapie dynamique : vers une meilleure compréhension de la distribution plasmatique et de la localisation subcellulaire ? 2011.
43. (a) El'chaninov, M. M.; Simonov, A. M.; Simkin, B. Y., Research on the chemistry of 2-hetarylbenzimidazoles. 4. Oxidation of 1-methyl-2-(5'-methyl-2'-hetaryl)benzimidazoles. *Chem Heterocycl Compd* **1982**, 18 (8), 833-835; (b) Swierk, J. R.; Mallouk, T. E., Design and development of photoanodes for water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cells. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (6), 2357-2387; (c) Song, W.; Ito, A.; Binstead, R. A.; Hanson, K.; Luo, H.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J., Accumulation of multiple oxidative equivalents at a single site by cross-surface electron transfer on TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (31), 11587-94; (d) Yu, Z.; Li, F.; Sun, L., Recent advances in dye-sensitized photoelectrochemical cells for solar hydrogen production based on molecular components. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8, 760-775.

## Conclusion Générale

Les réactions par transfert d'atome ou de groupement d'atomes sont particulièrement intéressantes pour la synthèse totale comme pour l'activation de liaisons fortes C-H ou C-C. Cette famille de réactions peut permettre de diminuer l'impact écologique des méthodes actuellement utilisées pour l'activation de ces liaisons. Pour cela il est nécessaire de développer des catalyseurs utilisant une source d'atome(s) plus propre ainsi qu'une source d'énergie (chimique, électrochimique ou lumineuse) plus respectueuse de l'environnement. Avant d'obtenir un catalyseur idéal pouvant former l'espèce active grâce à la lumière et une source d'atome(s) telle que l'eau ou une amine, plusieurs étapes sont à étudier :

- 1) Concevoir le design et réaliser la synthèse du catalyseur
- 2) Etudier sa réactivité
- 3) Comprendre le mécanisme de la catalyse
- 4) Activer le catalyseur grâce à l'énergie lumineuse.

Ce projet a permis d'aborder chacune de ces étapes dans le cadre des réactions de transfert d'atome d'oxygène et de groupement azoté.

Nous avons tout d'abord conçu et synthétisé de nouveaux ligands, plateformes de complexes inédits ayant pour but de catalyser des réactions par transfert d'atome d'oxygène. Inspirée de la structure des porphyrines, une nouvelle famille a été élaborée possédant un squelette dipyrroline fonctionnalisé en positions  $\alpha$  par des groupements coordinants pyridines ou benzimidazoles, très présents au sein des ligands polyazotés. Afin de synthétiser ces ligands, deux voies se sont offertes à nous. La première consistait à fonctionnaliser le pyrrole puis à le condenser avec le pentafluorobenzaldéhyde pour former le squelette dipyrrométhane et enfin l'oxyder pour créer le ligand souhaité. Si la fonctionnalisation du pyrrole avec la pyridine ou le benzimidazole n'a posé aucun problème, l'étape délicate fut la formation du dipyrrométhane. En effet, les nombreux paramètres (solvant, température, ratio entre les réactifs,...) ont demandé un ajustement minutieux. Mais cela s'est révélé concluant puisque le ligand F<sub>5</sub>DPPy a pu être obtenu avec un rendement total de 34 %. Au contraire lors de la seconde voie de synthèse, le squelette dipyrrométhane est réalisé en premier puis les positions  $\alpha$  sont fonctionnalisées avant l'oxydation finale permettant d'obtenir le ligand souhaité. Cette méthode s'est révélée particulièrement efficace pour la synthèse du ligand F<sub>5</sub>DPBI, permettant de l'isoler avec un rendement total de 17 %. Les synthèses inédites de ces ligands ont ainsi permis d'obtenir et de caractériser les molécules souhaitées. De plus, la similitude structurale de ces ligands avec celles des BODIPY nous a incités à nous intéresser à leur fluorescence, en particulier à celle très marquée du ligand F<sub>5</sub>DPPy. Le complexe de zinc associé à ce ligand a ainsi été synthétisé et a montré une fluorescence 150 fois plus importante que celle du ligand libre, indiquant ainsi un effet CHEF. Cette propriété suggère que ces ligands peuvent être utilisés comme senseurs de certains ions métalliques.

Suite à la synthèse et à la caractérisation de ces nouveaux ligands, nous nous sommes attelés à la synthèse des complexes de ruthénium en vue de catalyser des réactions par transfert d'atome

d'oxygène. Le ruthénium a été sélectionné car il a montré, par le passé, une grande capacité à former des espèces métal-oxo, intermédiaires clés impliqués dans les réactions visées. L'utilisation du précurseur  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4(\text{Cl})_2]$  a permis de former les complexes désirés grâce à un chauffage à reflux de quelques jours. Cependant, après purification, la très faible solubilité du sel  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPBI})(\text{DMSO})]$  formé a empêché l'étude de ce complexe. Quant au complexe Ru-F<sub>5</sub>DPPy, une fois isolé, il a été caractérisé, entre autres, par diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption UV-visible et électrochimie. Les espèces formées lors de l'oxydation à un puis deux électrons du complexe ont ensuite été étudiées. L'espèce  $[\text{Ru}(\text{F}_5\text{DPPy})(\text{DMSO})(\text{Cl})]^+$  a ainsi pu être formée par électrolyse et caractérisée par spectroscopies d'absorption UV-visible et RPE. Il a été montré que la première oxydation du complexe se produit sur le centre métallique formant un complexe de ruthénium au degré d'oxydation + III. L'espèce résultant d'une oxydation à deux électrons a également été caractérisée par RPE indiquant que cette seconde oxydation est située sur le ligand F<sub>5</sub>DPPy laissant apparaître un radical organique. Nous avons ensuite essayé de générer l'espèce active ruthénium-oxo par voie chimique. L'ajout d'oxydant chimique à deux électrons n'a eu que très peu d'effet sur le spectre d'absorption UV-visible mais en présence d'un acide de Lewis tel que le triflate d'yttrium les bandes initiales ont disparu au profit de nouvelles bandes similaires à celles obtenues lors de l'oxydation électrochimique à un électron. En revanche, le spectre RPE indique la formation d'un mélange contenant, entre autres, une espèce radicalaire et l'espèce de ruthénium (+ III) précédemment détectée. La formation d'espèce métal-oxo n'est pas observée, mais cette espèce pouvant être très réactive, il est possible qu'elle se dégrade trop rapidement pour être accumulée. Des études à plus basse température sont donc prévues pour tenter de piéger cette intermédiaire. Pour prouver la formation d'une telle espèce, nous avons par ailleurs ajouté des substrats organiques susceptibles de réagir avec. Si nous n'avons pas pu mettre en évidence l'oxydation de ces substrats, nous avons pu montrer qu'en présence d'eau, une augmentation importante de l'intensité de la seconde vague d'oxydation du complexe est observée indiquant un phénomène catalytique à ce potentiel pouvant être attribuée à l'oxydation de l'eau.

En parallèle, les réactions de transfert d'azote ont également été explorées avec le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ , catalyseur efficace et très utilisé, mais dont le mécanisme d'action est peu connu. Ce catalyseur est une « boîte noire » dont les précédentes études mécanistiques sont dissonantes. Nous avons donc décidé de nous atteler à cette tâche en montrant que l'espèce active peut être formée grâce à deux étapes de type PCET. Les transferts de protons et d'électrons ont été étudiés successivement, ce qui a permis de montrer que les approches ET, PT et PT, ET conduisent au même intermédiaire  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^-$  à l'issue de la première étape. L'oxydation a lieu sur les centres métalliques créant un dimère de valence mixte (+ II, + III) délocalisée sur les deux centres, comme l'atteste l'analyse RPE corrélée à une étude DFT. Deux ligands sulfonamidures sont présents en positions axiales des rhodium contrairement à ce qui a été proposé par le passé. Nous avons également montré qu'il est nécessaire que le sulfonamide soit déprotoné pour se coordiner, que le dimère de rhodium soit oxydé ou non. Le second intermédiaire a également pu être caractérisé par spectroscopie RPE indiquant la présence d'un radical organique couplé avec un centre métallique, ce qui correspond à une espèce métal-nitrène radical. Cette espèce est particulièrement sensible et se dégrade très facilement en perdant ses ligands formant ainsi l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ . Malgré cette fragilité, sa caractérisation a mis en évidence que la seconde oxydation est centrée sur l'un des ligands axiaux et non pas sur un centre métallique. Ces deux intermédiaires réactionnels ont ainsi pu être formés par électrolyse mais également par oxydation chimique grâce à l'oxydant  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . Nous avons

également montré que les substrats organiques tels que l'éthylbenzène ne réagissent pas avec l'espèce monoxydée. En revanche, même si le produit de la réaction n'a pu être caractérisé, l'ajout de substrat dans une solution contenant l'espèce dioxydée entraîne la diminution du signal RPE de cette espèce ou de sa signature électrochimique indiquant que cette dernière est une espèce active pertinente pour la catalyse d'amination.

Nous avons ensuite souhaité montrer que ce mécanisme d'activation du catalyseur de type PCET pouvait être réalisé de façon photochimique en utilisant le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  comme chromophore et un accepteur d'électrons sacrificiel. La première étape a consisté à étudier l'oxydation du dimère en l'absence de source d'azote. Pour cela il a fallu sélectionner un accepteur d'électron ne réagissant qu'avec le chromophore. Le méthylviologène est celui qui a le mieux répondu à cette demande. Plusieurs transferts électroniques ont ainsi pu être mis en évidence par spectroscopie d'absorption transitoire UV-visible : tout d'abord, celui entre le chromophore et l'accepteur d'électron, puis celui entre le chromophore oxydé et le dimère. Il est ainsi possible de photooxyder le complexe  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Cependant, l'ajout de sulfonamide complexifie l'étude à cause de la formation d'une paire d'ions entre le dimère et le chromophore mais également à cause de l'interaction entre le méthylviologène et le dimère. Des conditions plus favorables sont donc en cours de recherche afin d'étudier les transferts d'électrons opérant au cours de la photoxydation de l'espèce  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$ . Des études ont également été réalisées sous irradiation continue afin de pouvoir effectuer plusieurs cycles photocatalytiques. Plusieurs accepteurs d'électrons ont ainsi été testés. Le persulfate s'est révélé capable d'oxyder directement le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  indépendamment de l'absence ou de la présence de sulfonamide. Le tétrafluoroborate de 4-bromobenzènediazonium n'a pas présenté ce problème et a permis de réaliser la photooxydation du dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Cependant la présence de  $\text{TcesNH}^-$  a, cette fois, entraîné l'insolubilité du chromophore. D'autres chromophores ont donc été utilisés dont un qui s'est révélé compatible avec nos conditions opératoires : le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ . Grâce à ce chromophore et au diazonium, il a ainsi été possible de photooxyder le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  qui cependant se dégrade rapidement. Mais là encore, l'ajout de sulfonamide a révélé une surprise : le dimère  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]^{2-}$  interagit avec le diazonium en l'absence de chromophore. Il est donc nécessaire de trouver des conditions plus adéquates pour réaliser des réactions par transfert d'azote photoinduites.

Ce travail a permis de synthétiser de nouveaux ligands et les complexes de zinc et de ruthénium associés. Les premiers résultats concernant la fluorescence et la réactivité de ces complexes vis-à-vis des réactions par transfert d'atome d'oxygène sont encourageants aussi bien pour l'utilisation de ces ligands comme sonde biologique que pour le développement de nouveaux catalyseurs dont la gamme peut être élargie grâce à d'autres centres métalliques, comme le fer ou le manganèse. Les études mécanistiques de ces catalyseurs permettront de mieux comprendre la réactivité de ces complexes et ainsi de développer leur photoactivation comme c'est le cas pour le dimère  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ . Nous avons pu montrer qu'une espèce hautement réactive de valence mixte (+ II, + III) nitrénoïde radical pouvait être obtenu par deux oxydations et déprotonations successives du précurseur  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  en présence de deux équivalents de  $\text{TcesNH}_2$ , corroborant ainsi en partie le mécanisme proposé par Berry. De plus, cette meilleure compréhension a permis d'étudier la photoactivation de ce catalyseur dont les premiers résultats sont prometteurs. En effet, même si divers paramètres doivent encore être optimisés, tels que le chromophore ou l'accepteur d'électrons sacrificiel, les premières bases sont posées pour réaliser les réactions par transfert d'azote de manière photoinduite.

Ce projet de recherche a donc permis d'avancer vers la photoactivation des réactions par transfert d'atome(s) dont l'aboutissement serait un grand pas vers une industrie chimique plus écologique. Ceci répondrait au défi sociétal du renouveau industriel établi dans la stratégie nationale de recherche par le gouvernement français, indiquant bien l'urgence de trouver des solutions pour améliorer les procédés actuels mais également la conviction que la communauté scientifique peut les concevoir.

# Experimental part

## A) General remarks

### 1. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

$^1\text{H}$ , COSY,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra were recorded on Bruker AM360 (360 MHz), AM300 (300 MHz) or AC250 (250 MHz) spectrometers. All results from NMR spectra were treated with NMR Notebook and the chemical shifts  $\delta$  were described in ppm. Solvents ( $\text{CDCl}_3$ , deuterated DMSO, deuterated methanol or deuterated acetone) were used as the reference. <sup>1</sup>To describe the signals, we used these common abbreviations: s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublet), ddd (doublet of splitted doublet), t (triplet), dt (doublet of triplet), m (multiplet), br (broad). Coupling constants  $J$  were given in hertz (Hz).

### 2. ElectroSpray Ionisation Mass Spectrometry

Mass spectra were realized on MicroTOFq (Bruker, 2009) with the  $\text{ESI}^+$  or  $\text{ESI}^-$  method in high resolution mode. Samples were prepared by diluting 1 mg of product in 1 mL of solvent (DCM, MeOH, EtOH, acetone,  $\text{CH}_3\text{CN}$  or  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Then these solutions were diluted 10 times in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . For intermediate species, the sample were frozen in liquid nitrogen after the dilution then allowed to melt at room temperature just a few seconds before injection it in the device.

### 3. Electronic Paramagnetic Resonance spectroscopy

For X-band (9.47 GHz) EPR measurements, we used a Bruker Elexsys E 500 spectrometer with an Oxford ESR9 liquid helium (5 K) flow cryostat using a gold-chromel thermocouple directly below the sample position. The complexes were dissolved either in DCM, acetone or DCM + 0.1 M  $\text{TBAPF}_6$  then transferred to an EPR tube and frozen to 77 K. Sample concentrations were typically 1 mM.

For chemical oxidation in Chapter IV, the samples for EPR were prepared in an acetone/liquid nitrogen bath at  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , and then 200  $\mu\text{L}$  were transferred into an EPR tube that was pre-degassed and cooled in an acetone/liquid nitrogen bath. The EPR tube was finally transferred into liquid nitrogen for cooling to 77 K before being entered into the EPR spectrometer cavity.

### 4. UV-visible absorption spectroscopy

Absorption spectra were measured with a Specord, a Cary 50, a Cary 60, or a Cary 5000 spectrophotometer.

The spectra were done with 1 cm or 1 mm quartz or glass cells. With the double beam Specord and Cary 5000 spectrophotometers, two cells were used for a measurement: one for the blank, one for the sample. For the single beam Cary 50 and Cary 60 spectrophotometers, only one cell was used, the baseline being previously recorded.

With the Cary 50 or the Cary 60, pre-calibrated optical immersion probe (Hellma) was used for spectro-electrochemistry studies (Figure 1). Argon was flowed to avoid condensation in the probe. A thermostated glass cell connected to a Phoenix ThermoHaake CT90L cryostat allowed decreasing the temperature of the sample to - 40 °C or - 35 °C.

## 5. Electrochemistry

Electrochemical measurements were run under an argon atmosphere at room temperature unless otherwise noted. Cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis experiments were performed using a CH Instruments potentiostat or an Autolab 204 potentiostat monitored by the NOVA 1.10 software. A standard three electrodes electrochemical cell was used. Potentials were referenced to a Saturated Calomel Electrode or an Ag/AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M) electrode in CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. Potentials referred to Ag/AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M) electrode could be converted to the ferricinium/ferrocene couple by subtracting 87 mV and to SCE or NHE by adding 298 mV or 548 mV, respectively. The working electrode was a 3 mm diameter vitreous carbon electrode polished with 1 mm diamond paste. The counter electrode was a platinum electrode. For electrolysis, the working electrode was a carbon felt linked to a carbon stick. A copper thread was used to connect the electrode. The counter electrode was a platinum grid. These electrodes were also used for spectro-electrochemical studies (Figure 1).

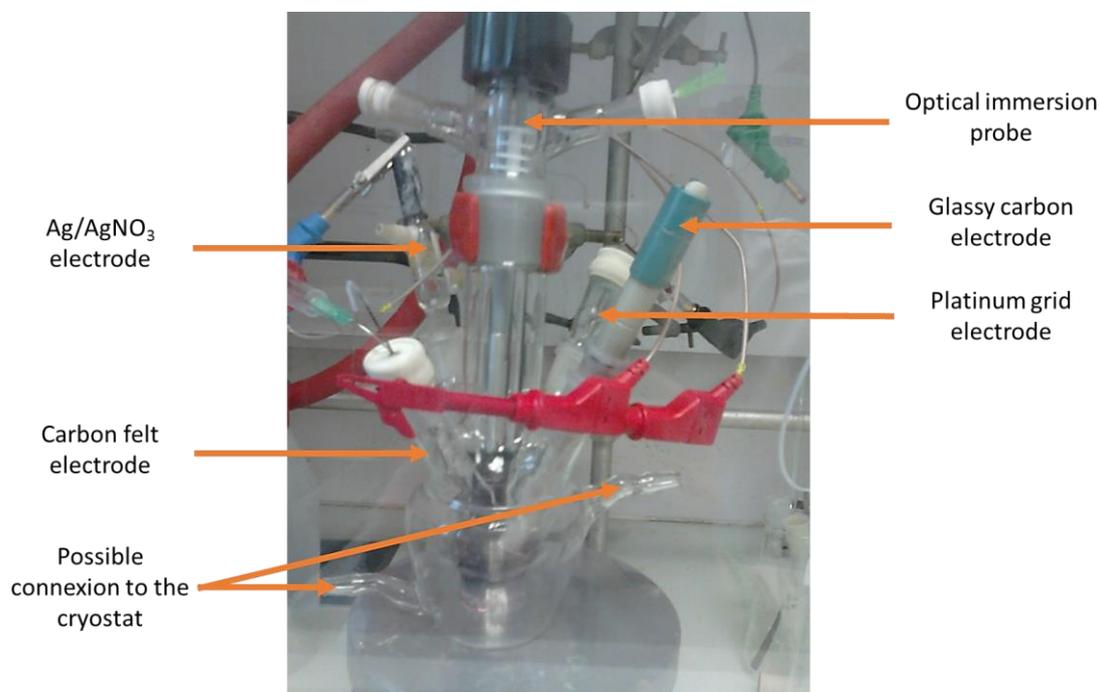


Figure 1 : Device for Spectro-electrochemistry

For oxygen measurement in Chapter III, the Clark electrode system was a Hansatech device made up of an Oxygraph plus electrode control unit, a S1 electrode disc and a DW1/AD oxygen electrode chamber which could contain 0.2 to 2.5 mL (Figure 2). The electrode disc comprised a central platinum cathode and a concentric silver anode. The electrolyte was a 2 M KCl aqueous solution. A small polarizing voltage (0.7 V) was applied between the electrodes. A thin oxygen permeable PTFE membrane isolated the electrode disc from the electrode chamber. The software used to control this system was Oxygraph. The sample was degassed 10 min with argon before doing the experiment. The temperature could be monitored by a cryostat but it was not used here.

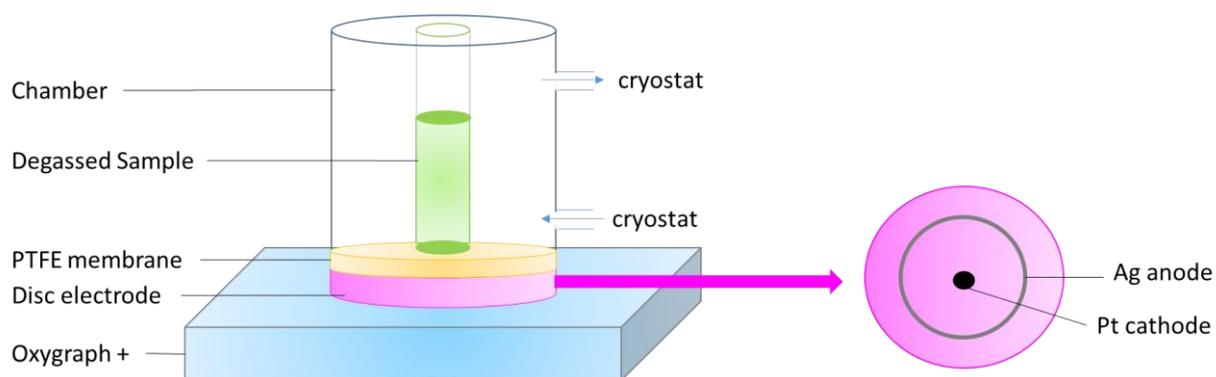


Figure 1 : Scheme of Clark electrode device.

## 6. Theoretical calculations

Theoretical calculations for Chapters II and III were based on the Density Functional Theory (DFT) and were performed with the ORCA program package.<sup>2</sup> Full geometry optimizations were carried out for complexes using the hybrid functional B3LYP<sup>3</sup> in combination with the TZV/P<sup>4</sup> basis set for all atoms and by taking advantage of the resolution of the identity (RI) approximation in the Split-RI-J variant<sup>5</sup> with the appropriate Coulomb fitting sets.<sup>6</sup> Increased integration grids (Grid4 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used. Vibrational frequency calculations were performed to ensure that each geometry optimization converged to a real minimum. Solvent effects were accounted for according to the experimental conditions. For that purpose, we used the acetonitrile solvent ( $\epsilon = 9.08$ ) within the framework of the conductor like screening (COSMO) dielectric continuum approach.<sup>7</sup> Vertical electronic transitions and dipole moments were calculated using time-dependent DFT (TD-DFT)<sup>8</sup> within the Tamm-Dancoff approximation.<sup>9</sup> To increase computational efficiency, the RI approximation<sup>10</sup> was used in calculating the Coulomb term and at least 40 excited states were calculated in each case. Difference transition density plots were generated for each transition and visualized with the Chemcraft program.<sup>11</sup> Excited state geometry optimizations were performed in absence of symmetry constraints making use of analytic gradients, as implemented for the TDDFT method in the ORCA program package.<sup>12</sup> Fluorescence electronic transitions were calculated as vertical de-excitations based on the TDDFT-optimized geometries of the first excited state.

For Chapter IV, the structures were optimized using the Gaussian 09 software package<sup>13</sup> at the M06L<sup>14</sup> level of density functional theory (DFT). Calculations were carried out with the LAN08(f) basis set pseudo relativistic effective core potential for Rh,<sup>15</sup> and the built-in 6-31G(d,p) basis set for the other elements.

## 7. Flash photolysis

For transient absorption kinetics and time-resolved spectral measurements (Chapter V), an Edinburgh Instruments LP920 flash photolysis spectrometer system was used. A Continuum Surelite OPO for sample excitation (~5 ns pulse duration) was incorporated. The OPO was pumped by a Continuum Q-switched Nd:YAG laser operating at 355 nm. The LP920 system used a pulsed 450 W xenon arc lamp as the probe for the transient absorption measurements. UV light from the probe source was blocked by a 350 nm long pass filter. Detection of the signal was performed either by a PMT (Hamamatsu) or a water-cooled ICCD camera (Andor). The presented transient absorption and emission traces were typically the average of 10 measurements, and spectral data were typically averages over 20 measurements. Time-resolved absorption spectra were corrected for emission when necessary. All samples were degassed with Argon for 10 min prior to experiment.

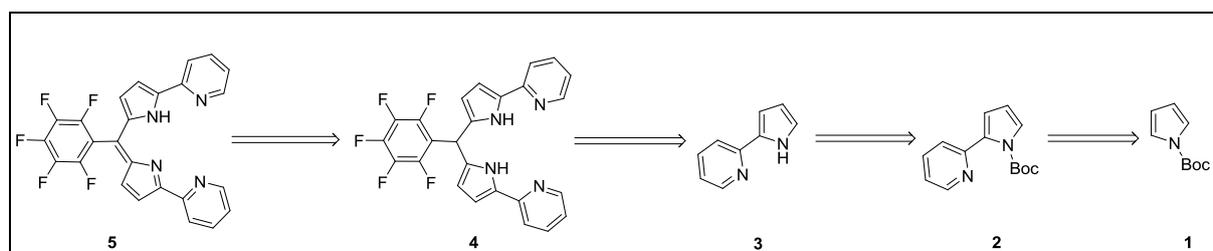
## 8. Fluorescence spectroscopy

Steady state fluorescence spectra (Chapter II) were recorded on a Horiba Fluoromax-4 or a Hitachi F-4500 Fluorescence Spectrophotometer and laser flash induced fluorescence on an Edinburgh LP920 Laser Flash Photolysis Spectrometer. All experiments were performed in sealed quartz cuvettes with samples purged with Argon for 15 minutes before experiments.

## B) Synthesis and Characterizations

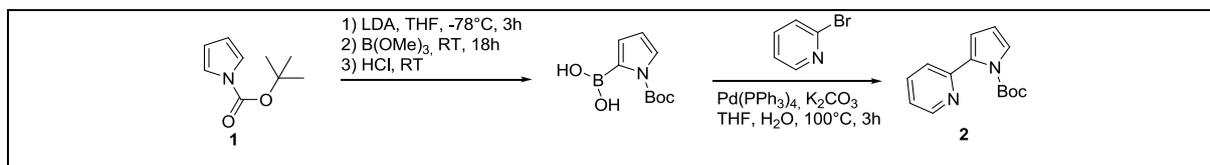
All commercially available compounds were used as received except for pentafluorobenzaldehyde and pyrrole which were freshly distilled prior to use. Tetrahydrofuran (THF), was dried by distillation over Na-benzophenone. DCM and CH<sub>3</sub>CN were dried by distillation over CaH<sub>2</sub>. Chromatography was performed with Merck silica gel 60 (230-400 mesh).

### 1. F<sub>5</sub>DPPy (5)



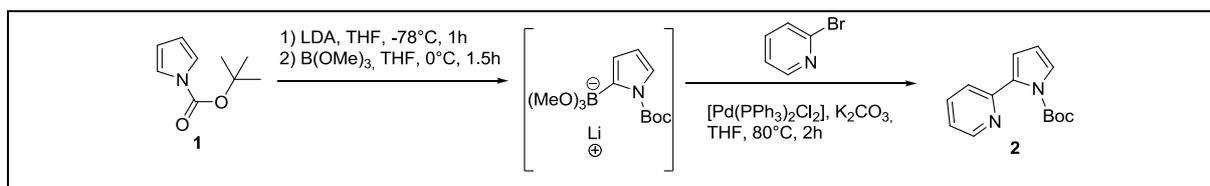
## BocPyPy (2)

### First protocol:



N-boc-pyrrol-2-boronic acid was obtained from **1** by previously reported method.<sup>16</sup> This boronic acid (500 mg, 2.37 mmol, 1.00 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (276 mg, 2.39 mmol, 0.10 eq) and 2-bromopyridine (225  $\mu$ L, 2.37 mmol, 1.00 eq) were dissolved in toluene (30 mL) under argon. Aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6 mL, 1.2 M) was added to this red mixture. The resulting yellow mixture was heated at 100 °C for 3 h. Meanwhile a yellow suspension appeared and the solution became colorless. Water (300 mL) was added and the aqueous phase was extracted with DCM (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered then concentrated. **2** was obtained as a yellow solid after column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PetEt/EtOAc 90:10) (447 mg, 1.83 mmol, 78 %). The global yield of the two steps was 52 %.

### Second protocol:



The experimental procedure was adapted from the methodology described in the literature for the preparation of the bipyridine analogue.<sup>17</sup> To a red stirred solution containing LDA (1.81 mL, 3.62 mmol, 1.40 eq) and anhydrous THF (7 mL), a solution of **1** (560  $\mu$ L, 3.29 mmol, 1.29 eq) in THF (4 mL) was added dropwise at -78 °C under argon. The mixture was stirred for 1 h after which the reaction was quenched with trimethylborate (551  $\mu$ L, 4.85 mmol, 1.90 eq) for 0.5 h. The mixture was allowed to warm to 0 °C and was stirred for 1.5 h to obtain an orange/yellow solution. At room temperature, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (143 mg, 0.2 mmol, 0.08 eq) and 2-bromo-pyridine (243  $\mu$ L, 2.55 mmol, 1.00 eq) were added. The reaction mixture was heated under reflux and aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.1 mL, 5.1 mmol, 2.00 eq) was added meanwhile to obtain a green mixture. It was kept at that temperature for 2 h, then cooled to room temperature and diluted with diethyl ether. The yellow organic phase was washed with sat. NaCl and the aqueous phase was extracted two times with diethyl ether. The combined organic extracts were then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PetEt/EtOAc 90:10) gave **2** as a yellow solid (341 mg, 1.40 mmol, 55 %).

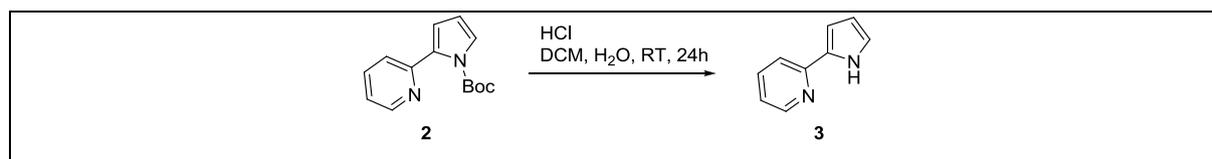
### Characterisations:

TLC SiO<sub>2</sub>, Petroleum ether/Ethyl acetate (9:1): R<sub>f</sub> = 0.21

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz)  $\delta$ : 1.36 (s, 9H), 6.25 (t,  $J = 3.3$  Hz, 1H), 6.42 (dd,  $J = 3.3$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.20 (ddd,  $J = 12$  Hz,  $J = 4.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 7.36-7.43 (m, 2H), 7.68 (dt,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 8.60-8.64 (m, 1H)

### PyPy (3)

Protocol :



Aq. HCl (14 mL, 2 M) was added dropwise to a solution of **2** (740 mg, 3.03 mmol, 1.00 eq) in DCM (50 mL). The mixture was cooled to 0 °C. The biphasic solution was put under vigorous stirring during one day. Then the mixture was neutralized by a sat. NaHCO<sub>3</sub> solution. The aqueous phase was separated and extracted with DCM (3 x 50 mL). The combined organic phases were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> then filtered and concentrated. **3** was obtained as a yellow powder (436 mg, 3.03 mmol, 100 %).

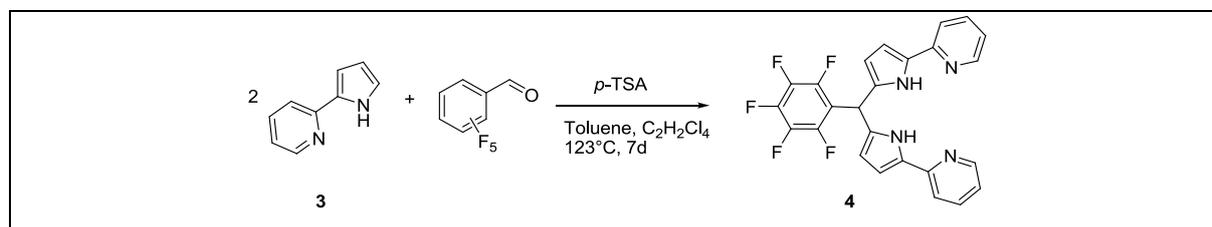
Characterisations:

TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH (98:2): R<sub>f</sub> = 0.45

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz)  $\delta$  : 6.31 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 6.74–6.79 (m, 1H), 6.87–6.95 (m, 2H), 7.03 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 7.20–7.28 (m, 1H), 8.33 (dd,  $J = 0.5$  Hz,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 10.21 (br s, 1H)

### F<sub>5</sub>DPPyH<sub>2</sub> (4)

Protocol :



Pentafluorobenzaldehyde (104  $\mu\text{L}$ , 0.88 mmol, 1.00 eq) and *para*-toluenesulfonic acid (*p*-TSA) (498 mg, 26.04 mmol, 3.00 eq) were added in toluene (8 mL) under argon. A brown/yellow solution of **3** (239 mg, 1.74 mmol, 2.00 eq) in toluene (20 mL) and tetrachloroethane (15 mL) was added. The mixture was refluxed under argon for 7 days. The reaction was monitored by  $^1\text{H NMR}$  and  $^{19}\text{F NMR}$ . After 7 days, the reaction mixture was basified (pH = 12) with aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 M). The organic phase was recovered. The aqueous solution was extracted with DCM. The combined organic phases were dried

over MgSO<sub>4</sub>, filtrated then evaporated to dryness to give a brown solid **4** (259 mg, 0.55 mmol, 62 %, purity = 85 %).

*Characterisations:*

TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH (98:2): R<sub>f</sub> = 0.41

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) δ: 5.91 (s, 1H), 6.13 (s, 2H), 6.64 (s, 2H), 7.01 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.52 (m, 4H), 8.38 (m, 2H), 9.74 (br s, 2H)

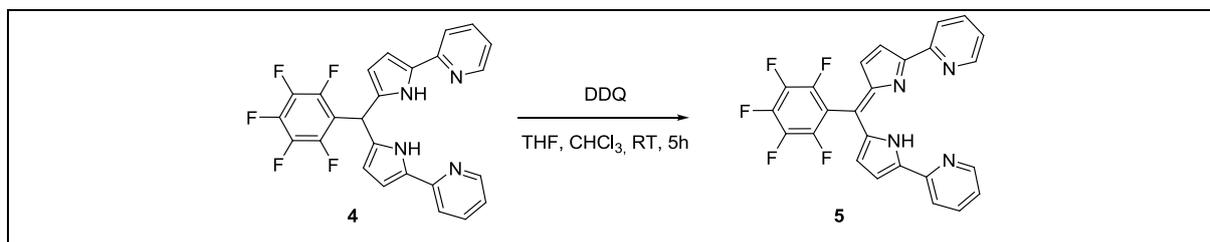
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) δ: 33.59 (C-H), 111.06 (C-H<sub>pyrrolic</sub>), 112.22 (C-H<sub>pyridine</sub>), 119.92 (C-H<sub>pyrrolic</sub>), 120.67 (C-H<sub>pyridine</sub>), 125.96 (C-H<sub>pyridine</sub>), 127.68 (C-F), 128.98 (C-H<sub>pyridine</sub>), 134.33 (C<sub>IV</sub>), 139.96 (C<sub>IV</sub>), 141.40 (C-F), 144.84 (C<sub>IV</sub>), 147.80 (C-F)

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) δ: -144.43 (m, 2F), -158.64 (t, J = 21,3 Hz, 1F), -164.29 (dt, J = 21.3 Hz, J = 7.2 Hz, 2F)

ESI<sup>+</sup>-HRMS : m/z [M+H] calc. for [C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>F<sub>5</sub>N<sub>4</sub>] : 467.1290 ; found : 467.1278

*F<sub>5</sub>DPPy (5)*

*Protocol :*



**4** (378 mg, 0.81 mmol, 1.00 eq) was dissolved in a minimum of CHCl<sub>3</sub> to give a brown solution. 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) ( 270 mg, 1.19 mmol, 1.50 eq) was dissolved in THF (50 mL) and added dropwise at RT upon 0.5 h. The dark red mixture was stirred for 5 h and evaporated to dryness. The residue was dissolved in DCM and was washed with aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500 mL, 1 M). The aqueous solution was extracted with DCM. The combined organic phases were evaporated to dryness to give a red solid **5** (374 mg, 0.81 mmol, 99 %).

*Characterisations:*

TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH (95:5): R<sub>f</sub> = 0.32

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) δ: 6.39 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 7.29 (m, 2H), 7.81 (m, 2H), 8.20 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.72 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 13.72 (br s, 1H)

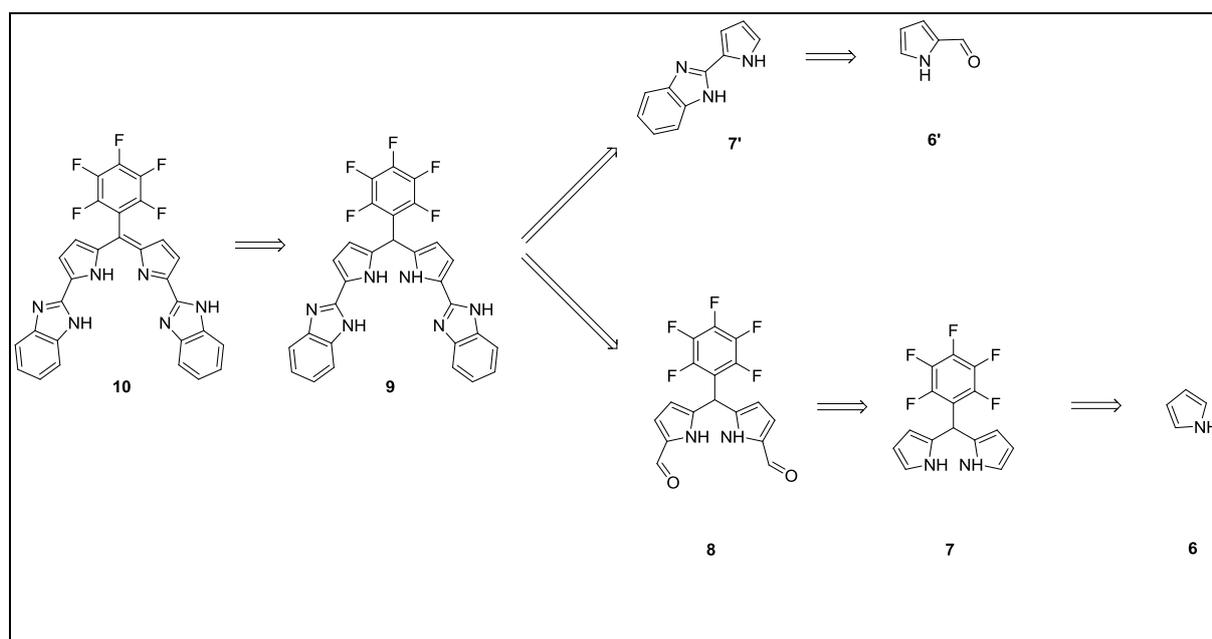
<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) δ: - 142.12 (m, 2F, J = 20.4 Hz), - 156.16 (t, J = 4.4 Hz, 1F), - 163.83 (m, 2F)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz)  $\delta$ : 118.2 (C-H<sub>pyrrolic</sub>), 121.6 (C-H<sub>pyridine</sub>), 122.5 (C<sub>IV</sub>), 123.5 (C-H<sub>pyridine</sub>), 128.1 (C-H<sub>pyrrolic</sub>), 135.9 (C-F), 136.8 (C-H<sub>pyridine</sub>), 139.8 (C-F), 142.2 (C<sub>IV</sub>), 143.1 (C<sub>IV</sub>), 147.1 (C-F), 150.0 (C-H<sub>pyridine</sub>), 151.0 (C<sub>IV</sub>), 156.0 (C<sub>IV</sub>)

ESI<sup>+</sup>-HRMS:  $m/z$  [M+H] calc. for  $[\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_4]$  : 465.1133 ; found : 465.1116

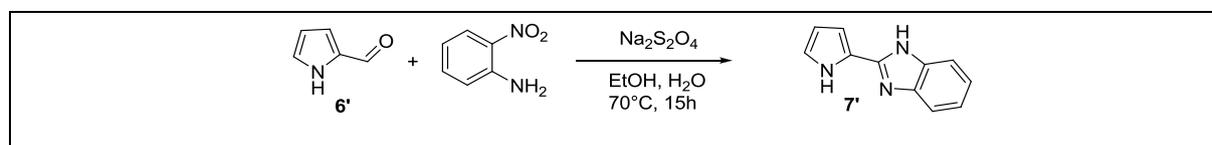
m.p : 180°C

## 2. F<sub>5</sub>DPBI (10)



### PyBI (7')

Protocol :



This synthesis was based on the reported method by Baldino. <sup>18</sup> **6'** (95 mg, 1 mmol, 1.00 eq), 2-nitroaniline (138 mg, 1 mmol, 1.00 eq), aq. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3 mL, 1 M, 3.00 eq) were dissolved in EtOH (4 mL). The mixture was heated at 70 °C for 15 h. After cooling, aq. NH<sub>4</sub>OH (2 mL, 5 M) were added dropwise. The solution became red and a white precipitate appeared. After filtration, the solid was washed with water (2 x 15 mL) then dried. **7'** was obtained as an ochre solid (30 mg, 0.16 mmol, 21 %).

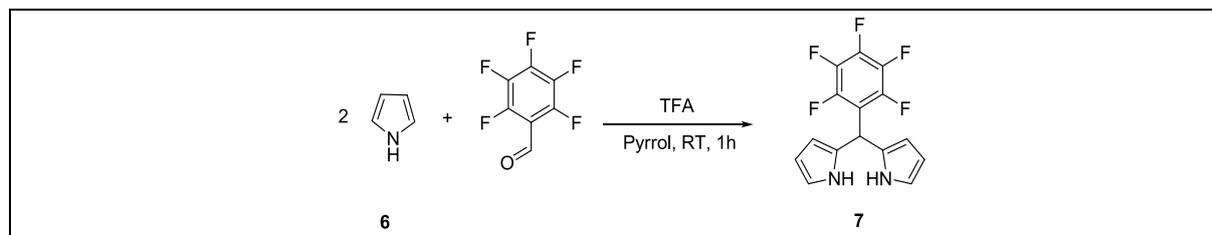
Characterisations:

TLC SiO<sub>2</sub>, Ethyl acetate/Hexane (3:1): R<sub>f</sub> =0.55

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{d}^6\text{-DMSO}$ , 360 MHz)  $\delta$ : 6.19 (s, 1H), 6.88 (d,  $J = 31.3$ , 2H), 7.13 (s, 2H), 7.49 (s, 2H), 11.77 (s, 1H), 12.46 (s, 1H)

### $F_5\text{DP}$ (7)

Protocol :



This synthesis was based on the reported methods by Oleinikova and Botelho.<sup>19</sup> Pentafluorobenzaldehyde (1 mL, 8.10 mmol, 1.00 eq) and trifluoroacetic acid (TFA) (65  $\mu\text{L}$ , 0.85 mmol, 0.10 eq) were added to freshly distilled pyrrole (15 mL, 0.22 mol, 25.00 eq) under argon, in the dark. The pale yellow mixture was stirred at RT during 1 h. The color turned to orange. DCM (200 mL) and NaOH (200 mL, 0.1 M) were added. The aqueous phase was extracted with DCM (2 x 100 mL). The combined organic phases were washed with sat. NaCl, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered then concentrated. Remaining pyrrole and impurities were removed by chromatography ( $\text{SiO}_2$ , hexane/ethyl acetate/triethylamine, 80: 20: 10). The product **7** was recrystallized from cold pentane and collected as a white powder (1.21 g, 48 %).

Characterisations:

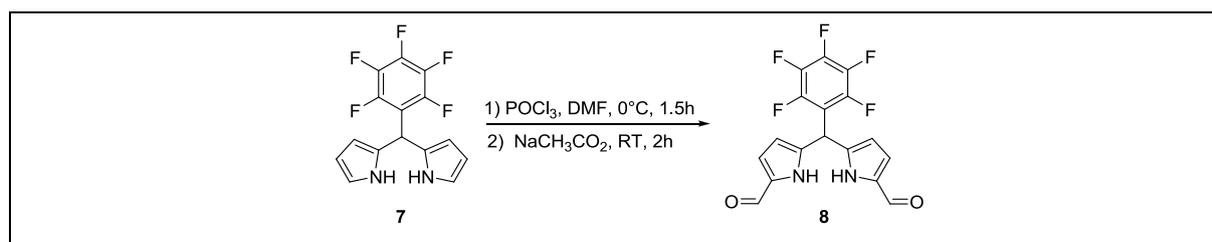
TLC  $\text{SiO}_2$ , hexane/ethyl acetate/triethylamine (80: 20: 10):  $R_f = 0.42$

TLC  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hexane/ethyl acetate/triethylamine (80: 20: 10):  $R_f = 0.57$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 5.90 (s, 1H), 6.03 (s, 2H), 6.16 (dd,  $J = 2.3$  Hz,  $J = 5$  Hz, 2H), 6.73 (dd,  $J = 2.3$  Hz,  $J = 5$  Hz, 2H), 8.15 (br s, 2H)

### $F_5\text{DPCHO}$ (3)

Protocol :



This synthesis was based on the reported method by Furuta.<sup>20</sup> In a round bottom flask under argon at 0 °C, **7** (600 mg, 1.95 mmol, 1.00 eq) was stirred in DMF (9.00 mL). 4.8 mL of a solution of the

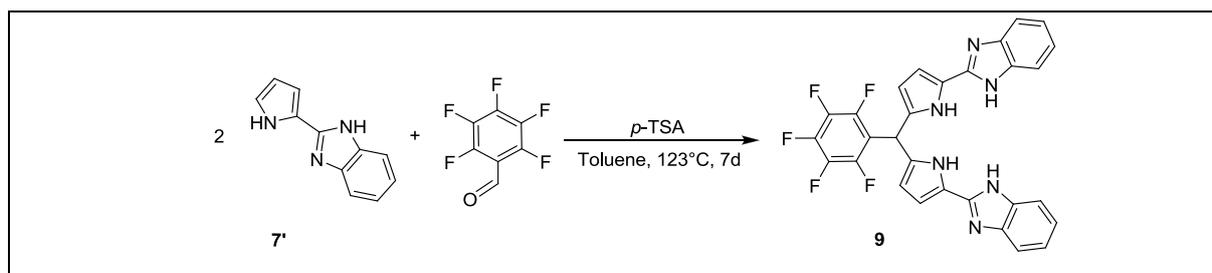
Vilsmeier reagent, POCl<sub>3</sub> (0.9 mL, 6.76 mmol, 3.46 eq) in DMF (6.0 mL), was added dropwise. The solution color changed from brown to raspberry pink. The resulting mixture was stirred for 1.5 h always at 0 °C. Sat. NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (30 mL) was added dropwise at 0 °C. A new color change from raspberry pink to blue peacock was observed. The mixture was stirred for 2 h at RT. A black solid was formed. The crude mixture was diluted with EtOAc (100 mL) and washed with H<sub>2</sub>O (3 x 75 mL). The yellow aqueous phase was extracted with EtOAc (3 x 75 mL). The combined organic phases were washed with sat. NaCl : H<sub>2</sub>O (2 x 100 mL, 1:1 ) then with sat. NaCl alone (100 mL). The organic phase was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to give brown flakes of **8** (700 mg, 99 %).

*Characterisation:*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) δ: 6.02 (s, 1H), 6.14 (dd, *J* = 2.5 Hz, *J* = 6.2 Hz, 2H), 6.90 (m, *J* = 2.5 Hz, *J* = 6.2 Hz, 2H), 9.25 (s, 2H), 10.54 (br s, 2H)

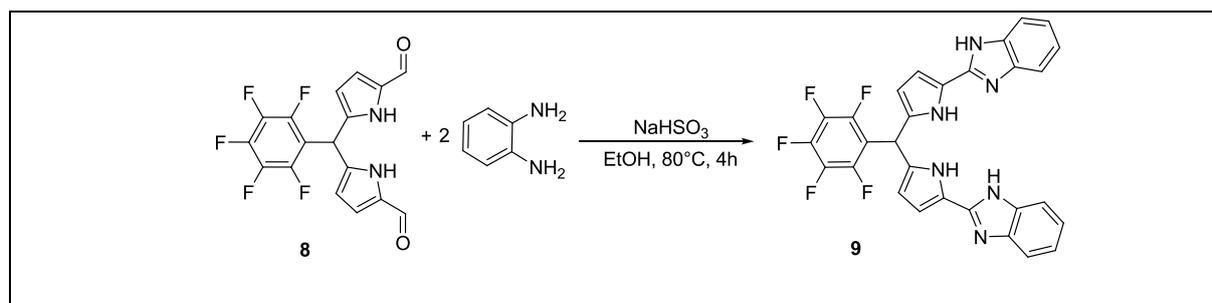
*F<sub>5</sub>DPBIH<sub>2</sub> (9)*

*First Protocol:*



**7'** (212 mg, 1.15 mmol, 2.00 eq), *p*-TSA (198 mg, 0.78 mmol, 1.00 eq) and pentafluorobenzaldehyde (71 μL, 0.57 mmol, 1.00 eq) were suspended in toluene (30 mL) under Argon. The mixture was heated at 123 °C for 8 days. The progress of the reaction was monitored by <sup>19</sup>F NMR and by <sup>1</sup>H NMR. *p*-TSA (198 mg, 0.78 mmol, 1.00 eq) was added after 7 days. The reaction was stopped when no more **7'** was detected. After concentration, the black solid was dissolved in DCM. The solution was neutralized with a sat. NaHCO<sub>3</sub> solution then washed with water (2 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with DCM (2 x 50 mL). The combined organic phases were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> then filtered and concentrated. A brown solid was obtained (36 mg, 11 %, purity = 80 %).

*Second Protocol:*



In a twin-neck round bottom were introduced in the following order: **8** (400 mg, 1.09 mmol, 1.00 eq), NaHSO<sub>3</sub> (22.6 mg, 2.17 mmol, 2.00 eq), *o*-phenylenediamine (235 mg, 2.17 mmol, 2.00 eq) and

EtOH (44 mL). The yellow mixture was refluxed for 4h in the dark and then cooled to RT. The reaction was monitored by TLC (SiO<sub>2</sub>, DCM/EtOAc 5:5) and <sup>1</sup>H NMR. The color changed from orange to brown. After concentration, the resulting solid was dissolved in EtOAc (50 mL) and aq. HCl (50 mL, 1.8 M) was added. Upon stirring a brown solid (**9**) precipitated which was collected by filtration and dried as a pure solid (420 mg, 71 %).

*Characterisations:*

TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/ethyl acetate (50:50) + a drop of triethylamine : Rf = 0.56

TLC SiO<sub>2</sub>, Ethyl acetate/Hexane (3:1): Rf = 0.3

<sup>1</sup>H NMR (d<sup>6</sup>-DMSO, 360 MHz) δ: 5.97 (s, 2H), 6.07 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.87 (s, 1H), 7.13 (m, 2H), 7.48 (m, 4H), 11.78 (s, 2H), 11.94 (br s, 2H)

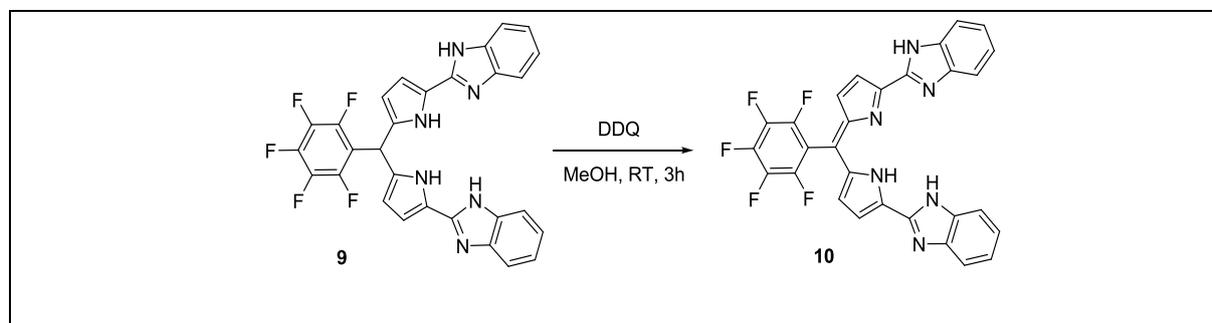
<sup>19</sup>F NMR (d<sup>6</sup>-DMSO, 250 MHz) δ: -140.88 (m, 2F), -157.46 (m, 1F), -163.14 (m, 2F)

ESI<sup>+</sup>-HRMS: m/z [M+H] calc. for [C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>F<sub>5</sub>N<sub>6</sub>] : 545.1508 ; found : 545.1504

[M+Na] calc. for [C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>F<sub>5</sub>N<sub>6</sub>Na] : 567.1310 ; found : 567.1327

*F<sub>5</sub>DPBI (10)*

*Protocol:*



**9** (230 mg, 0.42 mmol, 1.00 eq) was dissolved in MeOH (30 mL). DDQ (96 mg, 0.42 mmol, 1.00 eq) was added and the color changed immediately from dark brown to dark purple. The solution was stirred for 3 h. The reaction was monitored by <sup>1</sup>H NMR. Then the solvent was evaporated to obtain a black (dark purple) solid. This solid was dissolved in EtOAc (20 mL) and washed several times with aq. NaOH (3 x 40 mL, 0.1 M). The aqueous phases were extracted with EtOAc (3 x 25 mL). After concentration of organic phase, a purple powder of **10** was obtained (118 mg, 51 %).

*Characterisations:*

TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/ethyl acetate (50 :50) + a drop of triethylamine : Rf = 0.8

TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH (95:5): Rf =0.64

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{d}^6$ -acetone, 360 MHz)  $\delta$ : 6.99 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H), 7.29 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H), 7.33 (m, 4H), 7.77 (s, 4H), 12.96 (br s, 3H)

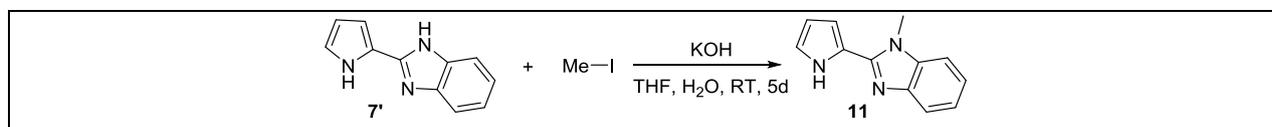
$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{d}^6$ -DMSO, 250 MHz)  $\delta$ : -143.50 (m, 2F), -159.91 (t,  $J = 21.8$  Hz, 1F), -165.73 (m, 2F)

ESI<sup>+</sup>-HRMS:  $m/z$  [M+H] calc. for [ $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{F}_5\text{N}_6$ ] : 543.1351; found : 543.1387

### 3. F<sub>5</sub>DPBIM

#### PyBIM (11)

Protocol:



This synthesis was based on the reported methods by Oleinikova and Flower.<sup>19a, 21</sup> Aq. KOH (5 mL, 1 M, 2.00 eq) was added to a solution of PyBI (366 mg, 4 mmol, 1.00 eq) in THF (20 mL). The brown solution was stirred for 15 min. MeI (125  $\mu\text{L}$ , 4 mmol, 2.00 eq) was added. After 5 days of stirring at RT, the mixture was concentrated. The crude solid was dissolved in DCM (50 mL) and washed with water (2 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with DCM (2 x 75 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The product was obtained as an ochre powder (327 mg, 1.65 mmol, 66 %).

Characterisations:

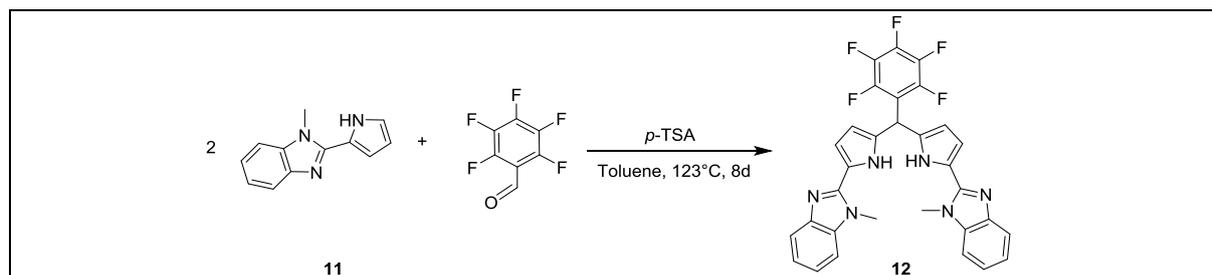
TLC SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH (95:5): R<sub>f</sub> = 0.41

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{d}^6$ -DMSO, 360 MHz)  $\delta$ : 4.00 (s, 3H), 6.38 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.70 (m, 2H), 11.17 (s, 1H, H)

ESI<sup>+</sup>-HRMS:  $m/z$  [M+H] calc. for [ $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3$ ] : 198.1026 ; found : 198.1024

#### F<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>-DPBIH<sub>2</sub> (12)

Protocol:



PyBIM (300 mg, 1.52 mmol, 2.00 eq), pTSA (191 mg, 0.76 mmol, 1.00 eq), pentafluorobenzaldehyde (94  $\mu$ L, 0.76 mmol, 1.00 eq) were dissolved in toluene (30 mL) under Argon. The mixture was heated at 123  $^{\circ}$ C for 8 days. The progress of the reaction was monitored by  $^{19}\text{F}$  NMR and by  $^1\text{H}$  NMR. The reaction was stopped when no more PyBIM was detected. The mixture was concentrated. The black solid was dissolved in tetrachloroethane. The solution was neutralized with aq. KOH (1 M) then washed with water (2 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with tetrachloroethane (2 x 50 mL). The combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$  then filtered and concentrated. A crude brown solid was obtained (400 mg, 0.70 mmol).

*Characterisations:*

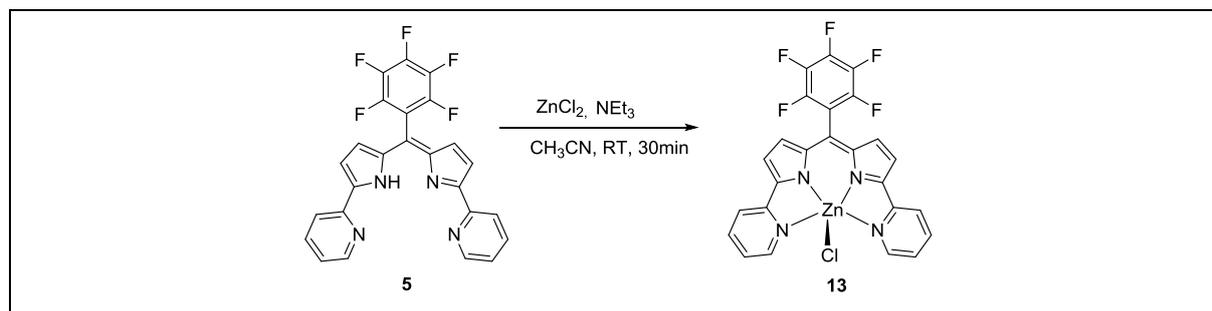
$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO, 250 MHz)  $\delta$ : -140.86 (m, 1F), -156.61 (m, 2F), -162.44 (m, 2F)

ESI $^+$ -HRMS:  $m/z$  [M+H] calc. for  $[\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{F}_5\text{N}_6]$  : 573.1821 ; found : 573.1797

#### 4. Complexes of F<sub>5</sub>DPBI and F<sub>5</sub>DPPy

##### Zn-F<sub>5</sub>DPPy (13)

*Protocol:*



Triethylamine (21  $\mu$ L, 150  $\mu$ mol, 1.50 eq) and ZnCl<sub>2</sub> (100  $\mu$ L, 100  $\mu$ mol, 1.00 eq) were added to **5** (46.4 mg, 100  $\mu$ mol, 1.00 eq) in acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) at RT to give a dark blue solution that was stirred for 30 min. After evaporation under vacuum the green/blue residue was washed with water (10 mL) to give Zn-F<sub>5</sub>DPPy as a blue solid (54 mg, 96  $\mu$ mol, 96 %). Single crystals were obtained by slow evaporation from a saturated diethyl ether/methanol mixture.

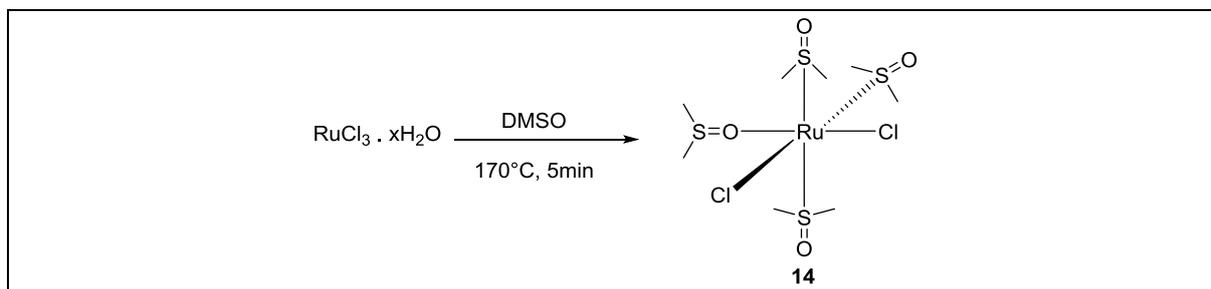
*Characterisations:*

$^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -acetone, 250 MHz)  $\delta$ : 7.02 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 1H), 7.11 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1H), 7.64 (dt,  $J$  = 2.5 Hz,  $J$  = 4.5 Hz, 1H), 8.14 (m, 2H), 9.10 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1H)

ESI $^+$ -HRMS:  $m/z$  [M+Na] calc. for  $[\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{ClF}_5\text{N}_4\text{NaZn}]$  : 584.9854 ; found : 584.9844

### *Ru(dmsO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (14)*

#### Protocol:



This synthesis was based on the reported methods by Wilkinson.<sup>22</sup>  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1 g, 3.8 mmol, 1.00 eq) was refluxed in DMSO (5 mL, 70.4 mmol, 18.40 eq) for 5 minutes. The volume was reduced to half in vacuo. Then, acetone (20 mL) was added and an orange solid precipitated. The solid was filtered, washed with acetone and then with diethyl ether. The solid was dried under vacuum to give a golden powder (956.7 mg, 73 %).

#### Characterisations:

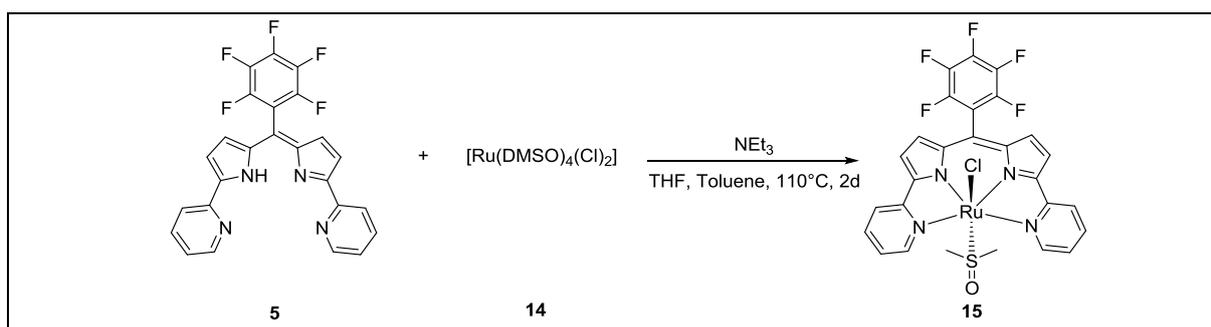
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{d}^6\text{-acetone}$ , 250 MHz)  $\delta$ : 3.35 (m, 24H)

$\text{ESI}^+\text{-HRMS}$ :  $m/z$  [ $\text{M-DMSO}+\text{Na}$ ] calc. for  $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{RuS}_3\text{Na}]$  : 430, 87 ; found : 430,87

$\text{UV-vis}$  (DMSO, RT) : reference values :  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ,  $313 \text{ nm}$  ;<sup>23</sup> found :  $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ,  $314 \text{ nm}$

### *Ru-F<sub>5</sub>DPPy (15)*

#### Protocol:



**5** (40 mg, 86  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was dissolved in THF (20 mL) then triethylamine 0.2 M in THF (3.3 mL, 660  $\mu\text{mol}$ , 7.70 eq) was added. This mixture was added dropwise in a yellow suspension of  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4(\text{Cl})_2]$  (41 mg, 85  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in toluene (20 mL) then heated at  $110^\circ\text{C}$  under argon in the dark during 2 days. After concentration, the crude product was dissolved in DCM (30 mL) then washed with water (3 x 50 mL). The organic phase was evaporated and the solid was washed with diethyl ether (10 mL) then pentane (5 mL) to give a dark blue powder of  $\text{Ru-F}_5\text{DPPy}$  (50 mg, 74  $\mu\text{mol}$ , 86 %).

*Characterisations:*

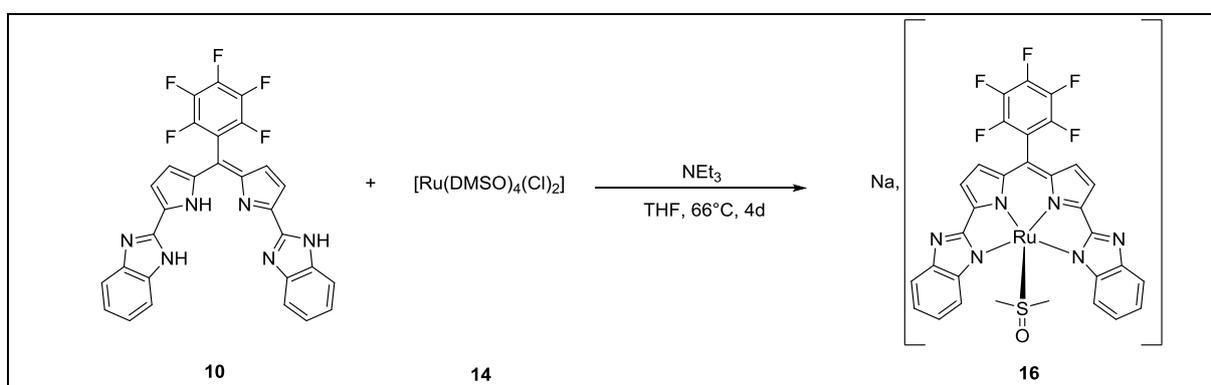
$^1\text{H NMR}$  ( $d^6$ -acetone, 250 MHz)  $\delta$ : 6.26 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 6.75 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 7.21 (t,  $J = 5.1$  Hz,  $J = 13.1$  Hz, 2H), 7.41 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.66 (t, 7.4 Hz,  $J = 13.1$  Hz, 2H), 8.80 (d,  $J = 5.1$  Hz, 2H)

ESI<sup>+</sup>-HRMS:  $m/z$  [M-Cl] calc. for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_4\text{ORuS}]$  : 643.02 ; found : 643.02

[M-Cl-DMSO] calc. for  $[\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{F}_5\text{N}_4\text{Ru}]$  : 565.00 ; found : 565.00

*Ru-F<sub>5</sub>DPBI (16)*

*Protocol:*



**10** (20 mg, 37  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was dissolved in THF (10 mL) then trimethylamine (26  $\mu\text{L}$ , 184  $\mu\text{mol}$ , 5.00 eq) was added. This mixture was added dropwise in a yellow suspension of  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4(\text{Cl})_2]$  (18 mg, 37  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in toluene (10 mL) then heated at 66 °C under argon in the dark during 4 days. After concentration, the crude product was dissolved in DCM (20 mL) then washed with aq. NaCl (4 x 20 mL, 3 M). The organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  then concentrated to give a black powder of Ru-F<sub>5</sub>DPBI (26 mg, 32  $\mu\text{mol}$ , 86 %).

*Characterisations:*

$^1\text{H NMR}$  ( $d^4$ -methanol, 250 MHz)  $\delta$ : 2.83 (s, 6H), 6.64 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H), 6.99 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.58 (m, 4H), 8.22 (d,  $J = 8$  Hz, 2H)

ESI<sup>+</sup>-HRMS:  $m/z$  [M] calc. for  $[\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_6\text{ORuS}]$  : 719.02 ; found : 719.02

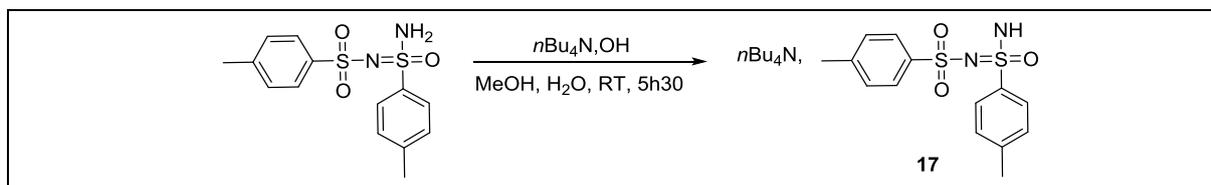
[M-DMSO] calc. for  $[\text{C}_{29}\text{H}_{12}\text{F}_5\text{N}_6\text{Ru}]$  : 641.01 ; found : 719.01

## 5. Molecules synthesized for study of $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$

No characterization of the products obtained from ion metathesis was done, the precipitation being a proof of ion exchange itself.

*(TBA, sulfonimidamide) (17)*

*Protocol:*



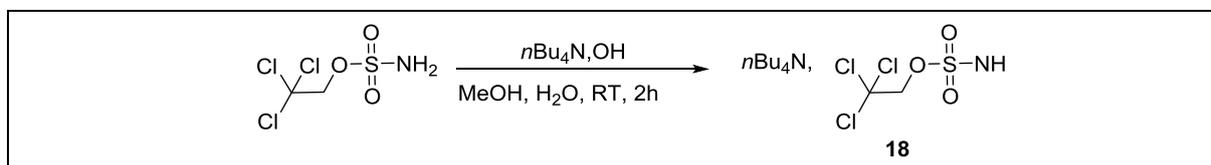
Tetrabutylammonium hydroxide ( $n\text{Bu}_4\text{N}, \text{OH}$ ) (246 mg, 31  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in water (3 mL) was added to a suspension of the sulfonimidamide (100 mg, 31  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in methanol (3 mL). The suspension was stirred at RT under argon for 5.5h. DCM (20 mL) was added and the solution was washed with water. The organic phase was concentrated to give the desired product as a light yellow oil (153 mg, 27  $\mu\text{mol}$ , 87 %).

*Characterisation:*

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz)  $\delta$ : 1.01 (t,  $J = 14.6$  Hz, 12H), 1.46 (m, 8H), 1.67 (m, 8H), 2.29 (d,  $J = 4.6$  Hz, 6H), 3.34 (m, 8), 6.94 (dd,  $J = 2.3$  Hz,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 7.50 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.56 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H)

*(TBA, TcesNH) (18)*

*Protocol:*



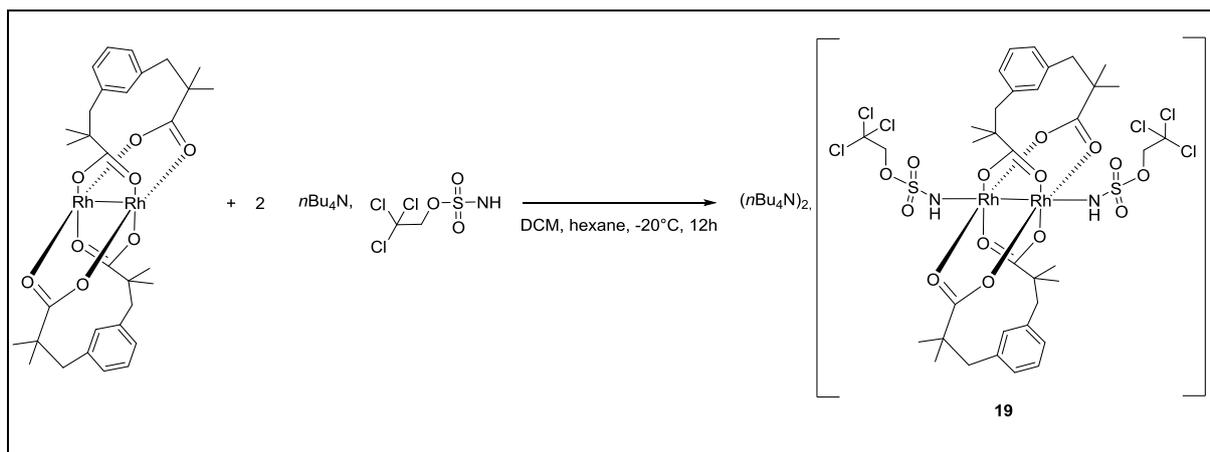
TcesNH<sub>2</sub> (15 mg, 66  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was dissolved in a solution of methanol (2.5 mL) and water (2.5 mL). After the addition of an aqueous solution of ( $n\text{Bu}_4\text{N}, \text{OH}$ ) 1.5 M (44  $\mu\text{L}$ , 66  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq), the solution was stirred during 2 hours. Then the solution was extracted with DCM (3 x 10 mL). After evaporation of organic phase, the product was obtained as a colorless sticky oil (25 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 81 %).

*Characterisation:*

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz)  $\delta$ : 0.98 (t,  $J = 7$  Hz, 12H), 1.42 (m, 8H), 1.63 (m, 8H), 3.04 (s, 1H), 3.27 (m, 8H), 4.57 (s, 2H)

*(TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(TcesNH)<sub>2</sub>] (19)*

*Protocol:*



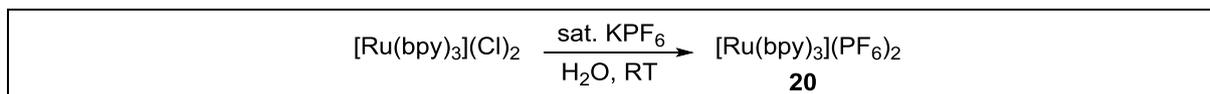
$\text{Rh}_2(\text{esp})_2$  (11 mg, 15  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) and (TBA, TcesNH) (14 mg, 29  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) were dissolved in 10 mL of dichloromethane. A slow diffusion of hexane (80 mL) in this solution gave purple crystals of  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{TcesNH})_2]$  (22 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 91 %) over 12 h.

*Characterisation:*

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz)  $\delta$ : 0.95 (s, 24H), 0.99 (t,  $J = 15.0$  Hz, 24H), 1.43 (m, 16H), 1.65 (m, 16H), 1.73 (s, 8H), 2.61 (s, 2H), 3.29 (m, 16H), 4.78 (s, 4H), 6.76 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 6.9,7 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 7.14 (s, 2H)

*[Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (20)*

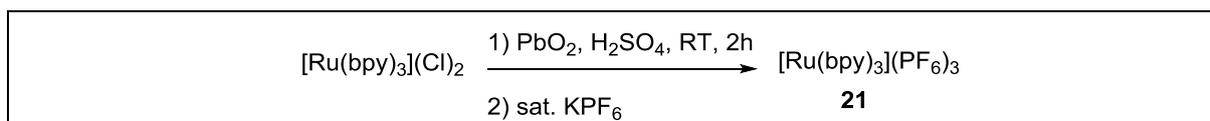
*Protocol:*



$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$  (0.58 g, 0.77 mmol, 1.00 eq) was dissolved in minimum of water. Sat.  $\text{KPF}_6$  was added until no more precipitate was formed. After filtration, the orange solid was dried under vacuum (0.67 mg, 0.77 mmol, 100 %).

*[Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (21)*

*Protocol:*



This synthesis was based on the reported method by Sutin.<sup>24</sup>  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (120 mg, 0.16 mmol, 1.00 eq) was diluted in aq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (6 mL, 7 M) then  $\text{PbO}_2$  (55 mg, 0.23 mmol, 1.40 eq) was added. The mixture was mixed for 2 hours at room temperature in the dark. A green precipitate was formed after

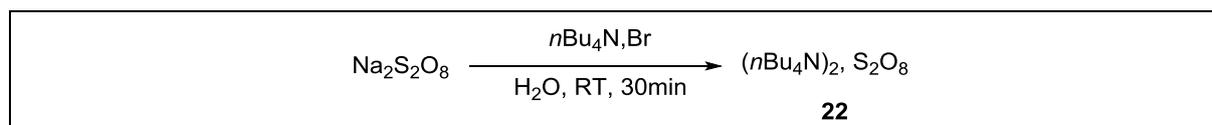
the addition of sat. KPF<sub>6</sub> (5 mL). After filtration and washing with cold water, the product was obtained as a green solid (115 mg, 0.11 mmol, 71 %).

*Characterisation:*

UV-visible (acetone, RT): reference values :  $\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}, 678 \text{ nm}$  ; <sup>25</sup> found :  $\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}, 680 \text{ nm}$ .

### *((TBA)<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (22)*

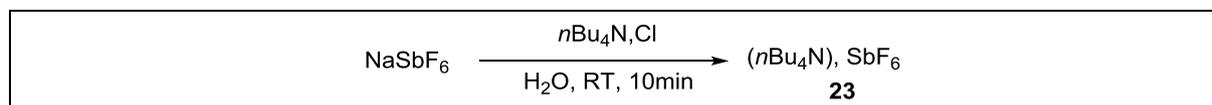
*Protocol:*



(*n*Bu<sub>4</sub>N,Br) (0.76 g, 0.64 mmol, 2.00 eq) was dissolved in water (15 mL). After addition of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (2.06 g, 3.20 mmol, 1.00 eq), the solution was mixed at room temperature for 30 min then extracted with DCM (3 x 10 mL). After concentration of the organic phase, ((TBA)<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) was obtained as a white powder (1.72 g, 2.54 mmol, 79 %).

### *(TBA, SbF<sub>6</sub>) (23)*

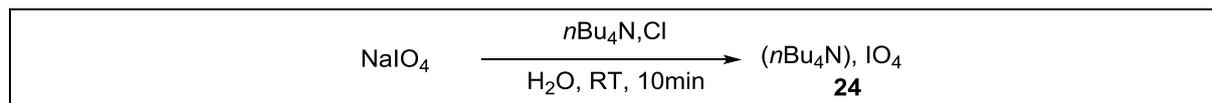
*Protocol:*



(*n*Bu<sub>4</sub>N,Cl) (5 mg, 20 μmol, 1.00 eq) was dissolved in water (1 mL). After addition of NaSbF<sub>6</sub> (6 mg, 20 μmol, 1.00 eq) in water (1 mL), the solution was mixed at room temperature for 10 min. A white precipitate was formed. After filtration, the product was obtained as white solid (3 mg, 6 μmol, 30 %).

### *(TBA, IO<sub>4</sub>) (24)*

*Protocol:*



(*n*Bu<sub>4</sub>N,Cl) (8 mg, 28 μmol, 1.00 eq) was dissolved in water (1 mL). After addition of NaIO<sub>4</sub> (6 mg, 28 μmol, 1.00 eq) in water (1 mL), the solution was mixed at room temperature for 10 min. A white precipitate was formed. After filtration, the product was obtained as white solid (3 mg, 7 μmol, 25 %).

## C) Structures by X-ray diffraction

X-ray diffraction data for compounds F<sub>5</sub>DPPy, Zn-F<sub>5</sub>DPPy, (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>] and the ion pair ([Ru(bpy)<sub>3</sub>], [Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]) were collected by using a X8 APEXII CCD Bruker diffractometer with graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation.

X-ray diffraction data for compounds F<sub>5</sub>DPBI, Ru-F<sub>5</sub>DPPy and (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] were collected by using a VENTURE PHOTON100 CMOS Bruker diffractometer with Micro-focus IuS source Mo K $\alpha$  radiation.

Crystals were mounted on a CryoLoop (Hampton Research) with Paratone-N (Hampton Research) as cryoprotectant and then flashfrozen in a nitrogen-gas stream at 100 K. For compounds, the temperature of the crystal was maintained at the selected value (100K) by means of a 700 series Cryostream cooling device to within an accuracy of  $\pm 1$  K. The data were corrected for Lorentz polarization, and absorption effects. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97<sup>26</sup> and refined against F<sup>2</sup> by full-matrix least-squares techniques using SHELXL-2016<sup>27</sup> with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were located on a difference Fourier map and introduced into the calculations as a riding model with isotropic thermal parameters. All calculations were performed by using the Crystal Structure crystallographic software package WINGX.<sup>28</sup>

The crystal data collection and refinement parameters are given below.

### 1. F<sub>5</sub>DPPy

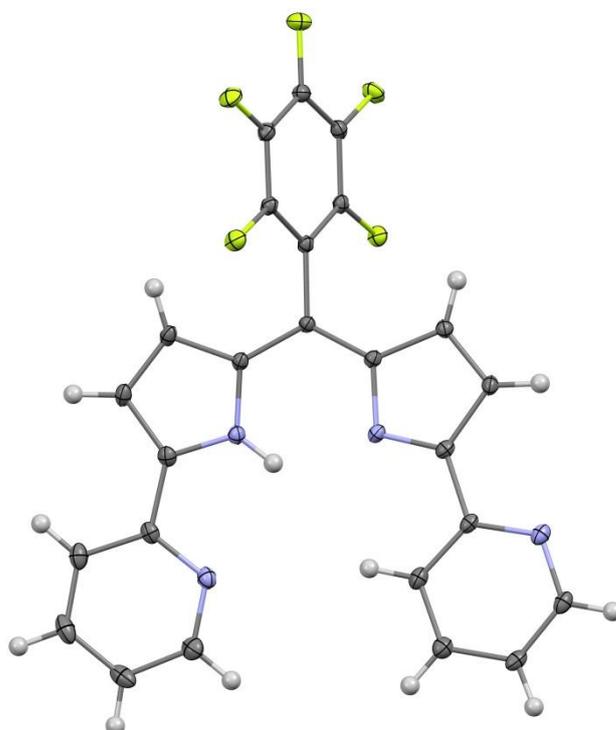


Figure 3 : An ORTEP drawing of F<sub>5</sub>DPPy. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level.

Empirical Formula	C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub>
$M_r$	464.39
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P n a 2_1$
a, Å	11.1742(4)
b, Å	15.1980(6)
c, Å	11.8018(4)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	90
$\gamma$ , °	90
Cell volume, Å <sup>3</sup>	2004.25(13)
Z ; Z'	4 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
F <sub>000</sub>	944
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.126
$\theta$ range, °	2.18 - 37.16
Reflection collected	24880
Reflections unique	7876
R <sub>int</sub>	0.0194
GOF	1.076
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	7008
Parameters	307
wR <sub>2</sub> (all data)	0.1128
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0413
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	0.396 ; -0.242

## 2. F<sub>5</sub>DPBI

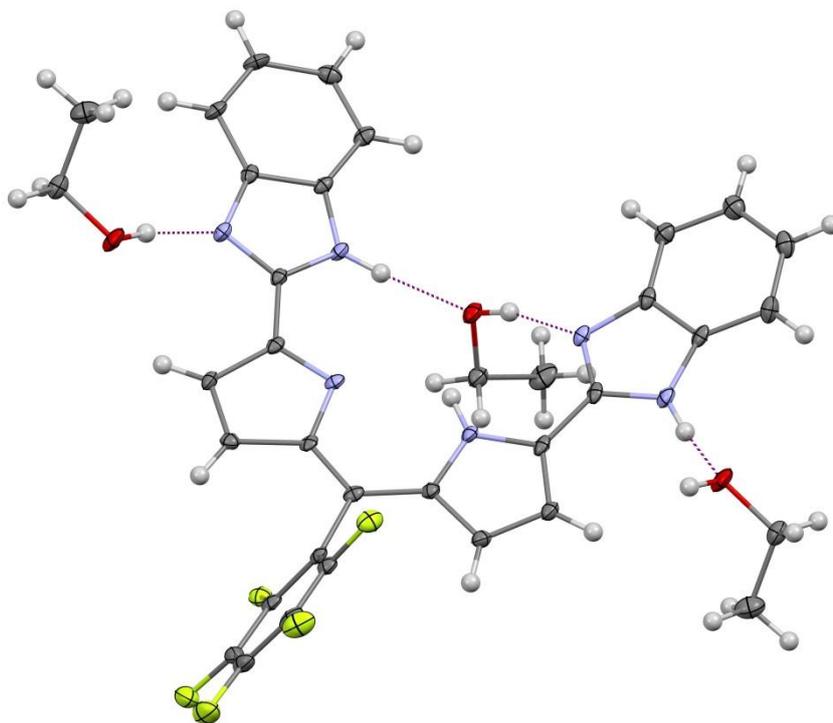


Figure 4 : An ORTEP drawing of compound F<sub>5</sub>DPBI. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level.

Empirical Formula	C <sub>29</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> N <sub>6</sub> , 2(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)
$M_r$	634.61
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> - 1
a, Å	8.9066(11)
b, Å	13.6315(17)
c, Å	14.4840(17)
$\alpha$ , °	62.662(5)
$\beta$ , °	80.693(5)
$\gamma$ , °	72.229(5)
Cell volume, Å <sup>3</sup>	1487.1(3)
Z ; Z'	2 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073

F <sub>000</sub>	656
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.112
$\theta$ range, °	2.551 - 30.784
Reflection collected	66112
Reflections unique	9186
R <sub>int</sub>	0.1494
GOF	0.982
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	3633
Parameters	421
wR <sub>2</sub> (all data)	0.2037
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1052
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	0.397 ; -0.393

### 3. Zn-F<sub>5</sub>DPPy

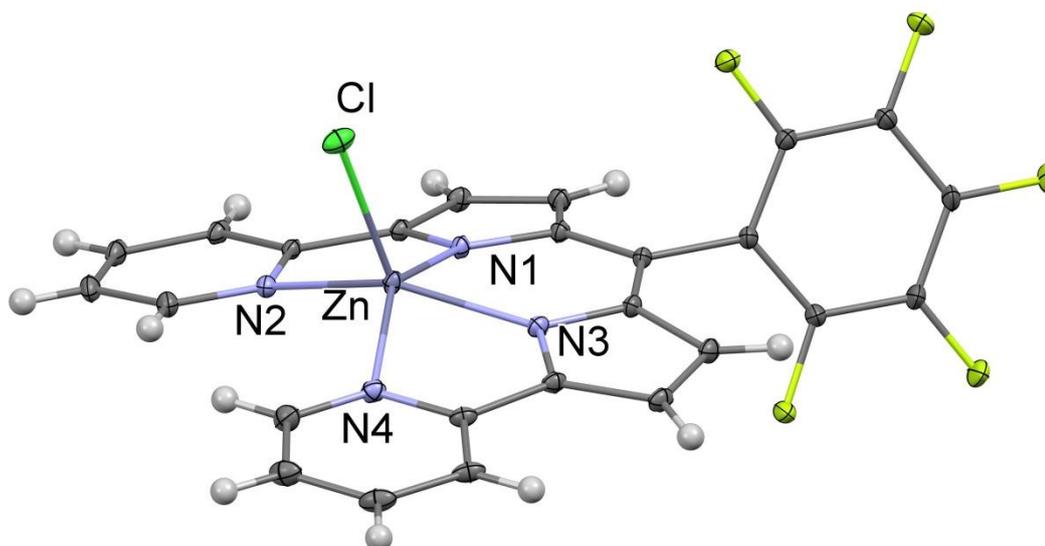


Figure 5 : An ORTEP drawing of compound Zn-F<sub>5</sub>DPPy. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity.

Empirical Formula	C <sub>25</sub> H <sub>12</sub> Cl F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> Zn, C H <sub>4</sub> O
$M_r$	596.25
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
a, Å	7.3502(2)
b, Å	12.6627(4)
c, Å	13.4943(4)
$\alpha$ , °	84.0190(10)
$\beta$ , °	87.8590(10)
$\gamma$ , °	84.7730(10)
Cell volume, Å <sup>3</sup>	1243.44(6)
Z ; Z'	2 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
F <sub>000</sub>	600
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.161
$\theta$ range, °	1.52 - 36.40
Reflection collected	20995
Reflections unique	9492

R <sub>int</sub>	0.0231
GOF	1.105
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	7810
Parameters	378
wR <sub>2</sub> (all data)	0.1246
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0411
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	1.340 ; -0.850

#### 4. Ru-F<sub>5</sub>DPPy

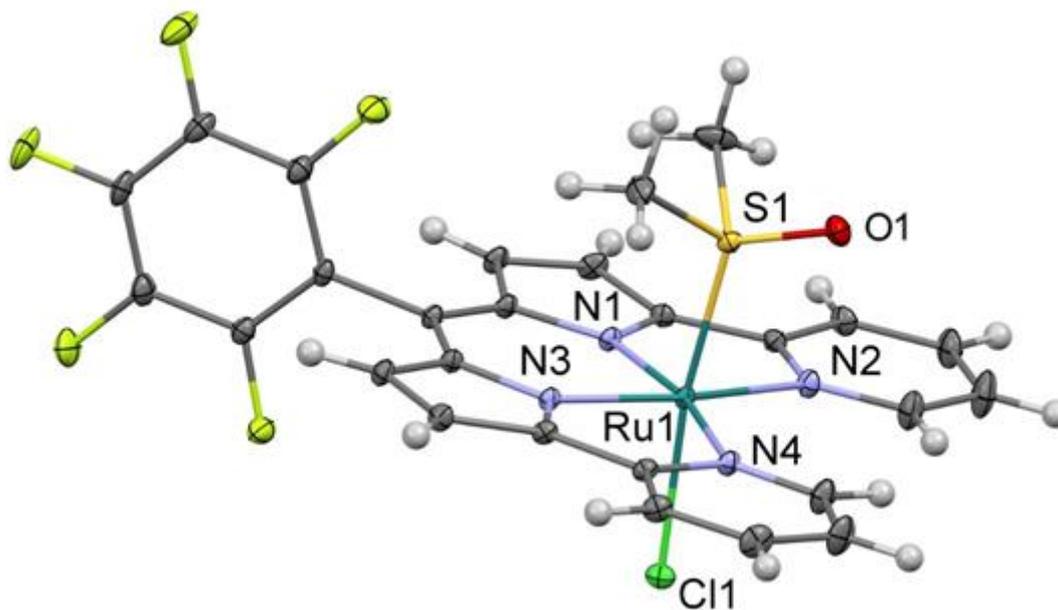


Figure 6 : An ORTEP drawing of compound Ru-F<sub>5</sub>DPPy. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity.

Empirical Formula	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> Cl F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O Ru S, 2(C H Cl <sub>3</sub> )
$M_r$	916.77
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
a, Å	8.9062(9)
b, Å	14.0497(12)
c, Å	15.0427(14)
$\alpha$ , °	108.056(4)
$\beta$ , °	106.120(4)
$\gamma$ , °	90.547(4)
Cell volume, Å <sup>3</sup>	1709.8(3)
Z ; Z'	2 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
F <sub>000</sub>	908
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.127
$\theta$ range, °	2.394 - 30.739
Reflection collected	144345

Reflections unique	10607
$R_{\text{int}}$	0.0407
GOF	1.039
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	8712
Parameters	509
$wR_2$ (all data)	0.1286
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0455
Largest diff. peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	3.748 ; -1.255

5. (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]

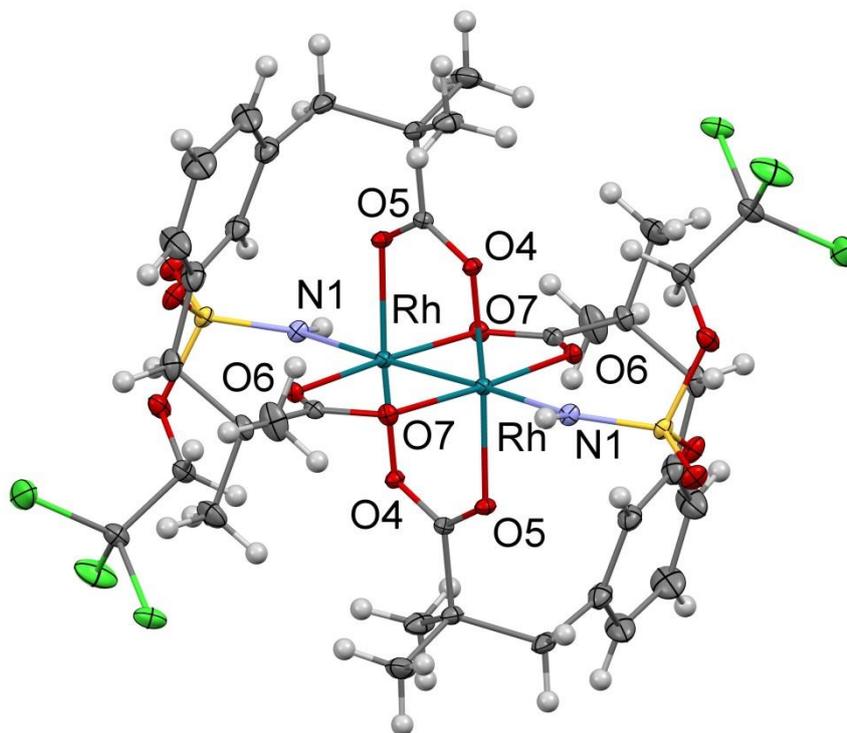


Figure 7 : An ORTEP drawing of compound (TBA)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>(NHTces)<sub>2</sub>]. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. Inversion center is located at the midpoint of Rh --- Rh(i). (i) : (-x ; -y ; -z).

Empirical Formula	C <sub>36</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Rh <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , 2(C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N), 2(C Cl <sub>2</sub> )
<i>M<sub>r</sub></i>	932.06
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
a, Å	15.5186(5)
b, Å	14.1225(4)
c, Å	21.2857(7)
α, °	90
β, °	108.5140(10)
γ, °	90
Cell volume, Å <sup>3</sup>	4423.6(2)
Z ; Z'	4 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoKα ; 0.71073
F <sub>000</sub>	1940
μ, mm <sup>-1</sup>	0.709

$\theta$ range, °	1.430 - 30.651
Reflection collected	58204
Reflections unique	13454
$R_{\text{int}}$	0.0321
GOF	1.053
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	10947
Parameters	521
$wR_2$ (all data)	0.1849
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0645
Largest diff. peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	4.114 ; -4.533

6.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$

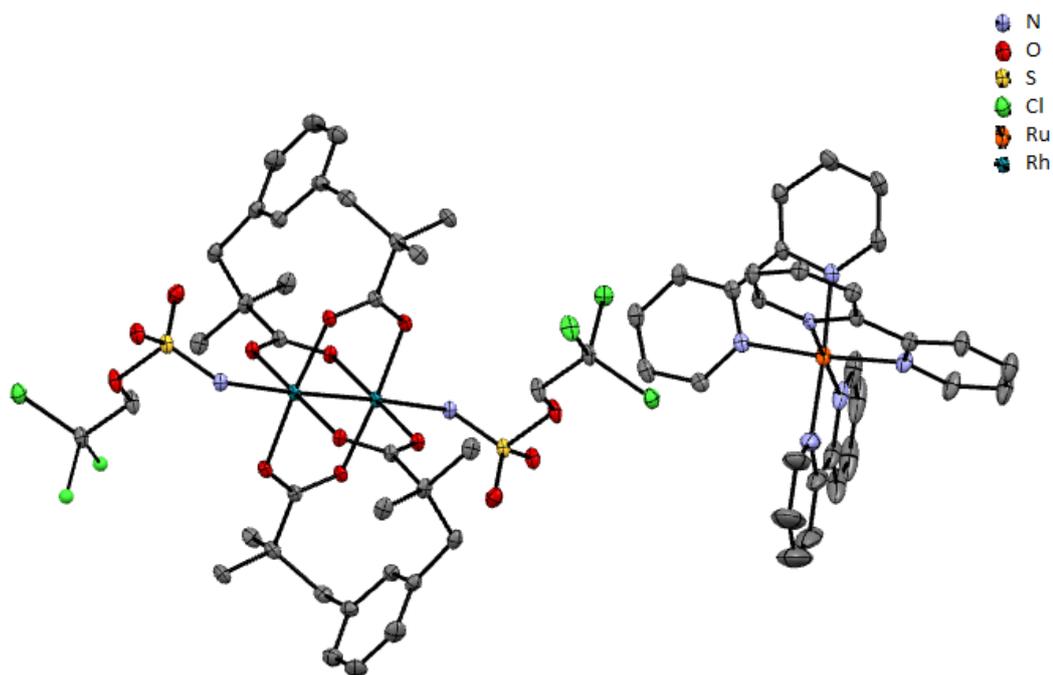


Figure 8 : An ORTEP drawing of compound  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$ . Hydrogen and solvent are omitted for clarity.

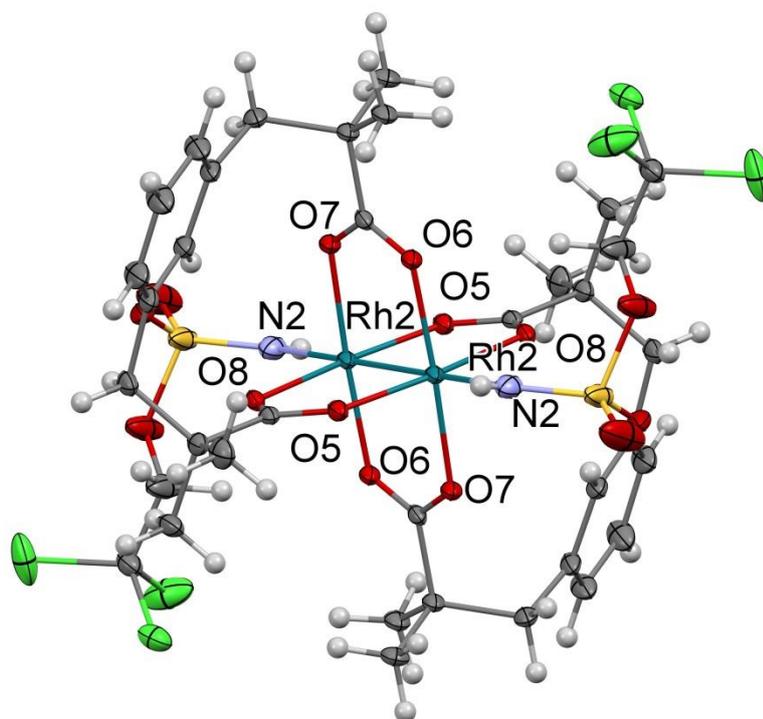


Figure 9 : An ORTEP drawing of the anion in the compound  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{NHTces})_2]$ . Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity. Only one of the two molecules in the asymmetric unit is shown. Inversion center is located at the midpoint of Rh --- Rh(i). (i) : (-x ; -y ; -z).

Empirical Formula	C81 H101 Cl6 N8 O19 Rh2 Ru S2
$M_r$	2074.40
Crystal system	triclinic
Space group	$P - 1$
a, Å	12.9572(3)
b, Å	19.6758(5)
c, Å	23.1868(5)
$\alpha$ , °	66.1870(10)
$\beta$ , °	87.4210(10)
$\gamma$ , °	74.0650(10)
Cell volume, Å <sup>3</sup>	5185.7(2)
Z ; Z'	2 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
F <sub>000</sub>	2126
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.714
$\theta$ range, °	1.639 - 33.292
Reflection collected	150071
Reflections unique	39320
R <sub>int</sub>	0.0537
GOF	1.040
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	24782
Parameters	1095
wR <sub>2</sub> (all data)	0.1882
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0582
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	2.642 ; -2.205

7.  $(\text{TBA})_2[\text{Rh}_2(\text{esp})_2(\text{Cl})_2]$

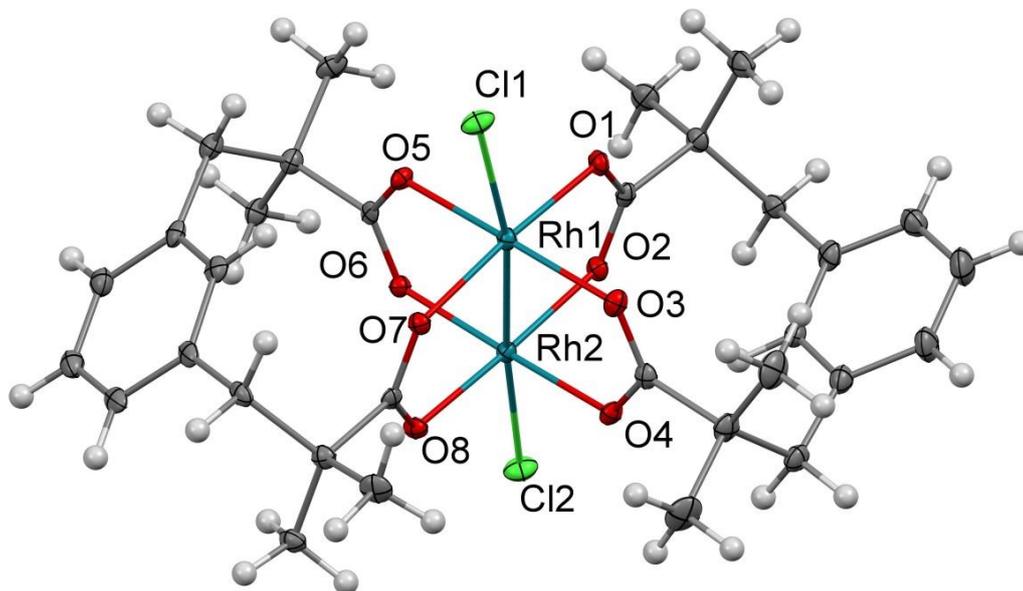


Figure 10 : An ORTEP drawing of compound 6. Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent is omitted for clarity.

Empirical Formula	$\text{C}_{32} \text{H}_{40} \text{Cl}_2 \text{O}_8 \text{Rh}_2$ , $\text{C}_{16} \text{H}_{36} \text{N}$ , 2 (C2 Cl2)
$M_r$	1261.66
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
a, Å	11.8526(13)
b, Å	18.4546(17)
c, Å	27.998(3)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	101.120(4)
$\gamma$ , °	90
Cell volume, Å <sup>3</sup>	6009.1(11)
Z ; Z'	4 ; 1
T, K	100(1)
Radiation type ; wavelength Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
F <sub>000</sub>	2604
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.864
$\theta$ range, °	2.207 - 30.633

Reflection collected	203404
Reflections unique	18436
$R_{\text{int}}$	0.1695
GOF	1.050
Refl. obs. ( $I > 2\sigma(I)$ )	9796
Parameters	642
$wR_2$ (all data)	0.2000
R value ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0680
Largest diff. peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	2.179 ; -1.813

## Bibliography

1. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (21), 7512-7515.
2. Neese, F., The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2* (1), 73-78.
3. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37* (2), 785-789; (b) Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
4. Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R., Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100* (8), 5829-5835.
5. Neese, F., An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24* (14), 1740-1747.
6. Weigend, F., Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (9), 1057-1065.
7. Klamt, A.; Schuurmann, G., COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Perkin Transactions 2* **1993**, (5), 799-805.
8. (a) Casida, M. E., *In Recent Advances in Density Functional Methods*. World Scientific: Singapore, 1995; (b) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109* (19), 8218-8224; (c) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters* **1996**, *256* (4), 454-464.
9. (a) Hirata, S.; Head-Gordon, M., Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation. *Chemical Physics Letters* **1999**, *314* (3-4), 291-299; (b) Hirata, S.; Head-Gordon, M., Time-dependent density functional theory for radicals: An improved description of excited states with substantial double excitation character. *Chemical Physics Letters* **1999**, *302* (5-6), 375-382.
10. Neese, F., Prediction of electron paramagnetic resonance g values using coupled perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham theory. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115* (24), 11080-11096.
11. Müller, P.; Fruit, C., Enantioselective Catalytic Aziridinations and Asymmetric Nitrene Insertions into CH Bonds. *Chemical Reviews* **2003**, *103* (8), 2905-2920.
12. Petrenko, T.; Kossmann, S.; Neese, F., Efficient time-dependent density functional theory approximations for hybrid density functionals: Analytical gradients and parallelization. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134* (5), 054116.
13. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT: 2009.
14. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125* (19), 194101.

15. Roy, L. E.; Hay, P. J.; Martin, R. L., Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4* (7), 1029-1031.
16. Hong, X.; Mellah, M.; Bordier, F.; Guillot, R.; Schulz, E., Electrogenated Polymers as Efficient and Robust Heterogeneous Catalysts for the Hydrolytic Kinetic Resolution of Terminal Epoxides. *ChemCatChem* **2012**, *4* (8), 1115-1121.
17. Böttger, M.; Wiegmann, B.; Schaumburg, S.; Jones, P. G.; Kowalsky, W.; Johannes, H.-H., Synthesis of new pyrrole–pyridine-based ligands using an in situ Suzuki coupling method. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1037-1047.
18. Yang, D.; Fokas, D.; Li, J.; Yu, L.; Baldino, C. M., A Versatile Method for the Synthesis of Benzimidazoles from o-Nitroanilines and Aldehydes in One Step via a Reductive Cyclization. *Synthesis* **2005**, *2005* (01), 47-56.
19. (a) M. M. El'chaninov; A. M. Simonov; Oleinikova, L. Y., Research on the chemistry of 2-hetarylbenzimidazoles. 4. Oxidation of 1-methyl-2-(5'-methyl-2'-hetaryl)benzimidazoles. *Chem Heterocycl Compd* **1982**, *18* (8), 833-835; (b) Pereira, N.; Serra, A. C.; Pineiro, M.; Gonsalves, A. M. d. A. R.; Abrantes, M.; Laranjo, M.; Botelho, F., Synthetic porphyrins bearing  $\beta$ -propionate chains as photosensitizers for photodynamic therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2010**, *14* (05), 438-445.
20. Morimoto, T.; Furuta, H., Supramolecular Interaction of Keto-substituted Pyrroles. *Supramolecular Chemistry* **2007**, *19* (7), 493-500.
21. Saif, M. J.; Flower, K. R., A general method for the preparation of N-heterocyclic carbene–silver(I) complexes in water. *Transition Metal Chemistry* **2012**, *38* (1), 113-118.
22. Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G., Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *Dalton transactions* **1973**, (2), 204-209.
23. Brindell, M.; Stochel, G.; Bertolasi, V.; Boaretto, R.; Sostero, S., Photochemistry of trans- and cis-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] in Aqueous and Nonaqueous Solutions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007* (16), 2353-2359.
24. Creutz, C.; Sutin, N., Reaction of tris(bipyridine)ruthenium(III) with hydroxide and its application in a solar energy storage system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1975**, *72* (8), 2858-2862.
25. Leung, C.-F.; Ng, S.-M.; Ko, C.-C.; Man, W.-L.; Wu, J.; Chen, L.; Lau, T.-C., A cobalt(II) quaterpyridine complex as a visible light-driven catalyst for both water oxidation and reduction. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (7), 7903-7907.
26. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
27. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64* (1), 112-122.
28. Farrugia, L., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (4), 837-838.

# Annexe 1

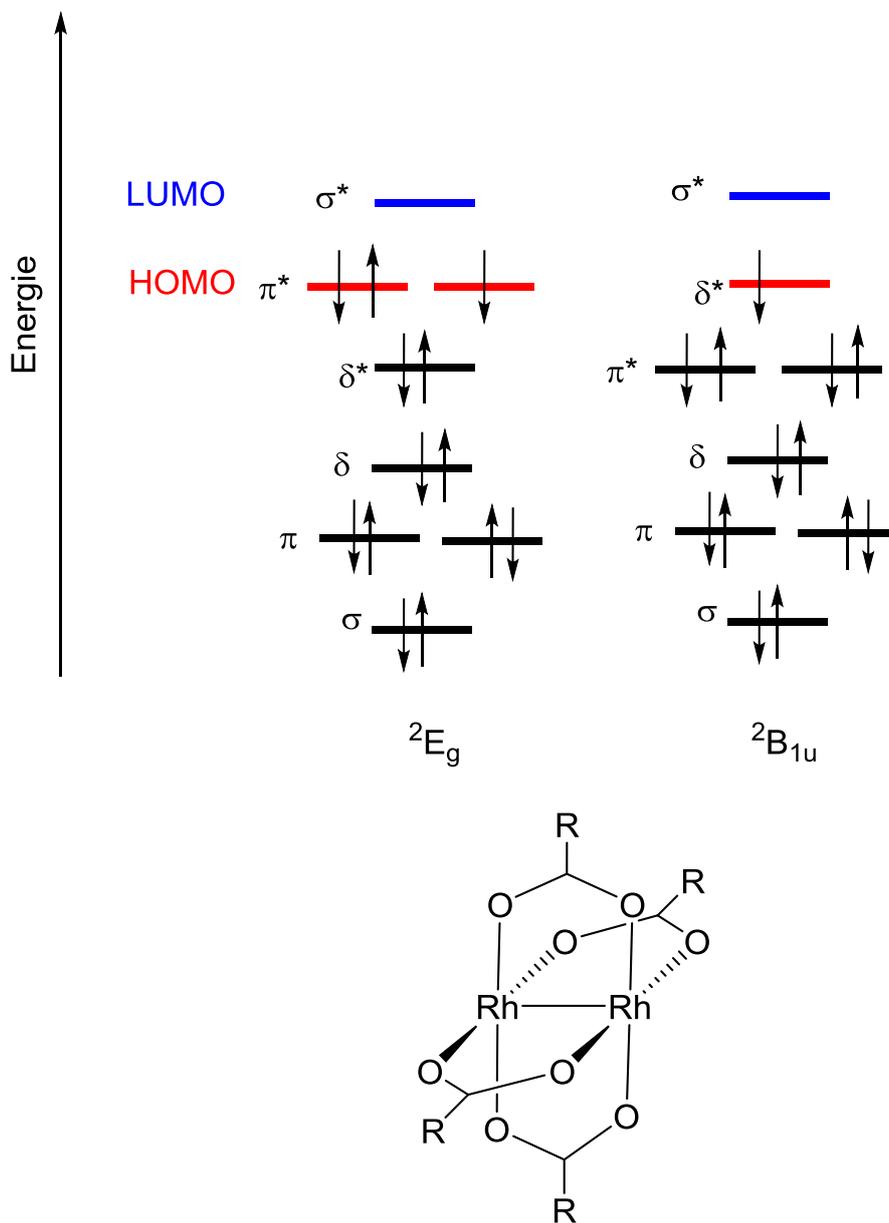


Figure 190 : Diagrammes orbitaux qualitatifs d'un dimère  $Rh^{II}-Rh^{II}$ .



## Annexe 2

Tableau 1 : Caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques des espèces dirhodiums étudiées en fonction des conditions opératoires.

Espèce	Absorption (nm) ( $\epsilon$ en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )				Emission (nm) DCM
	DCM	DCM + TBAPF <sub>6</sub>	DCE + MeOH	Acétone	
$Rh_2(esp)_2$	423 (215) / 437** 662 (280) / 674* / 640**	427 641	446 624	624	530 650 709
$[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$	354 (296) / 361** 450 (140) / 474* / 478** 606 (280) / 610* / 618**	Trop faible Trop faible 606	445 619	Trop faible Trop faible 597	
$[Rh_2(esp)_2]^+$	440* 562* 973* / 830**	387 528 783	500 ?		
$[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^-$	450* / 454** 912* / 904**	432 894		∃ Ru 900	
$[Rh_2(esp)_2(Cl)_2]^-$	500 810		500 ?		
$[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$		532 ? 697 ?		∃ Ru 858	

Techniques d'analyse : Spectroscopie d'absorption UV-visible

Spectroscopie transitoire

Spectroscopie d'absorption UV-visible couplée à l'électrochimie

Légende : ∃ Ru : bande masquée par la présence de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

? : bande probable

\* : en présence de  $S_2O_8^{2-}$

\*\* : en présence de 18-C-6

Espèce $Rh^{II}-Rh^{II} = Rh_2^{4+}$ $Rh^{III}-Rh^{II} = Rh_2^{5+}$ $Rh^{III}-Rh^{II}-N^*Tces = Rh_2^{6+}$	Potentiel (V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> ) DCM				RPE 10 K
	E <sub>a</sub>	E <sub>c</sub>	E <sub>1/2</sub>	Couple	
$Rh_2(esp)_2$	+ 1,07	+ 0,92	+ 0,95	$Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$	silencieux
$[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^{2-}$	+ 0,47 + 1,12	+ 0,09 X	+ 0,28 X	$Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$ $Rh_2^{6+}/Rh_2^{5+}$	silencieux
$[Rh_2(esp)_2]^+$	+ 1,07	+ 0,92	+ 0,95	$Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$	3,50 1,89
$[Rh_2(esp)_2(NHTces)_2]^-$	+ 0,47	+ 0,09	+ 0,28	$Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$	2,98 / 2,81 2,20 / 2,16 1,84
$[Rh_2(esp)_2(Cl)_2]^-$	+ 0,88	+ 0,84	+ 0,86	$Rh_2^{5+}/Rh_2^{4+}$	2,05 1,97 1,94
$[Rh_2(esp)_2(NHTces)(NTces)]^-$	+ 1,12	X	X	$Rh_2^{6+}/Rh_2^{4+}$	3,05 2,00 1,60

Tableau 2 : Caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques des différents complexes de ruthénium, indépendantes des conditions.

Espèce	Absorption (nm) ( $\epsilon$ en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )	Emission (nm)
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	450 (14478)	
$[Ru(bpy)_3]^{2+*}$	377 600	600
$[Ru(bpy)_3]^{3+}$	426 510 / 680	
$[Ru(bpy)_3]^{1+}$	517	

Couple	Potentiel (V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> )
$[Ru(bpy)_3]^{3+} / [Ru(bpy)_3]^{2+}$	+ 1,09
$[Ru(bpy)_3]^{2+*} / [Ru(bpy)_3]^{1+}$	+ 0,54
$[Ru(bpy)_3]^{2+*} / [Ru(bpy)_3]^{3+}$	- 1,01
$[Ru(bpy)_3]^{2+} / [Ru(bpy)_3]^{1+}$	- 1,59

Tableau 3 : Caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques des différents accepteurs d'électrons, indépendantes des conditions (Q = 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone).

Espèce	Absorption (nm)	Potentiel (couple) (V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> )
4-nitrobenzaldéhyde	350	- 0,33 ( $AE/AE^{\bullet}$ )
Q	350	- 0,40 ( $Q/Q^{\bullet}$ )
Q <sup>•</sup>	500	
MV <sup>2+</sup>	250	- 0,51 ( $MV^{2+}/MV^{\bullet+}$ )
MV <sup>•+</sup>	400 610	
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	X	+ 1,45 ( $S_2O_8^{2-}/SO_4^{\bullet-}$ )
SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	X	+ 1,85 ( $SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}$ )
ArN <sub>2</sub>	366	- 0,60 ( $ArN_2/Ar^{\bullet}$ )
Ar <sup>•</sup>	540	

## Lexique

**Excès énantiomérique (ee)** : Pourcentage, introduit par J. Morrison et S. Mosher, permettant d'évaluer l'énantiosélectivité d'une réaction. Il est calculé selon la formule suivante :

$$ee = \frac{|n_+ - n_-|}{n_+ + n_-} \times 100$$

où  $n_+$  et  $n_-$  indiquent les quantités de matière des deux énantiomères. Plus le pourcentage est élevé plus on se rapproche de la pureté optique. A 100%, un seul énantiomère a été formé. C'est ce cas qui est recherché par les chimistes en particulier pour l'industrie pharmaceutique.

**Phéromone** : Substance chimique émise à dose infime par un animal provoquant des réactions comportementales spécifiques chez d'autres animaux. Différente selon l'espèce et le sexe, elle sert en particulier pour l'attraction sexuelle mais également comme répulsif.

**Protéase** : Enzyme permettant la dégradation des protéines en hydrolysant les liaisons peptidiques.

**Unité de masse atomique (uma)** : Unité du Système International utilisé pour exprimer la masse d'atome et de molécule. Elle est définie comme  $1/12^{\text{ème}}$  de la masse d'un atome de carbone  $^{12}\text{C}$  seul, dans son état fondamental :  $1 \text{ uma} \sim 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ .



**Titre :** Etude de complexes pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène ou d'azote : De la synthèse à la photoactivation

**Mots clés :** oxydation, amination, ligands N4, métal-oxo, complexes de ruthénium, complexe dinucléaire de rhodium

**Résumé :** Les processus d'oxydation et d'amination sont très importants dans le monde de l'industrie mais les procédés actuels sont polluants. Afin de réaliser ces transformations de manière catalytique et propre, les réactions bioinspirées par transfert d'atome d'oxygène (TAO) et d'azote (TAN) ont été étudiées. La formation de l'espèce active à haut degré d'oxydation étant bien connue dans le cas des TAO, l'enjeu se situe dans le design des ligands. Dans le cas des TAN, cette étape est moins bien étudiée, limitant le développement de nouveaux catalyseurs. Enfin, l'utilisation d'une source d'énergie lumineuse, et non plus chimique, est recherchée afin de diminuer les déchets produits lors de ces réactions.

Deux stratégies ont été mises en œuvre au cours

de ce projet. Pour l'étude des réactions par TAO, deux nouveaux jeux de ligands, similaires aux porphyrines et aux BODIPY, ont été synthétisés. L'obtention et la caractérisation des complexes de ruthénium ainsi que leur réactivité par oxydation chimique ou électrochimique ont été réalisées. Pour les réactions de TAN, le mécanisme du dimère connu  $Rh_2(esp)_2$  de type PCET (transfert couplé de proton et d'électron), semblable à celui des réactions par TAO, a été étudié en identifiant les différents intermédiaires formés grâce à une étude spectro-électrochimique. Ces différentes étapes ont ensuite été réalisées par voie photochimique développant ainsi l'utilisation de l'énergie lumineuse pour réaliser des réactions de TAO et TAN de manière éco-compatible.

**Title :** Study of complexes for reactions of oxygen atom or nitrogen transfer : From synthesis to photoactivation

**Keywords :** oxidation, amination, N4 ligands, metal-oxo, ruthenium complexes, rhodium dinuclear complexes

**Abstract :** Processes of oxidation and amination hold an important place on an industrial level but the current available methods are polluting and non-sustainable. To perform these transformations in the contour of green catalysis, bio-inspired oxygen atom transfer (OAT) and nitrogen atom transfer (NAT) reactions were addressed. In the case of OAT, the mechanism for the formation of the active species, the highly oxidized metal-oxo, is rather well described, and the challenge relies in the design of ligands to stabilize such species. For NAT, this step is less studied which limits the development of new catalysts. An even more challenging task resides in the use of light energy to generate these active species in the perspective to replace the classic oxidants.

During this thesis, two projects have been undertaken. Firstly, the synthesis of dipyrin based ligands and the corresponding ruthenium complex was evaluated for their ability to perform OAT reactions using conventional oxidants or the electrochemical way. Regarding the NAT reactions, we have investigated on the electrochemical, chemical and photochemical activation of the known catalyst  $Rh_2(esp)_2$ . Our strategy consisted in the activation of the nitrogen atom donor substrate, the sulfonamidate, in the coordination sphere of the catalyst. We disclose the spectroscopic signatures for the stepwise activation of the catalyst-substrate form. This work has as objective to set us on the path to develop a sustainable way to perform these reactions.