



**HAL**  
open science

# Synthèse de complexes de cuivre bio-inspirés pour la réduction catalytique de l'oxyde nitreux et du dioxygène

Jordan Mangué

► **To cite this version:**

Jordan Mangué. Synthèse de complexes de cuivre bio-inspirés pour la réduction catalytique de l'oxyde nitreux et du dioxygène. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAV050 . tel-02065536

**HAL Id: tel-02065536**

**<https://theses.hal.science/tel-02065536>**

Submitted on 12 Mar 2019

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie inorganique et bio-inorganique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Jordan Mangué**

Thèse dirigée par **Stéphane Torelli**, CR CNRS et  
codirigée par **Stéphane Ménage**, DR CNRS

Préparée au sein du **Laboratoire de Chimie et Biologie des  
Métaux**  
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

# **Synthèses de complexes de cuivre bio-inspirés pour la réduction catalytique de l'oxyde nitreux et du dioxygène**

Thèse soutenue publiquement le **05 décembre 2018**,  
devant le jury composé de :

**Mme Catherine Belle**

Directeur de Recherche CNRS, DCM, Grenoble, Président du jury.

**Mme Jalila Simaan**

Directeur de Recherche CNRS, iSm2, Marseille, Rapporteur.

**Mme Olivia Reinaud**

Professeur, Université Paris Descartes, Paris, Rapporteur.

**Mme Pascale Delangle**

Chercheur CEA, INAC, Grenoble, Examineur.

**Mr Christophe Bucher**

Directeur de Recherche CNRS, ENS, Lyon, Examineur.

**Mr Stéphane Torelli**

Chargé de Recherche CNRS, LCBM, Grenoble, Directeur de thèse.

**Mr Stéphane Ménage**

Directeur de Recherche CNRS, LCBM, Grenoble, Co-directeur de thèse.

**Mme Maylis Orio**

Directeur de Recherche CNRS, iSm2, Marseille, invité.





## Remerciements

Les travaux présentés au cours de ce manuscrit ont été réalisés au sein des équipes BioCE du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux et CIRE du Département de Chimie Moléculaire, avec le support financier de l'École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant et du Labex ARCANÉ. Je tiens à remercier ces structures pour m'avoir permis de réaliser ces études dans de bonnes conditions.

Tout d'abord, je remercie vivement le Dr. Stéphane Torelli pour la confiance qu'il m'a confié en me proposant ce sujet ainsi que pour le temps et la liberté d'action qu'il m'a accordé. Son accompagnement au cours de cette aventure, très vivante émotionnellement et professionnellement, m'ont beaucoup apporté !

J'adresse mes plus sincères remerciements au Dr. Stéphane Ménage pour son co-encadrement pertinent sur le projet ainsi que pour ta bonne humeur et ta patience. Ce fut un réel plaisir de travailler ensemble.

Je souhaite remercier la Dr. Catherine Belle de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et de présider mon jury.

Mes plus vifs remerciements vont également aux Dr. Olivia Reinaud et Dr. Jalila Simaan pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que le Dr. Pascale Delangle et le Dr. Christophe Bucher pour avoir fait partie du jury de thèse, pour la lecture attentive de mon manuscrit et pour toutes leurs remarques constructives.

Ces travaux ne seraient pas ce qu'ils sont sans l'aide de toutes les personnes qui participent à ce projet : Maylis, Jacques, Colette et Bernard. Je vous remercie chaleureusement tous les quatre pour votre rigueur, votre pédagogie et le temps dédiés à l'étude de ces molécules plutôt complexes !

Merci à Carole, Marcello et Deborah pour leur accueil et la formation au sein de l'équipe CIRE. Il était très appréciable de participer à la vie d'un second laboratoire. Merci également à toutes les personnes qui ont participé à la bonne ambiance de ces quelques temps passés sur le campus.

Je souhaite aussi remercier tous les autres membres de l'équipe BioCE Caroline, Adeline, Laurent et plus particulièrement Olivier Hamelin pour ton aide en enseignement, au laboratoire et tous les moments extra-professionnels passés ensemble. Un jour la jeunesse rattrapera les hommes d'expériences vigoureux !

Merci également à tous les permanents, stagiaires, doctorants et post-doctorants du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux que j'ai côtoyé durant ces dernières années pour travailler, discuter, rigoler, échanger de simple bonjour. Toutes ces attentions ont contribué à rendre cette thèse agréable.

Bien sûr une mention spéciale pour mes deux partenaires de bureau exceptionnelles Lucille et Sarah avec qui j'ai partagé les difficiles comme les bons moments de ces dernières années ainsi que de nombreuses conversations... enrichissantes !

La thèse reste un moment particulier qui aurait eu une saveur différente sans la présence de mes « compagnons de galère ». Plus particulièrement merci à Jaione avec qui je partage le destin du 13 novembre, Nathan pour les parties de balles enragée dans les bureaux et Serge pour nous aider à relativiser.

J'aimerais aussi remercier mes amis qui m'ont aidé à garder les pieds sur terre en me motivant en m'aidant à relâcher la pression, prendre l'air pendant le temps libre et avoir été présents dans les moments importants.

Finalement, un grand merci à ma famille qui m'aura soutenu jusqu'au bout de ce périple !

# Liste des abréviations

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	Hexaméthylène tétramine
$(\text{ClCH}_2)_2$	Dichloroéthane
$\text{AcO}^-$	Anion acétate
ADP	Adénosine diphosphate
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATP	Adénosine-triphosphate
$\text{BF}_4^-$	Anion tétrafluoroborate
$\text{Br}_2$	Dibrome
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Glucose
$\text{CCl}_4$	Tétrachlorométhane
$\text{CF}_3\text{COOH}$	Acide trifluoroacétique
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichlorométhane
$\text{CH}_3\text{CN}$	Acétonitrile
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Acétone
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Acide acétique
$\text{CH}_4$	Méthane
$\text{CHCl}_3$	Chloroforme
$\text{CO}_2$	Dioxyde de carbone
$\Delta$	Chauffer au reflux
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
3,5-DTBC $\text{H}_2$	3,5-di- <i>tert</i> -butylcatéchol
$\Delta E$	Différence de potentiel
DIPEA	<i>N,N</i> -diisopropyléthylamine
DME	diméthoxyethane
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
ENH	Electrode normale à hydrogène
$E_{\text{pa}}$	Potentiel du processus anodique
$E_{\text{pc}}$	Potentiel du processus cathodique
ESI-MS	Electrospray ionization mass spectrometry
Fc	Ferrocène
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfure d'hydrogène
$\text{Hg}(\text{OAc})_2$	Acétate de mercure
LutHBF $_4$	Tétrafluoroborate de lutidinium
MCO	Multicopper oxydase

Me <sub>10</sub> Fc	Décaméthylféroène
Me <sub>2</sub> Fc	Diméthylféroène
Me <sub>8</sub> Fc	Octaméthylféroène
MeOH	Méthanol
MMO	Méthane mono-oxygénase
MnO <sub>2</sub>	Dioxyde de manganèse
N <sub>2</sub> O	Oxyde nitreux
N <sub>2</sub> Or	Réductase de l'oxyde nitreux
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate de sodium
NaBH <sub>4</sub>	Tétrahydruoborate de sodium
NaH	Hydruure de sodium
NaHB(OAc) <sub>3</sub>	Triacétoxyborohydruure de sodium
NBS	N-bromosuccinimide
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cation ammonium
NO	Monoxyde d'azote
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Anion nitrite
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Anion nitrate
OTf <sup>-</sup>	Anion trioeflorométhanesulfonate
PFL	Paire frustrée de lewis
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
RX	Rayons X
SOCl <sub>2</sub>	Chlorure de thionyle
TA	Température ambiante
TBABF <sub>4</sub>	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
TBAPF <sub>6</sub>	Héxafluorophosphate de tétrabutylammonium
TD-DFT	Time dependent-density fonctionnal theory
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TiOTPyP	Oxo[5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-porphyrinato]titanium(IV)
TOF	Turn Over Frequency
TON	Turn Over Number
Tyr	Tyrosinase
UV-Vis-NIR	Ultra Violet - Visible - Proche Infra-Rouge
VM	Valence mixte

## Table des matières

Remerciements.....	3
Liste des abréviations.....	5
Introduction générale.....	13
Chapitre I : Introduction bibliographique .....	15
Partie 1. Réduction de l'oxyde nitreux (N <sub>2</sub> O) .....	16
I. N <sub>2</sub> O : un problème environnemental et de santé publique.....	16
1. Environnement.....	16
2. Santé .....	17
II. État de l'art concernant l'activation de N <sub>2</sub> O.....	19
1. Activité des alcènes et alcynes.....	20
2. Réactions avec les composés organométalliques .....	21
3. Interactions avec les carbènes.....	22
4. Oxydations de silylènes (R <sub>2</sub> Si:).....	23
5. Les Paires de Lewis Frustrées (PLF).....	25
6. Réduction directe de N <sub>2</sub> O .....	26
7. Catalyses d'oxydations de substrats organiques .....	30
III. N <sub>2</sub> O et le Vivant : une source de bio-inspiration.....	33
1. N <sub>2</sub> O dans le cycle de l'azote.....	33
2. La réductase de l'oxyde nitreux (N <sub>2</sub> O <sub>r</sub> ).....	34
3. Les complexes de cuivre bio-inspirés. ....	36
4. Les complexes de cuivre bio-inspirés au laboratoire.....	37
IV. Objectifs du travail .....	39
1. Synthèse de nouveaux ligands en vue d'une étude structure/activité.....	40
2. Mise au point d'un système de réduction catalytique de N <sub>2</sub> O .....	41
Partie 2. Quelques généralités sur la réduction catalytique du dioxygène .....	42

I.	Propriétés de O <sub>2</sub> .....	44
II.	Paramètres importants en réduction catalytique de O <sub>2</sub> utilisant des réducteurs sacrificiels 46	
III.	Comment activer O <sub>2</sub> ? Exemple de la bio-inspiration.....	49
IV.	État de l'art sur la réduction catalytique de O <sub>2</sub> en milieu homogène avec des réducteurs sacrificiels .....	55
V.	Conclusions et objectifs pour ce travail.....	62
Chapitre II : synthèse et caractérisation des complexes de cuivre à valence mixte .....		63
Partie 1 : synthèse des ligands et complexes.....		64
I.	Ligands symétriques <b>L</b> <sup>(BPA)</sup> <sub>2</sub> , <b>L</b> <sup>(MAM)</sup> <sub>2</sub> et <b>L</b> <sup>(PAM)</sup> <sub>2</sub> .....	64
II.	Ligand dissymétrique <b>L</b> <sup>(MAM)(BPA)</sup> .....	65
III.	Ligand mononucléant <b>L</b> <sup>(MAM)</sup> .....	67
IV.	Synthèse des complexes.....	69
Partie 2 : caractérisation des complexes.....		72
I.	Complexe <b>(A)</b> .....	76
II.	Complexe <b>(C)</b> .....	79
III.	Complexe <b>(E)</b> .....	84
IV.	Complexe <b>(B)</b> .....	88
V.	Complexe <b>(D)</b> .....	94
VI.	Complexe <b>(F)</b> .....	97
VII.	Discussion.....	100
1.	Cristallographie .....	100
2.	Spectroscopie UV-Vis-NIR .....	101
3.	Spectroscopie RPE.....	103
4.	Électrochimie .....	104
5.	Classement des complexes dinucléaires VM .....	106
VIII.	Conclusion.....	107

Chapitre III : migration inattendue et réarrangement benzylique de la fonction thiocarbamoyle .....	111
Chapitre IV : Vers une réduction catalytique de l'oxyde nitreux.....	119
I. Etude de la réduction stœchiométrique de N <sub>2</sub> O par <b>(A)</b> et <b>(D)</b> déjà réalisée au laboratoire 120	
II. Test de l'activité N <sub>2</sub> O <sub>r</sub> des nouveaux complexes <b>(E)</b> et <b>(F)</b> .....	121
III. Mise au point d'un nouveau système de bullage .....	122
IV. Réduction stœchiométrique de N <sub>2</sub> O par <b>(D)</b> en utilisant le prototype .....	124
V. Réactivité de <b>(D)</b> avec une source de protons et une source d'électrons .....	125
VI. Tentatives de réduction catalytique de N <sub>2</sub> O par <b>(D)</b> .....	127
VII. Tentative de réduction catalytique de N <sub>2</sub> O après piégeage de O <sub>2</sub> .....	127
VIII. Conclusion.....	129
Chapitre V : réduction catalytique du dioxygène par des complexes de cuivre à environnement soufre/azote .....	131
I. Etude préliminaire sur le comportement à l'air des complexes VM à cœur Cu <sub>2</sub> (μ-S) .....	132
II. Résultats sur l'étude des complexes à motif Cu <sub>2</sub> (μ-S) en réduction catalytique de O <sub>2</sub> ..	139
III. Vers une meilleure compréhension de la réduction catalytique de O <sub>2</sub> par <b>(A)</b> dans l'acétonitrile.....	143
IV. Conclusion.....	149
Conclusion générale .....	153
Perspectives .....	156
Bibliographie .....	159
Experimental section .....	169
I. General.....	170
A. Abbreviation list.....	170
B. Chemicals.....	172
C. Chromatography .....	172

D.	UV-Vis-NIR .....	173
E.	EPR.....	173
F.	NMR.....	173
G.	Mass spectrometry.....	174
H.	X-Ray diffraction .....	174
I.	Electrochemistry .....	174
J.	Elemental analyses .....	174
K.	Theoretical calculations.....	175
II.	Ligands syntheses for binuclear complexes.....	176
A.	Amine synthesis: .....	176
B.	Symmetric ligand syntheses ( $\mathbf{L}^{(\text{BPA})}_2$ , $\mathbf{L}^{(\text{MAM})}_2$ and $\mathbf{L}^{(\text{PAM})}_2$ ):.....	176
C.	Dissymmetric ligand synthesis ( $\mathbf{L}^{(\text{MAM})(\text{BPA})}$ ): .....	181
D.	Mononucleating ligand synthesis ( $\mathbf{L}^{(\text{MAM})}$ ):.....	185
III.	O to S benzylic shift of thiocarbamoyl-containing salicylaldehyde derivatives: .....	191
A.	General procedure for synthesis of substituted phenols .....	191
B.	Special procedure for the isopropyl substituted substrate ( <b>22</b> ) .....	194
C.	Special procedure for the <i>tert</i> -butyl substituted substrate ( <b>24</b> ) .....	195
D.	General procedure for the migration/rearrangement: .....	197
IV.	Sacrificial donors syntheses for catalytic activity tests:.....	205
V.	Procedures for complexes syntheses .....	206
A.	General procedure for complexes syntheses in acetonitrile.....	206
B.	General procedure for complexes syntheses in acetone.....	207
C.	Air oxidized complex synthesis ( $\mathbf{A}_{\text{ox}}$ ): .....	209
VI.	O <sub>2</sub> reduction .....	209
A.	Catalytic experiments at room temperature.....	209
B.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> titration .....	210

VII. N <sub>2</sub> O reduction .....	211
Procedure for N <sub>2</sub> O bubbling device .....	211
Attachments .....	213
Published articles .....	241



# Introduction générale

La Nature est une source d'inspiration potentiellement illimitée. La complexité des processus du Vivant et des systèmes qui les mettent en œuvre sont le fruit de millions d'années d'évolution. Le design d'architectures capables de reproduire de telles activités, soit pour mieux les comprendre soit pour les développer à grande échelle est un domaine dans lequel s'inscrit la bio-inspiration. Même si cette idée n'est pas nouvelle, elle permet aujourd'hui d'innover dans des domaines aussi variés que l'architecture, la pharmacie, la conception de matériaux ou encore l'agriculture. Par exemple, cette approche a permis le design de nouvelles pâles d'éoliennes inspirées des nageoires de baleine à bosse pour améliorer leurs rendements énergétiques. Il en est de même pour les panneaux solaires puisqu'ils sont directement inspirés du principe de la photosynthèse pour produire de l'énergie à partir du rayonnement solaire.

Chez les organismes vivants, les métalloenzymes sont en particulier capables de réaliser des réactions chimiques hautement sélectives au sein de leurs sites actifs dans des conditions douces et en utilisant des cofacteurs métalliques non nobles (Cu, Fe, Ni, etc.). Leur utilisation en tant que tel reste difficile à envisager à grande échelle car elles sont généralement stables seulement en milieu physiologique. Une alternative permettant de mieux les comprendre ou d'utiliser leurs capacités est de synthétiser des complexes de coordination bio-inspirés dont les structures se rapprochent de leurs sites actifs. Ces nouvelles entités présentent l'avantage d'être plus facilement modulables, caractérisables et manipulables à basse température. Il a alors par exemple été possible, dans le cas de la production d'énergie à partir du dihydrogène, de proposer des théories sur le mécanisme des hydrogénases et de mettre au point des technologies innovantes dans le domaine. C'est dans ce contexte de bio-inspiration que s'inscrit ce travail de thèse, dans lequel nous nous sommes intéressés à l'activation de deux petites molécules du Vivant que sont l'oxyde nitreux ( $N_2O$ ) et le dioxygène ( $O_2$ ). Le point commun est bien évidemment ici que les systèmes naturels qui sont en charge de ces deux substrats sont des métalloenzymes.

La réductase de l'oxyde nitreux ( $N_2O_r$ ) est capable de réduire de manière catalytique  $N_2O$  en diazote ( $N_2$ ). Cette réaction est d'un intérêt majeur car  $N_2O$  est connu pour être le 3<sup>ème</sup> plus important gaz à effet de serre (après  $CO_2$  et  $CH_4$ ), ainsi que le principal gaz responsable de la dégradation de la couche d'ozone. Pour se faire, la  $N_2O_r$  utilise un site actif comportant quatre ions cuivre coordonnés par un ion sulfure central et des atomes d'azote d'histidines. La conception de catalyseurs à base de cuivre et à environnement soufre/azote pourrait dans ce cas permettre la dégradation de ce polluant dans des conditions douces (proches des conditions physiologiques), et

peut être même de profiter du potentiel pouvoir oxydant de  $N_2O$  par transfert de son atome d'oxygène sur un substrat.

D'un autre côté, les organismes aérobies utilisent  $O_2$  pour par exemple produire de l'énergie *via* la synthèse d'adénosine triphosphate (ATP), ou encore pour le métabolisme oxydatif des molécules organiques chez les êtres vivants en générant des espèces réactives du dioxygène (Reactive Oxygen Species, ROS). Les potentielles applications de ces types de réactions font de l'activation réductrice de  $O_2$  un domaine prometteur et en plein essors. La préparation de complexes bio-inspirés peut alors permettre, en milieu protique, de réduire cette petite molécule soit :

- à deux électrons pour former  $H_2O_2$ , un oxydant « doux » en synthèse organique,
- à quatre électrons pour former  $H_2O$  et être utilisé dans le compartiment cathodique des piles à combustible (considérées comme sources d'énergie prometteuses pour l'avenir).

Les approches définies précédemment permettent de proposer les trois axes de recherche qui seront abordés dans ce manuscrit. Le premier objectif sera de synthétiser de nouveaux complexes permettant une approche stœchiométrique de la réduction de  $N_2O$ . Dans ce cadre, des complexes dinucléaires de cuivre à valence mixte et environnement soufre/azote bio-inspirés de la  $N_2O$  seront synthétisés et caractérisés. Les tests en activité  $N_2O$  permettront, s'ils sont positifs, de confirmer ou non l'approche choisie et de proposer des relations structure/activité. Deuxièmement, ces entités seront utilisées pour mettre au point des systèmes permettant la réduction catalytique de  $N_2O$ .

De plus, les systèmes à basse valence préparés seront, par nature, sensibles à  $O_2$ . La réduction catalytique de ce dernier pour la production de  $H_2O_2$  ou  $H_2O$  sera alors aussi testée. Cette étude est originale car elle n'a encore jamais été réalisée avec des complexes de cuivre à environnement soufre/azote. Elle permettra alors d'appréhender les effets de la coordination du soufre aux centres métalliques sur l'activation de  $O_2$  si les tests se révèlent positifs.

La synergie de ces deux axes peut être appréciée de deux façons. D'une part, les deux activités choisies sont des réactions nécessitant des sources de protons et d'électrons. L'expertise acquise dans les réactivités des complexes avec les acides et réducteurs adaptés à leurs propriétés pourra alors être utilisée dans l'étude de ces deux réactivités. D'autre part, le fait que  $O_2$  soit généralement présent en mélange avec  $N_2O$  dans ses sources de production rend nécessaire la compréhension de la réactivité des catalyseurs avec ces deux petites molécules.

**Chapitre I :**  
**Introduction bibliographique**

# Partie 1. Réduction de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O)

Après sa découverte en 1772, N<sub>2</sub>O est vite devenu connu dans les soirées mondaines et foires pour ses propriétés hilarantes et légèrement hallucinantes.<sup>1</sup> Il a ensuite commencé à servir d'anesthésiant chez les dentistes.<sup>2</sup> Un peu plus tard, il a été préparé en mélange équimolaire avec de l'oxygène (MEOPA) pour pallier aux problèmes d'hypoxies auxquels faisaient face les patients au cours des opérations et pour calmer la douleur des nouveaux nés jusque dans les années 60. Le MEOPA est encore utilisé aujourd'hui comme gaz transporteur d'autres anesthésiants en médecine d'urgence et fait partie de la liste essentielle des médicaments de l'Organisation Mondiale de la Santé.<sup>3</sup> Des usages détournés sont aussi apparus comme dans les moteurs de voiture de compétition pour améliorer le processus de combustion (due à sa teneur en oxygène de 30 %, plus riche que l'air) et dans l'aviation allemande<sup>4</sup> pendant la deuxième guerre mondiale. De la même façon, il est utilisé comme comburant dans des moteurs hybrides d'avion-fusées pour des voyages suborbitaux en transportant des touristes.<sup>5</sup> Il est aussi communément employé en tant que gaz de propulsion pour les crèmes chantilly en cuisine.<sup>6</sup>

## I. N<sub>2</sub>O : un problème environnemental et de santé publique

### 1. Environnement

N<sub>2</sub>O est aujourd'hui le troisième gaz à effet de serre le plus important après le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>).<sup>8,9</sup> En effet, il absorbe les rayons infrarouges dans la troposphère pour : soit les renvoyer vers les sols, soit réémettre l'énergie sous forme de chaleur. Il remplit malheureusement bien ce rôle, car son pouvoir de réchauffement est 310 fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub> et il faut 120 ans pour éliminer 63% de sa quantité relâchée dans l'atmosphère. Ces raisons font qu'il est responsable d'environ 8 % de l'effet de serre mondial. Sa deuxième propriété tout aussi problématique est sa capacité à accélérer la dégradation de la couche d'ozone *via* la génération de NO<sub>x</sub> dans la stratosphère, à tel point qu'il a été désigné comme le principal responsable de la dégradation de cette dernière au XXI<sup>ème</sup> siècle (Figure 1, **A**).

Sa *principale* source de production est l'agriculture à cause de l'utilisation intensive de fertilisants à base de nitrates.<sup>9</sup> Les agriculteurs et consommateurs européens sont d'ailleurs de plus en plus motivés pour développer de nouvelles façons plus responsables de cultiver avec des méthodes regroupées sous l'enseigne de l'agroécologie.<sup>17,18</sup> La *deuxième* source de production vient de l'industrie avec notamment la production d'acides adipique et nitrique (N<sub>2</sub>O est un sous-produit de synthèse).<sup>10,11</sup> Pour tenter de palier à ce problème dans le cas de l'acide nitrique, le mélange de gaz généré lors de la production est passé à travers des catalyseurs à base d'oxydes de cuivre et

d'aluminium réduisant  $N_2O$  en  $N_2$ . L'inconvénient majeur est ici que ces catalyseurs ne sont efficaces qu'à fortes pressions en  $N_2O$  (1-13 bars) et températures ( $> 1000$  K).<sup>10</sup> Enfin, la *troisième* source de production notable est la combustion des gaz fossiles.<sup>12</sup> Au XXI siècle, la production anthropogénique représente 30% des émissions totales de  $N_2O$  et cette tendance n'est pas en baisse d'après la Data World Bank (Figure 1, **B**)<sup>13</sup>. Les 70 % restants sont produits naturellement par les océans et les sols lors du cycle naturel de l'azote (*cf.* partie bio-inspiration, Figure 11).<sup>14,15</sup>

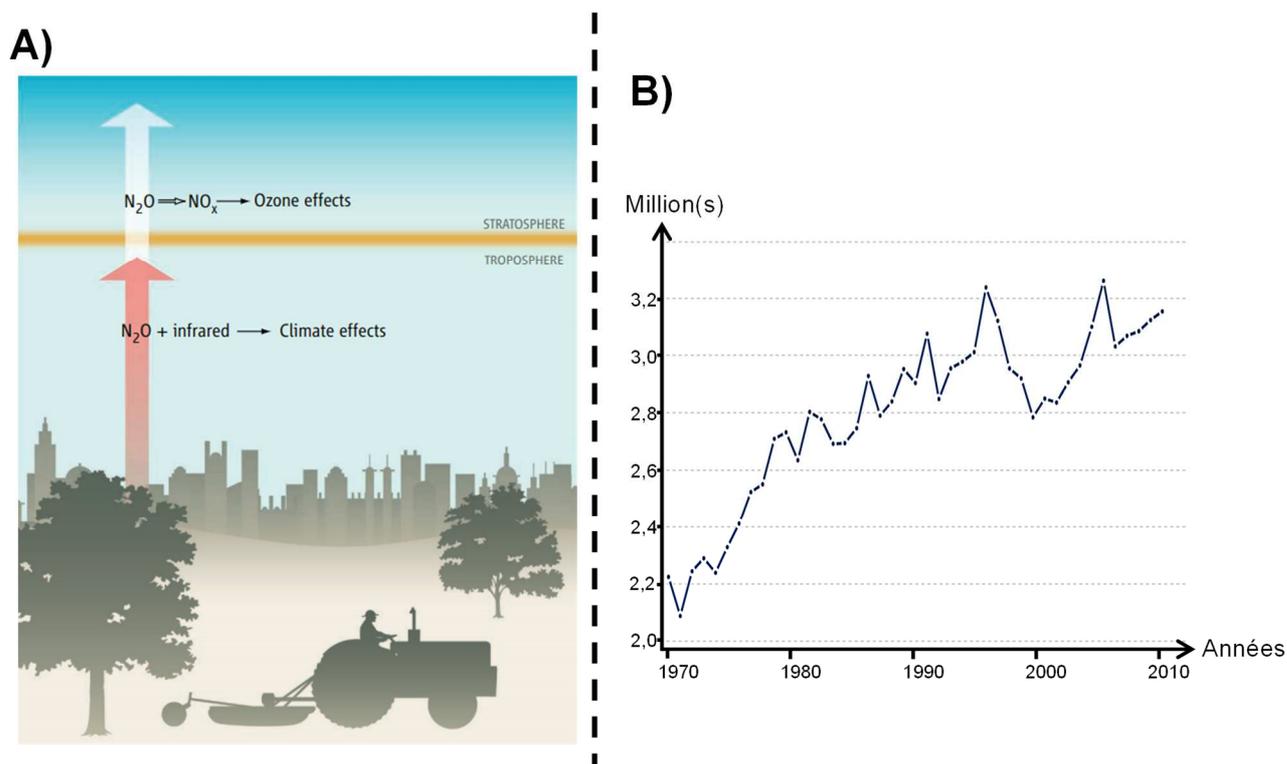


Figure 1. **A)** Effets de  $N_2O$  dans l'atmosphère, **B)** émissions de  $N_2O$  en millions de tonnes d'équivalents  $CO_2$  en fonction du temps.

## 2. Santé

Bien que largement utilisé en médecine<sup>16,17</sup> et pour des usages récréationnels,<sup>18</sup> la toxicité liée à  $N_2O$  est actuellement en débat, car ses mécanismes d'action analgésique restent peu connus. Les études de toxicité menées dans un premier temps sur des rats indiquent que de fortes concentrations doivent être appliquées pour induire des problèmes de santé immédiats.<sup>19</sup> Une corrélation entre une forte exposition et des dommages de l'ADN a également été établie.<sup>20</sup> Il est aussi connu que  $N_2O$  est capable de réagir avec la vitamine B12 pour inhiber la méthionine synthase dans le foie et le cerveau après 30 min d'exposition. Cette déficience en vitamine B12 cause aussi des problèmes sur le système nerveux et le fonctionnement de la moelle osseuse.<sup>21</sup> Un autre risque vient simplement d'une potentielle hypoxie liée à des inhalations trop importantes pouvant mener dans le pire des cas à l'asphyxie totale de la personne exposée.<sup>22</sup> Ces risques peuvent potentiellement

affecter les personnes utilisant ce gaz dans les établissements de santé, respirant tous les jours à des doses plus ou moins faibles.<sup>23</sup> De manière générale, une sensibilisation du personnel médical aux risques liés à de trop fortes expositions leur permettrait d'apprendre les bonnes techniques de manipulation.

De plus, il est maintenant important de se pencher sur l'utilisation de méthodes de détection simples permettant de diagnostiquer si oui ou non le personnel est exposé à des inhalations dangereuses de N<sub>2</sub>O. La concentration admissible de ce contaminant dans l'air est de 50 ppm d'après la réglementation en vigueur.<sup>24</sup> Les principales techniques de détections existantes sont plus ou moins performantes et pas toujours faciles à mettre en œuvre pour détecter les faibles concentrations en question (Tableau 1).<sup>25</sup> En résumé, les techniques bon marché et facilement accessibles (chromatographie, microcapteurs) sont des méthodes d'injection non continues et peu précises. Les deux autres techniques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, spectroscopie d'absorption de laser) précises et rapides sont chères et difficiles à mettre en œuvre. Il serait donc important de les optimiser ou de développer de nouvelles méthodes de détection idéalement abordables et précises.

Techniques	Avantages	Inconvénients
<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu couteuse</li> <li>- Largement utilisée</li> <li>- Données facilement comparables à la littérature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Détection non continue</li> <li>- Recalibration fréquente</li> <li>- Temps d'analyse long (~5 min)</li> </ul>
<b>Spectroscopie FTIR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Détection continue</li> <li>- Portable</li> <li>- Analyse de plusieurs espèces à la fois</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couteuse</li> <li>- Analyse des données plus compliquées</li> </ul>
<b>Spectroscopie d'absorption de laser</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Analyses rapides et sensibles</li> <li>- Moins d'interférence entre les gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couteuse</li> <li>- Refroidissement cryogénique</li> <li>- Mesure d'une seule espèce par laser</li> </ul>
<b>Microcapteur</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu couteuse</li> <li>- Facilement transportable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dérive de la détection, courtes périodes d'utilisation</li> <li>- Détection du N<sub>2</sub>O dissout uniquement</li> </ul>

Tableau 1. Comparaison des techniques analytiques permettant de détecter N<sub>2</sub>O.

## II. État de l'art concernant l'activation de N<sub>2</sub>O

Afin d'apporter des solutions aux problèmes environnementaux et de santé publique liés à la présence de N<sub>2</sub>O, une meilleure connaissance de ses propriétés électroniques et de sa réactivité est fondamentale. Pour les chimistes organiciens et inorganiciens, N<sub>2</sub>O représente un oxydant thermodynamiquement plus fort que O<sub>2</sub> :  $E^0(\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2) = 1,14 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  (pH = 14) et  $E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}) = 0,49 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  (pH = 1). N<sub>2</sub>O existe sous deux formes limites (Figure 2),<sup>26</sup> et il est possible de remarquer (par modélisation) que la charge électronique est répartie sur toute la molécule pour la plus haute orbitale occupée (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)  $2\pi$  et pour la plus basse orbitale inoccupée  $3\pi^*$  (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO, Figure 2). Par cette approche, il a été mis en évidence que cette molécule est difficile à oxyder (car orbitale  $2\pi$  basse en énergie) et à réduire (orbitale  $3\pi^*$  haute en énergie). C'est pour cela qu'il est nécessaire d'activer N<sub>2</sub>O en utilisant des molécules capables d'interagir avec ce dernier

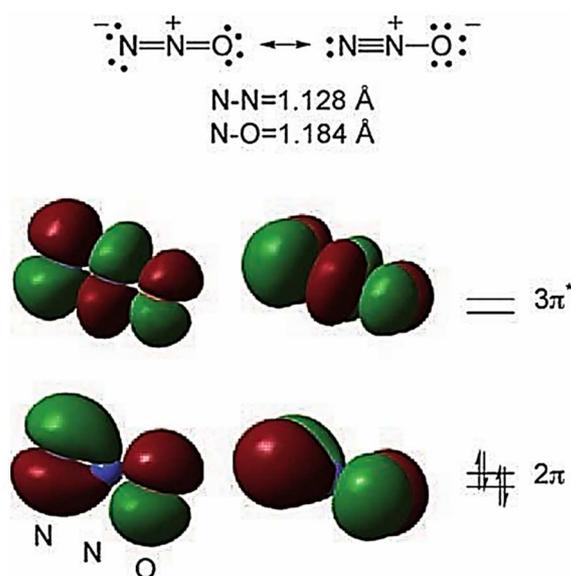


Figure 2. Formes limites et diagramme orbitalaire partiel de N<sub>2</sub>O.

Les solutions sont de plus en plus nombreuses avec deux principales approches : les activations sur supports solides (zéolites, oxydes métalliques) et en milieu homogène (par des complexes de coordination ou des fonctions organiques électroniquement riches). Dans ce cadre, son utilisation en chimie de synthèse a été étudiée et s'est révélée principalement possible avec des substrats hautement réactifs ou en mettant en œuvre des conditions dures (fortes pressions et/ou températures). La différence entre les principales espèces pouvant réduire N<sub>2</sub>O résulte dans leurs conditions d'utilisations. Les matériaux comme les zéolites sont des assemblages stables et actifs à fortes températures et pressions. Au contraire, l'approche moléculaire apporte des espèces plus réactives fonctionnant dans des conditions plus douces. Ici, le but sera de donner un aperçu sur la

réactivité de  $N_2O$  en montrant avec quel type d'espèce il interagit. Cela permettra d'appréhender les propriétés électroniques nécessaires à son activation. Parmi les possibilités existantes (Figure 3), les réactivités d'espèces organiques /organométalliques, carbènes, silylènes, Paires de Lewis Frustrées (PLF) et des métaux de transition seront abordées. Elles seront en général capables de réaliser les coupures de liaison N-O, N-N, fixer  $N_2O$ , transférer son atome d'oxygène ou d'azote sur un substrat, ou encore réduire  $N_2O$  directement en  $N_2$  et  $H_2O$ .<sup>27,28,29</sup> L'aspect activation bio-inspirée de  $N_2O$  sera quant à lui traité de façon indépendante plus tard dans ce manuscrit car il constitue l'approche choisie lors de ces travaux.

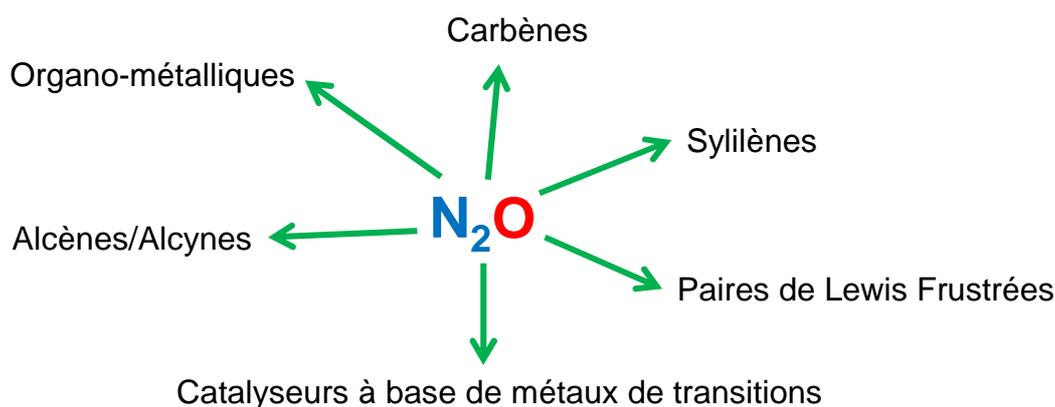


Figure 3. Exemples de fonctions ou molécules pouvant activer  $N_2O$ .

### 1. Activité des alcènes et alcynes

$N_2O$  s'est révélé une alternative d'oxydation sélective des alcènes cycliques en cétones à de fortes températures en phases liquides ou gazeuses.<sup>30-32</sup> En entrée **(A)** (Tableau 2), il a été possible d'effectuer une double oxydation sur le 1,5-cyclooctadiène avec 90 % de rendement en utilisant des températures allant de 473 à 553 K. Il est proposé que ce type de réaction procède *via* une cycloaddition 1,3-dipolaire entre  $N_2O$  et la double liaison. Dans le cas **(B)**, une insertion complète de  $N_2O$  sur des alcynes a été réalisée. Considérée comme « parfaite » selon le principe d'économie d'atomes en chimie verte,<sup>33</sup> cette insertion a permis la formation des fonctions C=O et C= $N_2$  chacune de part et d'autre de la triple liaison.<sup>34</sup> Il a cependant été nécessaire de se placer à basse température ( $-25^\circ C$ ), une forte pression (15 bars) et cela pendant 3 jours. Cette première approche organique de la réactivité de  $N_2O$  utilisant des conditions « dures » permet de se rendre compte de la difficulté d'activer cette petite molécule pour former des liaisons C-N et C-O.

Entrée	Réaction	Réf.
(A)		31
(B)		34

Tableau 2. Réactions possibles entre  $N_2O$  et des fonctions alcènes ou alcynes.

## 2. Réactions avec les composés organométalliques

Dans ce cas,  $N_2O$  réagit généralement en tant que donneur d'atome d'azote. L'équipe de W. Wislicenus a été la première à montrer qu'il pouvait se lier avec la base forte  $NaNH_2$  à haute température pour former  $NaN_3$  (Tableau 3, entrée (A)).<sup>35</sup> Depuis les années 50, il est aussi connu que les organolithiens peuvent réagir avec  $N_2O$  dans des conditions douces. De cette façon,  $n$ -BuLi réalise une coupure de la liaison N-O pour former une hydrazone avec un rendement de 24 % à 35 °C (Tableau 3, entrée (B)).<sup>36</sup>

Entrée	Réaction	Réf.
(A)	$2 NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{150 - 250^\circ C} NaN_3 + NH_3 + NaOH$	35
(B)		36
(C)		37
(D)		38

Tableau 3. Réactions possibles entre  $N_2O$  et des composés organométalliques.

Il est aussi possible d'utiliser  $N_2O$  pour synthétiser des composés diazoté souvent utilisés dans l'industrie comme colorants. En particulier, sa réactivité avec l'iodure de phénylcalcium (PhCaI) permet d'obtenir l'azobenzène avec un rendement de 61 % à 1 bar et température ambiante (TA)

(Tableau 3, entrée **(C)**).<sup>37</sup> Même s'ils ont été longtemps reconnus comme inactifs par rapport à N<sub>2</sub>O, il a été aussi montré plus récemment que les chlorures et bromures de magnésium peuvent réagir rapidement. Dans le THF à Température Ambiante (TA) et pression atmosphérique, ils forment environ 50 % de composés diazotés par couplage homobimoléculaire (Tableau 3, entrée **(D)**).<sup>38</sup> Il est intéressant de remarquer que contrairement aux alcènes et alcynes intégrant l'atome d'oxygène, les composés organométalliques sont capables d'intégrer un ou les deux atomes d'azote de N<sub>2</sub>O. Cet effet provient sûrement de la nucléophilie de ces fonctions attaquant préférentiellement un des atomes d'azote chargé plus positivement.

### 3. Interactions avec les carbènes

La découverte des carbones divalents hautement réactifs que l'on nomme carbènes a apporté beaucoup d'amélioration en méthodologie de synthèse organique et en chimie de coordination.<sup>39</sup> Les carbènes peuvent être stabilisés et caractérisés grâce à de l'encombrement stérique pour les protéger des molécules d'eau extérieures.<sup>40,41</sup> Par comparaison avec les carbones tétravalents, leurs réactivités singulières proviennent à la fois de leurs propriétés  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur. Ils peuvent alors être utilisés comme électrophiles, nucléophiles et pour stabiliser de bas ou hauts degrés d'oxydation de cations métalliques en chimie de coordination. Cet axe de recherche a permis de proposer de nouveaux complexes<sup>42,43,44</sup> et de révéler de nombreux mécanismes en synthèse organique.<sup>45</sup> On trouve en général trois types de carbènes : non cycliques,<sup>46</sup> cycliques<sup>38</sup> ou N-hétérocycliques (NHC).<sup>42,43,48</sup> C'est cette dernière classe qui est intéressante pour l'activation de N<sub>2</sub>O (Figure 4). Le groupe de K. Severin à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne a dans un premier temps démontré que le carbène commercial 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidène (IMes) ou des versions plus encombrées comme le 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidène (IPr) sont capables de former un adduit stable avec N<sub>2</sub>O (Figure 4, **(a)**), 33 mM de carbène en solution dans le THF sous atmosphère de N<sub>2</sub>O). L'adduit avec le carbène IPr s'est même révélé assez stable pour être purifié sur colonne et cristallisé.<sup>49</sup> Ce dernier se décompose après 3 heures à 100°C pour former la fonction carbonyle correspondante (Figure 4, **(b)**). Ce type d'adduit réagit avec MeI et réalise une coupure de la liaison N-N de N<sub>2</sub>O pour former l'imminium diméthylé (Figure 4, **(c)**) en 5 h. La coupure de cette liaison a aussi été possible en additionnant le complexe de nickel zérovalent riche en électrons Ni(COD)<sub>2</sub> (COD = 1,5-cyclooctadiène).<sup>50</sup> La réaction de ce complexe avec l'adduit **(a)** a permis l'insertion du nickel dans la liaison N-N pour former le complexe dinucléaire de nickel tricoordiné comportant une molécule de NO et des ligands imidazol-2-iminato pontants (Figure 4, **(d)**). Dans un autre cas, ce même adduit **(a)** peut être sujet à la coupure de la liaison N-O lorsqu'il réagit avec le complexe V(Mes)<sub>3</sub>THF connu pour être très oxophile.<sup>51</sup> Le transfert

d'atome d'oxygène depuis **(a)** vers le cation vanadium et l'insertion du fragment  $\text{IMesN}_2$  dans la liaison  $\text{V-Mes}$  permettant de former le produit **(e)** (Figure 4). Plus récemment, il a été possible de réaliser la synthèse de colorants diazo en additionnant l'acide de Lewis  $\text{AlCl}_3$  et des composés aromatiques sur l'adduit **(a)**.<sup>52,53</sup> Il est proposé que l'atome d'oxygène se coordine à une ou plusieurs entités  $\text{AlCl}_3$  et libère le cation diazonium, qui ensuite réagit avec un cycle aromatique par substitution électrophile pour former divers composés (Figure 4, **(f)**). On peut souligner que cette espèce « diazo-carbène » est assez réactive pour fonctionnaliser des cycles aromatiques désactivés tel que le fluorobenzène (54 % de rendement) et réagit très bien avec le benzène (94 % de rendement).

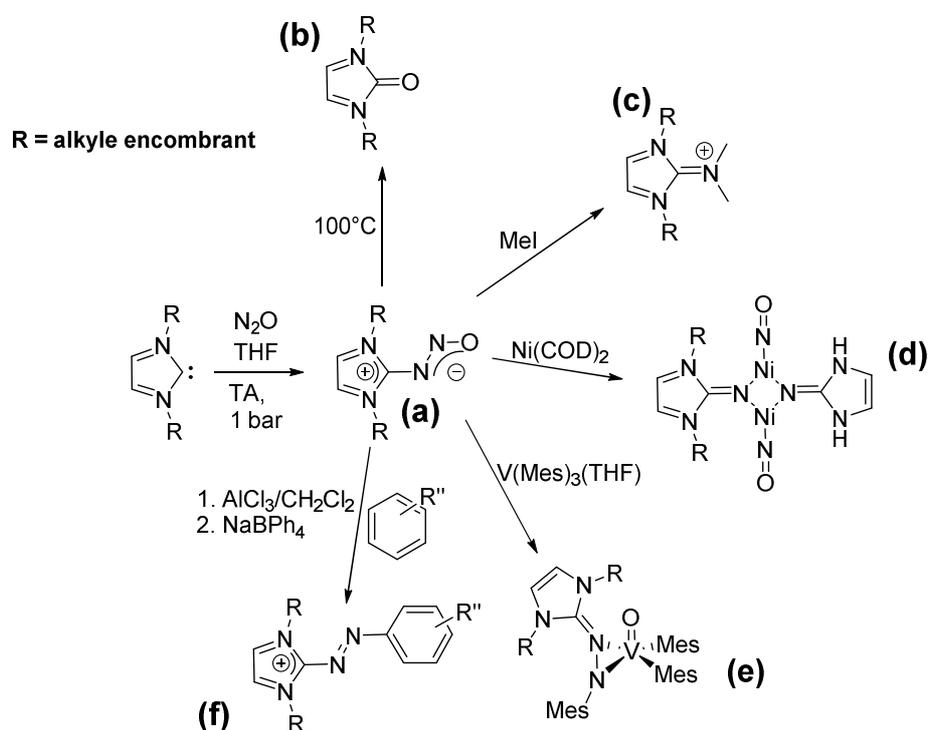


Figure 4. Exemples de réactivité des carbènes NHC vis-à-vis de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Ces résultats démontrent que  $\text{N}_2\text{O}$  peut être valorisable en chimie de synthèse lorsqu'il est couplé à l'utilisation des carbènes. Les adduits formés sont capables de réaliser des réactions variées dépendantes de l'affinité des substrats avec l'atome d'oxygène.

#### 4. Oxydations de silylènes ( $\text{R}_2\text{Si:}$ )

Les silylènes sont considérés comme les analogues des carbènes de la 3<sup>e</sup> ligne du tableau périodique. Ils sont utilisés en synthèse organique et en chimie des matériaux (panneaux solaires, silicone, etc.).<sup>54-57</sup> Leur grand potentiel de réactivité provient comme pour les carbènes de leurs propriétés  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur. Cette fonction a été stabilisée pour la première fois par l'équipe de J. Michl en 1981<sup>58</sup> grâce à de l'encombrement stérique. Afin d'être manipulés plus

facilement, ils sont généralement isolés sous forme de disilylènes  $R_2Si=SiR_2$ . L'équilibre entre les formes silylènes ( $R_2Si:$ ) et disilylènes a d'ailleurs été mis en évidence par l'équipe de K. Ogawa (par voie thermique).<sup>59</sup> De la même façon que les carbènes, leurs réactivités ont largement été étudiées en chimie organique. Comme illustré Tableau 4, entrée **(A)**, ces espèces réagissent avec  $N_2O$  pour former des composés oxydés bis- $\mu$ -oxo. Les groupements  $-R$  ici sont souvent des groupements encombrants tels que des mésitylènes, ou des xylènes. Ces espèces sont généralement converties en solution lors du bullage de  $N_2O$  en moins de 30 min. Il est proposé que l'oxydation passe dans un premier temps par une espèce disilyléther ou silanone, et que cet intermédiaire instable réagisse rapidement pour former les espèces bis- $\mu$ -oxo. Ces produits oxydés sont stables à TA sous atmosphère inerte.

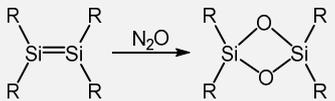
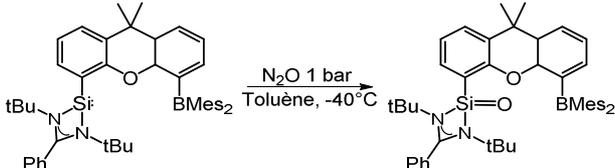
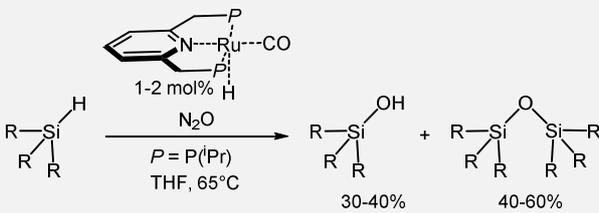
Entrée	Réaction	Réf.
<b>(A)</b>		57,60–62
<b>(B)</b>		63
<b>(C)</b>		64

Tableau 4. Exemples de réactivités des silylènes avec  $N_2O$ .

Un cas particulier représenté Tableau 4, entrée **(B)**, est un composé organique comportant une fonction silylène N-hétérocyclique et une fonction borane, le tout séparé par une unité de type xanthène. Sa réaction avec  $N_2O$  en une nuit à  $-40^\circ C$  dans le toluène permet de former des cristaux de silanone-borane. Dans ce cas, le composé mono-oxydé silanone est facilement isolable grâce à son interaction avec le groupement borane.

Même si ces fonctions sont capables d'activer  $N_2O$  sans métal, il a été nécessaire d'utiliser des complexes de coordination pour rendre possible la catalyse de transfert d'atome d'oxygène sur des silyles. Par exemple, l'équipe de D. Milstein a eu recours à un catalyseur à base de ruthénium utilisant un ligand pinceur avec deux phosphines et un azote pyridinique comme sous unités coordinantes (noté PNP) (Tableau 4, entrée **(C)**). De cette façon, il a été possible de convertir des

silanes en silylhydroxo et silyléther (25 à 90 Turn Over Number, TON) en 36 à 72 h de réaction sous 3,4 bars de N<sub>2</sub>O à TA. Les TON représentent le nombre de cycles catalytiques que le catalyseur est capable de réaliser. La synthèse de ce type de molécule est d'intérêt pour la production de polysiliciums semi-isolants nécessaires dans les installations à fort voltage. Le mécanisme de cette réaction reste à ce jour inconnu. Ces résultats ouvrent néanmoins de nouvelles perspectives pour la réactivité des silanes combinées à la chimie de coordination en valorisation du N<sub>2</sub>O.

## 5. Les Paires de Lewis Frustrées (PLF)

Les PLF sont des adduits préparés par combinaison d'acide et base de Lewis stériquement encombrées les empêchant de former une liaison covalente. Cela génère des espèces en interaction possédant encore leurs propriétés acides et basiques intrinsèques. Ces dernières leurs permettent d'activer de petites molécules chimiquement inertes comme CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou encore N<sub>2</sub>O sans l'utilisation de métaux de transition.<sup>65-67</sup> La PLF la plus classique est formée par l'interaction entre tBu<sub>3</sub>P et B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Tableau 5, **(A)**). L'adduit est alors capable de fixer N<sub>2</sub>O (le stocker de façon réversible) ou de le réduire en N<sub>2</sub>, soit en chauffant pendant 44 h à 135 °C, soit par photolyse en 5 min. L'inconvénient est que la PLF est finalement dégradée.

Entrée	Réaction	Réf.
<b>(A)</b>	$t\text{Bu}_3\text{P} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \xrightarrow{\text{N}_2\text{O}} t\text{Bu}_3\text{P}^{\oplus}=\text{N}=\text{N}-\text{O}^{\ominus}\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \xrightarrow{\Delta \text{ ou } h\nu} (t\text{Bu}_3\text{PO})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	68
<b>(B)</b>	$\text{R}_3\text{P} + \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \xrightarrow{\text{N}_2\text{O}} \text{R}_3\text{P}^{\oplus}=\text{N}=\text{N}-\text{O}^{\ominus}\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 	69
<b>(C)</b>		70

Tableau 5. Exemples de réactions possibles entre N<sub>2</sub>O et certaines PLF.

Une deuxième PLF ayant démontré une réactivité étonnante est composée du même type de phosphine, mais cette fois avec un acide de Lewis à base d'aluminium (Tableau 5, **(B)**). Cette PLF, fixant et dégradant elle aussi N<sub>2</sub>O, est capable de générer un intermédiaire radicalaire (après réduction de N<sub>2</sub>O). Ces radicaux se sont révélés capables d'activer stœchiométriquement une

liaison C-H de  $C_6H_5Br$  en 1 h à TA avec environ 1 bar en  $N_2O$ . Finalement pour revenir aux carbènes et silylènes abordés dans les parties précédentes, il est intéressant de souligner que des PLF peuvent aussi être synthétisées avec ces composés (Tableau 5, **(C)**). La PLF formée entre un carbène N-hétérocyclique et  $B(C_6F_5)_3$  est capable de fixer  $N_2O$  de façon réversible en 6 jours. Ce dernier a cependant une cinétique de formation lente et s'est révélé relativement instable. Aujourd'hui il n'existe pas de catalyse de réduction de  $N_2O$  par les PLF. Cet objectif est potentiellement atteignable en s'inspirant de la réduction catalytique du  $CO_2$  par ces espèces. Par exemple, en 2010 l'équipe de M. Perez a mis en évidence la réactivité du  $CO_2$  avec  $Et_3SiH$ , catalysée par une PLF, pour former l'éther de silane  $(Et_3Si)_2O$ .<sup>71</sup> Il est possible d'imaginer à terme une catalyse de réduction de  $N_2O$  du même type.

## 6. Réduction directe de $N_2O$

Contrairement aux exemples précédents où le but était d'incorporer tout ou une partie de  $N_2O$  sur des substrats, l'objectif ici sera de « simplement » le réduire. L'idée sous-jacente est de proposer des alternatives ou de nouveaux concepts pour pallier aux problèmes environnementaux associés. L'utilisation de métaux de transition est l'approche qui aura finalement permis la mise au point de réactions et/ou catalyses de réduction plus efficaces. Dans chaque cas, l'étape importante reste la coordination de  $N_2O$ . Elle est évidemment nécessaire pour permettre sa réduction en  $N_2$ . Plusieurs modes de fixation peuvent être envisagés en fonction de la nucléarité du complexe (Figure 5).

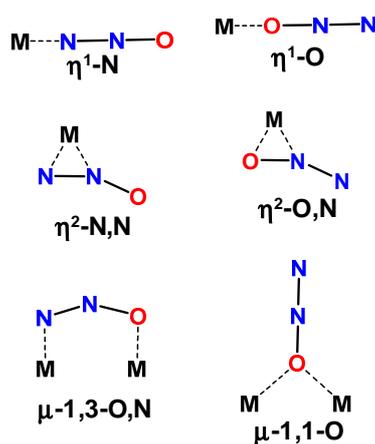


Figure 5. Modes de coordination de  $N_2O$  à des centres métalliques (M).

Il reste cependant difficile d'isoler expérimentalement et caractériser ces intermédiaires à cause des faibles propriétés coordinantes de  $N_2O$ .<sup>26</sup> Comme évoqué précédemment dans l'état de l'art, des catalyseurs relativement stables nécessitant de fortes pressions et températures ou d'autres hautement réactifs utilisant des conditions plus douces seront présentés afin de mettre en relief les

possibilités de réactions avec  $N_2O$ . Cet aspect sera abordé selon deux axes à savoir le milieu homogène et le milieu hétérogène.

### Réactivité en milieu hétérogène

Une grande avancée dans ce domaine a été possible grâce à des matériaux à base métaux de transition (Figure 6)<sup>72-74</sup> comme certains oxydes mixtes et zéolites (structures cristallines microporeuses composées d'un mélange de métal-aluminium-silice-oxygène, noté -ZSM-). Ils sont le choix fait par les entreprises de production d'acides adipique et nitrique pour diminuer leurs émissions en  $N_2O$ .<sup>10</sup> Les métaux utilisés dans ces matériaux influencent grandement la réactivité (Figure 6).<sup>72</sup>

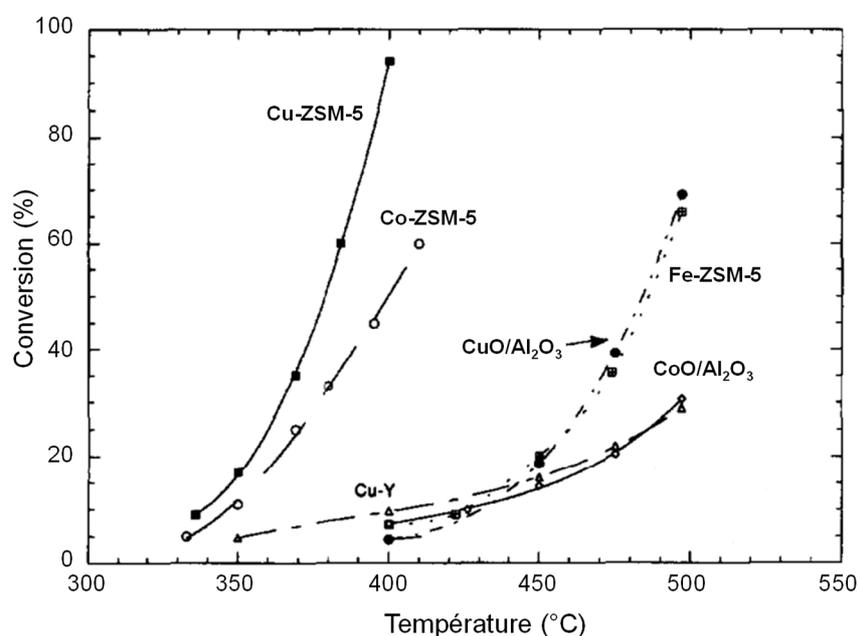


Figure 6. Décomposition directe de  $N_2O$  par des zéolites de Cu, Co, Fe et oxydes métalliques. Réactions testées sur des échantillons de 0,1 g avec un flux de  $N_2O$  (990 ppm) de  $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les zéolites de cuivre (Cu-ZSM-5) sont capables de décomposer  $N_2O$  efficacement à des températures plus basses que les zéolites de cobalt (Co-ZSM-5) et de fer (Fe-ZSM-5). On peut cependant remarquer que tous ces composés ont besoin de températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$  pour être actifs. Les zéolites Fe-ZSM-5 sont les matériaux les plus étudiés des exemples ci-dessus. Ils sont relativement faciles à caractériser par diffraction des rayons X en raison de leur cristallinité partielle. Un des avantages de ces matériaux réside dans la possibilité d'avoir un ratio en centres métalliques dans la structure contrôlable en modifiant la proportion des éléments en amont de la synthèse.<sup>75</sup> Ils sont généralement fabriqués en calcinant à l'air un mélange solide des divers éléments avec lesquels on veut composer l'espèce finale. Ces zéolites décomposent 2 éq. de  $N_2O$  en 2 éq. de

$\text{N}_2$  et 1 éq. de  $\text{O}_2$  par site actif (Figure 7).<sup>74</sup> Il est proposé que les deux atomes d'oxygène provenant de  $\text{N}_2\text{O}$  se lient transitoirement pour former un intermédiaire peroxy ( $\text{ZMS-O}_2^-$ , caractérisé par spectroscopie Raman), qui ensuite génère l'espèce avec deux motifs  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$  après coupure de la liaison O-O.<sup>74</sup> La réaction est stœchiométrique à 523 K pour former ces composés de type hydroxo et catalytique à 750 K en libérant  $\frac{1}{2}$  éq. de  $\text{O}_2$  et 1 éq. de  $\text{H}_2\text{O}$  par cycle. La limite de ces systèmes est finalement qu'ils restent tout de même difficiles à caractériser (si l'on compare à la chimie en solution), mais ils sont faciles à mettre en œuvre pour des applications à grande échelle.

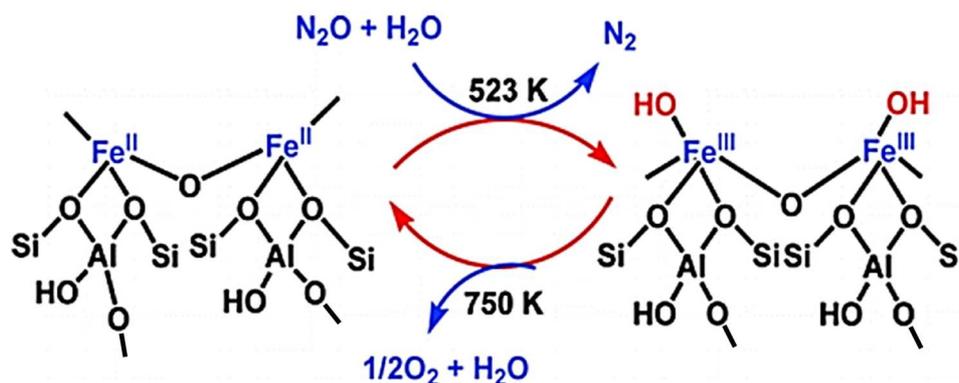


Figure 7. Réactivité proposée pour la réduction catalytique et stœchiométrique de  $\text{N}_2\text{O}$  par Fe-ZMS-5.

#### Réactivité en milieu homogène

Il aura fallu attendre 2016 et les travaux de l'équipe de D. Milstein pour voir émerger la première catalyse de réduction directe de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par un complexe de coordination utilisant  $\text{H}_2$  comme réducteur sacrificiel (Figure 8, **A**).<sup>64</sup> Mettre au point une telle réactivité nécessite de prendre en considération différentes problématiques : (i) trouver les meilleures proportions en  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  pour éviter les sur-oxydations et sur-réductions pouvant dégrader le complexe et (ii) avoir une espèce stable en présence de l'eau générée pendant la catalyse. Le complexe de ruthénium (**a**) préparé à partir du ligand pinceur PNP (Figure 8, **B**) réagit réversiblement avec  $\text{H}_2$  pour former le complexe (**b**), ou encore avec  $\text{H}_2\text{O}$  (réaction aussi réversible) pour former (**c**). Ces deux réactions sont possibles grâce à la coopération du ligand en tant que relais de protons. Les tests catalytiques sont dans ce cas réalisés dans des tubes de type Fischer-Porter pouvant supporter de fortes pressions.<sup>76,77</sup> Cependant, le point faible de ce type de systèmes est qu'il est impossible de réaliser des analyses en cours de réaction. Les meilleurs résultats obtenus ont été de 360 TON *vs*  $\text{N}_2$  en 48 h de réaction à 65 °C avec 4,8 bars en  $\text{H}_2$ , 2,9 bars en  $\text{N}_2\text{O}$  et le complexe (**b**) généré *in situ* depuis (**a**). L'addition prioritaire de  $\text{H}_2$  pour former (**b**) est importante puisque (**a**) se décompose en un mélange de produits inactifs lorsqu'il est exposé seulement à  $\text{N}_2\text{O}$ . Cette réaction parasite est proposée comme étant la voie de dégradation du

complexe stoppant ainsi la catalyse. Le mécanisme proposé commence par la réduction du complexe **(a)** par H<sub>2</sub> pour former **(b)**. Ce dernier serait l'espèce active réagissant avec N<sub>2</sub>O pour libérer N<sub>2</sub> et mener à l'espèce **(c)** qui se déshydrate ensuite pour reformer **(a)** (Figure 8, **B**).

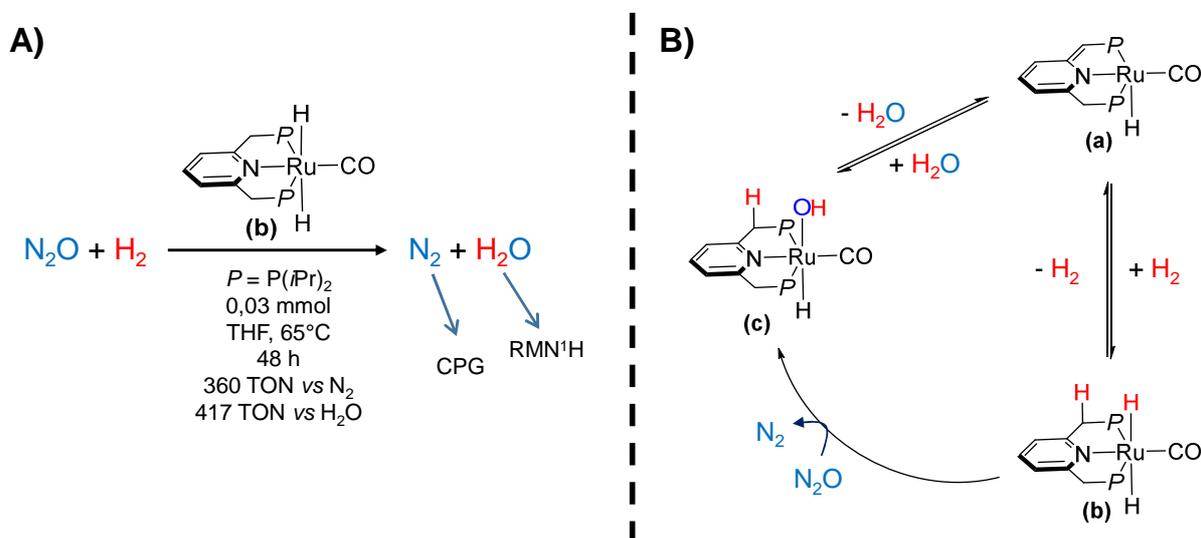


Figure 8. **A)** Réaction d'hydrogénation de N<sub>2</sub>O catalysée par le complexe **(b)**, **B)** mécanisme proposé pour la réduction de N<sub>2</sub>O.

Les calculs théoriques ont aussi permis de mettre en évidence que la molécule d'eau joue un rôle primordial dans la stabilisation/génération de l'espèce intermédiaire.<sup>78</sup> On peut souligner la participation des positions benzyliques du ligand permettant de stocker un hydrure provenant de H<sub>2</sub>, pour ensuite assister la libération d'eau lorsque l'espèce **(c)** est générée.

Un deuxième exemple provenant de la même équipe paru en 2018 utilise une série de complexes de ruthénium avec des ligands similaires au précédent, pour catalyser cette fois-ci la réduction de N<sub>2</sub>O par CO (Figure 9, **(a)**).<sup>79</sup> Toutes les réactions ont été étudiées en tubes de type Fischer-Porter. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un nouveau catalyseur comportant un ligand pinceur composé de deux pyridines et une phosphine (ligand pinceur de type PNN). Les positions échangeables du centre métallique sont occupées par un anion chlorure, une molécule de CO et anion hydrure. Ce dernier s'est révélé particulièrement actif avec 197 TON en 22h à 70 °C dans le THF sous environ 1 bar de CO et 2 bars de N<sub>2</sub>O. Il est proposé que le complexe **(a)** soit finalement un pré-catalyseur menant à l'espèce **(b)** après ajout d'une base et exposition à CO. La coupure de la liaison N-O permettant l'insertion de l'atome d'oxygène dans la liaison Ru-H serait de la même façon que précédemment l'étape cruciale de la catalyse pour former l'espèce oxydée **(c)**. Cette dernière réaliserait ensuite l'insertion de l'atome d'oxygène sur la molécule de CO voisine pour former le groupement (O=C-OH) correspondant **(d)**. La molécule de CO<sub>2</sub> serait alors libérée et la liaison Ru-H reformée pour boucler le cycle catalytique. Ces catalyses fonctionnant en

conditions douces ouvrent de nouvelles perspectives de réduction de  $N_2O$  en utilisant des réducteurs sacrificiels en milieu homogène.

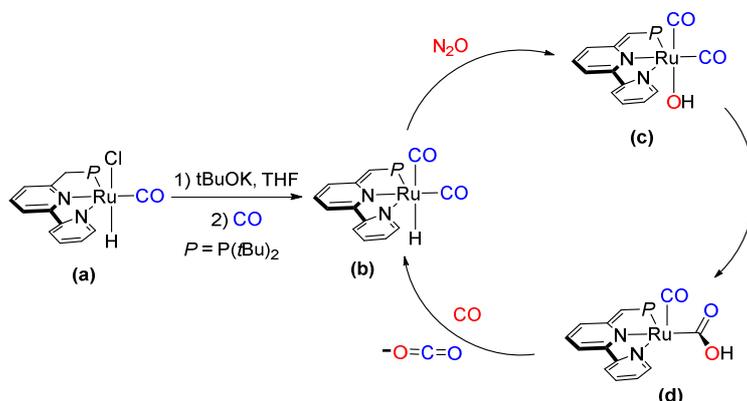


Figure 9. Réduction de  $N_2O$  par  $CO$  catalysée par un complexe de ruthénium comportant un ligand pinneur de type PNN.

## 7. Catalyses d'oxydations de substrats organiques

Le but de cette partie est d'aborder quelques exemples de catalyses permettant de réaliser des réactions d'oxydation convoitées en synthèse organique. La recherche de méthodes faciles et efficaces pour produire des molécules à haute valeur ajoutée présente un intérêt économique majeur. C'est pourquoi l'optimisation des procédés actuels en les rendant moins coûteux et moins risqués tout en utilisant des réactifs doux, abondants et des catalyseurs est en cours. Dans le cas où  $N_2O$  est l'oxydant, il est possible de transférer son atome d'oxygène *via* des réactions souvent radicalaires en utilisant des métaux de transition. En effet après la coupure de la liaison  $N-O$  lors de la réduction de  $N_2O$ , l'atome d'oxygène sera coordonné aux centres métalliques pour former un intermédiaire à fort potentiel oxydant, capable parfois d'arracher un atome d'hydrogène, et d'autres fois de transférer directement l'atome d'oxygène. Dans ce cadre, les propriétés des centres métalliques et des intermédiaires réactionnels sont influencées par leurs environnements. La compréhension de ces mécanismes contribue à l'optimisation des systèmes existants. De la même façon que précédemment, cette thématique peut être détaillée en séparant la réactivité en milieu hétérogène de celle en milieu homogène.

### Réactivité en milieu hétérogène

La chimie en milieu hétérogène a permis cette fois de réaliser deux des réactions parmi les plus difficiles en chimie organique, à savoir l'oxydation d'alcane et de composés aromatiques. La réaction de référence est certainement l'oxydation du benzène en phénol en utilisant les zéolites.<sup>80</sup>

Il est aussi possible de citer l'oxydation du méthane en méthanol avec comme catalyseur un zéolite de Fe (Fe-ZSM-5).<sup>81</sup> Parmi les sites contenant du fer, il est proposé que certains soient des ions Fe isolés et que d'autres soient des centres dinucléaires de Fe notés  $(\text{Fe}^{\text{II}})\alpha$ . La spectroscopie Mössbauer suggère que ces composés semblent avoir des propriétés très proches du site actif de la Méthane MonoOxygénase soluble (s-MMO), métalloenzyme comportant elle aussi un site dinucléaire de fer capable d'oxyder le méthane. Les tests de catalyses sont réalisés en flux continu avec un mélange de gaz comportant 78 % de He, 20 % de  $\text{CH}_4$  et 2 % de  $\text{N}_2\text{O}$ . Il a alors été démontré que la réaction d'oxydation de  $\text{CH}_4$  par  $\text{N}_2\text{O}$  catalysée par Fe-ZSM-5 est quasi catalytique en dessous de 200°C et catalytique au-dessus, avec les meilleurs résultats obtenus à 275°C. La désactivation des surfaces a lieu à cause de la formation de charbons plus importantes en dessous de 200°C. La sélectivité en faveur de la production du méthane (*vs* la formation de diméthyléther) a été améliorée en ajoutant de l'eau en phase vapeur. Il est proposé que le mécanisme permettant la formation du méthane utilise un intermédiaire  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -oxyl généré après réduction du  $\text{N}_2\text{O}$  (Figure 10, **A**).

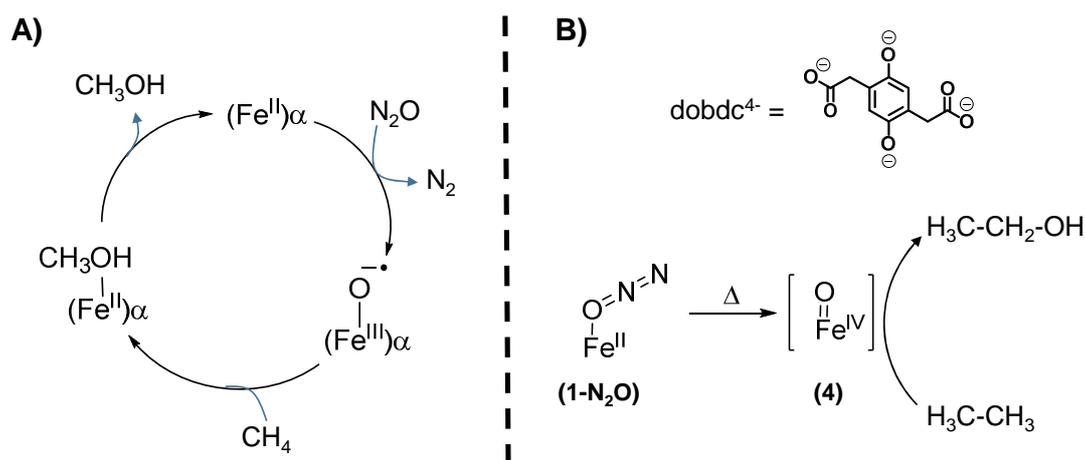


Figure 10. **A)** Mécanisme simplifié pour l'oxydation catalytique du méthane en méthanol par Fe-ZSM-5, **B)** mécanisme proposé pour l'oxydation de l'éthane en éthanol en utilisant la structure  $\text{Fe}(\text{dobdc})$ .

Un autre matériau permettant d'oxyder l'éthane de façon non catalytique a été développé par l'équipe de J. R. Long (Figure 10, **B**).<sup>82</sup> Ils s'agit de la structure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  à haut spin  $\text{Fe}_2(\text{dobdc})$  ( $\text{dobdc}^{4-} = 2,5\text{-dihydroxo-1,4-benzenedicarboxylate}$ ). Ce matériau fixe et réduit  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  à 60 °C (Figure 10,  $(1-\text{N}_2\text{O})$ ) pour former l'intermédiaire  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -oxo **(4)** proposé par TD-DFT. Ce dernier serait capable d'arracher un atome d'hydrogène (voie radicalaire) et de transférer l'atome d'oxygène sur l'éthane pour former de l'éthanol. **(4)** serait ensuite dégradé en un mélange d'espèces où soit de l'éthanol resterait coordonné, soit une espèce  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$  se formerait. Ces résultats montrent alors que d'autres structures que celles de types zéolites réduisent  $\text{N}_2\text{O}$  et peuvent valoriser le transfert de l'atome d'oxygène sur des substrats généralement inertes.

## Réactivité en milieu homogène

L'oxydation de substrats organiques a aussi été étudiée en milieu homogène en utilisant des catalyseurs à base de fer, cuivre, cobalt, molybdène, et ruthénium principalement.<sup>28</sup> Le transfert de l'atome d'oxygène a alors été observé sur des phosphines,<sup>83-86</sup> alcènes,<sup>83,87</sup> aldéhydes,<sup>88</sup> nitriles<sup>89</sup> ou encore monoxyde de carbone.<sup>90</sup> Des formations de liaisons C-C ont aussi pu être observées avec des magnésiens<sup>91</sup> et alcènes.<sup>92</sup> Quelques exemples de catalyse sur diverses fonctions organiques sélectionnées pour leurs efficacités sont résumés Tableau 6. Parmi les oxydations de phosphines, un exemple récent utilise un complexe de cobalt zéro valent (Tableau 6, **(A)**). Dans ce cas, il a été possible d'oxyder sélectivement des phosphines secondaires (très réactives et inflammables), tertiaires et des diphosphines, en présence d'alcènes. Ces réactions sont menées à des températures allant de 25 à 70 °C dans le THF, en utilisant 2 bars de N<sub>2</sub>O et 5 % mol de catalyseur. La cinétique est cependant assez lente (17 TON en 16 h) car le complexe se dégrade s'il est mis en présence de N<sub>2</sub>O uniquement. L'étude de la réactivité avec des piègeurs de radicaux a écarté la formation de telles espèces lors de la réactivité. Comme c'est le cas dans la plupart des catalyses de réduction de N<sub>2</sub>O, il est proposé que l'étape limitante soit sa coordination.

Entrée	Réaction	Catalyseur	TON	Réf.
<b>(A)</b>	$\text{PR}_3 \xrightarrow[\text{THF, 25-70}^\circ\text{C}]{\text{N}_2\text{O 2 bars, 5 \% mol catalyseur}} \text{O}=\text{PR}_3 + \text{N}_2$		13-17	85
<b>(B)</b>	$\text{Cyclohexanecarbaldehyde} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}]{\text{N}_2\text{O 1 bar, 2 \% mol catalyseur}} \text{Cyclohexene} + \text{Cyclohexanecarboxylic acid}$		30	88
<b>(C)</b>	$\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1) \xrightarrow[\text{MeOH-Toluène}]{\text{N}_2\text{O 1 bar, 0,05 \% mol catalyseur, NaBH}_4, \text{ base}} \text{R}_2\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(\text{R}_1)\text{R}_2$		1380	92
<b>(D)</b>	$\text{Steroid} \xrightarrow[\text{Fluorobenzène, 140}^\circ\text{C}]{\text{N}_2\text{O 10 bars, 5 \% mol catalyseur}} \text{Epoxide}$		20	87

Tableau 6. Exemples de réactions d'oxydation de substrats organiques par N<sub>2</sub>O catalysées par des complexes de coordination.

Une autre possibilité de réactivité est l'oxydation d'aldéhydes en acides (Tableau 6, **(B)**). Cette réaction, catalysée par un complexe de Co<sup>II</sup> est possible dans des conditions très douces (1 bar N<sub>2</sub>O, TA) et 30 TON sont obtenus en 24 h. Deux produits sont formés lors de la catalyse :

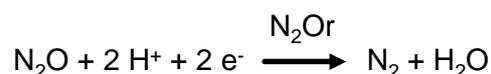
l'alcène (environ 5 TON) et l'acide (environ 25 TON). Le troisième exemple (Tableau 6, **(C)**) présente quant à lui une forte activité avec un TON élevé. Il s'agit d'une réduction d'alcène couplée à la formation d'une liaison C-C catalysée par une porphyrine de Fe. Ici jusqu'à 1380 TON sont obtenus en 14 h à TA avec 1 bar en N<sub>2</sub>O. L'addition de bases telle que OH<sup>-</sup> ou MeO<sup>-</sup> a permis d'améliorer grandement la réactivité. Une dernière possibilité est l'oxydation de benzoate de cholestérol par le complexe dioxo(tétramésitylporphyrinato)ruthénium(VI) (Tableau 6, **(D)**). L'oxydation de l'alcène en face  $\alpha$  est réalisée proprement avec une sélectivité supérieure à 99 %. Il aura cependant été nécessaire d'utiliser des conditions bien plus dures que dans les exemples précédents (10 bars en N<sub>2</sub>O, 140°C) pour atteindre 20 TON.

En conclusion de cet état de l'art, il apparaît que N<sub>2</sub>O puisse être un réactif de choix pour réaliser des oxydations sélectives de divers substrats organiques en utilisant des métaux de transition. Le principal point faible pour le développement de tels systèmes à plus grande échelle provient de la lenteur de la réaction et de la stabilité des espèces. C'est pourquoi la recherche de catalyseurs plus efficaces et stables est toujours en cours. Il reste cependant plusieurs challenges pour la réactivité de cette petite molécule. En effet, la réduction catalytique directe en N<sub>2</sub> avec réducteur sacrificiel connaît seulement les deux exemples énoncés plus tôt. Il pourrait alors être intéressant de développer cet axe en utilisant d'autres réducteurs sacrificiels ou sources d'électrons comme par exemple en ayant recours à l'électrocatalyse.

### III. N<sub>2</sub>O et le Vivant : une source de bio-inspiration

#### 1. N<sub>2</sub>O dans le cycle de l'azote

Le diazote est un composé majeur dans de nombreux processus biologiques terrestres et marins.<sup>93</sup> Il est généralement utilisé comme nutriment sous ses formes réduites (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou oxydées (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Tous ces composés font partie du cycle de l'azote (Figure 11). Les réactions permettant la conversion de N<sub>2</sub> en ces différentes espèces sont catalysées par des métalloenzymes intégrant divers cofacteurs (Mo, Fe, Cu). N<sub>2</sub>O est le deuxième gaz libéré dans ce cycle (après NO) lors des réductions successives permettant la conversion de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en N<sub>2</sub>. La réductase de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>Or) utilise alors 2 e<sup>-</sup> et 2 H<sup>+</sup> pour le convertir en N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.



La remarquable capacité que possède la nature pour réaliser cette transformation dans des conditions physiologiques en fait une source de bio-inspiration attractive. En effet, la détermination

des structures des sites actifs de la  $N_2Or$  ainsi que de son mécanisme de fonctionnement ont permis le design de nouveaux complexes actifs. Ces différents points seront alors abordés dans la suite de cette partie avant de détailler les objectifs des travaux sur cette thématique.

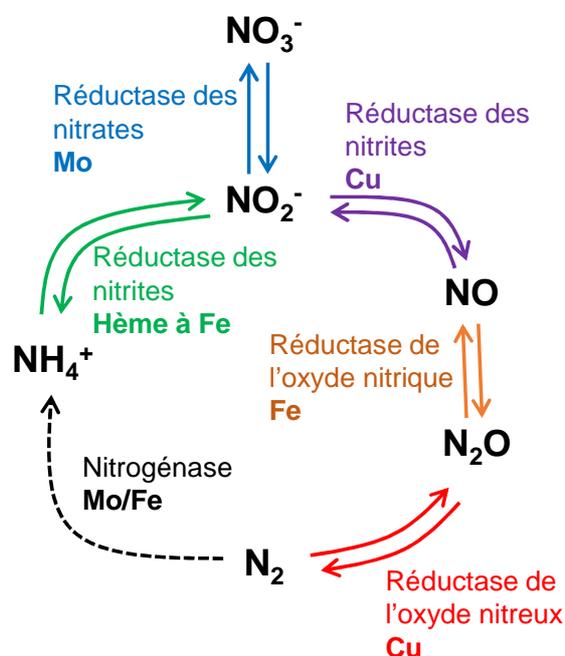


Figure 11. Cycle de l'azote.

## 2. La réductase de l'oxyde nitreux ( $N_2Or$ )

La  $N_2Or$  a pu être cristallisée en 2000 en milieu aérobie<sup>94</sup> et anaérobie.<sup>95</sup> La résolution des structures a permis de mettre en évidence une métalloenzyme homodimérique possédant deux types de centres à cuivre (Figure 12, **A**). Chaque monomère possède alors un centre **CuA** et un centre **CuZ** ou **CuZ\*** (structure dépendante des conditions de purifications pour ce dernier). Les centres **CuA** et **CuZ\*** sont distants de 40 Å au sein d'un même monomère, et distants de 10 Å entre deux monomères ( $d(CuA_1-CuZ_2) = 10 \text{ \AA}$ ).

Les centres **CuA** sont des dinucléaires de cuivre à Valence Mixte (VM). Ils sont connus pour jouer le rôle de relais d'électrons.<sup>96,97</sup> Les ions métalliques sont ici coordonnés de façon pontante par deux cystéines ( $Cys_{618}$  et  $Cys_{622}$ ) et se différencient par le fait qu'un des deux est coordonné à une méthionine ( $Met_{629}$ ) et une histidine ( $His_{583}$ ), alors que l'autre est coordonné à une histidine ( $His_{626}$ ) et un tryptophane ( $Trp_{620}$  par la fonction acide terminale). Le centre **CuA** été cristallisé dans deux états différents, où  $His_{583}$  était soit coordonné par l'atome d'azote (2,1 Å), soit tourné à  $130^\circ$  et gardé dans l'environnement du centre **CuA** par liaison hydrogène. Il a été proposé que sa coordination à

l'ion Cu voisin ait lieu uniquement sous atmosphère de N<sub>2</sub>O, déclenchant une cascade de transfert d'électrons (e<sup>-</sup>).<sup>97</sup>

Pour le second centre métallique, deux formes nommées **CuZ** et **CuZ\*** ont été isolées. Dans les deux cas, une entité tétranucléaire de cuivre coordonnée par un anion S<sup>2-</sup> central et entourée par sept histidines (His<sub>326</sub>, His<sub>382</sub>, His<sub>433</sub>, His<sub>130</sub>, His<sub>178</sub>, His<sub>129</sub> et His<sub>494</sub>) a été mise en évidence (Figure 12, **C**). Deux des quatre ions cuivre sont coordonnés par un atome noté ici **X**, étant S<sup>2-</sup> (pour **CuZ**) ou un atome d'oxygène (OH<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O suivant les structures obtenues, pour **CuZ\***). Dans **CuZ**, trois des quatre ions cuivre (Cu<sub>I</sub>, Cu<sub>II</sub> et Cu<sub>IV</sub>) forment un plan avec l'anion S<sup>2-</sup> central alors que le 4<sup>e</sup> (Cu<sub>III</sub>) est orienté en dehors. L'état initial caractérisé est à VM (1 Cu<sup>II</sup> et 3 Cu<sup>I</sup>) délocalisée avec un ratio d'environ 5:2 entre Cu<sub>I</sub> et Cu<sub>IV</sub>.<sup>98</sup> Une structure supplémentaire obtenue dans des conditions non physiologiques par l'équipé de O. Einsle a permis d'appuyer le fait que N<sub>2</sub>O est bien capable d'interagir avec **CuZ**. Il reste cependant trop éloigné des centres métalliques pour déterminer son mode de fixation.<sup>97</sup>

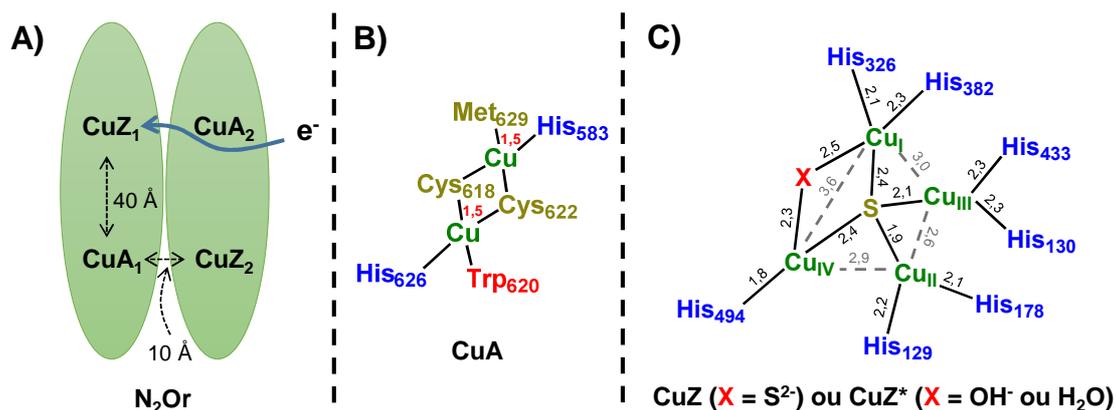


Figure 12. **A**) Représentation simplifiée de la N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> avec ses deux monomères, **B**) représentation du centre **CuA** de la N<sub>2</sub>O<sub>r</sub>, **C**) représentation des centres **CuZ**/**CuZ\*** de la N<sub>2</sub>O<sub>r</sub>.

La version la plus récente du mécanisme de réduction du N<sub>2</sub>O par la N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> a été proposée en 2017 grâce aux résultats expérimentaux et théoriques apportés par les équipes de I. Moura et E. I. Solomon (Figure 13).<sup>98,99</sup> Il a tout d'abord été démontré que la forme active est l'état totalement réduit avec 4 Cu<sup>I</sup>. La première étape consiste en la coordination selon un mode  $\mu$ -1,3-O,N de N<sub>2</sub>O sur ce centre entre les ions Cu<sub>I</sub> et Cu<sub>IV</sub>. Il est ensuite réduit à deux électrons pour libérer N<sub>2</sub>. Le site actif est dans le même temps réduit à un électron (transfert depuis **CuA**) et protoné pour générer l'intermédiaire avec trois ions Cu<sup>I</sup> et un ion Cu<sup>II</sup>, ce dernier étant coordonné par un anion hydroxyle (OH<sup>-</sup>). Cet OH<sup>-</sup> serait stabilisé par liaison hydrogène avec la lysine protonée voisine. Finalement, le centre est de nouveau réduit à un électron par **CuA** et protoné pour libérer H<sub>2</sub>O et régénérer le

tétranucléaire de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  actif de départ. Ce mécanisme est aussi appuyé par le fait que l'intermédiaire  $1\text{Cu}^{\text{II}}3\text{Cu}^{\text{I}}$  proposé puisse être réduit facilement par **CuA** alors que l'état cristallisé ne l'est que par des réducteurs non physiologiques (ex : méthylviologène).<sup>98</sup> Cela signifie alors que l'état cristallisé ne fait pas partie du cycle catalytique. Il a aussi été démontré que les électrons apportés par le centre **CuZ** à  $\text{N}_2\text{O}$  pour couper la liaison N-O seraient transmis tous deux *via*  $\text{Cu}_{\text{IV}}$ .

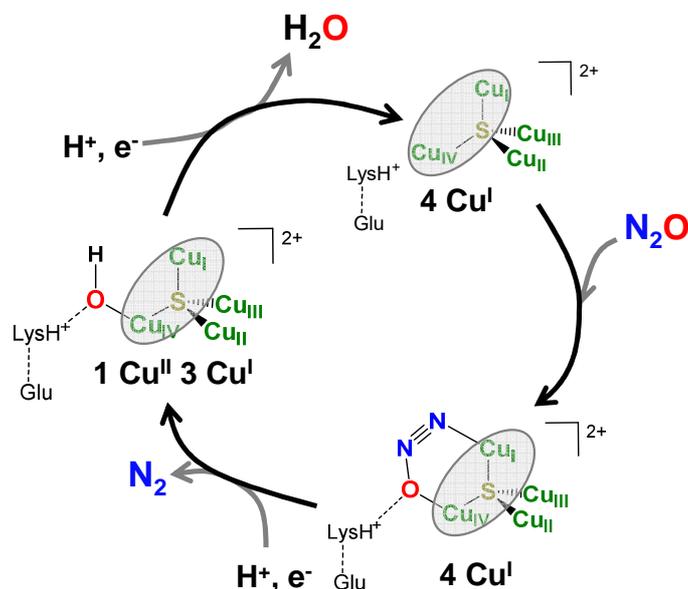


Figure 13. Mécanisme proposé pour la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  par le  $\text{N}_2\text{Or}$ .

### 3. Les complexes de cuivre bio-inspirés.

Les connaissances sur la structure et le mécanisme de la  $\text{N}_2\text{Or}$  ont permis le design de nouveaux modèles pouvant fixer réversiblement<sup>100,101</sup> ou réduire  $\text{N}_2\text{O}$ . L'approche bio-inspirée peut contribuer à la confirmation ou à l'infirmer des résultats expérimentaux et théoriques avancés précédemment. Il existe aujourd'hui quelques complexes de cuivre à environnement soufre/azote capables de réduire stœchiométriquement  $\text{N}_2\text{O}$ .

Le *premier modèle* étudié par l'équipe de N. P. Mankad est le plus proche de la structure de l'enzyme (Figure 14, complexe **A**). Ce tétranucléaire du cuivre relié par un pont sulfure, coordonné par des amines secondaires et imines a été caractérisé dans ses états redox  $\text{Cu}^{\text{I}}_4$ ,<sup>102</sup>  $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{II}}$ ,<sup>103</sup> et  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$ <sup>104</sup> (tous étudiés pour comprendre le mécanisme de la  $\text{N}_2\text{Or}$ ). Il a été montré que l'espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$  pouvait réversiblement être réduite en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{II}}$  et irréversiblement en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}_4$ . De plus, il a été prouvé que l'espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{II}}$  réagit avec  $\text{N}_2\text{O}$  pour former  $\text{N}_2$  et l'espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$  en 6,5 h à  $-78^\circ\text{C}$ . Un *second modèle* synthétisé à  $-20^\circ\text{C}$  par l'équipe de W. B. Tolman<sup>105</sup> est un trinucéaire du cuivre à VM  $[\text{L}_3\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_2]^{2+}$  dans lequel les centres métalliques sont pontés par

l'anion  $S_2^{2-}$  et coordonnés par des amines tertiaires (Figure 14, **B**). Ce dernier réagit lui aussi avec  $N_2O$  à basse température ( $-80^\circ C$ ) et lentement ( $t_{1/2} = 6$  h). Il est proposé que l'espèce active serait générée *in situ* en décoordinant un ensemble  $[LCu^I]^+$  pour former l'espèce à VM  $[L_2Cu^I Cu^{II}S_2]^+$  à l'origine de la réduction. Un complexe oxydé bishydroxylé  $\{[L_2Cu^{II}(OH)_2](SbF_6)\}^+$  est formé en fin de réaction. Finalement, un *dernier modèle* aussi synthétisé par l'équipe N. P. Mankad présente un centre dinucléaire de cuivre I ponté par un anion  $S^{2-}$  et chacun coordonné par un carbène NHC (Figure 14, **C**).<sup>106</sup> Ce centre  $[Cu^I_2(\mu-S)]$  réagit avec  $N_2O$  pour former l'espèce oxydée  $[Cu^{II}_2(\mu-SO_4)]$  dans des conditions douces (24 h, TA, 1 bar en  $N_2O$ ). Il est proposé que  $N_2O$  soit inséré dans la liaison Cu-S pour libérer  $N_2$  et en même temps oxyder l'anion  $S^{2-}$ . Cela signifierait que ce complexe est capable de réagir avec 4 éq. de  $N_2O$ . La problématique de ce mécanisme est que le nombre d'électrons nécessaire à la réduction de 4 éq. de  $N_2O$  ( $8 e^-$  en tout) n'est pas débattu. Or, un dinucléaire de cuivre I possède assez d'électrons pour réaliser seulement une réduction bi-électronique. Par analogie entre le centre **CuZ** de la  $N_2Or$  et leur complexe, les auteurs proposent qu'en plus d'aider au transfert d'électron, les deux ions cuivre « spectateurs »  $Cu_{II}$  et  $Cu_{III}$  de la  $N_2Or$  protègent aussi l'anion  $S^{2-}$  de l'oxydation pour éviter une inactivation de l'enzyme. Cette théorie peut être appuyée par la réactivité du cas **A**) (Figure 14) puisque l'anion  $S^{2-}$  pontant les quatre centres métalliques n'est pas oxydé lors de la réaction avec  $N_2O$ .

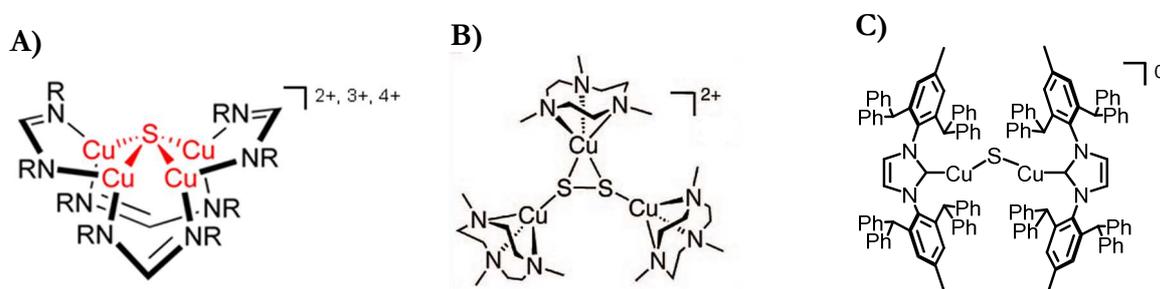


Figure 14. Complexes de cuivre bio-inspirés de la  $N_2Or$ .

#### 4. Les complexes de cuivre bio-inspirés au laboratoire

Au LCBM, l'équipe BioCE s'intéresse aussi à cette approche bio-inspirée de la  $N_2Or$ . Deux points importants ont alors été relevés :

- Seulement deux des quatre ions cuivre du centre **CuZ** semblent nécessaires pour fournir une coordination pontante  $\mu-1,3$  de  $N_2O$ ,
- La distance Cu-Cu paraissant être un paramètre important pour ce type de coordination, l'utilisation d'un ligand pontant se présente comme une possibilité. De plus, ce dernier devra être capable de stabiliser les degrés redox +I et +II des cuivres lors de la réactivité,

c'est pourquoi la coordination pontante d'un atome de soufre paraît tout à fait adaptée (comme pour la  $N_2O_r$ ).

Il a alors été imaginé qu'un cœur  $Cu_2(\mu-S)$  puisse être le motif minimum pour avoir une activité  $N_2O_r$ . Une architecture comportant une charpente thiophénol pour intégrer des groupements coordinants azotés en positions *ortho* et *ortho'* puisse apporter cette solution (Figure 15). Une telle entité posséderait l'avantage de pouvoir être modifiée sur ses groupements aminés et en positions *para* (-R) du groupement thiophénol, ce qui permettra d'enrichir ou appauvrir électroniquement les centres métalliques.

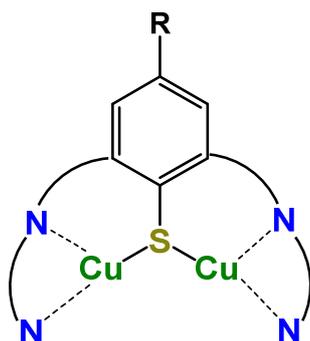


Figure 15. Représentation schématique des complexes  $Cu_2(\mu-S)$ .

Dans ce cadre les deux complexes **(A)**<sup>107</sup> et **(D)**<sup>108</sup> ont été précédemment synthétisés et caractérisés au laboratoire (Figure 16, **A**). Tous deux comportent bien le motif  $Cu_2(\mu-S)$  avec les ions cuivre pontés par le thiophénolate et une sphère de coordination complétée par les atomes d'azotes d'amines tertiaires et de pyridines. Suite à la réduction du pont disulfure des ligands par ajout de sel de cuivre I, **(A)** et **(D)** sont obtenus dans leur état VM. Ils se différencient par le fait que chaque ion cuivre de **(A)** est coordonné par deux atomes d'azote pyridiniques alors que ceux de **(D)** sont coordonnés par un seul. De ce fait **(D)** possède alors deux positions échangeables occupées par une molécule d'eau et un anion triflate ( $OTf^-$ ). De façon surprenante, ils présentent une distance Cu-Cu compatible avec une liaison intermétallique (2,56 Å pour **(A)** et 2,57 Å pour **(D)**). Grâce à la combinaison de techniques expérimentales et théoriques, la confirmation de la présence de la liaison Cu-Cu et d'une valence délocalisée à toute température a été possible.

La différence entre ces deux types de sphères de coordination a eu un effet important sur leur activité  $N_2O_r$ . En effet, **(A)** n'a pas réagi avec  $N_2O$  alors que **(D)** a complètement réagi en 12 min à TA avec un bullage de  $N_2O$  dans la solution. Cela montre l'importance de la présence de positions relativement échangeables pour avoir une activité, ce qui est en accord avec la faible capacité coordinante de  $N_2O$ . Un mécanisme basé sur les résultats expérimentaux et des calculs

théoriques a été proposé (Figure 16, **B**). Il commence par un échange entre la molécule d'eau et N<sub>2</sub>O sur un des ions cuivre de (**D**) pour mener à l'intermédiaire [**1**] (proposé par calcul théorique).

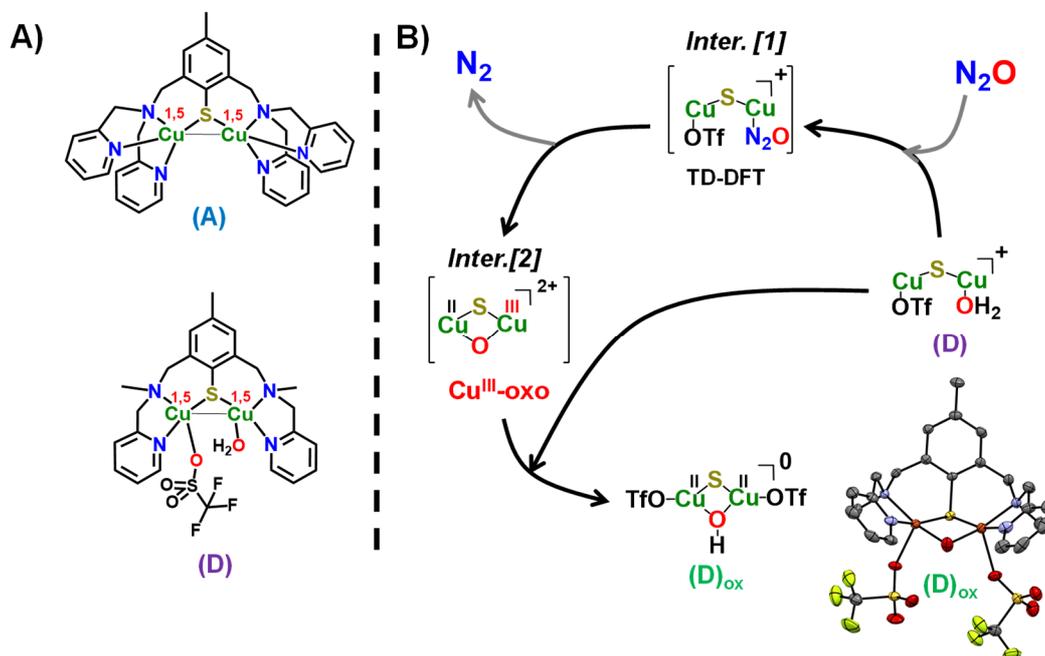


Figure 16. **A**) Complexes VM synthétisés et caractérisés au laboratoire, **B**) mécanisme proposé pour l'activité N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> du complexe (**D**) en conditions stœchiométriques.

Après réduction à deux électrons, N<sub>2</sub> est libéré et un intermédiaire [**2**] VM à haut degré d'oxydation Cu<sup>II</sup>Cu<sup>III</sup>(μ-O) serait formé. Ce type d'espèce VM à haut degré d'oxydation a déjà été mis en évidence dans le cas des complexes analogues de (**A**) comportant des ligands de types phénolate.<sup>109,110</sup> Lors de cette étape, une autre possibilité serait aussi de former un radical par oxydation du ligand.<sup>110</sup> Dans notre cas, cet intermédiaire n'a encore pas pu être capturé expérimentalement, mais est proposé comme étant l'unique possibilité pour obtenir le composé final (**D**)<sub>ox</sub> par antidismutation avec (**D**). Cette espèce oxydée a été obtenue quantitativement et entièrement caractérisée. Le supposé fort potentiel oxydant de [**2**] rend ce mécanisme envisageable. Ces résultats se sont avérés encourageants pour la mise au point de nouveaux catalyseurs pouvant activer N<sub>2</sub>O dans des conditions douces.

#### IV. Objectifs du travail

Les objectifs de cette partie des travaux sur la réduction du N<sub>2</sub>O sont divisés selon deux axes. *D'une part*, synthétiser de nouveaux complexes pouvant appuyer les intermédiaires avancés dans le mécanisme de l'activité N<sub>2</sub>O<sub>r</sub>. Cela permettra de proposer des corrélations structure/activité en fonction des résultats obtenus et ainsi de comprendre quelles sont les modifications électroniques à apporter dans l'environnement du métal pour avoir une meilleure

maîtrise de la réactivité. *D'autre part*, la mise au point d'un système de réduction catalytique en utilisant le complexe **(D)** sera abordée. Si cette approche fonctionne, cela validera la preuve de concept qu'un motif  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  puisse être un bon modèle pour réduire  $\text{N}_2\text{O}$ .

### 1. Synthèse de nouveaux ligands en vue d'une étude structure/activité

Lors du mécanisme de réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  par **(D)**, deux intermédiaires ont été proposés. Dans un premier temps, le passage par l'intermédiaire **[1]** (Figure 16, **B**) proposant la coordination de  $\text{N}_2\text{O}$  sur un seul centre métallique (et non de façon pontante comme dans la  $\text{N}_2\text{O}_r$ ) sera étudié. Pour cela, la synthèse d'un complexe dinucléaire de cuivre dissymétrique (Figure 17,  $\text{L}^{(\text{MAM})(\text{BPA})}$ ) comportant un groupement bidentate en position *ortho* du thiophénolate pontant et tridentate en position *ortho'* permettrait d'avoir une seule position échangeable. Ce complexe, s'il est actif, appuierait que  $\text{N}_2\text{O}$  puisse se coordiner sur un seul centre métallique.

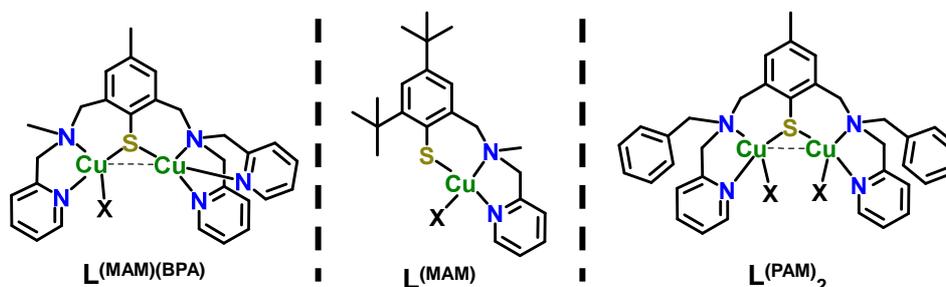


Figure 17. Complexes cibles proposés pour établir une relation structure/activité à propos de la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Pour confirmer le passage par un intermédiaire analogue à **[2]** comportant un motif  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -oxo, la synthèse d'un complexe mononucléaire de cuivre I (Figure 17,  $\text{L}^{(\text{MAM})}$ ) permettrait d'effectuer une réduction bi-électronique de  $\text{N}_2\text{O}$  en formant une espèce  $\text{Cu}^{\text{III}}$  si la réaction a lieu. Afin de favoriser la mononucléarité du complexe, il est nécessaire d'encombrer une des deux positions *ortho* du thiophénolate par un groupement *tert*-butyle. Il a déjà été démontré que des analogues possédant des ligand phénoliques peuvent former des dimères en solution dans le cas contraire.<sup>111</sup> Finalement, le dernier exemple est un complexe comportant des groupements benzyles à la place des groupements méthyles (en comparaison avec le complexe **(D)**). Ce dernier (Figure 17,  $\text{L}^{(\text{PAM})_2}$ ) comporterait alors un ligand potentiellement non innocent, où les carbones  $\text{sp}^2$  aromatiques pourraient être oxydés s'ils sont à proximité d'une espèce fortement oxydante comme l'intermédiaire **[2]**. Ce genre de réactivité a déjà été observée lors de l'activation de  $\text{O}_2$  par des complexes mono et dinucléaires de cuivre.<sup>112</sup>

## 2. Mise au point d'un système de réduction catalytique de N<sub>2</sub>O

D'après la réaction de réduction de N<sub>2</sub>O par la N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> et le mécanisme proposé pour le complexe **(D)**, il est nécessaire d'apporter des protons et des électrons pour avoir une activité catalytique (Figure 18). La source de protons aura pour rôle de participer à la production d'eau et ainsi de libérer la position échangeable permettant la coordination de N<sub>2</sub>O. Il faudra alors choisir un acide avec un pK<sub>a</sub> adapté pour ne pas dégrader le complexe et possédant une base conjuguée non coordinante. En tant que source d'électrons, l'approche choisie sera l'utilisation d'un réducteur sacrificiel possédant un potentiel redox adapté permettant la réduction des complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S). Il sera possible de s'inspirer du domaine de catalyse de réduction de O<sub>2</sub> déjà largement étudiée et dont l'expertise a été apportée grâce à la collaboration avec le Dr. Carole Duboc du laboratoire CIRE dans le cadre du Labex ARCANE. Il sera donc choisi dans un premier temps de développer la catalyse en utilisant un réducteur dérivé du ferrocène et l'acide 2,6-lutidinium. Ces tests permettront, s'ils fonctionnent, d'apporter la preuve de concept que seulement deux ions cuivre puissent être nécessaires pour mettre au point une réduction catalytique de N<sub>2</sub>O.

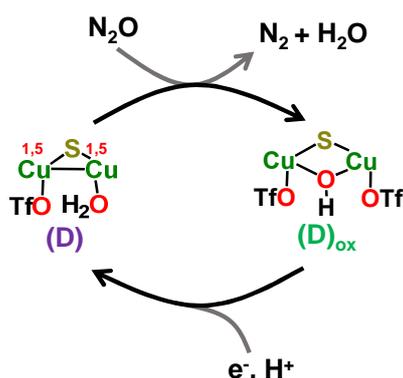


Figure 18. Proposition de système catalytique pour la réduction de N<sub>2</sub>O par **(D)**.

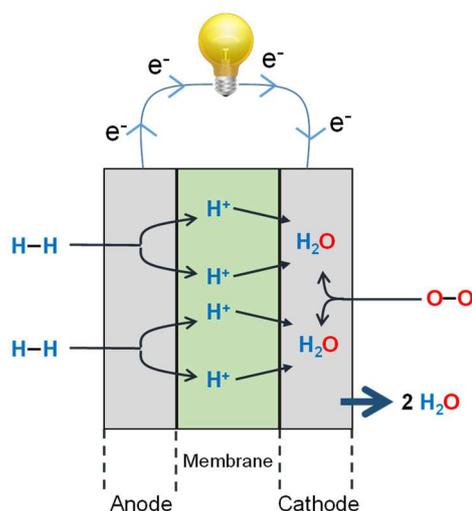
## Partie 2. Quelques généralités sur la réduction catalytique du dioxygène

La réduction de  $O_2$  est un procédé essentiel pour la production d'énergie dans les organismes vivants et le développement de nouvelles technologies. D'une part, elle permet la synthèse d'AdénosineTriphosphate (ATP), source d'énergie pour les réactions essentielles à division cellulaire.<sup>113</sup> D'autre part, cette réduction est une demi-réaction d'intérêt dans les piles à combustible considérées comme les batteries du futur qui alimenteront les maisons, moyens de transport ou encore tout type de matériel électronique. Dans ce cadre, la conception de catalyseurs respectueux de l'environnement et consommant le moins d'énergie possible est un domaine en constante évolution. Concrètement, en présence de protons, le dioxygène est réduit à **deux électrons** pour former du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), ou à **quatre électrons** pour former  $H_2O$  (Tableau 7).

$H_2O_2$  est un oxydant utilisé dans le blanchiment du papier, traitement des eaux usées ou encore pour oxyder des substrats organiques.<sup>114,115</sup> Il est historiquement produit à partir de l'anthraquinone depuis les années 40. Contrairement à la réduction catalytique de  $O_2$ , ce procédé nécessite toujours un apport constant de matière première. De plus, l'extraction aqueuse de  $H_2O_2$  lors du procédé fait face à des contaminations par les composés organiques difficiles à éviter.<sup>114</sup> Localement à Grenoble, la société ARKEMA a fait le choix de produire  $H_2O_2$  par électrolyse depuis 2014. La production par des systèmes bio-inspirés n'est pas sujette à des inconvénients de transports de matières premières, mais est limitée par la stabilité des complexes en présence d' $H_2O_2$ . Un des challenges dans ce domaine est maintenant de concevoir des catalyseurs plus robustes et sélectifs.

Comme il a été énoncé plus tôt, la réduction à **quatre électrons** produisant  $H_2O$  peut directement être utilisée dans les piles à combustible (Figure 19). Ces dernières utilisent l'oxydation du dihydrogène ( $H_2$ ) en protons ( $H^+$ ) à l'anode ( $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ ), pour générer des électrons. Les protons passent alors à travers une membrane pour rejoindre le compartiment cathodique où a lieu la réduction de  $O_2$ . Les électrons libérés lors de l'oxydation de  $H_2$  à l'anode passent à travers un circuit électrique pour alimenter des installations et sont ensuite récupérés à la cathode pour réaliser la réduction de  $O_2$  en  $H_2O$ . En bilan, la pile à combustible fournit de l'énergie en utilisant  $H_2$  et  $O_2$  pour produire  $H_2O$ .

De manière générale, la réduction à un électron de  $O_2$  mène à un intermédiaire superoxyde  $O_2^-$ . Cette espèce ainsi que le peroxy ( $O_2^{2-}$ ) généré par une réduction mono-électronique supplémentaire sont toutes deux référencées comme espèces réactives de  $O_2$  (Reactive Oxygen Species, ROS) et sont capables de dégrader les matériaux utilisés lors des catalyses. Il sera donc important de mettre au point des catalyseurs hautement sélectifs suivant l'application souhaitée.



N°	Demi-équations	E° (V / ENH)
(1)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695
(2)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,229
(3)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,763

Tableau 7. Demi-équations redox de  $O_2$  et potentiels  $v_s$  ENH à pH = 0.

Figure 19. Représentation schématique du fonctionnement d'une pile à combustible.

Les trois principales méthodes permettant de fournir des électrons aux catalyseurs pour permettre cette conversion catalytique sont : l'électrocatalyse supportée<sup>116</sup> (*via* des surfaces conductrices ou des complexes greffés greffés sur électrodes), l'électrocatalyse où les électrons sont directement transmis aux complexes en solution par des électrodes de travail et la catalyse en solution utilisant des réducteurs sacrificiels (Figure 20).<sup>117</sup> Les catalyseurs utilisés aujourd'hui dans les piles à combustible les plus viables énergétiquement sont composés de nanoparticules à base de platine. Ce type de catalyse ne sera cependant pas abordé dans ce manuscrit mais **une attention plus particulière sera portée sur les catalyses utilisant des complexes en solution**. La catalyse avec des complexes de coordination ne constitue pas, pour l'heure, la technologie la plus prometteuse. Elle permet cependant une compréhension fondamentale des cinétiques de réduction, des étapes limitantes et des processus de sélectivité ( $H_2O_2$  *vs*  $H_2O$ ). Ces informations permettent de sélectionner les modifications structurales à apporter pour améliorer les systèmes existants.

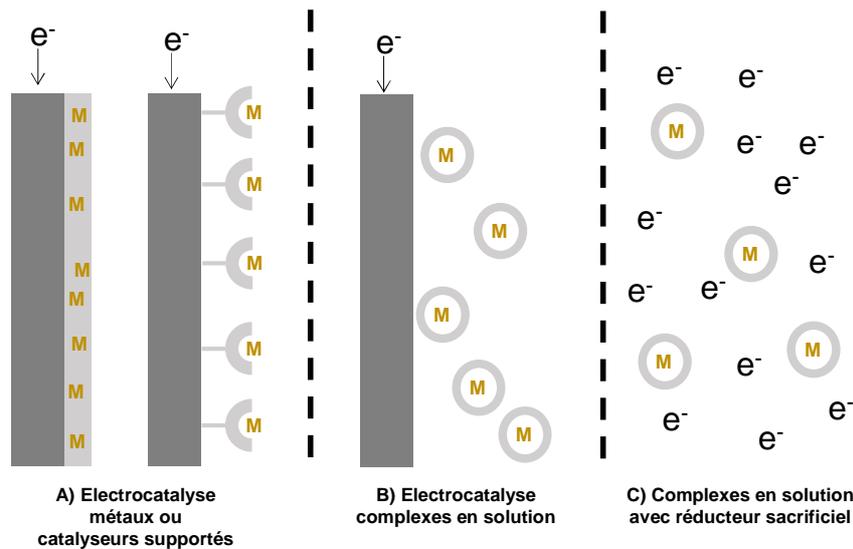


Figure 20. Trois méthodes de réduction catalytiques de O<sub>2</sub> (Code couleur : gris foncé = électrode, gris clair = surface porteuse des métaux ou ligands, **M** = métal, e<sup>-</sup> = électron).

## I. Propriétés de O<sub>2</sub>

Dans ce domaine de réduction catalytique de O<sub>2</sub>, le but principal est de mettre au point des catalyseurs ayant une grande sélectivité ainsi qu'une réduction rapide et durable. Dans un premier temps, il peut être intéressant d'estimer le potentiel de réduction de O<sub>2</sub> dans les conditions expérimentales. Ce potentiel est connu en milieu aqueux dans des conditions standard bien définies en le référant par rapport au potentiel du couple redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (Électrode Normale à Hydrogène, ENH) à pH = 0, à pression atmosphérique (1 atm = 1,013 bar) et à 298,15 K (Tableau 7). Dans ce cadre, le potentiel en solution est donné par l'équation de Nernst :

- $E = E^{0'} - (RT/nF) \ln (a_{ox}^x/b_{red}^y)$

Où : E est le potentiel en solution

E<sup>0'</sup> le potentiel formel du couple concerné

R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T est la température absolue en K

F est la constante de Faraday (96 485 C.mol<sup>-1</sup>)

a est l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur

n est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

Pour plus de simplicité, l'équation de Nernst est plus souvent exprimée en fonction des concentrations en espèces oxydées et réduites du couple redox en question. Dans ce cas, si la température est de 298,15 K, la pression atmosphérique de 1 atm et le pH = 0, l'équation devient :

- $E = E^0 - (0,059/n) \log ([red]^y/[ox]^x)$

Où : [red] et [ox] les concentrations en réducteur et oxydant  
y et x les coefficients stœchiométriques de l'espèce réduite et oxydée dans la demi-équation redox.

La difficulté est que même pour des études dans l'eau, les catalyses reportées dans la littérature sont rarement réalisées dans les conditions standards car elles utilisent des pH et des pressions différents. Le potentiel redox du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O varie alors suivant l'équation dérivée de l'équation de Nernst :

$$E = E^0 - 0,0591 \log (P_{O_2}^{-1/4}[H^+]^{-4})$$

Où : E<sup>0</sup> est le potentiel standard du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
P<sub>O<sub>2</sub></sub> est la pression en O<sub>2</sub>  
[H<sup>+</sup>] la concentration en H<sup>+</sup>

Par cette équation, on remarque que le changement de potentiel est bien moins sensible au changement de pression qu'au changement de pH. Pour donner un ordre d'idée, le potentiel diminue alors d'environ 0,06 V lorsque le pH diminue d'une unité.

Il faut cependant rappeler que les valeurs énoncées ci-dessus sont valables uniquement en milieu aqueux. Or, les complexes de coordination sont généralement peu solubles dans l'eau et sont utilisés dans des solvants organiques. Il est beaucoup plus difficile de déterminer le potentiel de réduction de O<sub>2</sub> en solvant organique puisqu'il va dépendre du pKa et de la concentration de l'acide, du solvant et de l'électrolyte (dans le cas d'une électrocatalyse). Pour le déterminer, il faudrait que les formes acides et basiques soient toutes deux présentes en solution dans le solvant de catalyse (milieu tampon). Puisque l'eau fait partie de l'équation redox de réduction de O<sub>2</sub>, sa concentration influencera aussi le potentiel redox du couple. En général, à moins que des précautions soient prises pour manipuler en milieu anhydre, la concentration exacte d'eau est inconnue en début de catalyse.

Afin de comparer tous les potentiels redox des espèces organiques, L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union Of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) recommande de tous les référencer par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (*vs* Fc<sup>+/0</sup>). Le potentiel des espèces en solution peut être facilement reporté par rapport à ce couple en mesurant

son potentiel dans les conditions de manipulation (*cf.* chapitre II). Pour aider à la conversion des potentiels, il faut savoir que  $E_{\text{vs Fc}^{+/0}} = E_{\text{vs ENH}} - 0,630 \text{ V}$ . Par exemple si l'on veut convertir le potentiel du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  originellement déterminé dans l'eau à  $\text{pH} = 0$  :  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 (\text{vs Fc}^{+/0}) = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 (\text{vs ENH}) - 0,63 = 1,23 - 0,63 = 0,60 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ .

Puisque  $\text{O}_2$  est le substrat d'intérêt, il est important de déterminer sa concentration dans le milieu des catalyses. La loi de Henry relie sa solubilité à la pression partielle des gaz utilisés. Les études étant souvent réalisées à pression atmosphérique, la solubilité de  $\text{O}_2$  dans l'eau pure est de 1,2 mM. Ce paramètre est influencé par la concentration en ions en solution puisqu'elle diminue jusqu'à 1,0 mM dans une solution de KCl à 0,8 M. Il serait donc important de garder ces variations à l'esprit pour la mise au point d'une réduction électrocatalytique.  $\text{O}_2$  est généralement plus soluble en milieu organique. Ses concentrations dans divers solvants sans électrolyte à  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$  sont répertoriées Tableau 8.

Solvant	Solubilité (mM)
Acétone	11,4
Méthanol	10,3
Ethanol	10,0
Acétonitrile	8,1
N,N-Diméthylformamide	4,8
$\text{H}_2\text{O}$	1,2

Tableau 8. Exemples de solubilités de  $\text{O}_2$ .

## II. Paramètres importants en réduction catalytique de $\text{O}_2$ utilisant des réducteurs sacrificiels

La réduction catalytique de  $\text{O}_2$  en milieu protique utilisant des réducteurs sacrificiels comme source d'électrons est l'approche choisie dans ce manuscrit. Pour caractériser les systèmes testés et apporter des réponses permettant de les optimiser, il est important de comprendre les conditions agissant sur la sélectivité et les cinétiques de réduction. Pour cela, des paramètres clés, dépendant des conditions de catalyse telles que le solvant, la source de protons, le réducteur sacrificiel et le catalyseur, seront déduit directement des tests. La comparaison des systèmes existants représente

pour le moment un vrai challenge puisque peu d'entre eux sont étudiés dans les mêmes conditions. Ci-dessous seront définis les paramètres permettant de mettre en évidence :

- Le potentiel redox en solution.
- Le Turn Over Number (TON), témoignant de la stabilité des catalyseurs,
- Le Turn Over Frequency (TOF), témoignant de l'efficacité des catalyseurs.

Premièrement, le potentiel en solution est défini par la loi de Nernst en utilisant le couple redox du réducteur sacrificiel présent en excès en solution. Pour un couple redox effectuant une réduction mono-électronique à 298,15 K, l'équation est la suivante :

$$E = E_{1/2} - 0,059 \log\left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}\right)$$

Où :  $E_{1/2}$  est le potentiel de demi-vague (mesuré lors des analyses)

Le potentiel en solution est dépendant du potentiel thermodynamique du réducteur utilisé et du rapport des concentrations entre sa forme réduite et sa forme oxydée. Si le réducteur a un potentiel de **100 mV inférieur** au potentiel du catalyseur, alors il est considéré que **tout le catalyseur sera sous sa forme réduite** (indépendamment de la concentration en réducteur). *A contrario*, si le **potentiel de réduction est proche ou supérieur** au potentiel du complexe, la réaction sera plus lente car **tout le complexe ne sera pas réduit**.<sup>117</sup> Il sera important de garder à l'esprit que la valeur du potentiel en solution n'est pas égale au potentiel thermodynamique du couple en question ( $E_{1/2}$ ), mais qu'elle dépend du rapport des concentrations en espèces réduites et oxydées ( $[\text{red}]/[\text{ox}]$ ). Pour donner un ordre de grandeur, si  $[\text{red}] = 10 \times [\text{ox}]$  alors le potentiel en solution est 59 mV inférieurs à  $E_{1/2}$ . En général, un large excès de réducteurs est utilisé et le rapport  $[\text{red}]/[\text{ox}]$  varie rapidement au cours de la réaction. Ceci implique alors que le potentiel de la solution de catalyse varie rapidement lors des tests.

La deuxième problématique est la définition du TOF lui-même dans ces conditions. Ce paramètre correspond aux nombres de molécules de substrats consommées ou de produit formées par unité de temps. Dans ce type d'activité, les catalyses sont trop rapides pour pouvoir déterminer les quantités de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  produites en temps réel. Cependant, il est possible de suivre par UV-Vis la formation de l'espèce oxydée du donneur d'électrons au maximum de son absorbance ( $\lambda_{\text{max}}$ ). Il faut alors idéalement utiliser des sources d'électrons possédant des  $\lambda_{\text{max}}$  à des énergies où les autres composés utilisés n'absorbent pas. La réduction catalytique de  $\text{O}_2$  se traduit par une augmentation d'absorbance correspondant à l'accumulation de la forme oxydée. Sur la courbe présentée (Figure 21), **trois zones** peuvent être distinguées : un **premier plateau**, puis une **zone**

**d'augmentation de l'absorbance** et finalement **un deuxième plateau**. De plus, un **petit pic d'absorbance** est observable au début de la **zone d'augmentation de l'absorbance**. Le **premier plateau** correspond à une solution contenant les protons, les électrons et O<sub>2</sub> avant ajout de catalyseur. Son allure plate témoigne que O<sub>2</sub> ne réagit pas avec le réducteur et les protons. Ensuite le petit pic au début **zone d'augmentation de l'absorbance** témoigne de l'injection d'une solution de complexe au mélange. L'augmentation de l'absorbance provient ensuite de l'accumulation de la forme oxydée du donneur d'électron. La dernière zone concernant le **plateau d'absorbance** représente le moment où soit tout le réducteur a été entièrement consommé, soit le catalyseur est devenu inefficace. **Trois informations importantes** peuvent être extraites de cette courbe.

Premièrement, il est possible de déterminer la cinétique de formation de la forme oxydée du donneur d'électrons par UV-Vis. Le TOF<sub>max</sub> peut alors être mis en évidence en utilisant l'accumulation de ce dernier au cours du temps. Il sera décidé de le calculer en utilisant la pente de la tangente prise en début de catalyse et en la divisant par le coefficient d'extinction molaire de l'espèce oxydée ainsi que la concentration en catalyseur :

$$\text{TOF}_{\text{max}} = \frac{a}{\epsilon_{\text{ox}} \times [\text{cat}]}$$

Où : a est la pente de la tangente

$\epsilon_{\text{ox}}$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce oxydée en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

[cat] est la concentration en catalyseur en M

De cette façon, le TOF<sub>max</sub> permet de comparer les cinétiques au début de catalyse lorsque la totalité du catalyseur, du réducteur et de l'acide sont présents et commencent à réagir.

Deuxièmement, il est aisé de déterminer le temps nécessaire à la consommation du réducteur sacrificiel par lecture directe (temps correspondant à l'augmentation de l'absorbance). Ce paramètre est important pour caractériser la catalyse dans sa globalité.

Finalement, il est aussi important de connaître le TON<sub>max</sub> réalisé lors de la catalyse. Il correspond au nombre total de molécules de substrats converties ou de produit formées. Dans le cas de la réduction catalytique de O<sub>2</sub> utilisant un réducteur sacrificiel, il est possible de se référer à l'accumulation de l'espèces oxydées de ce dernier au cours de la réaction. En rapportant la concentration de cette nouvelle espèce à la quantité de catalyseur en solution, ce paramètre se calcule de la façon suivante :

$$\text{TON}_{\text{max}} = [\text{ox}]_{\text{finale}} / [\text{cat}]$$

Où :  $[ox]_{finale}$  est la concentration en espèce oxydée finale en mol.L<sup>-1</sup>  
 $[cat]$  est la concentration en catalyseur en mol.L<sup>-1</sup>

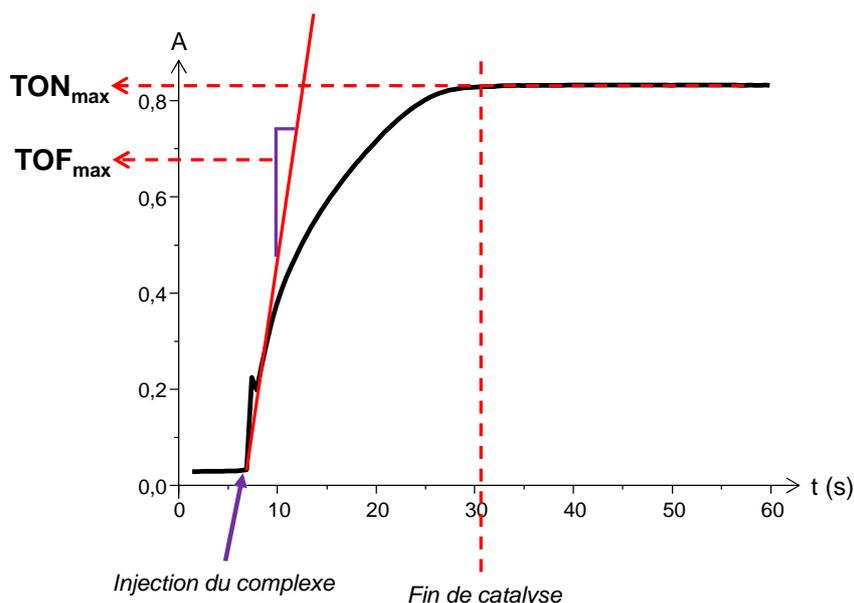


Figure 21. Courbe de l'évolution de l'absorbance au  $\lambda_{max}$  de l'espèce oxydée du donneur d'électrons en fonction du temps lors de la réduction catalytique de O<sub>2</sub>.

En conclusion, il est notable que la compréhension des facteurs permettant d'influencer ces paramètres sera la clé permettant l'optimisation des catalyses. Le changement de nature des acides, réducteurs, solvants et catalyseurs ainsi que de leurs concentrations en solution peut potentiellement apporter des informations sur les étapes limitantes des catalyses. L'objectif est de mettre au point des systèmes avec un TOF<sub>max</sub> et TON<sub>max</sub> les plus élevés possible.

### III. Comment activer O<sub>2</sub> ? Exemple de la bio-inspiration

O<sub>2</sub> est communément utilisé dans son état singulet (état stable) par les organismes aérobies. Afin de s'en servir, la nature utilise principalement des centres métalliques permettant son activation réductrice. De façon générale, le transfert d'un premier électron vers O<sub>2</sub> génère une espèce superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Figure 22). L'apport d'un électron supplémentaire couplé à la protonation de la nouvelle espèce permet de former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En milieu protique, ce dernier peut à nouveau être réduit à deux électrons pour former de l'eau (*via* des intermédiaires proposés).

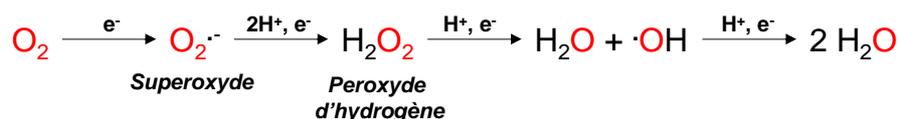


Figure 22. Intermédiaires de réduction de O<sub>2</sub>.

Tous les intermédiaires de réduction de O<sub>2</sub> (superoxyde, peroxydes, etc.) sont considérés comme des espèces réactives de l'oxygène (Réactive Oxygen Species, ROS) car elles sont capables de réaliser de nombreuses réactions d'oxydation dont certaines seront détaillées ci-dessous.

Dans le cas des métalloenzymes et des complexes de coordination activant O<sub>2</sub> par sphère interne (*i.e.* coordination concomitante à la formation du superoxyde), plusieurs intermédiaires peuvent être formés dans les cas des centres mono ou bimétalliques (Figure 23).<sup>118</sup> Toutes les activations commencent par la formation d'un intermédiaire superoxo (comme énoncé précédemment). Ce dernier est peut-être réduit à un électron supplémentaire pour former l'intermédiaire peroxo coordiné. Il peut ensuite être protoné dans le cas des centres monométalliques (Figure 23, **A**) pour former un intermédiaire hydroperoxo. Pour les centres à Fer monométalliques, la liaison O-O peut subir soit une homolyse pour former un intermédiaire Fe<sup>IV</sup>=O, soit une hétérolyse pour former un intermédiaire Fe<sup>V</sup>=O. Pour les centres bi-métalliques, l'intermédiaire peroxo peut être réduit une fois de plus à deux électrons (un de chaque centre) pour former un intermédiaire oxo (Figure 23, **B**). Cet équilibre est particulièrement courant chez les enzymes à cuivre. Tous ces intermédiaires représentés ici catalysent des réactions d'oxydation en biologie. La problématique est qu'ils sont difficiles à caractériser car ils sont trop réactifs pour être observés à TA. C'est pourquoi ces intermédiaires sont généralement proposés par approche théorique. Dans ce cadre, la synthèse de complexes bio-inspirés pouvant être manipulés dans des solvants organiques à basse température permet la capture de ces ROS et d'appuyer la chimie théorique sur la proposition des intermédiaires réactionnels.

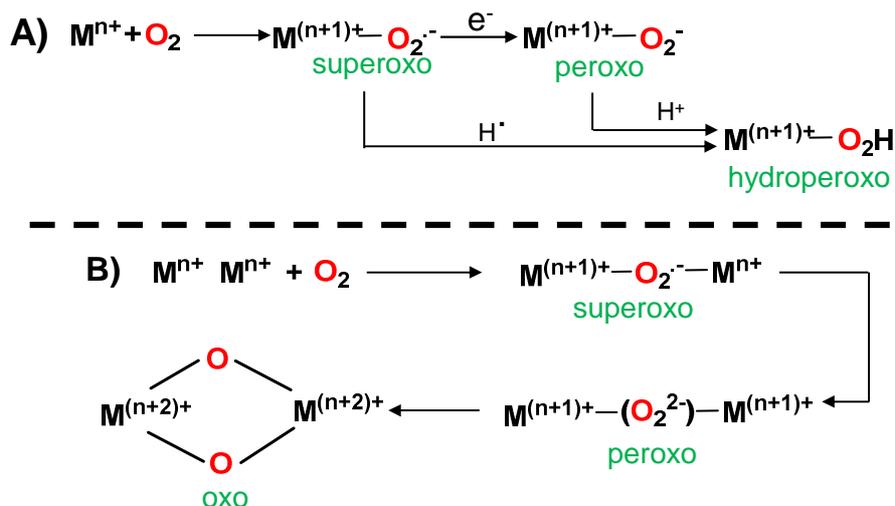


Figure 23. Intermédiaires de réduction de O<sub>2</sub> par des centres **A)** monométalliques et **B)** bimétalliques.

Les métalloenzymes activant O<sub>2</sub> utilisent principalement des centres à Fe ou à Cu. La caractérisation de leurs sites actifs ainsi que les propositions de leurs mécanismes ont inspiré le design de nombreux complexes pouvant être utilisés en catalyse de réduction de O<sub>2</sub>.<sup>119,120</sup> Parmi les exemples qu'il est possible de trouver dans la nature, on peut citer les enzymes comportant des sites à fer hémique comme le cytochrome P 450 (participant au métabolisme oxydatif des molécules organiques) et l'hémoglobine (transport du dioxygène).<sup>121</sup> Il existe aussi des sites à fer non-hémique tels que la Méthane Mono-Oxygénase soluble<sup>122</sup> (catalysant l'oxydation du méthane en méthanol) ou la cystéine dioxygénase utilisant un site mononucléaire de fer (régulation de la cystéine).<sup>118</sup>

Il existe aussi des sites hétérobimétalliques Fe-Cu. C'est le cas de la cytochrome-c-oxydase comportant un centre avec une unité à fer hémique et une unité à cuivre catalysant la réduction de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O lors de la dernière étape de la chaîne respiratoire.<sup>123</sup>

De nombreuses fonctions peuvent aussi être assurées chez les organismes vivants par des centres uniquement à cuivre activant O<sub>2</sub>. Par exemple l'hémocyanine utilise un site dinucléaire de cuivre pour le transport d'oxygène chez certains mollusques.<sup>124</sup> Certaines métalloenzymes à cuivre comme la Galactose Oxydase<sup>125</sup> sont aussi capable d'oxyder des molécules organiques (site mononucléaire de cuivre) ou la Tyrosinase<sup>120</sup> (site dinucléaire de cuivre). Un autre cas particulier est le groupe des MultiCopper Oxydases (MCO) utilisant cette fois-ci un centre mononucléaire de cuivre à proximité d'un centre trinucléaire de cuivre pour réduire directement O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O.<sup>126</sup> Dans de la suite de cette sous-partie, il sera choisi de détailler le mécanisme de trois des exemples énoncés ci-dessus afin de mettre en évidence comment O<sub>2</sub> est activé par de tels sites actifs.

Une première source de bio-inspiration pour l'activation réductrice de  $O_2$  est le cytochrome P450 (Figure 24, **A**).<sup>127</sup> Cette métalloenzyme se trouve dans de nombreux organismes tels que des plantes, des bactéries, des champignons, des insectes, l'homme, etc. et participe au métabolisme oxydatif des molécules organiques. Elle est capable de réaliser l'oxydation de liaisons C-H grâce à un site mononucléaire de fer coordonné par un ligand de type porphyrinique et possédant une cystéine en position axiale. Son cycle catalytique proposé commence par la réduction à un électron de  $O_2$  par l'espèce  $Fe^{II}$  pour former un intermédiaire  $Fe^{III}$ -superoxo (Figure 24, **B**).<sup>128</sup> Une réduction supplémentaire couplée à une protonation permet de former une espèce  $Fe^{III}$ -hydroperoxo. Après ajout d'un deuxième proton et perte d'une molécule de  $H_2O$ , cette entité évolue en un intermédiaire  $Fe^{IV}$ -oxo comportant un radical localisé sur le ligand. Cette dernière espèce est considérée comme active pour l'hydroxylation d'une liaison C-H. Elle réalise l'abstraction radicalaire d'un hydrogène pour mener à un intermédiaire  $Fe^{IV}$ -hydroxo et à la génération d'un groupement organique radicalaire  $R'$ . Tous deux réagissent alors ensemble pour former un alcool ( $R-OH$ ) et régénérer l'espèce active de départ à  $Fe^{II}$ . Cette métalloenzyme est une source d'inspiration de la première grande classe de complexes que l'on nommera par la suite les **catalyseurs à ligands macrocycliques**. Ces derniers, comportant des ligands porphyriniques ou d'autres macrocycles, sont largement utilisés en électrocatalyse en milieu homogène et semblent être les plus stables (TON élevé) et efficaces (TOF élevé).<sup>117</sup>

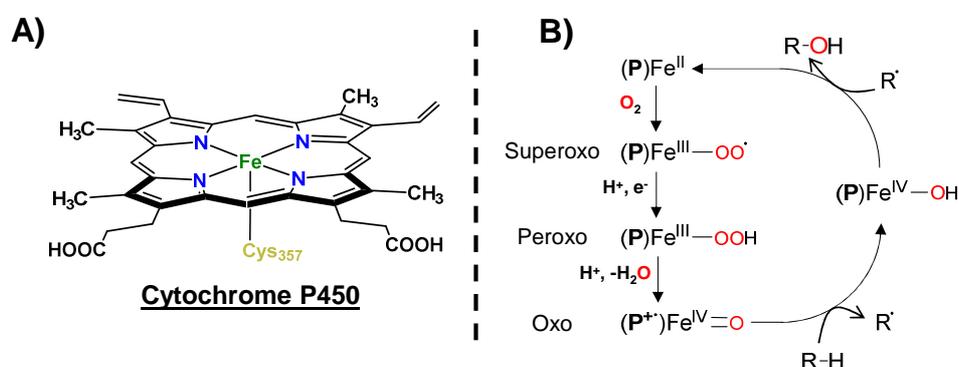


Figure 24. **A**) Représentation du cytochrome P450 et **B**) mécanisme simplifié d'oxydation d'une liaison C-H par le cytochrome P450 avec **P** = ligand de type porphyrinique.

Puisque lors de ces travaux des complexes dinucléaires de cuivre sont utilisés, il peut aussi être intéressant de comprendre comment fonctionnent des métalloenzymes capables d'activer  $O_2$  avec un site actif de cette nucléarité. Un des exemples est la Tyrosinase (**Tyr**), présente chez certaines bactéries, champignons et insectes. Elle est capable d'oxyder les phénols en *o*-quinones (*via* un intermédiaire *o*-catechols).<sup>120</sup> Grâce à cette capacité, elle catalyse l'oxydation de la tyrosine en L-dopaquinone, un précurseur dans la biosynthèse des pigments de mélanine. Cette enzyme

possède un centre dinucléaire de cuivre où chacun est coordonné par trois ligands histidines (Figure 25).

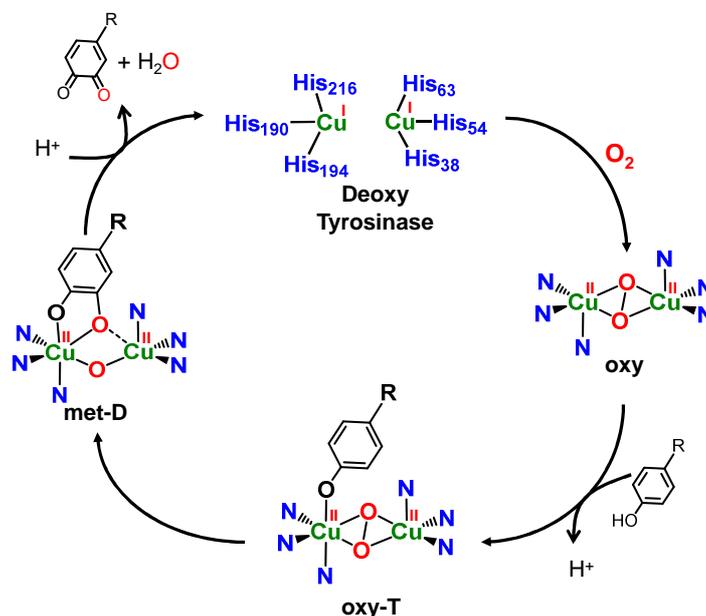


Figure 25. Mécanisme proposé pour l'activité de la **Tyr**.

La distance Cu-Cu varie de 2,9 à 4,9 Å suivant les organismes et les conditions dans lesquelles l'enzyme a été cristallisée.<sup>120</sup> Il est proposé que son cycle catalytique commence avec la réduction de O<sub>2</sub> par la forme réduite **deoxy** de la **Tyr**. Après la formation de l'intermédiaire peroxy (**oxy**), un phénol viendrait se coordiner sur un des ions cuivre pour former l'intermédiaire clé enzyme-oxygène-phénol de la réaction (**oxy-T**). La proximité du peroxy et du cycle aromatique permet alors l'oxydation en position *ortho* du phénol pour former l'*o*-catechol qui reste coordonné (**met-D**). La protonation de cet intermédiaire entraîne l'élimination réductrice de l'*o*-quinone et la régénération de la forme **deoxy**.

Finalement, la réduction à 4 e<sup>-</sup> de O<sub>2</sub> dans les MultiCopper Oxidase (**MCO**) permettra d'aborder pour la première fois cette activité catalysée par un centre métallique. Toutes les **MCO** comportent un centre trinucléaire de cuivre (**TNC**) coordonnés par des histidines capables de réduire O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O et un centre mononucléaire de cuivre (**T1**) transférant les électrons nécessaires à la réduction.

Ces métalloenzymes sont classées en deux *sous-groupes* en fonction de la structure de leurs centres **T1** et de leurs affinités avec des sources d'électrons (substrats) différentes. Les membres du *premier groupe* sont ceux utilisant des électrons provenant de l'oxydation de substrats organiques. Dans ce cadre, l'exemple le plus étudié est celui des laccases<sup>126</sup> car elles sont capables d'oxyder la

lignine (polymère naturel) en diverses molécules organiques.<sup>129</sup> Les **MCO** du deuxième groupe sont celles utilisant des substrats métalliques. Dans ce cadre, la Ferroxidase (Fet3p) intervenant dans le métabolisme du fer oxyde les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Le mécanisme de réduction de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  par cette dernière a été proposé par l'équipe d'E. I. Solomon (Figure 26).<sup>130,131</sup> Il commence avec la réduction bi-électronique de  $\text{O}_2$  par le centre entièrement réduit pour former un intermédiaire peroxy entre **T1** et un des ions cuivre II du **TNC**. Une réduction bi-électronique supplémentaire de l'intermédiaire peroxy permet de couper la liaison O-O pour mener à l'intermédiaire entièrement oxydé comportant un pont hydroxo au sein du **TNC** et un anion  $\text{O}^{2-}$  lié entre **T1** et le **TNC**. La réduction/protonation à 4 électrons et 3 protons de ce dernier permet de régénérer la forme réduite active de l'enzyme et de libérer deux molécules d'eau. Cette réaction réalisée par les **MCO**, couplées à l'oxydation du glucose à l'anode, peut être utilisée pour concevoir des biopiles à combustible, considérée comme un espoir de production d'énergie *in vivo*.<sup>132</sup> De plus, les **MCO** présentent l'avantage d'être énergétiquement plus efficace que le platine. La limite de cette approche pour le moment est la faible stabilité des enzymes ce qui ne permet pas d'activité durable.

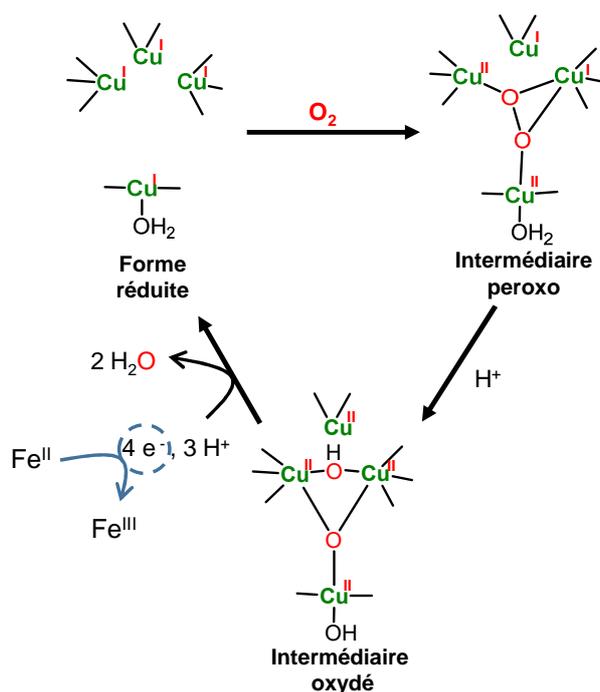


Figure 26. Mécanisme proposé pour la réduction de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  par la **MCO** Fet3p.

Ces deux derniers centres à cuivre provenant de la **Tyr** et la **MCO** font partie du champ d'inspiration de la deuxième grande classe de complexes que l'on nomme les **catalyseurs à ligands non macrocycliques**. Ces travaux seront de bonnes références pour comprendre les

comportements que peuvent avoir les catalyseurs en solution. Lors de la réduction de  $O_2$ , la sélectivité des catalyses ( $H_2O_2$  vs  $H_2O$ ) dépendra de la réactivité des intermédiaires **peroxo** formés. Ils pourront soit réagir avec  $2 H^+$  pour libérer  $H_2O_2$ , soit réagir avec  $4 H^+$  et  $2 e^-$  pour former  $2 H_2O$ . Il paraît alors maintenant plus évident que les façons d'apporter des protons et/ou des électrons à cet intermédiaire seront des facteurs majeurs pour favoriser la production d'un de ces produits par rapport à l'autre.

#### IV. État de l'art sur la réduction catalytique de $O_2$ en milieu homogène avec des réducteurs sacrificiels

La réduction de  $O_2$  par des catalyseurs, souvent bio-inspirés, est un domaine en plein essor. Comme énoncé plus tôt, cette étude sera réalisée sur les complexes à cœur  $Cu_2(\mu-S)$  en utilisant des réducteurs sacrificiels. Pour cela, il est nécessaire de choisir des sources de protons et d'électrons permettant la formation de  $H_2O_2$  ou  $H_2O$ . L'apport des protons se fait généralement par des acides tels que  $HClO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CF_3COOH$ , 2,6-lutidium, etc. Ce choix est crucial car (i) un pKa trop bas pourrait dégrader les complexes et (ii) la base conjuguée peut éventuellement être un bon ligand des complexes, ce qui changerait leurs structures et leurs propriétés. L'apport d'électrons peut quant à lui se faire *via* divers réducteurs sacrificiels possédants de valeurs de  $E_{1/2}$  très variées.<sup>133</sup> La classe de réducteur se prêtant bien à ce type d'étude provient du ferrocène et de ses dérivés (Tableau 9). Suivant les groupements introduits sur le ferrocène, il est possible de moduler son potentiel redox de +0,64 à -0,49 V vs  $Fc^{+/0}$ . Il est important de noter que les propriétés de ces réducteurs et de leurs formes oxydées sont dépendantes du solvant.<sup>134-137</sup>

Réducteur	Solvant	$E_{1/2}$ (V vs $Fc^{+/0}$ )	$\lambda_{max}$ $XnFc^+$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )	Réf.
(1,1'-( $CF_3$ ) <sub>2</sub> )Fc		0,64			117
(1,1'-diacétyl)Fc		0,49			117
Br <sub>2</sub> Fc	PhCN	0,35	700	180	138
(acétyl)Fc		0,27			117
BrFc	PhCN	0,17	620	320	138
Fc	CH <sub>3</sub> CN	0	617	410	117,136,138
MeFc		-0,06			117
Me <sub>2</sub> Fc	CH <sub>3</sub> CN	-0,10	650	290	117,138,139
OMeFc		-0,12			117,139
Ph <sub>2</sub> NFc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0,21	1014	2675	139

Me <sub>3</sub> Fc		-0,27			117
H <sub>2</sub> NFc		-0,37			117
Me <sub>8</sub> Fc	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-0,42	750	410	138,139,140
Me <sub>10</sub> Fc	CH <sub>3</sub> CN	-0,49	778	495	117,139,140

Tableau 9. Sélection de réducteurs sacrificiels dérivés du ferrocène ainsi qu'un récapitulatif de leurs potentiels redox et des propriétés spectroscopiques de leurs formes oxydées (ferrocérium, Fc<sup>+</sup>).

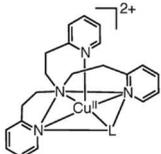
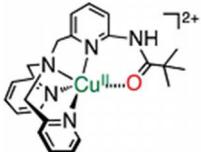
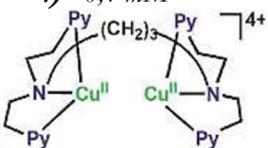
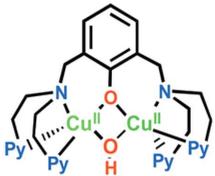
Comme énoncé plus tôt, il est difficile de comparer les résultats de la littérature entre eux car chaque équipe utilise différents acides, réducteurs, solvants et caractérise cette activité de leur propre façon. Des conditions standard n'ont pour le moment pas encore été établies. Afin de pouvoir apporter une vue d'ensemble sur l'état de l'art, une étude générale où toutes les conditions seraient reportées précisément ainsi que les TON<sub>max</sub>, TOF<sub>max</sub> et les quantifications de produit serait nécessaire. Une sélection d'exemples comparables entre eux a été réalisée (Tableau 10). Une discussion pourra alors être apportée sur leurs efficacités avec les TON effectués (par rapport au réducteur sacrificiel) en un temps donné. Un rapprochement entre les conditions utilisées et la sélectivité des complexes en production de H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourra aussi être envisagé. L'étude des TOF n'est cependant pas courante dans ce domaine et le manque de données empêche une corrélation justifiée. Pour rappel, les TON et TOF seront donnés par rapport à la consommation du réducteur sacrificiel et non par rapport à la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O puisque les catalyseurs ne sont pas tous sélectifs à 100 %.

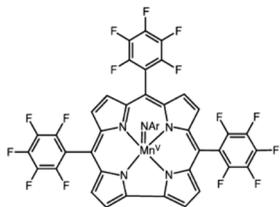
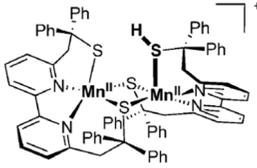
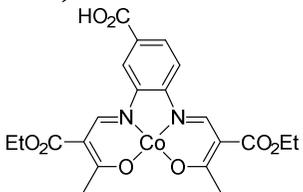
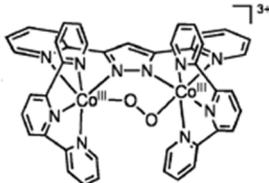
Parmi ces exemples, il est possible de discerner des complexes à Cu, Mn, Fe et Co comportant des ligands macrocycliques ou non. Trois complexes de cuivre **1**), **3**) et **4**) sont sélectifs pour la réduction à 4 e<sup>-</sup> produisant H<sub>2</sub>O en présence des réducteurs dérivés du ferrocène les plus forts comme Me<sub>8</sub>Fc et Me<sub>10</sub>Fc. Le complexe **3**) semble le plus rapide des trois avec 50 TON en 40 s. Un analogue de **1**) avec une géométrie pyramidale à base carrée (complexe **2**), comportant des unités coordinantes plus espacées) a été testés avec Me<sub>2</sub>Fc, réducteur plus faible, et réduit O<sub>2</sub> à deux électrons seulement. Cela pourrait signifier que la sélectivité envers H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> serait favorisée par l'utilisation d'espèces moins réductrices. Le dernier complexe à cuivre **5**) s'est quant à lui montré sélectif pour la réduction de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en utilisant Me<sub>10</sub>Fc comme réducteur à 273 K. Ce cas est intéressant car il comporte un ligand très proche de celui du complexe **(A)** à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S) ou l'entité thiophénolate est remplacée par une entité phénolate. Curieusement, sa sélectivité en faveur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se voit diminué à TA (55 %). Ce complexe est le premier centre à cuivre réduisant O<sub>2</sub> à deux électrons en utilisant Me<sub>10</sub>Fc. Les études approfondies à 273 K ont mis en évidence une catalyse réalisant 25 TON en 2800 s ce qui est plus lent que les complexes **3**) et **4**).

Pour les complexes de Mn, deux exemples sont donnés dont un avec ligand macrocyclique **6**) et un avec ligand non macrocyclique **7**). En les comparant, il est notable que **6**) est plus lent que **7**) mais fonctionne plus longtemps (1700 s). Tous deux produisent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec une meilleure sélectivité pour le complexe à ligand macrocyclique. **7**) est le 2<sup>ème</sup> des complexes énoncés capable de réduire O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en utilisant Me<sub>10</sub>Fc comme réducteur sacrificiel. Ensuite, trois exemples utilisant des complexes de cobalt sont reportés dont un avec ligand semi-macrocyclique **8**), un avec ligand non macrocyclique **9**) et un avec ligand macrocyclique **10**). **8**) et **9**) sont très efficaces avec des TON supérieurs à 30 en 10 secondes et encore une fois une stabilité plus grande pour le complexe avec le ligand macrocyclique (TON élevé). La catalyse utilisant un réducteur sacrificiel faible (Me<sub>2</sub>Fc) est ici aussi sélective pour la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le complexe **9**) est quant à lui sélectif pour la formation d'eau avec Me<sub>8</sub>Fc. Le dernier exemple **11**) est un analogue synthétique du site actif du cytochrome-c-oxydase. Ce catalyseur hétérodinucléaire Cu/Fe réalise la réduction catalytique de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O en présence de Me<sub>10</sub>Fc. Il semble être un des complexes les plus stables parmi les catalyseurs présentés, mais possède une cinétique relativement lente avec 1000 TON en 1000 s. Ces travaux ont cependant mis en évidence des intermédiaires de réduction de O<sub>2</sub> permettant de mieux comprendre le fonctionnement de l'enzyme possédant ce site actif.

Il est possible discerner quelques tendances parmi les exemples présentés. En effet, les catalyseurs capables de réduire catalytiquement O<sub>2</sub> avec des réducteurs faibles tels que Me<sub>2</sub>Fc produisent majoritairement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alors que les catalyseurs utilisant des réducteurs plus forts comme Me<sub>8</sub>Fc ou Me<sub>10</sub>Fc génèrent principalement H<sub>2</sub>O. Deux cas particuliers ont été mentionnés avec les complexes **5**) et **7**) produisant principalement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> même en utilisant des réducteurs forts. Comme énoncé précédemment, l'étape importante de réduction de O<sub>2</sub> influençant la sélectivité est la réactivité de l'intermédiaire peroxo. En plus de la nature de l'intermédiaire elle-même, la cinétique de réaction peut être influencée par la concentration et le potentiel redox du réducteur sacrificiel, ainsi que par la concentration et le pKa du donneur de proton. Ceci est cohérent avec le fait qu'un réducteur fort contribuerait principalement à une sélectivité en faveur de H<sub>2</sub>O. D'autre part, il semble que les complexes à ligands macrocycliques soient plus stables en solution que ceux comportant des ligands non macrocycliques. Même si toutes les catalyses énoncées ci-dessus fonctionnent, il a été remarqué que le potentiel des réducteurs utilisés n'est pas toujours assez bas pour réduire les complexes étudiés. Cela semble possible car les complexes sont généralement des pré-catalyseurs générant de nouvelles espèces qui possèdent les propriétés nécessaires pour permettre une telle activité.

À ce jour, aucune étude stœchiométrique ou catalytique de réduction de  $O_2$  avec des complexes de cuivre à environnement soufre/azote a été réalisée. La mise au point de tels systèmes permettrait de proposer des corrélations structure/activité sur l'influence de l'atome de soufre coordinant les centres métalliques pour activer  $O_2$ .

Catalyseur	Solvant	Source de H <sup>+</sup>	Source d'e <sup>-</sup>	Equivalents Cat/e <sup>-</sup> /H <sup>+</sup>	TON	t(s)	TOF (s <sup>-1</sup> )	Sélectivité H <sub>2</sub> O vs H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réf.
<p>1) 0,09 mM</p> 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	Me <sub>10</sub> Fc 1,5 mM	1/17/?	5	-	17	H <sub>2</sub> O	141
<p>2) 0,04 mM</p> 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub> 40 mM	Me <sub>2</sub> Fc 10 mM	1/250/1000	250	6000	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	142
<p>3) 0,04 mM</p> 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH 25 mM	Me <sub>10</sub> Fc 2,0 mM	1/50/625	50	~40	-	H <sub>2</sub> O	143
<p>4) 0,1 mM</p> 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH 10 mM	Me <sub>10</sub> Fc 3,0 mM	1/30/100	30	1000	-	H <sub>2</sub> O	144
<p>5) 0,04 mM</p> 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH 3,0 mM	Me <sub>10</sub> Fc 1,0 mM	1/25/75	<b>273 K :</b> 25	<b>273 K :</b> 2800	-	<b>273 K :</b> 100% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  <b>298 K :</b> 55 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	145

Catalyseur	Solvant	Source de H <sup>+</sup>	Source d'e <sup>-</sup>	Equivalents Cat/e <sup>-</sup> /H <sup>+</sup>	TON	t(s)	TOF (s <sup>-1</sup> )	Sélectivité H <sub>2</sub> O vs H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réf.
<b>6) 0,01 mM</b> 	CH <sub>3</sub> CN	CF <sub>3</sub> COOH 10 mM	Me <sub>3</sub> Fc 0,4 mM	1/40/1000	40	1700	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	146
<b>7) 0,1 mM</b> 	CH <sub>3</sub> CN	LutHBF <sub>4</sub> 20 mM	Me <sub>3</sub> Fc Me <sub>10</sub> Fc 2,0 mM	1/20/200	20	150	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (89 %)	140
<b>8) 0,0125 mM</b> 	MeOH	CH <sub>3</sub> COOH 25 mM	Me <sub>10</sub> Fc 0,5 mM	1/40/2000	50	600	0,027	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	147
<b>9) 0,025 mM</b> 	CH <sub>3</sub> CN	CF <sub>3</sub> COOH 50 mM	Me <sub>3</sub> Fc 2,0 mM	1/80/2000	80	20	-	H <sub>2</sub> O	148

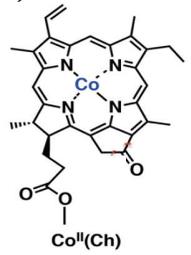
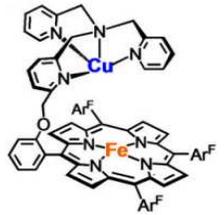
Catalyseur	Solvant	Source de H <sup>+</sup>	Source d'e <sup>-</sup>	Equivalents Cat/e <sup>-</sup> /H <sup>+</sup>	TON	t(s)	TOF (s <sup>-1</sup> )	Sélectivité H <sub>2</sub> O vs H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réf.
<p><b>10)</b> 0,01 mM</p>  <p>Co<sup>II</sup>(Ch)</p>	PhCN	HClO <sub>4</sub> 25 mM	Me <sub>2</sub> Fc 25 mM	1/2500/2500	340	100	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	138
<p><b>11)</b> 1,0 μM</p>  <p>Etude à - 60 °C</p>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH 1,0 mM	Me <sub>10</sub> Fc 1,0 mM	1/1000/1000	1000	1000	-	H <sub>2</sub> O	149

Tableau 10. Exemples de complexes macrocycliques et non macrocycliques catalysant la réduction de O<sub>2</sub>. La sélectivité H<sub>2</sub>O *vs* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de 100 % lorsqu'elle n'est pas précisée.

## V. Conclusions et objectifs pour ce travail

Cette introduction sur la réactivité de  $O_2$  a permis de démontrer que plusieurs facteurs sont à prendre en compte lors de sa réduction catalytique pour (i) augmenter la cinétique des réactions et (ii) influencer leurs sélectivités. Dans ce cadre, il a pu être mis en évidence que le potentiel en solution (induit par le choix du réducteur sacrificiel), la température et le choix du complexe soient les paramètres à prendre en compte pour comprendre et optimiser ce type d'activité. Le choix de l'acide n'est quant à lui jamais débattu alors qu'il intervient lui aussi dans la formation des produits de réduction de  $O_2$ . De manière générale, le catalyseur idéal sera alors capable de réaliser la réduction rapidement (TOF élevé), durablement (TON élevé) et avec la meilleure sélectivité possible ( $H_2O_2$  vs  $H_2O$ ).

Notre objectif sera de tester l'activité de réduction catalytique de  $O_2$  par les complexes VM à centre  $Cu_2(\mu-S)$  et à environnement S/N en utilisant des sources de protons et d'électrons (Figure 27). En cas de succès, il pourra être intéressant de déterminer quels types d'espèces peuvent être actives pour réaliser une telle réactivité. Dans ce cas, cette étude permettra d'établir une corrélation structure/activité en comparant les résultats de tous les complexes dans des conditions similaires. Il pourrait aussi être intéressant de déterminer quels sont les conditions pouvant influencer la cinétique (TOF et TON) ainsi que la sélectivité des catalyses ( $H_2O_2$  vs  $H_2O$ ). En particulier, les exemples de la littérature ont mis en évidence que des changements de température, de solvant et des potentiels en solution puissent favoriser la production d'un de ces produits par rapport à l'autre.

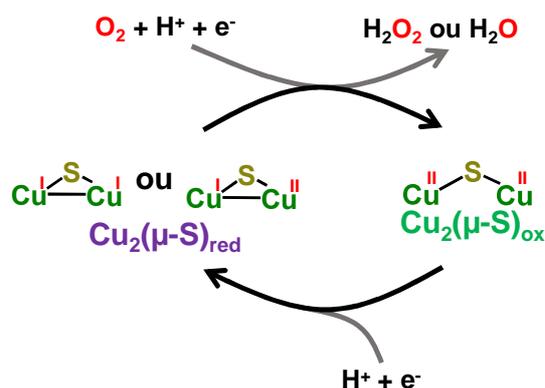


Figure 27. Schéma simplifié de l'approche visant à développer une activité catalytique de réduction de  $O_2$ .

**Chapitre II : synthèse et  
caractérisation des complexes de  
cuivre à valence mixte**

## Partie 1 : synthèse des ligands et complexes

Comme énoncé dans les objectifs lors de l'introduction bibliographique de  $N_2O$ , les synthèses des trois nouveaux ligands  $L^{(PAM)}_2$ ,  $L^{(MAM)(BPA)}$  et  $L^{(MAM)}$  ont été envisagées (Figure 28).  $L^{(PAM)}_2$  et  $L^{(MAM)(BPA)}$  sont tous les deux des ligands potentiellement dinucléants.  $L^{(PAM)}_2$  (possédant deux groupements benzyles) est un analogue des ligands symétriques  $L^{(BPA)}_2$  et  $L^{(MAM)}_2$  déjà connus ayant respectivement permis de synthétiser les complexes (A) et (D). Ces deux derniers seront aussi préparés et utilisés lors de ces travaux.  $L^{(MAM)(BPA)}$  est un ligand dissymétrique avec un groupement possédant une amine tertiaire et une pyridine en position *ortho* du thiophénol, et un groupement possédant une amine tertiaire et deux pyridines en position *ortho'*. Enfin  $L^{(MAM)}$  est un ligand potentiellement mononucléant possédant une unité coordinante (une amine tertiaire et une pyridine) en position *ortho* du thiophénol et un groupe *tert*-butyle en position *ortho'*. Les ligands sont préparés sous formes de pont disulfure car cette fonction est plus facilement manipulable à l'air que les fonctions thiophénol. De plus, c'est l'obtention d'un tel ligand qui permettra l'obtention de complexes VM (*cf.* synthèse des complexes dans la suite de cette partie). Puisqu'ils possèdent des structures différentes, les étapes permettant d'obtenir les ligands dinucléant symétriques, dissymétrique et mononucléant seront abordées en trois sous parties.

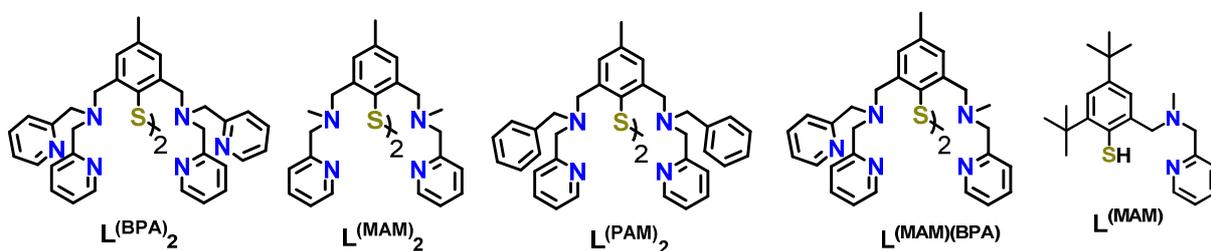


Figure 28. Ligands cibles.

### I. Ligands symétriques $L^{(BPA)}_2$ , $L^{(MAM)}_2$ et $L^{(PAM)}_2$

La méthode générale utilisée pour la synthèse de ligand symétrique a évolué lors de ces travaux. L'intérêt de la stratégie utilisée se trouve dans le fait que les quatre premières étapes sont communes à la synthèse de tous les ligands dinucléants. Dans le cas des ligands symétriques, elle comporte désormais cinq étapes pour un rendement global allant de 8 à 20 % (Figure 29). Elle commence par l'oxydation des fonctions alcool benzyliques du 2,6-diformyl-4-méthylphénol commercial par  $MnO_2$  pour former le composé (1) avec un rendement de 65 %.<sup>108</sup> Après déprotonation, le phénolate correspondant réalise une attaque nucléophile sur le chlorure de diméthylthiocarbamoyle pour mener au composé (2) avec un rendement de 91 %.<sup>108</sup> L'introduction de ce groupement thiocarbamoyle permet ensuite par réarrangement de Newman-Kwart (NK) de

synthétiser le groupement thiophénol substitué. Parmi les méthodes permettant ce réarrangement, les meilleurs résultats ont été obtenus à 80°C en utilisant l'acide de Lewis Et<sub>2</sub>O.BF<sub>3</sub>.<sup>150</sup> Le composé **(3)** est ainsi obtenu avec un rendement de 96 %. Les conditions expérimentales pour réaliser cette réaction sont discutées plus en détails dans le **chapitre III**. Le thiophénol est ensuite libéré par hydrolyse basique (NaOH 1M) de **(3)**. Le produit est alors immédiatement oxydé par l'iode pour obtenir le composé disulfure-tétraaldéhyde **(4)**. Cette étape de synthèse est un point important. En effet, l'instabilité des fonctions thiophénol et thiophénolate a longtemps été un problème rendant les expériences peu reproductibles. Il faut donc faire attention à réaliser la réaction sous atmosphère inerte. Le pont disulfure sera par la suite indispensable à la formation des complexes VM cibles. Après optimisation, le rendement atteint est de 70 %. Enfin, l'amine d'intérêt est introduite par tétra-amination réductrice en utilisant Na[HB(OAc)<sub>3</sub>] comme réducteur pour obtenir les ligands sous forme d'huiles. Parmi ces amines, la di-(2-picolyl)amine menant au ligand **L<sup>(BPA)</sup><sub>2</sub>** et la (N-méthyl-N'-méthylpyridyl)amine menant au ligand **L<sup>(MAM)</sup><sub>2</sub>** sont commerciales. La (N-phényl-N'-méthylpyridyl)amine permettant la synthèse du ligand **L<sup>(PAM)</sup><sub>2</sub>** est obtenue en une étape de synthèse par amination réductrice de la 2-méthylamine-pyridine sur le benzaldéhyde avec un rendement de 93 %. Cette nouvelle synthèse remplace avantageusement la stratégie précédente dans laquelle, par exemple, le thiophénol était libéré à partir de **(3)** avec LiAlH<sub>4</sub>.<sup>107</sup> Cela menait au composé avec pont disulfure et quatre fonctions alcool après oxydation à l'air.

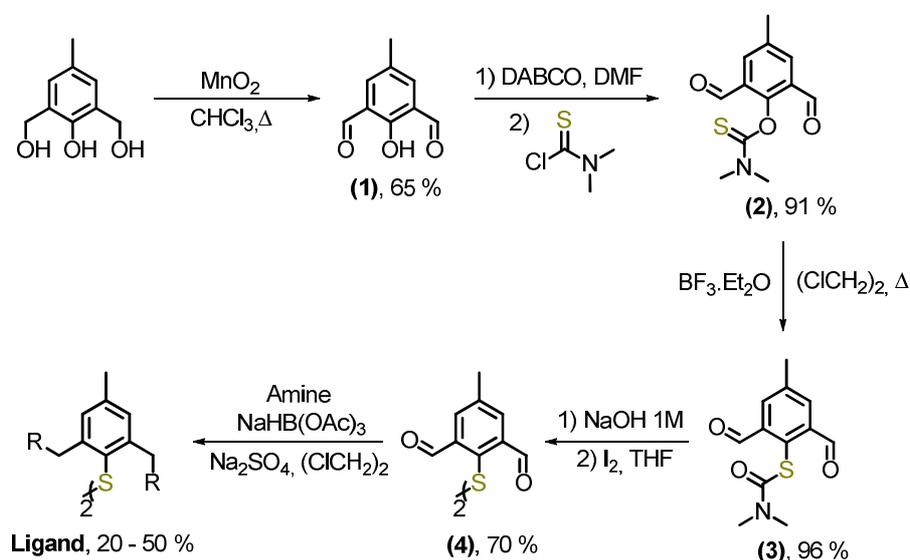


Figure 29. Stratégie de synthèse utilisée pour l'obtention des ligands symétriques **L<sup>(BPA)</sup><sub>2</sub>**, **L<sup>(MAM)</sup><sub>2</sub>** et **L<sup>(PAM)</sup><sub>2</sub>**.

## II. Ligand dissymétrique **L<sup>(MAM)</sup>(BPA)**

Le ligand dissymétrique **L<sup>(MAM)</sup>(BPA)** est préparé en 5 étapes à partir de **(3)** (Figure 30). La première, propre à ce ligand, a été la désymétrisation de **(3)** en utilisant le réducteur Na[HB(OAc)<sub>3</sub>]

à reflux. Cela a permis d'obtenir un mélange comprenant **(3)**, le produit monoréduit **(5)** et le produit diréduit. Les trois composés sont séparables par chromatographie sur silice ce qui permet d'obtenir **(5)** avec 42 % de rendement. Les amines sont ensuite introduites successivement. La première par amination réductrice sur l'aldéhyde en position benzylique pour former **(6)** avec 100 % de rendement. La deuxième amine est introduite par SN après chloration de l'alcool benzylique pour obtenir **(8)** avec un rendement de 61 %. Il a été tenté d'inverser la SN et l'amination réductrice, mais le problème est que la SN est très lente sur le composé **(5)** chloré en présence de la fonction aldéhyde sur le substrat. Ce problème de cinétique pourrait s'expliquer par le fait que l'amine forme en partie une imine (en réagissant avec l'aldéhyde) ce qui la rend peu disponible en solution pour réaliser la SN. Une fois le composé **(8)** obtenu, l'étape de libération du thiophénol pour obtenir  $L^{(MAM)(BPA)}$  est devenu le challenge principal. La difficulté est qu'il a pour le moment été impossible de réussir cette dernière étape de façon reproductible. Les différents agents utilisés KOH, MeONa et tBuOK sont ceux reportés dans la littérature pour une telle réaction.<sup>151-155</sup> Parmi ces méthodes, un maximum de 25 % de rendement a été obtenu sur de petites quantités avec KOH en tant que nucléophile dans le méthanol et en utilisant I<sub>2</sub> pour oxyder le thiophénolate en pont disulfure. Cette étape reste le point limitant de cette stratégie de synthèse.

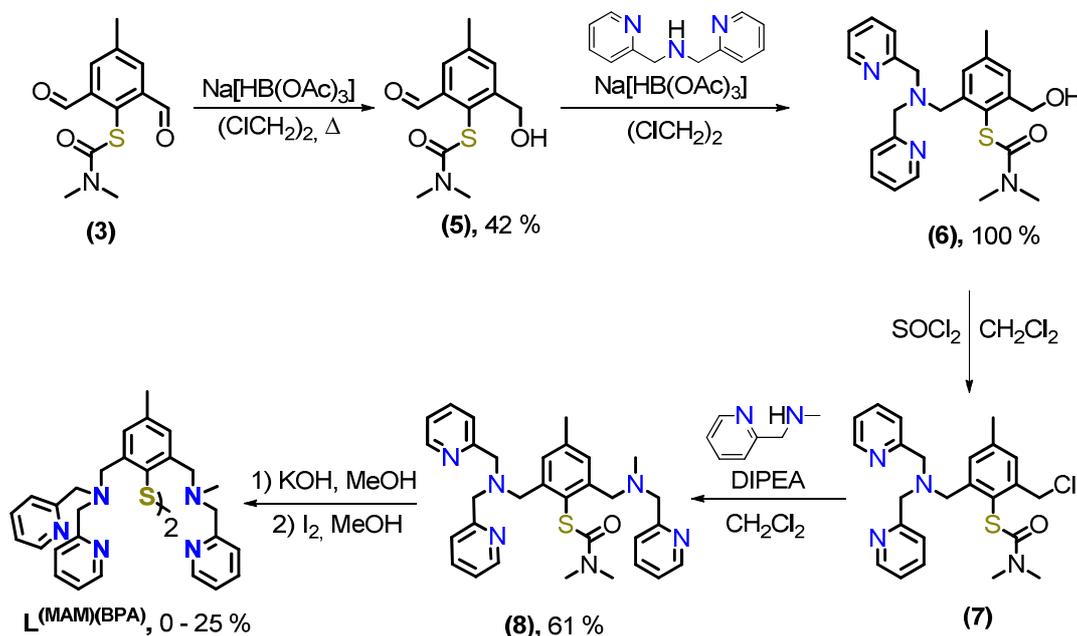


Figure 30. Synthèse du ligand dissymétrique  $L^{(MAM)(BPA)}$ .

Il a tout de même été possible d'isoler assez de ligand  $L^{(MAM)(BPA)}$  pour initier des tentatives de complexation. Une alternative de synthèse de ce ligand pourrait être de libérer de thiophénol à partir de **(5)**, en utilisant NaOH 1M de la même façon que pour la conversion de **(3)** en **(4)**.

L'optimisation nécessaire de cette synthèse sera envisagée si le complexe résultant présente une activité intéressante en réduction de  $N_2O$  ou  $O_2$ .

### III. Ligand mononucléant $L^{(MAM)}$

La première stratégie en vue de l'obtention du ligand cible  $L^{(MAM)}$  tridentate et mononucléant était basée sur le réarrangement de NK comme pour les ligands précédents (Figure 31). Après déprotonation du 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde commercial par NaH (DABCO n'était dans ce cas pas une base assez forte), le phénolate réalise une attaque nucléophile sur le chlorure de diméthylthiocarbamoyle pour former **(24)** avec 82 % de rendement. Il était ensuite imaginé que ce dernier puisse réagir en présence de  $BF_3 \cdot Et_2O$  pour réaliser le réarrangement de NK. Il aurait ensuite été nécessaire d'introduire l'amine souhaitée et libérer le thiophénol pour obtenir le ligand  $L^{(MAM)}$ . Même si certaines équipes ont montré de faibles rendements pour ce réarrangement en présence d'un groupement encombré en position *ortho* du groupement thiocarbamoyle,<sup>156</sup> cette réaction s'est révélée impossible dans notre cas. D'autres méthodes utilisant de plus fortes températures<sup>157</sup> et des micro-ondes<sup>158</sup> se sont aussi montrées inefficaces. Cependant la réactivité inattendue observée lors de la réactivité de **(24)** avec  $BF_3 \cdot Et_2O$  a permis de développer une nouvelle méthodologie de synthèse qui est détaillée dans le **chapitre III** de ce manuscrit.

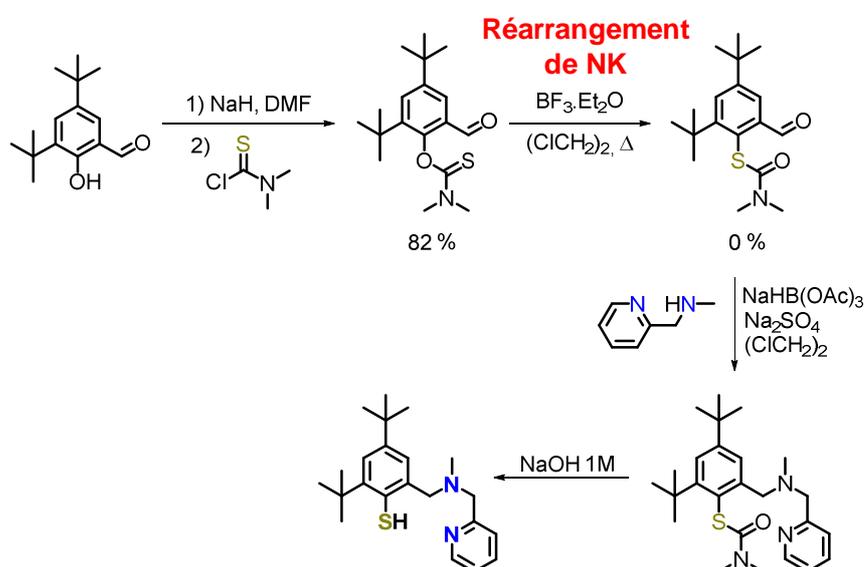


Figure 31. Première stratégie envisagée pour la synthèse de  $L^{(MAM)}$ .

Finalement, une nouvelle stratégie inspirée de celle reportée par l'équipe de K. Wiegardt<sup>159</sup> a été utilisée. Elle se différencie notamment par la façon d'introduire l'atome de soufre sur le cycle aromatique et par le mode de déprotection de ce dernier. Après bromation du 1,3-di-*tert*-butyl-5-

methylbenzene commercial, **(9)** est isolé avec 61 % de rendement. Une seconde bromation (radicalaire) est ensuite effectuée en position benzylique en utilisant AIBN comme initiateur et NBS comme source de brome radicalaire pour donner **(10)**. Ce dernier étant potentiellement hygroscopique, il est tout de suite utilisé dans l'étape suivante avec l'hexaméthylènetétramine ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) pour former l'aldéhyde benzylique correspondant **(11)** avec un rendement global de 48 %. La réduction à NaBH<sub>4</sub> permet d'obtenir l'alcool benzylique **(12)** avec 97 % de rendement. L'atome de soufre est introduit par attaque nucléophile du lithien aromatique (formé par l'action du *n*-butyllithium (*n*-BuLi) sur le bromure aromatique **(12)**) sur **(13)** à -78°C.

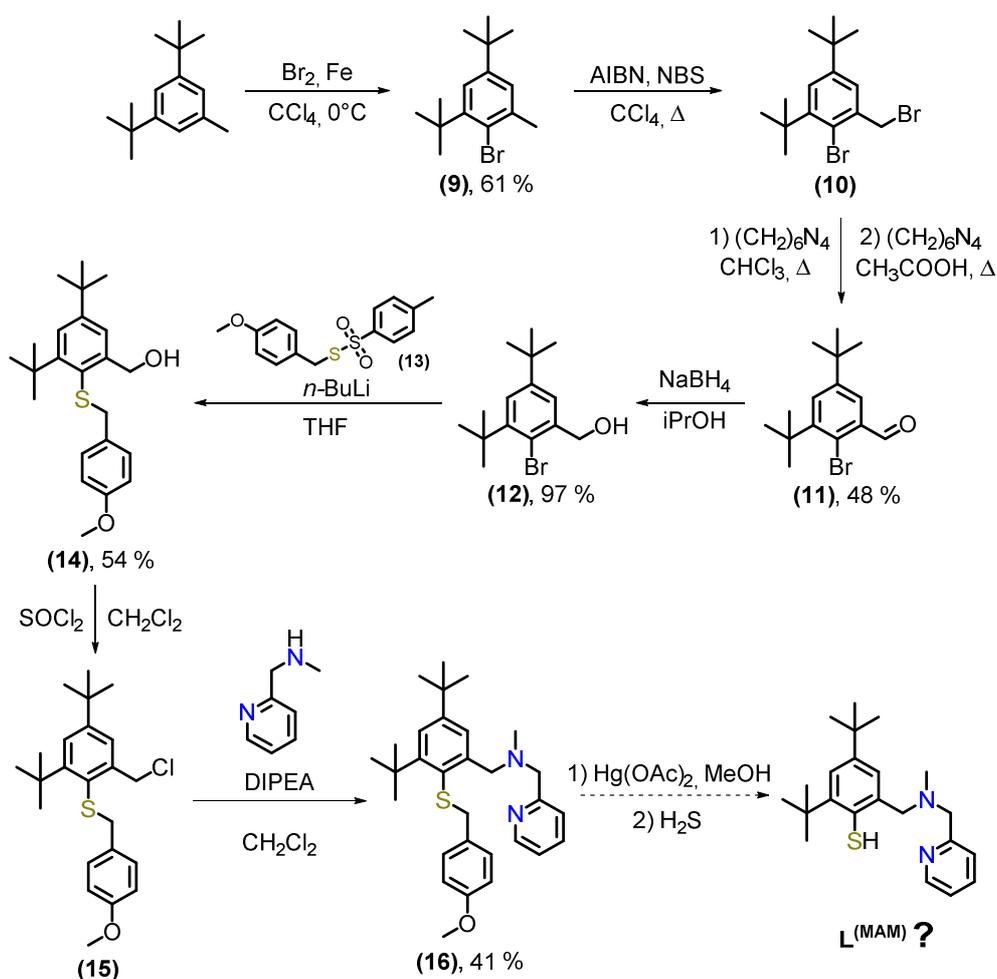


Figure 32. Stratégie envisagée pour la synthèse du ligand **L**<sup>(MAM)</sup>.

Le produit **(14)** est alors obtenu avec 54 % de rendement. Il a été stratégiquement choisi de réduire préalablement l'aldéhyde benzylique en alcool **(12)** pour ne pas avoir de réactions intermoléculaires entre les lithiens et les fonctions carbonyles. L'amine souhaitée est ensuite introduite par SN après chloration de l'alcool benzylique. **(16)** est alors obtenu avec 41 % de rendement sur deux étapes. La dernière étape consiste en la libération du thiophénol par l'acétate de mercure Hg(OAc)<sub>2</sub> (décrite comme procédure classique pour ce type de réaction). Le bullage de H<sub>2</sub>S en fin de réaction permet de faire précipiter le sulfure de mercure (HgS) et d'obtenir le ligand **L**<sup>(MAM)</sup>. Malheureusement, cette

dernière étape n'a pour le moment pas fonctionné. Les analyses RMN et ESI-MS sur le produit purifié par colonne chromatographique indiquent qu'un proton manque dans la structure. Il est envisagé qu'un des deux groupements  $-CH_2-$  du ligand final ait été converti en un groupement  $-CH-$  lors de cette étape. Le déplacement chimique à 5,3 ppm du groupement  $-CH-$  laisse penser à une liaison entre l'atome de soufre et le carbone benzylique, mais une telle structure semble peu probable.

D'autres tentatives de libération du groupement thiophénol pour confirmer ce résultat seront nécessaires. Si cette dernière étape reste infructueuse, d'autres stratégies de synthèses devront peut-être être envisagées : (i) introduire un atome de soufre par l'action du lithien (formé à partir du composé **(9)**) sur le diméthyldisulfure, résultant en un thiophénol avec l'atome de soufre méthylé.<sup>160</sup> Ce dernier étant stable, il est envisageable de synthétiser soit  $L^{(MAM)}$  si la déméthylation est possible, soit un ligand (mononucléant avec l'atome de soufre méthylé  $L^{(MAM)}$  méthylé, Figure 33). D'après la littérature, il est possible de déprotéger cet atome de soufre méthylé avec du mercaptosulfure de potassium.<sup>160</sup> Les deux premières étapes de cette stratégie ont été testées lors de ces travaux mais les tentatives de libération n'ont pour le moment pas fonctionnées. (ii) Il serait aussi possible d'utiliser un substrat comportant un groupement isopropyle en position *ortho* du groupement thiocarbamoylé à la place du groupement *tert*-butyle pour permettre un réarrangement de NK ( $L^{(MAM)}$  isopropyle, Figure 33). Même si ce genre de groupement est moins encombrant, il est peut-être suffisant pour éviter la coordination de plusieurs ions cuivre sur l'atome de soufre du thiophénolate.

En conclusion, la synthèse de ce ligand n'aura, malgré tous nos efforts, pas pu être menée à son terme.

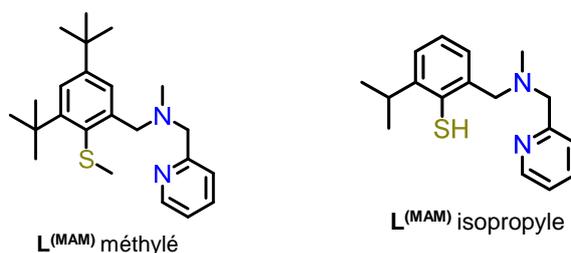


Figure 33. Propositions de ligands mononucléants.

#### IV. Synthèse des complexes

Comme il sera démontré par la suite, la quasi-totalité des complexes de cuivre préparés au cours de ces travaux sont à VM. Leurs synthèses s'effectuent en boîte à gants en ajoutant une solution de sel de cuivre I (4,1 éq.) à une solution de ligand. Lors de la réaction de complexation,

2 éq. de sel de cuivre I participent à la coupure réductrice du pont disulfure et deviennent 2 éq. de cuivre II. Cela permet alors d'obtenir 2 éq. de complexes de cuivre à VM pontés par la fonction thiophénolate (Figure 34).

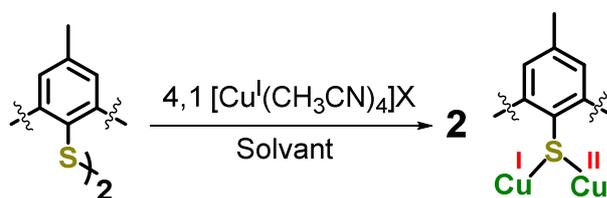


Figure 34. Méthode générale pour la préparation des complexes de cuivre bio-inspirés à VM et à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$ .

Concrètement, deux solvants ont été utilisés : l'acétone et l'acétonitrile. L'acétone est un solvant très peu coordonnant alors que l'acétonitrile a une bonne affinité pour le cuivre. De plus, deux sels de cuivre I ont été choisis pour la complexation :  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{OTf})$  et  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ . Ici, le contre-ion  $\text{OTf}^-$  (trifluorométhanesulfonate) est un meilleur ligand potentiel du cuivre que le contre-ion  $\text{BF}_4^-$  (tétrafluoroborate).

Ces différentes conditions ont permis de préparer les 6 complexes **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)** et **(F)** à partir des ligands  $\mathbf{L}^{(\text{BPA})}_2$ ,  $\mathbf{L}^{(\text{MAM})}_2$ ,  $\mathbf{L}^{(\text{PAM})}_2$  et  $\mathbf{L}^{(\text{MAM})(\text{BPA})}$  (Tableau 11). Les combinaisons possibles entre solvants et contre-ions ont permis d'isoler cette série de composés intéressants du point de vue de la chimie de coordination. La mise en évidence de leurs propriétés sera aussi nécessaire à la compréhension des résultats qu'ils pourront apporter en réactivité. Le ligand  $\mathbf{L}^{(\text{MAM})}$  n'ayant malheureusement pas pu être isolé, cette partie restera pour le moment en suspens. La caractérisation des complexes est alors décrite ci-après.

Complexe	Solvant de synthèse	Sel de Cu <sup>I</sup>
<p>(A)</p>	CH <sub>3</sub> CN	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](OTf)
<p>(B)</p>	CH <sub>3</sub> CN	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> )
<p>(C)</p>	CH <sub>3</sub> CN	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> )
<p>(D)</p>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](OTf)
<p>(E)</p>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](OTf)
<p>(F)</p>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](OTf)

Tableau 11. Liste des complexes synthétisés.

## Partie 2 : caractérisation des complexes

Les complexes à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  synthétisés précédemment ont été caractérisés par spectroscopie UV-Vis-NIR, Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), voltampérométrie cyclique et spectrométrie de masse. Dans certains cas, l'obtention de monocristaux a permis la résolution de leurs structures par diffraction des rayons X. Des calculs théoriques utilisant comme point de départ les structures obtenues ont aussi permis d'apporter des compléments quant aux propriétés électroniques des systèmes étudiés. Ces différentes techniques seront brièvement abordées ci-dessous avant de présenter les résultats obtenus pour chaque complexe. L'idée générale sera de déterminer si la structure cristallographique (ou celles supposées à l'état solide) est conservée dans les solvants utilisés. Le cas échéant, un modèle sera proposé. Une discussion finale sera ensuite apportée pour comparer les propriétés de ces systèmes entre eux dans l'acétone et l'acétonitrile.

La structure obtenue par diffraction des **rayons X** permet d'appréhender la nature de la sphère de coordination des centres métalliques en sus de la nature des ligands. Dans le cas d'ions métalliques pentacoordinés, il est possible de calculer leur degré de trigonalité  $\tau$ .<sup>161</sup> Ce dernier permet de rendre compte de la géométrie de la sphère de coordination :  $\tau = 0$  correspond à une pyramide à base carrée parfaite et  $\tau = 1$  à une bi-pyramide trigonale parfaite (Figure 35).

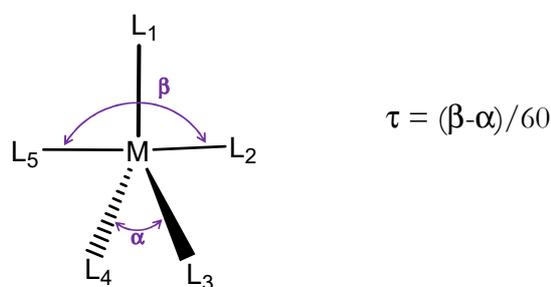


Figure 35. Représentation d'un ion métallique pentacoordiné et formule permettant de calculer le degré de trigonalité.<sup>161</sup>

La **spectroscopie UV-Vis-NIR** est une technique permettant d'obtenir les caractéristiques d'absorbance d'un composé.<sup>162</sup> En solution, des bandes d'absorbance pourront être observées témoignant des transitions électroniques de l'espèce présente (pure ou en mélange). D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de ces transitions est directement proportionnelle au coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), la concentration ( $C$ , en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en composé et à la longueur du faisceau traversant l'échantillon ( $l$ , largeur de la cuve UV en cm) :

$$A = \epsilon \times l \times C$$

Les transitions électroniques mises en évidence sont gouvernées par deux règles de sélection. La première appelée **règle de Laporte** indique qu'une transition ne peut avoir lieu uniquement entre états de parités différentes. Cela signifie que les transitions entre niveaux  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$  et  $d \rightarrow f$  sont possibles et que les transitions  $d \rightarrow d$  sont interdites, autrement dit il faut que  $\Delta l = \pm 1$ . La deuxième appelée **règle de sélection de spin** dit qu'une transition est permise uniquement si elle n'implique pas de changement dans le spin électronique, autrement dit il faut que  $\Delta S = 0$ . Cependant, l'intervention du couplage spin-orbite permet parfois de les observer. Le fait qu'une transition soit interdite se reflète cependant dans la valeur du  $\epsilon$  qui sera faible ( $\epsilon \sim 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Dans le cas de complexes métalliques, on peut citer comme transitions possibles : **a)** transitions du ligand vers le métal (Ligand to Metal Charge Transfert, LMCT) entre les orbitales pleines du ligand et les orbitales partiellement occupées de l'ion métallique. Elles se trouvent souvent dans le visible ; **b)** transitions du métal vers le ligand (Metal to Ligand Charge Transfert, MLCT) entre une orbitale d de l'ion métallique et une orbitale du ligand. Elles se trouvent aussi principalement dans le visible ; **c)** transitions d-d provenant d'une excitation au sein des orbitales d d'un ion métallique partiellement occupées. Elles se trouvent généralement dans le proche infrarouge ; **d)** transitions d'intervalence (Inter-Valence Charge Transfert, IVCT) provenant d'un transfert d'électrons entre deux ions métalliques de degré d'oxydations différents. Elles se trouvent généralement dans le proche infrarouge. Ces travaux s'intéresseront particulièrement à ce dernier type de transition permettant de mettre en évidence la délocalisation de la valence possible dans le cas des complexes dinucléaires de cuivre à Valence Mixte (VM). De manière générale, un changement dans le spectre UV-Vis-NIR implique obligatoirement un changement électronique sur le centre métallique. Cette technique permet alors de comparer plusieurs complexes entre eux ou de mettre en évidence une réactivité.

La **Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)** est une technique d'analyse permettant de caractériser des composés paramagnétiques possédant au moins un électron non apparié.<sup>162</sup> Une molécule possédant un spin électronique différent de 0 possède un moment magnétique pouvant interagir avec un champ magnétique. Dans le cas d'un composé comportant un spin  $S = 1/2$ , cette interaction se traduit par une levée de dégénérescence des deux états de spin ( $M_s = \pm 1/2$ ). Cela s'appelle l'effet Zeeman (Figure 36, **A**). La résonance (passage du niveau  $-1/2$  au niveau  $+1/2$ ) a lieu lorsque la valeur de champs appliqué correspond à celle de la fréquence d'analyse (environ 9,4 GHz, Figure 36 **A**). La fréquence à laquelle a lieu la transition apporte des informations sur la structure électronique du système étudié. L'interaction entre un noyau de spin nucléaire non nul (spin nucléaire noté  $I$ ) et l'électron célibataire induit ce qu'on appelle un couplage hyperfin. L'exemple avec un noyau possédant un spin  $I = 1/2$  est représenté Figure 36, **B**).

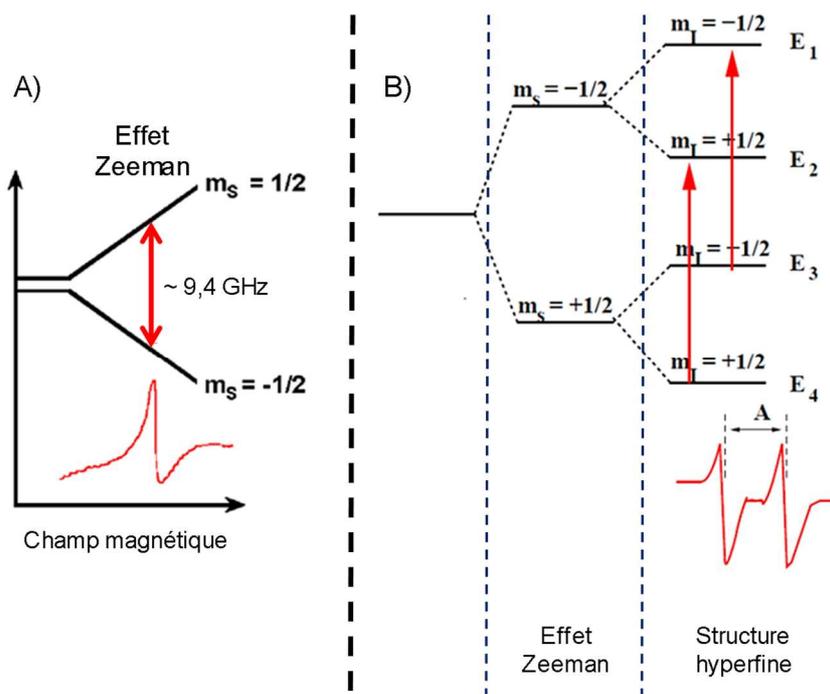


Figure 36. **A)** Levée de dégénérescence des niveaux magnétiques (effet Zeeman) et **B)** niveaux d'énergies magnétiques et transitions permises dans un système  $S = 1/2$  et  $I = 1/2$ .

L'état VM des complexes en question dans ce manuscrit avec un spin électronique  $S = 1/2$  rend donc possible leur étude par **RPE**. Cette technique permet dans un premier temps de déterminer les valeurs du tenseur  $g$  dans les trois directions de l'espace ( $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$ ) ainsi que les valeurs du couplage hyperfin  $A$  associés ( $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$ ) témoignant de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire du métal. Ces paramètres peuvent être approchés avec plus de précision par simulation. Les résultats obtenus pour les différents complexes peuvent aussi être comparés en utilisant les valeurs de  $g_{iso}$  ( $g_{iso} = (g_x + g_y + g_z) / 3$ ) et de  $A_{iso}$  ( $A_{iso} = (A_x + A_y + A_z) / 3$ ). La structure hyperfine permet aussi de savoir si la valence entre les ions métalliques est délocalisée ou non (espèces  $Cu^I Cu^{II}$  ou  $Cu^{1.5} Cu^{1.5}$ ). Le nombre de raies que peut contenir un spectre RPE en fonction de la localisation/délocalisation de la valence se définit par :

$$\text{Nombre de raies} = 2nI + 1$$

Où :  $n$  = le nombre d'ions cuivre sur lesquels le spin  $1/2$  est délocalisé

$$I = \text{spin nucléaire du cuivre} = 3/2$$

Dans le cas où la valence serait localisée (ou dans le cas d'un complexe mononucléaire de  $Cu^{II}$ ), le nombre de raies sera de  $2 \times 1 \times (3/2) + 1 = 4$ . Dans le cas d'une valence délocalisée sur deux ions cuivre, le nombre de raies sera de  $2 \times 2 \times (3/2) + 1 = 7$ .

Les **analyses électrochimiques** permettent de déterminer les potentiels redox des centres métalliques.<sup>163</sup> Ces paramètres sont très utiles pour la compréhension de leurs réactivités avec d'autres molécules. En ce qui concerne ce travail, seules des analyses par voltampérométrie cyclique

ont été effectuées en utilisant une électrode de travail en carbone vitreux. Pour l'exemple du ferrocène qui sera utilisé comme référence interne ( $E_{vs} Fc^{+/0}$ ) lors de l'étude des complexes (Figure 37), un processus électronique caractérisé par une vague d'oxydation à  $E_{pa} = 0,51 \text{ V vs Ag/AgCl}$  et une vague de réduction à  $E_{pc} = 0,44 \text{ V vs Ag/AgCl}$  est observé. La valeur de  $\Delta E = 0,07 \text{ V}$  ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ) déterminée pour ce couple sera, au cours de ces travaux, indicative d'un processus mono-électronique réversible. Le potentiel du couple redox analysé sera déterminé par l'équation  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ . Pour l'exemple,  $E_{1/2}(Fc^+/Fc) = 0,48 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . Pour des facilités d'interprétation, tous les potentiels analysés seront reportés en utilisant comme référence le couple  $Fc^+/Fc$  que l'on notera  $Fc^{+/0}$ . Dans le cas des complexes dinucléaires de cuivre VM, il pourra être possible de déterminer la constante de stabilité (constante d'antidismutation)  $K_{con}$  de l'état  $VM^{164}$  selon :

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

Avec :

- $E_{1/2}^1$  : potentiel de demi-vague de la réduction de l'espèce VM en  $Cu^I Cu^I$
- $E_{1/2}^2$  : potentiel de demi-vague de l'oxydation de l'espèce VM en  $Cu^{II} Cu^{II}$

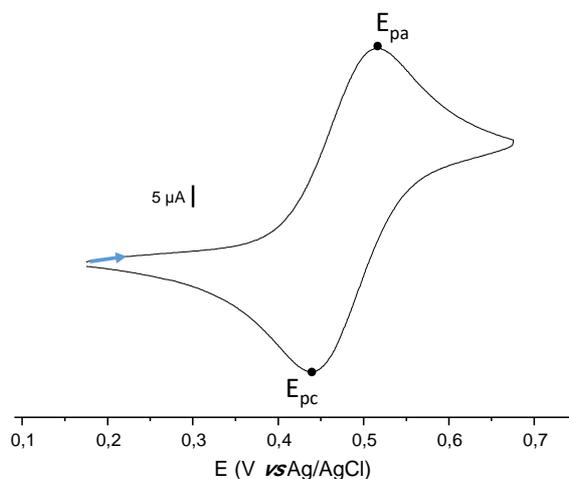


Figure 37. Voltampérogramme cyclique du ferrocène dans l'acétone (1,0 mM) avec TBABF<sub>4</sub> (0,1 M) comme électrolyte support à 100 mV.s<sup>-1</sup> à TA.

Par **spectrométrie de masse**, il est possible de détecter un ou plusieurs ions moléculaires permettant de déterminer la masse molaire et la charge des espèces en solution. Si cette masse correspond à la masse estimée pour la structure cristallographique, elle conforte le maintien de la structure en solution. Cependant pour les complexes à cœur  $Cu_2(\mu-S)$ , il a été impossible de détecter la présence des ligands échangeables coordonnés aux ions métalliques. De plus, l'analyse met en évidence tous les degrés redox possibles des centres métalliques ( $Cu^I Cu^I$ ,  $Cu^I Cu^{II}$  et  $Cu^{II} Cu^{II}$ ) car ils réagissent dans la chambre d'ionisation. Cette technique permet tout de même d'affirmer que le

ligand souhaité est bien coordonné aux ions métalliques et oriente sur la nucléarité de ces systèmes.<sup>107,108,165</sup> Ces analyses ne seront pas débattues dans ce chapitre, leurs résultats sont répertoriés en annexe (Figure S 1 - Figure S 7).

Les **approches théoriques** utilisent des structures cristallographiques ou des modèles putatifs comme point de départ pour modéliser, prédire et rationaliser les résultats expérimentaux et notamment ceux obtenus par les techniques spectroscopiques. Pour cela, une structure dont la géométrie est optimisée en cherchant le minimum d'énergie du complexe est déterminée dans un premier temps.<sup>107,108,165</sup> Les paramètres RPE et les transitions électroniques possibles de l'espèce en question sont ensuite calculées grâce aux approches DFT (Density Functional Theory) et TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory). La comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux permettra d'être plus confiant quant au maintien (ou non) de la structure cristalline en solution. Il sera aussi possible de déterminer par analyse de l'ordre de liaison naturelle (Natural Bond Order, NBO) si une liaison intermétallique est présente. L'ordre de liaison ainsi déterminé permet de savoir si cette liaison est ionique ou covalente (ordre de liaison compris entre 0 et 1, respectivement). Cette approche sera particulièrement détaillée dans les cas des complexes **(B)** et **(E)** qui ont été analysés de la sorte au cours de ces travaux. Les résultats pour les autres complexes dont les calculs ont déjà été réalisés et publiés seront rapportés plus brièvement.

## I. Complexe **(A)**

Ce complexe étant connu dans l'équipe au commencement de ces travaux,<sup>107</sup> il a été préparé à nouveau par réaction entre  $L^{(BPA)}_2$  synthétisé par la nouvelle méthodologie et  $[Cu(CH_3CN)_4](OTf)$  dans l'acétonitrile (Figure 38).

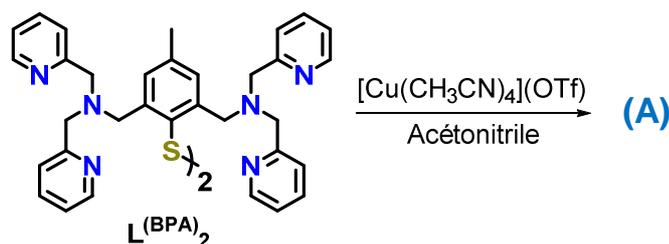
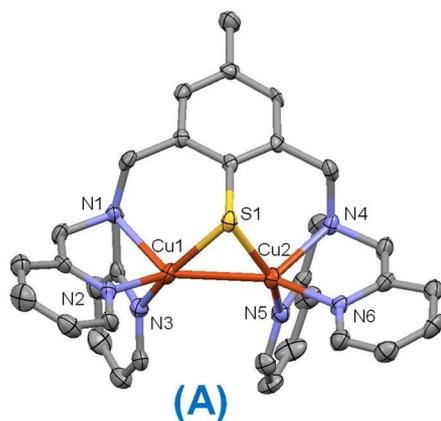


Figure 38. Préparation de **(A)**.

Des monocristaux ont précédemment été obtenus par ajout lent d'éther diéthylique à une solution concentrée de **(A)** dans l'acétonitrile. La structure cristallographique (Figure 39) révèle une entité dicationique centro-symétrique en accord avec un état VM dans laquelle les ions cuivre sont pentacoordinés. Les sphères de coordination sont de type  $N_3S$  avec l'atome de soufre de la fonction thiophénolate pontant entre les centres métalliques. L'atome d'azote tertiaire ainsi que les atomes d'azotes des pyridines viennent compléter la sphère de coordination. Finalement, la distance Cu1-

Cu2 de 2,56 Å rend possible la présence d'une liaison intermétallique. La géométrie autour des ions cuivre est de type bipyramide trigonale avec  $\tau = 0,96$ . Les métriques autour de chaque centre étant quasi-identiques, un état VM totalement délocalisé est envisageable.

Afin d'appuyer l'éventuelle présence d'une liaison intermétallique, une approche théorique est nécessaire. L'analyse NBO indique un ordre de liaison de 0,47 caractéristique d'une liaison intermétallique intermédiaire (moitié covalente, moitié ionique) faisant intervenir trois centres. La représentation de la liaison Cu-Cu extraite de l'analyse NBO montre un recouvrement de type  $\sigma$  entre les orbitales atomiques 4s et 3d-4s des deux centres métalliques et confirme la présence de la liaison. L'analyse des populations de spin de Mülliken révèle une distribution équitable de la densité de spin entre les ions cuivre et l'atome de soufre (au total 79 % avec 27% pour chaque cuivre et 25% pour le soufre). Le reste de la densité électronique est répartie sur les pyridines (21 %). L'analyse de la composition de l'orbitale occupée par l'électron célibataire (Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO) est en accord avec l'analyse précédente : les ions cuivre contribuent à 60 % et l'atome de soufre à hauteur de 25 %. Ces résultats permettent de confirmer la délocalisation complète de l'électron célibataire du système à l'état solide.



Liaisons (Å)	
Cu1-Cu2	2,561(4)
Cu1-S1	2,205(15)
Cu2-S1	2,175(18)
Cu1-N1	2,067(3)
Cu1-N2	2,130(4)
Cu1-N3	2,000(3)
Cu2-N4	2,137(4)
Cu2-N5	1,991(3)
Cu2-N6	2,061(4)
Angles (°)	
S-Cu1-Cu2	53,69(4)
Cu1-S-Cu2	72,25(9)
S-Cu2-Cu1	54,78(6)

Figure 39. Diagramme ORTEP de l'unité dicationique de (A) avec longueurs de liaisons et angles sélectionnés. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (150K, couleurs : orange = cuivre, jaune = soufre, bleu = azote, gris = carbone).

Le spectre UV-Vis-NIR de (A) montre une légère dépendance au solvant dans lequel il est solubilisé (Figure 40, **Gauche**). Dans l'acétone, il présente trois transitions électroniques : 1115 nm ( $\epsilon = 865 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 820 nm ( $\epsilon = 1210 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 540 nm ( $\epsilon = 805 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Dans l'acétonitrile, les énergies des bandes sont légèrement modifiées pour certaines et leurs coefficients d'extinctions

molaires légèrement plus faibles : 1030 nm ( $\epsilon = 820 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 830 nm ( $\epsilon = 1020 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 540 nm ( $\epsilon = 770 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Des calculs basés sur l'approche TD-DFT ont été menés pour (A) dans l'acétonitrile et les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. Des transitions situées à 1009, 727 et 503 nm sont en effet prédites. La bande dans le proche infrarouge d'origine IVCT témoigne de la communication électronique entre les deux ions cuivre à la température de l'étude. Les deux autres transitions sont attribuées quant à elles à des LMCT.

Les spectres RPE en bande X dans l'acétone et l'acétonitrile présentent un nombre de raies supérieur à 4 en accord avec une valence entre les ions cuivre délocalisée à 10 K (Figure 40, **Droite**). L'étude en puissance a démontré qu'une seule espèce est présente en solution.

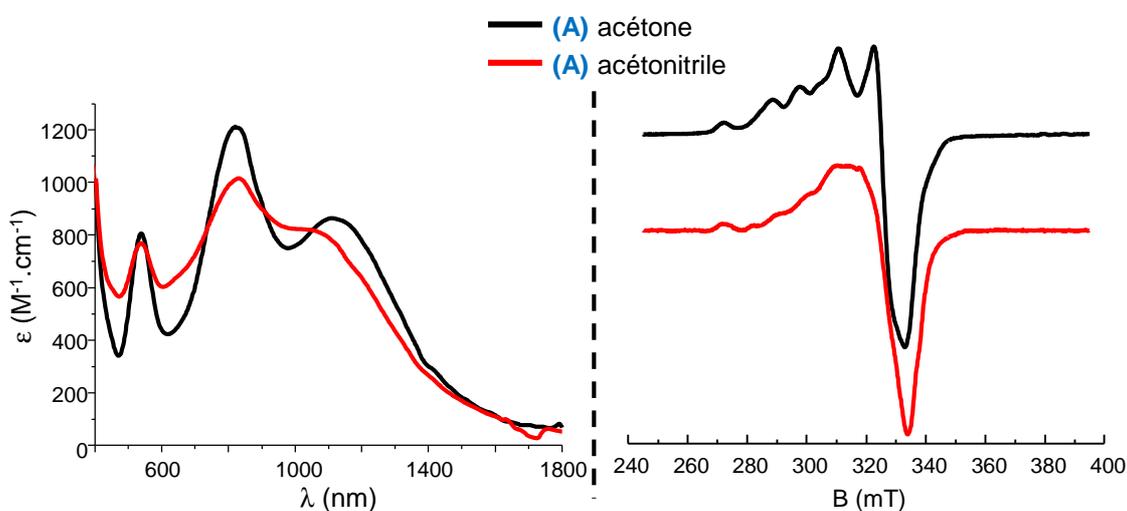


Figure 40. **Gauche** : spectres UV-Vis-NIR de (A) dans l'acétone et l'acétonitrile à TA, **Droite** : spectres RPE en bande X de (A) dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K.

L'étude électrochimique de (A) dans l'acétonitrile et l'acétone a mis en évidence l'influence des solvants sur la valeur des potentiels redox (Figure 41). En effet *dans l'acétone*, le voltampérogramme cyclique présente deux processus électroniques quasi-réversibles pouvant être attribués aux ions cuivre. La première vague à  $E_{1/2}^1 = -0,30 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  est attribuée à la réduction de l'état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  (VM) en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et la deuxième à  $E_{1/2}^2 = 0,06 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  est attribuée à l'oxydation de l'état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  (VM) en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . La quasi-réversibilité de ces processus témoigne de légers changements de configuration et/ou de ligand ayant lieu autour des centres métalliques en oxydation et en réduction. Dans ce cas,  $K_{\text{con}} = 1,6 \cdot 10^6$ .

Le voltampérogramme cyclique *dans l'acétonitrile* présente deux processus électroniques pouvant être attribués aux ions cuivre. La première vague réversible à  $E_{1/2}^1 = -0,440 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  est attribuée à la réduction de l'état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  (VM) en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et la deuxième quasi-réversible à  $E_{1/2}^2 = -0,296 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  est attribuée à l'oxydation de l'état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  (VM) en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . La constante d'antidismutation est de  $K_{\text{con}} = 2,7 \cdot 10^2$ .

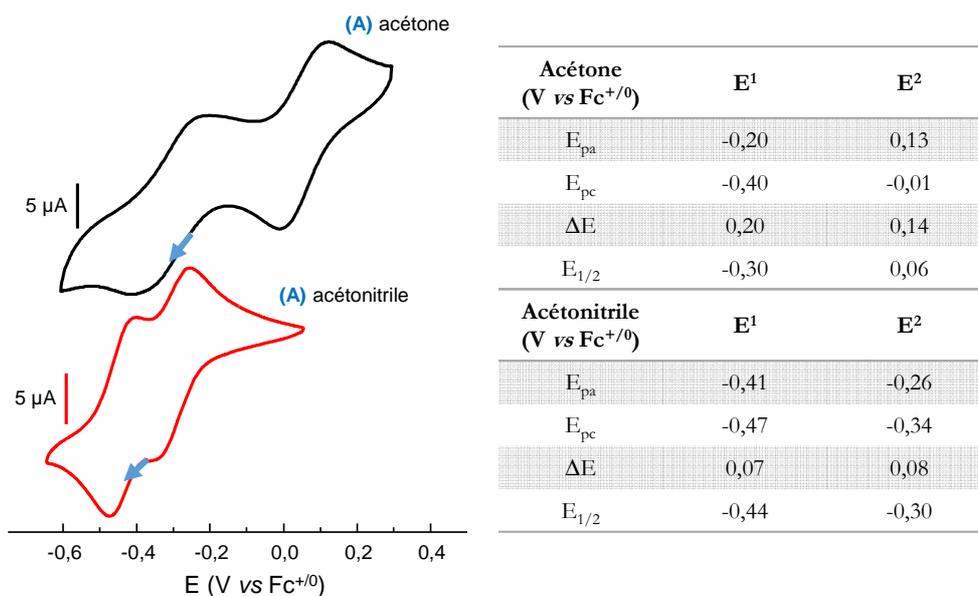


Figure 41. Voltampérogrammes cycliques de **(A)** dans l'acétonitrile (1,0 mM) et l'acétone (1,0 mM) en utilisant TBABF<sub>4</sub> (0,1 M) comme électrolyte support à 100 mV.s<sup>-1</sup> à TA.

En résumé, la structure du centre Cu<sub>2</sub>(μ-S) comportant une liaison Cu-Cu à l'état solide du complexe VM **(A)** semble maintenue dans l'acétone et l'acétonitrile. Cette configuration permet une délocalisation totale de la valence à toutes températures dans ces deux cas. Les analyses électrochimiques mettent cependant en évidence un décalage non négligeable des potentiels redox en fonction du solvant. L'état VM est ici plus stable dans l'acétone que dans l'acétonitrile.

## II. Complexe **(C)**

Le complexe **(C)** a été synthétisé à partir du ligand L<sup>(PAM)</sup><sub>2</sub> et du sel [Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>) dans l'acétonitrile (Figure 42).

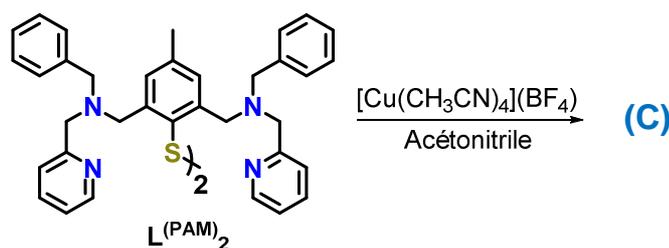


Figure 42. Préparation de **(C)**.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion en bicouche d'éther diéthylique dans une solution de complexe dans l'acétonitrile et par diffusion de pentane dans une solution de complexe dans l'acétone. Dans l'acétonitrile (Figure 43, **Haut**), la structure révèle une unité dicationique avec deux ions cuivre tétracoordinés pontés par la fonction thiophénolate en accord avec un état VM. La sphère de coordination de chaque ion cuivre est complétée par un atome d'azote tertiaire (ligand), un atome d'azote pyridinique (ligand) et l'atome d'azote d'une molécule d'acétonitrile.

Cette fois-ci, la distance Cu-Cu est trop grande pour permettre une liaison intermétallique (2,89 Å). Une légère dissymétrie peut être observée entre les ions cuivre, avec Cu1 plus proche des atomes de soufre et d'azote tertiaire du ligand, et Cu2 plus proche de l'atome d'azote pyridinique et de celui de la molécule d'acétonitrile.

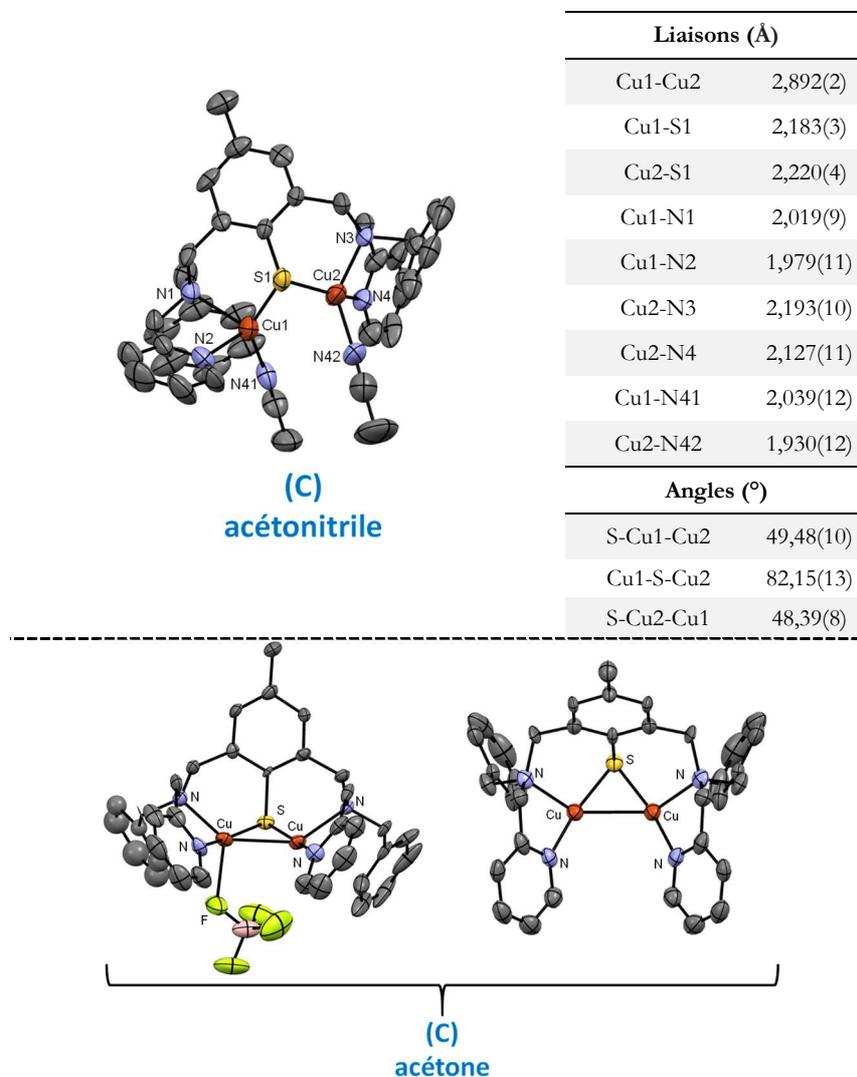


Figure 43. **Haut** : diagramme ORTEP de l'unité dicationique de **(C)** avec les longueurs de liaisons et angles sélectionnés. **Bas** : diagramme ORTEP des modèles de **(C)**. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (150K, couleurs : orange = cuivre, jaune = soufre, bleu = azote, gris = carbone).

Compte tenu de la qualité des cristaux obtenus dans l'acétone, seul des modèles ont pu être obtenus ( $R = 15\%$ , Figure 43, **Bas**). Le fait que deux structures coexistent dans un même cristal explique peut-être pourquoi il est difficile de trouver de bonnes conditions de cristallisation. Le *premier modèle* (Figure 43, **Bas**, gauche) est une entité monocationique avec un ion cuivre pentacoordiné et un ion cuivre tétracoordinés pontés par la fonction thiophénolate en accord avec un état VM. La sphère de coordination de chaque ion cuivre est complétée par un atome d'azote tertiaire (ligand), un atome d'azote pyridinique (ligand), l'ion cuivre voisin ( $\text{Cu-Cu} = 2,51 \text{ \AA}$ ) et le

fluorure d'un anion  $\text{BF}_4^-$  ( $\text{Cu-F} = 2,32 \text{ \AA}$ ) pour l'un d'entre eux. Les liaisons Cu-S dans ce cas sont d'environ  $2,16 \text{ \AA}$ . Le *deuxième modèle* (Figure 43, **Bas**, droite) est une entité dicationique similaire au *premier modèle*, mais sans anion  $\text{BF}_4^-$  coordonné. Les deux ions cuivre sont alors tétracoordinés et distants de  $2,52 \text{ \AA}$ . Si ces modèles sont confirmés par des structures mieux résolues, cela pourra démontrer que l'anion faiblement coordinant  $\text{BF}_4^-$  peut interagir avec les centres métalliques. Ces résultats mettent en évidence que le solvant a une grande influence sur la structure des complexes à centre  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  possédant deux positions potentiellement échangeables à l'état cristallin. En effet dans l'acétonitrile, la distance Cu-Cu est plus grande que dans l'acétone et incompatible avec une liaison intermétallique. Les calculs théoriques n'ont encore pas été réalisés sur la structure obtenue dans l'acétonitrile pour permettre d'aller plus en détail dans la compréhension des propriétés électroniques de **(C)**. Ces résultats mettent tout de même en avant que la coordination de molécules d'acétonitrile défavorise certainement la formation des liaisons Cu-Cu.

Les spectres UV-Vis-NIR de **(C)** appuient le fait que sa structure est dépendante du solvant (Figure 44, **Gauche**). Dans l'acétone, il présente quatre transitions électroniques :  $1280 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 815 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $785 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1040 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $555 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 430 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et  $435 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 505 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Dans l'acétonitrile, le spectre UV-Vis-NIR change radicalement et les coefficients d'extinctions molaires deviennent beaucoup plus faibles :  $1440 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 110 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $790 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 260 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et  $600 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 240 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Bien que les calculs n'aient encore pas été réalisés sur ce complexe dans l'acétone, il est possible de proposer, par comparaison aux autres complexes de cette série, que la bande d'absorbance dans le proche infrarouge soit d'origine IVCT tandis que les transitions électroniques dans le visible pourraient être d'origine LMCT. Les valeurs des énergies des transitions seront débattues plus en détail dans la discussion de cette partie.

Les spectres RPE en bande X dans l'acétone et l'acétonitrile à  $10 \text{ K}$  de **(C)** montrent aussi une importante dépendance au solvant (Figure 44, **Droite**). Dans l'acétone, le spectre présente un nombre de raies supérieur à 4 signifiant que la valence entre les ions cuivre est délocalisée. Dans l'acétonitrile, le spectre à 4 raies met en évidence dans ce cas une valence localisée. Le spectre a dans ce cas pu être simulé de façon satisfaisante avec des valeurs de  $g = 2,03 ; 2,09 ; 2,18$  ( $g_{\text{iso}} = 2,10$ ) et  $A = 14 ; 103 ; 565 \text{ MHz}$  ( $A_{\text{iso}} = 227 \text{ MHz}$ ).

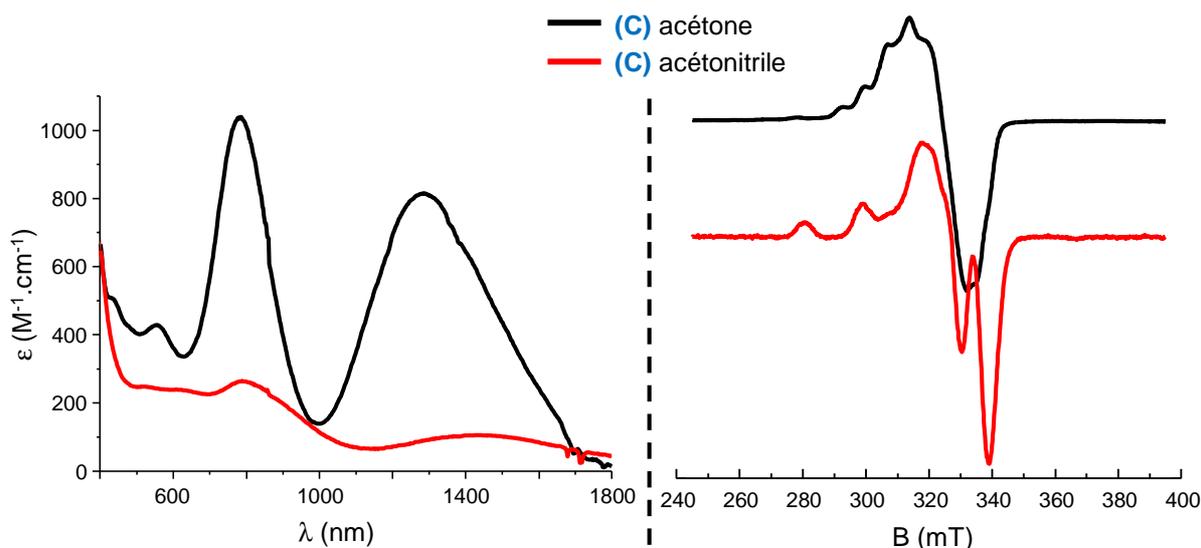


Figure 44. **Gauche** : spectres UV-Vis-NIR de (C) dans l'acétone et l'acétonitrile à TA, **Droite** : spectres RPE en bande X de (C) dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K.

L'étude électrochimique de (C) démontre que les changements de structures apportés par les solvants modifient les potentiels redox des centres métalliques (Figure 45). *Dans l'acétone*, trois processus électroniques sont observés et leurs comportements analysés par une étude à différentes vitesses de balayages (Figure 46). Une première vague irréversible à  $E_{1/2}^0 = -0,28$  V *vs* Fc<sup>+0</sup> de faible intensité est attribuée à la réduction d'une espèce VM minoritaire en Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>, une deuxième vague à  $E_{1/2}^1 = -0,11$  V *vs* Fc<sup>+0</sup> quasi-réversible est attribuée à la réduction d'un VM majoritaire en espèce Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> et un troisième processus électronique irréversible attribué à l'oxydation d'un VM en Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> à  $E_{pa} = 0,17$  V *vs* Fc<sup>+0</sup>. La non-réversibilité de ce dernier est significative d'une réorganisation importante dans la sphère de coordination des ions cuivre lors de l'oxydation. La constante d'antidismutation ( $K_{con}$ ) dans l'acétone ne peut pas être calculée car le processus d'oxydation est irréversible. Le fait que plus de deux processus électroniques soient présents peut provenir de la présence de plusieurs espèces en solution ou de réactions chimiques couplées aux processus redox. Il serait possible que les modèles portant un anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (coordinant ou non) observés en cristallographie (Figure 43) possèdent des propriétés redox différentes et soient donc potentiellement mises en évidence par cette analyse. *Dans l'acétonitrile*, (C) présente deux processus électroniques dont un réversible à  $E_{1/2}^1 = -0,22$  V *vs* Fc<sup>+0</sup> attribué à la réduction du VM en espèce Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> et un deuxième irréversible de plus faible intensité à  $E_{pa} = 0,23$  V *vs* Fc<sup>+0</sup> attribué à l'oxydation du VM en espèce Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>. Cette analyse montre que les ions cuivre gardent le même environnement en réduction alors qu'ils peuvent être sujets à des changements dans leur sphère de coordination en oxydation le temps de l'analyse. Finalement, l'électrochimie démontre que les changements de structures apportés par l'utilisation de solvants différents tendent à diminuer les potentiels redox des centres métalliques dans l'acétonitrile par rapport à l'acétone.

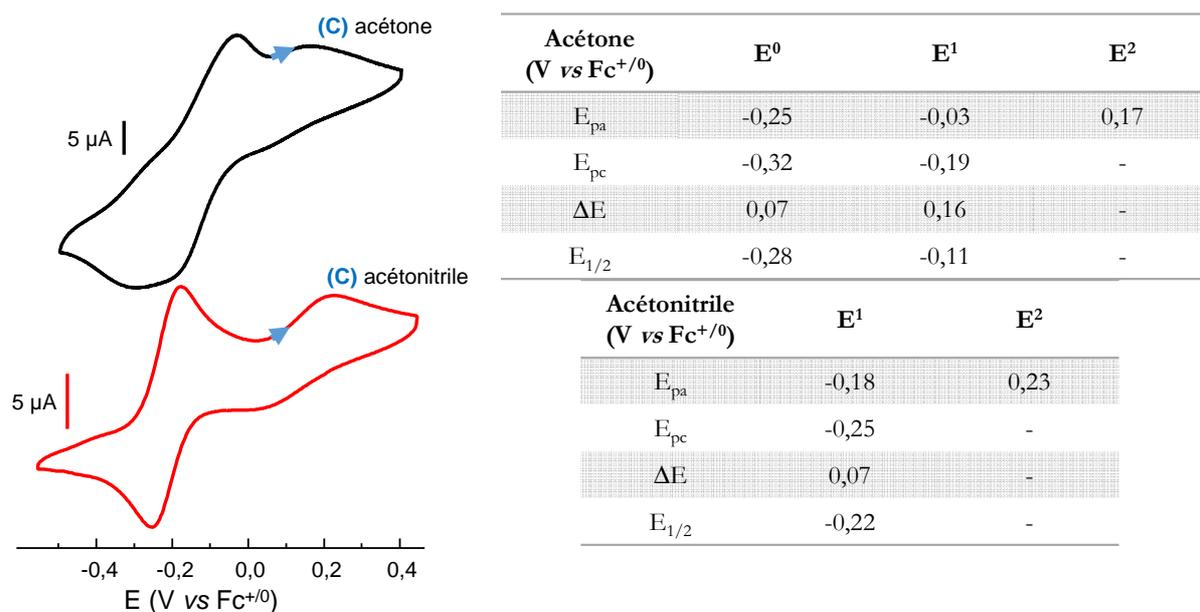


Figure 45. Voltampérommes cycliques de (C) dans l'acétonitrile (1,8 mM) et l'acétone (1,6 mM) en utilisant TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) comme électrolyte support à 100 mV.s<sup>-1</sup> et TA.

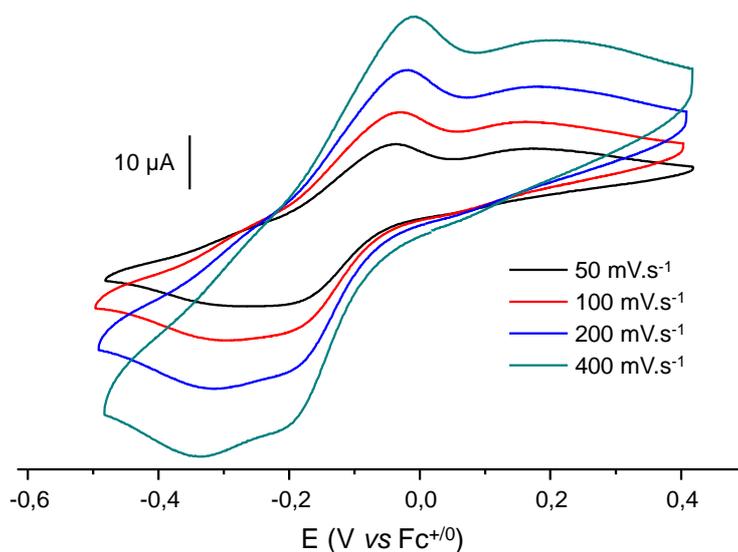


Figure 46. Voltampérommes cycliques de (C) (1,6 mM) dans l'acétone à différentes vitesses de balayages en utilisant TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) comme électrolyte support.

En résumé, il est possible d'imaginer que les structures des cœurs Cu<sub>2</sub>(μ-S) de (C) observés à l'état solide dans l'acétone et l'acétonitrile puissent être maintenues dans leurs solvants respectifs. Pour confirmer cela, une étude UV-Vis des cristaux et de la poudre obtenue lors de la synthèse du complexe serait pertinente car elle permettrait la comparaison des spectres avec ceux observés en solution. De plus, une approche théorique à partir des structures cristallographiques obtenues permettrait d'appuyer ce résultat. Il est cependant difficile d'affirmer expérimentalement le nombre de ligands exogènes coordonnés aux ions cuivre puisqu'ils ne sont pas observables par spectrométrie de masse. Ces analyses mettent tout de même en évidence une forte dépendance de la structure du complexe en solution en fonction du solvant utilisé. En effet dans un solvant non coordonnant

comme l'acétone, le cœur métallique  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  avec une liaison Cu-Cu est maintenu et favorise la délocalisation de la valence à toute température. Dans l'acétonitrile, la coordination des molécules de solvant a pour effet d'éloigner les deux centres métalliques et empêche la formation de la liaison Cu-Cu. Cela se traduit par une localisation de la valence à toutes températures avec un signal RPE caractéristique d'une entité mononucléaire de cuivre II et une diminution de l'absorbance en UV-Vis-NIR. Le potentiel de réduction de l'espèce VM en  $\text{Cu}^I\text{Cu}^I$  est plus bas dans l'acétonitrile que dans l'acétone. L'irréversibilité des processus d'oxydation montrent que des réactions chimiques sont couplées au transfert d'électron. La présence de plus de deux processus électroniques dans l'acétone peut provenir soit d'un mélange de deux composés (peut être les deux composés observés par cristallographie ?), soit de réactions couplées aux processus redox.

### III. Complexe (E)

Le complexe (E) a été synthétisé par réaction entre  $\text{L}^{(\text{PAM})}_2$  et  $[\text{Cu}^I(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$  dans l'acétone (Figure 47).

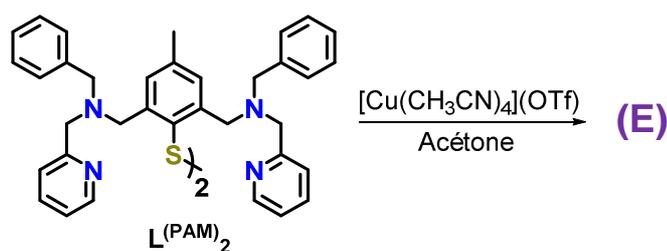
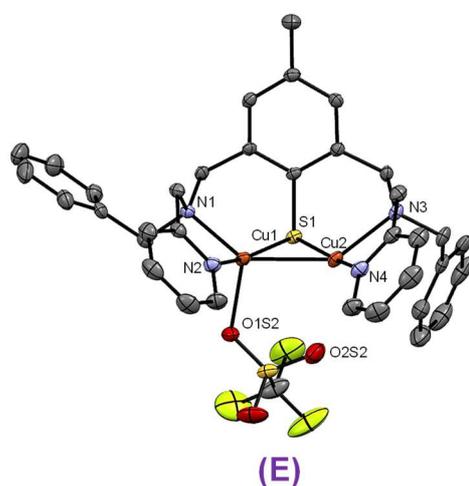


Figure 47. Préparation de (E).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion en bicouche de pentane dans une solution de complexe dans l'acétone et la structure cristallographique résolue (Figure 48). Elle révèle une entité monocationique en accord avec un état VM avec un des ions cuivre penta (Cu1) et le second tétracoordiné (Cu2). Ils sont tous deux pontés par la fonction thiophénolate et coordonnés par un atome d'azote tertiaire (ligand), un atome d'azote pyridinique (ligand) et l'ion métallique voisin (Cu-Cu de 2,55 Å). Un atome d'oxygène de l'anion  $\text{OTf}^-$  occupe la position échangeable de Cu1 (Cu1-O1S2 = 2,18 Å) et un second atome d'oxygène de ce même anion est en interaction faible avec Cu2 (Cu2-O2S2 = 2,67 Å). Cu1 possède principalement une géométrie bipyramide trigonale ( $\tau = 0,74$ ).

L'obtention de la structure ci-dessus a permis d'initier une approche théorique du système. Après avoir déterminé par calculs DFT la géométrie optimisée de (E) dans l'acétone (Figure 49, A)), l'analyse NBO a été réalisée et a conduit à un ordre de liaison de 0,47 témoignant ainsi du caractère intermédiaire de la liaison Cu-Cu (moitié covalente, moitié ionique). La représentation de

la liaison Cu-Cu extraite de l'analyse NBO montre un recouvrement de type  $\sigma$  entre les deux ions cuivre (Figure 49, **B**)).



Liaisons (Å)	
Cu1-Cu2	2,548(5)
Cu1-S1	2,180(8)
Cu2-S1	2,161(2)
Cu1-N1	2,043(2)
Cu1-N2	1,959(3)
Cu2-N3	2,114(3)
Cu2-N4	1,945(3)
Cu1-O1S2	2,176(2)
Cu2-O2S2	2,673(-)
Angles (°)	
S-Cu1-Cu2	53,72(2)
Cu1-S-Cu2	71,87(3)
S-Cu2-Cu1	54,41(2)

Figure 48. Diagramme ORTEP de l'unité monocationique de **(E)** avec longueurs de liaisons et angles sélectionnés. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (150K, couleurs : orange = cuivre, jaune = soufre, bleu = azote, gris = carbone).

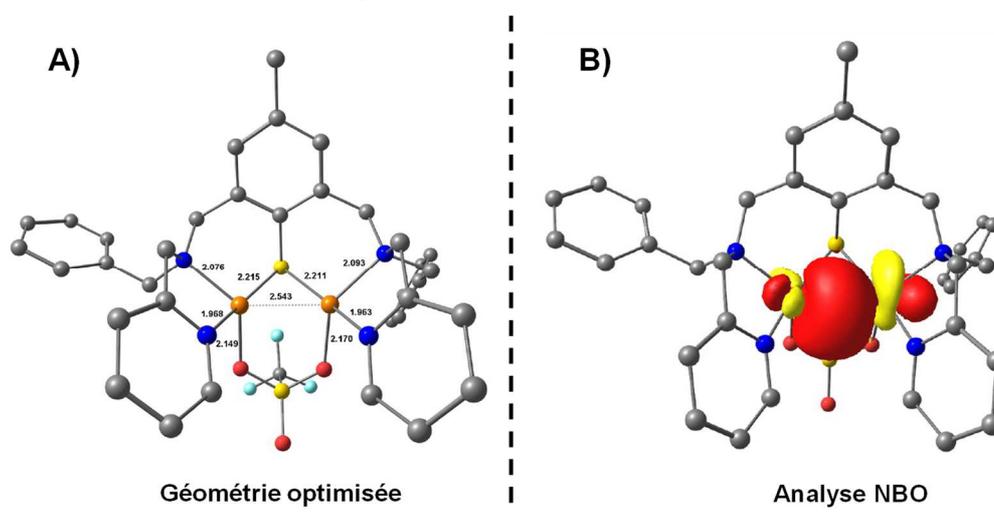


Figure 49. **A)** Géométrie optimisée par calculs DFT de la structure de **(E)** et **B)** représentation de l'orbitale naturelle occupée (NBO) décrivant la liaison Cu-Cu de **(E)**.

L'analyse des populations de spin de Mülliken permet de mettre en évidence la distribution équitable de la densité de spin entre les ions cuivre et l'atome de soufre (76 % dont 26 % pour chaque ion cuivre et 24% pour le soufre, Figure 50, **A**)). Le reste de la densité électronique est répartie sur les atomes d'azote tertiaires et pyridiniques (24 %). L'analyse de la composition de l'orbitale SOMO est en accord avec le résultat précédent : elle est distribuée à 55 % sur les ions

cuivre et à 20 % sur l'atome de soufre (Figure 50, **B**). Ces données permettent de confirmer la délocalisation complète de l'électron célibataire du système à l'état solide.

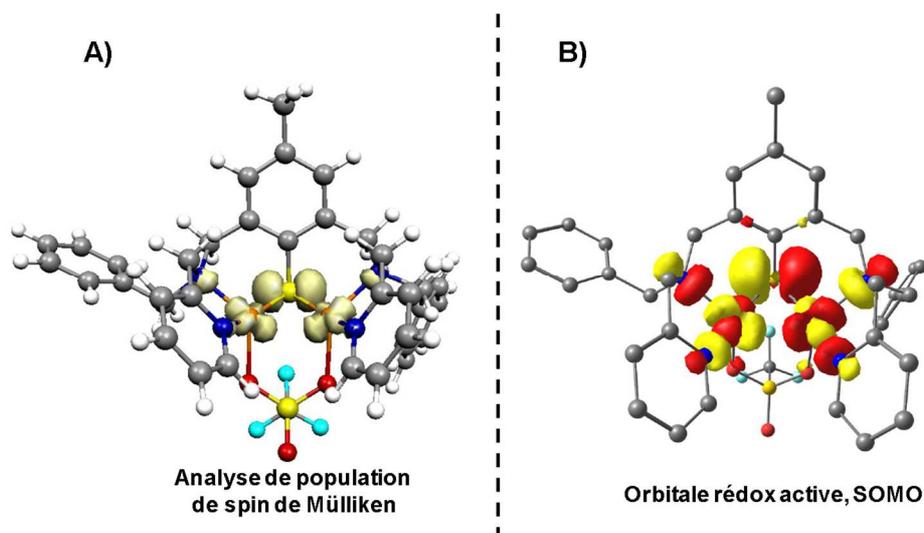


Figure 50. **A**) Distribution de la densité de spin et **B**) représentation de l'orbitale SOMO de **(E)**.

Le spectre UV-Vis-NIR de **(E)** montre une importante dépendance au solvant utilisé (Figure 51, **Gauche**). Dans l'acétone, il présente quatre transitions électroniques : 1285 nm ( $\epsilon = 1025 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 780 nm ( $\epsilon = 1245 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 560 nm ( $\epsilon = 605 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 440 nm ( $\epsilon = 800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Dans l'acétonitrile, le spectre UV-Vis-NIR change radicalement : 910 nm ( $\epsilon = 30 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 775 nm ( $\epsilon = 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 595 nm ( $\epsilon = 95 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Les calculs TD-DFT dans l'acétone proposent une bande de type IVCT à 1190 nm et deux bandes de type LMCT à 665 et 420 nm (Figure 52). Le bon accord entre les résultats issus des calculs et les données expérimentales permet de confirmer la nature des transitions électroniques ainsi que la conservation de la délocalisation de la valence dans l'acétone à TA.

Ces résultats mettent en évidence la localisation de la valence dans l'acétonitrile comme dans le cas du complexe **(C)**. Pour rappel, ces deux complexes sont synthétisés à partir du même ligand  $\mathbf{L}^{(\text{PAM})}_2$  et avec un sel de cuivre I possédant un contre-ion différent.

Les spectres RPE en bande X dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K de **(E)** montrent aussi un comportement magnétique dépendant des solvants (Figure 51, **Droite**). Dans l'acétone, l'analyse présente un nombre de raies supérieur à 4 significants que la valence entre les ions cuivre est délocalisée. Le spectre RPE a pu être simulé avec des valeurs de  $g = 2,03 ; 2,10 ; 2,13$  ( $g_{\text{iso}} = 2,09$ ) et  $A = 45 ; 110 ; 220 \text{ MHz}$  ( $A_{\text{iso}} = 123 \text{ MHz}$ ). Dans l'acétonitrile, l'analyse présente 4 raies caractéristiques d'une valence  $\text{Cu}^{\text{II}}$  localisée. Le spectre RPE a pu être simulés avec des valeurs de  $g = 2,04 ; 2,04 ; 2,18$  ( $g_{\text{iso}} = 2,09$ ) et  $A = 57 ; 86 ; 549 \text{ MHz}$  ( $A_{\text{iso}} = 231 \text{ MHz}$ ). Dans les deux solvants, l'étude en puissance a démontré qu'une seule espèce est présente en solution.

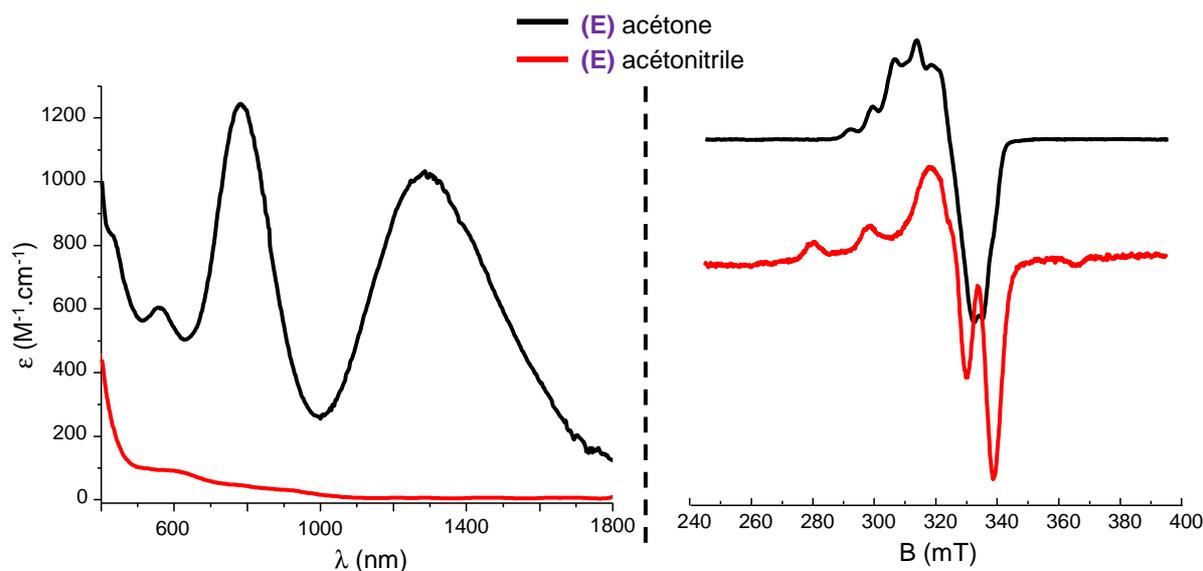


Figure 51. **Gauche** : spectres UV-Vis-NIR de **(E)** dans l'acétone et l'acétonitrile à TA, **Droite** : spectres RPE en bande X de **(E)** dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K.

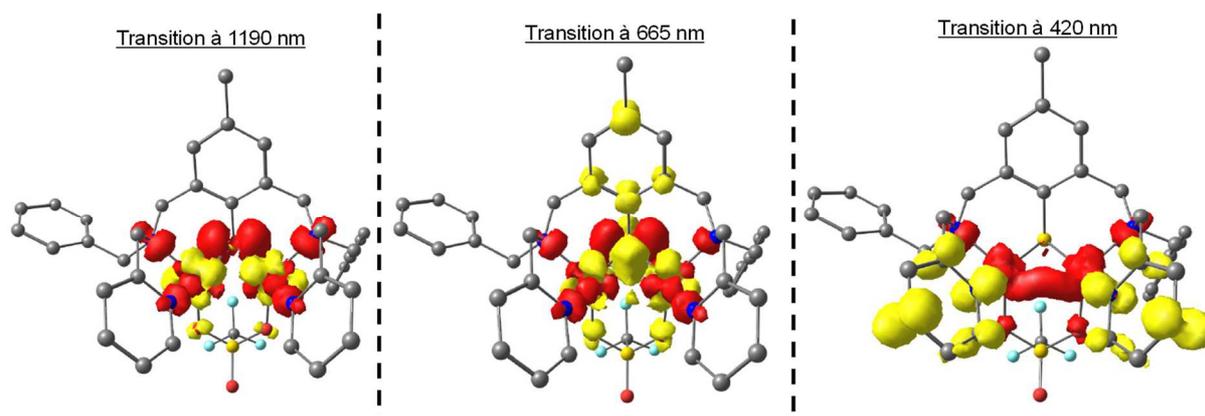
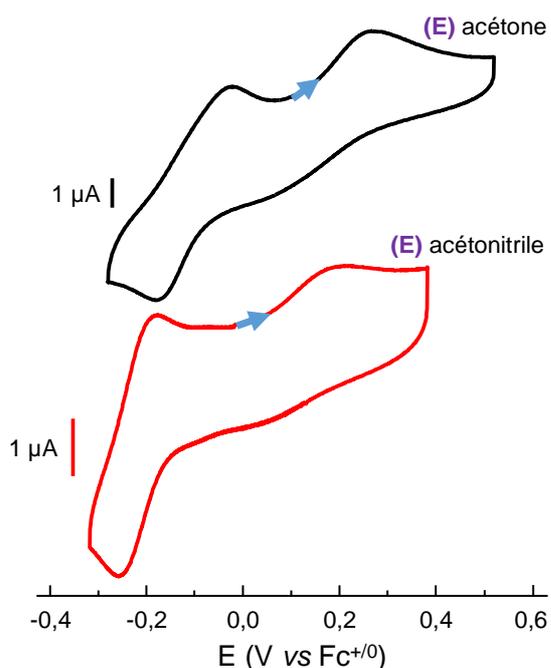


Figure 52. Nature des transitions électroniques (transitions des orbitales jaunes aux orbitales rouges) attribuées par calculs TD-DFT pour **(E)** dans l'acétone.

L'étude électrochimique de **(E)** démontre que le changement de structure apporté par le solvant modifie les potentiels redox des centres métalliques (Figure 52). *Dans l'acétone*, deux processus électroniques sont observés dont un quasi-réversible à  $E_{1/2}^1 = -0,10 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribué à la réduction du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et un irréversible à  $E_{\text{pa}} = 0,27 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribué à l'oxydation du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ .

*Dans l'acétonitrile*, **(E)** présente deux processus électroniques dont un quasi-réversible à  $E_{1/2}^1 = -0,22 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribué à la réduction du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et un deuxième de plus faible intensité irréversible à  $E_{\text{pa}} = 0,22 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribué à l'oxydation du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ces résultats démontrent que ces centres à cuivre restent relativement stables lorsqu'ils sont réduits dans l'acétone et l'acétonitrile alors qu'ils sont sujets à des changements dans leur sphère de coordination en oxydation. Le changement structurel dû à l'effet de solvant diminue les potentiels de réduction et d'oxydation du VM dans l'acétonitrile par rapport à l'acétone.



Acétone (V vs Fc <sup>+ / 0</sup> )	E <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>
E <sub>pa</sub>	-0,02	0,27
E <sub>pc</sub>	-0,18	-
ΔE	0,16	-
E <sub>1/2</sub>	-0,10	-

Acétonitrile (V vs Fc <sup>+ / 0</sup> )	E <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>
E <sub>pa</sub>	-0,18	0,22
E <sub>pc</sub>	-0,26	-
ΔE	0,08	-
E <sub>1/2</sub>	-0,22	-

Figure 53. Voltampérogrammes cycliques de **(E)** dans l'acétonitrile (0,7 mM) et l'acétone (0,5 mM) en utilisant TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) comme électrolyte support à 100 mV.s<sup>-1</sup> et TA.

En résumé, ces analyses mettent en évidence une forte dépendance de la structure du complexe en solution par rapport au solvant utilisé liée à la présence des positions échangeables. En effet, dans un solvant non coordinant comme l'acétone, le centre métallique Cu<sub>2</sub>(μ-S) avec une liaison Cu-Cu est maintenue et favorise la délocalisation totale de la valence à toutes les températures. Il reste cependant à déterminer si l'anion OTf<sup>-</sup> est coordonné en solution et s'il influence les propriétés électroniques du complexe. Dans l'acétonitrile, la coordination des molécules de solvant aurait pour effet d'éloigner les deux centres métalliques. Cela se traduirait par une localisation de la valence avec un signal d'une espèce mononucléaire de cuivre II en RPE et l'absence de transition IVCT en UV-Vis-NIR. Le potentiel de réduction de l'espèce VM en Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> est plus bas dans l'acétonitrile que dans l'acétone. Puisque la valence est localisée et que le contre-ion ne semble pas interagir avec les centres métalliques dans l'acétonitrile, il est possible d'imaginer que la structure de **(E)** soit la même que celle de **(C)**. Cette théorie est confirmée par les potentiels redox très proches pour **(E)** et **(C)** dans ce solvant.

#### IV. Complexe **(B)**

Ce complexe avait été entièrement caractérisé avant mon arrivée au laboratoire. Il a cependant été synthétisé à nouveau à partir de L<sup>(MAM)</sup><sub>2</sub> préparé avec la nouvelle méthodologie et de [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>) dans l'acétonitrile (Figure 54). Son étude est tout de même nécessaire avant son utilisation en catalyse. Des études théoriques complémentaires obtenues lors de ces travaux

ont aussi permis d'apporter des réponses sur sa structure en solution dans l'acétonitrile et d'en publier les résultats en 2018.<sup>165</sup>

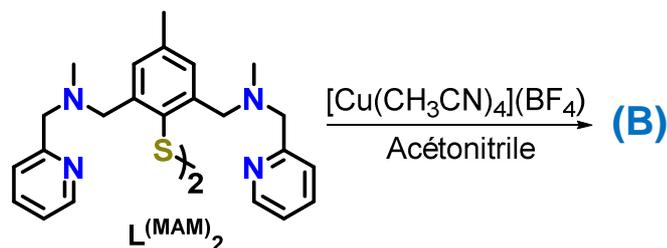
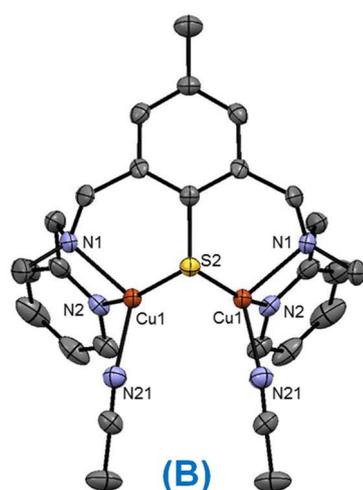


Figure 54. Préparation de **(B)**.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion en bicouche d'éther diéthylique dans une solution de complexe dans l'acétonitrile (Figure 55). La structure révèle une entité dicationique en accord avec un état VM complètement symétrique avec deux ions cuivre tétracoordinés et pontés par la fonction thiophénolate. La sphère de coordination de chaque ion cuivre est complétée par un atome d'azote tertiaire (ligand), un atome d'azote pyridinique (ligand) et une molécule d'acétonitrile. La distance Cu-Cu est trop longue pour permettre la formation d'une liaison intermétallique (2,66 Å). Le caractère complètement symétrique de la structure laisse présager d'une valence délocalisée à l'état solide puisqu'aucune différence ne peut être faite entre les deux ions cuivre.



Liaisons (Å)	
Cu1-Cu2	2,660(11)
Cu1-S2	2,117(14)
Cu1-N1	2,073(4)
Cu1-N2	1,896(4)
Cu1-N21	2,073(4)
Angles (°)	
S-Cu1-Cu2	52,34(3)
Cu1-S-Cu2	75,32(6)

Figure 55. Diagramme ORTEP de l'unité monocationique de **(B)** avec longueurs de liaisons et angles sélectionnés. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (150K, couleurs : orange = cuivre, jaune = soufre, bleu = azote, gris = carbone).

L'analyse NBO confirme l'absence de liaison intermétallique car aucune densité électronique n'est présente entre les deux ions cuivre. L'analyse des populations de spin de Mülliken permet de mettre en évidence la distribution homogène de la densité de spin entre les ions cuivre

et l'atome de soufre (74 % dont 24% pour chaque ion Cu et 26% pour le soufre). L'analyse de la composition de l'orbitale SOMO indique une distribution homogène entre les ions cuivre (54%) et le ligand (46%).

Les spectres UV-Vis-NIR de **(B)** à l'état solide (unité arbitraire en ordonnée), dans l'acétonitrile, le dichlorométhane et l'acétone démontrent d'intéressants changements en fonction des conditions utilisées (Figure 56, **Gauche**). A l'état solide, un spectre différent des autres conditions est observé avec des transitions à 1250 nm, 810 nm, 610 et 500 nm. Deux signatures UV-Vis-NIR relativement proches sont obtenues dans l'acétone et le dichlorométhane. Le spectre dans l'acétone présente trois transitions électroniques : 1230 nm ( $\epsilon = 270 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 770 nm ( $\epsilon = 155 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 580 nm ( $\epsilon = 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ; et celui dans le dichlorométhane des absorbances à 1220 ( $\epsilon = 710 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 760 ( $\epsilon = 990 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 590 nm ( $\epsilon = 620 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Il semblerait que l'effet non coordinant de ces deux solvants permet une délocalisation de la valence entre les centres métallique puisqu'une bande probablement de nature IVCT est présente dans le proche infrarouge. Il faudrait cependant obtenir une structure de **(B)** dans ces solvants afin de réaliser des calculs TD-DFT pour confirmer cela. Un spectre UV-Vis-NIR complètement différent est obtenu dans l'acétonitrile avec des transitions électroniques montrant des  $\epsilon$  plus faibles que dans les cas précédents : 1190 nm ( $\epsilon = 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 965 nm ( $\epsilon = 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 770 nm ( $\epsilon = 155 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 665 nm ( $\epsilon = 205 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Les calculs TD-DFT réalisés dans l'acétonitrile et basés sur la structure obtenue expérimentalement prédisent quatre bandes : une de nature IVCT à 1222 nm, une de nature MLCT à 763 nm et deux de nature LMCT à 576 et 451 nm. Ces transitions sont proches de celles observées à l'état solide, l'acétone et le dichlorométhane. Elles sont cependant très éloignées des énergies obtenues dans l'acétonitrile, ce qui démontre que la structure cristallographie de **(B)** n'est pas maintenue dans ce solvant. Pour proposer une explication à ce changement lors de la solubilisation du complexe, des modèles comportant une seule, trois ou quatre molécules d'acétonitrile ont été calculés. Les résultats montrent que l'entité comportant les quatre molécules d'acétonitrile n'est pas stable car aucune structure n'a pu être obtenue par optimisation de géométrie. La structure optimisée comportant une seule molécule d'acétonitrile (Figure 57, **A**) montre qu'une liaison intermétallique est présente dans ce cas. Dans le cas où trois molécules d'acétonitrile seraient coordonnées (Figure 57, **B**), la distance intermétallique augmenterait jusqu'à 3,84 Å ce qui rend la présence d'une liaison métal-métal impossible. Les énergies des transitions calculées pour ce dernier modèle sont proches de celles du spectre obtenu dans l'acétonitrile (993 nm, 773 nm et 663 nm). De plus, il a été montré que ce composé était le plus stable en énergie. Ces résultats permettent de proposer que la solubilisation de **(B)** dans l'acétonitrile entraîne la coordination d'une molécule d'acétonitrile additionnelle sur un des centres métalliques.

Les spectres RPE en bande X dans le dichlorométhane, l'acétone et l'acétonitrile à 10 K confirment aussi ces changements de structure (Figure 56, **Droite**). Dans le dichlorométhane, un signal complexe caractéristique d'une valence délocalisée est mis en évidence. Dans les deux autres cas, des spectres à 4 raies sont obtenus et montrent une localisation de la valence. La simulation des spectres RPE a permis de déterminer les valeurs de  $g = 2,04 ; 2,07 ; 2,20$  ( $g_{\text{iso}} = 2,10$ ) et  $A = 0 ; 64 ; 546$  MHz ( $A_{\text{iso}} = 203$  MHz). Dans l'acétonitrile les simulations des spectres RPE donnent des valeurs de  $g = 2,04 ; 2,08 ; 2,18$  ( $g_{\text{iso}} = 2,10$ ) et  $A = 25 ; 140 ; 530$  MHz ( $A_{\text{iso}} = 232$  MHz). Ces résultats mettent en évidence que ce complexe est légèrement différent dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K même si dans les deux cas la valence est localisée. Le spin  $\frac{1}{2}$  est en effet plus fortement couplé au spin nucléaire dans l'acétonitrile. Il est alors notable que **(B)** possède une valence délocalisée à toutes températures dans le dichlorométhane et localisée à toutes températures dans l'acétonitrile. Dans le cas de l'acétone, une valence délocalisée à TA (bande IVCT en UV-Vis-NIR) est observée alors qu'elle est localisée à 10 K (RPE).

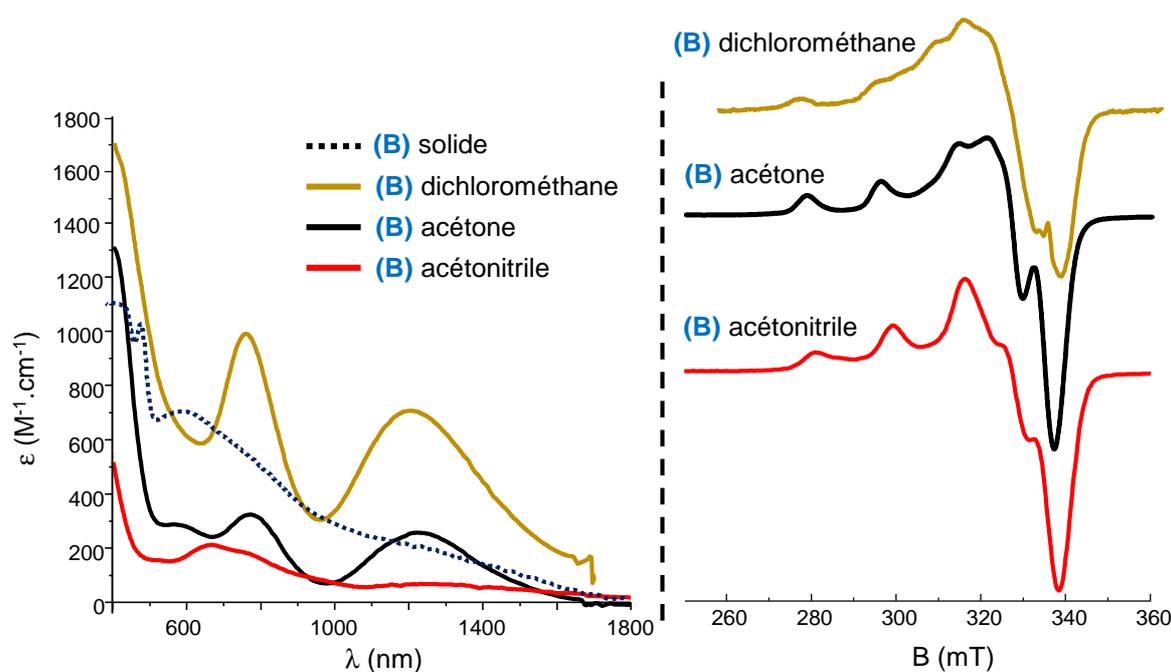


Figure 56. **Gauche** : spectres UV-Vis-NIR de **(B)** dans l'acétone et l'acétonitrile à TA, **Droite** : spectres RPE en bande X de **(B)** dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K.

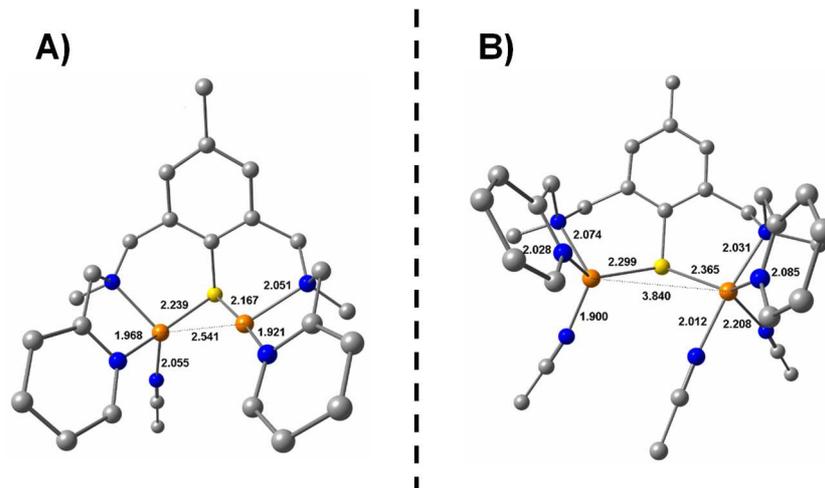


Figure 57. Géométries optimisées par calculs DFT de **(B)** coordonné par **(A)** une molécule d'acétonitrile et **(B)** deux molécules d'acétonitrile. Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté.

L'étude électrochimique de **(B)** démontre que le changement de structure apporté par le solvant modifie les potentiels redox des centres métalliques (Figure 58). *Dans le dichlorométhane*, un processus multi-électronique (probablement lié en partie à la dissolution d'un dépôt de cuivre sur l'électrode) est observé en oxydation à  $E_{pa} = 0,01 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ . Deux processus de réduction mono-électroniques sont aussi observables à  $E_{pc}^1 = -0,50 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  et  $E_{pc}^2 = -0,16 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ . Il a pu être expérimentalement démontré que le processus  $E_{pc}^2$  et  $E_{pa}$  sont associés et que leur potentiel de demi vague est de  $E_{1/2}^2 = -0,08 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ . Il est alors possible de proposer que les deux vagues de réduction correspondent successivement à la transformation de l'espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  en VM, puis du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ . En oxydation, on observerait alors directement l'oxydation de l'espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . L'irréversibilité de la vague de réduction en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  démontre qu'une transformation chimique est associée au processus redox dans ce solvant.

*Dans l'acétone*, deux processus électroniques quasi-réversibles sont observés à  $E_{1/2}^1 = -0,17 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  et  $E_{1/2}^2 = 0,26 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribués respectivement à la réduction du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et à son oxydation en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . La constante de stabilité de l'état VM dans l'acétone est  $K_{con} = 1,7 \cdot 10^7$ .

*Dans l'acétonitrile*, **(B)** présente deux processus électroniques dont un quasi-réversible à  $E_{1/2}^1 = -0,29 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribué à la réduction du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et un deuxième irréversible à  $E_{pa}^2 = 0,15 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  attribué à l'oxydation du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ces résultats démontrent que les complexes restent relativement stables lorsqu'ils sont réduits dans l'acétone et l'acétonitrile alors qu'ils sont sujets à des changements dans leurs sphères de coordination en oxydation. L'effet de solvant a tendance à diminuer les potentiels de réduction et d'oxydation du VM dans l'acétonitrile par rapport à l'acétone. Le dichlorométhane est un cas particulier où la réduction en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  est irréversible et une oxydation multi-électronique est observable.

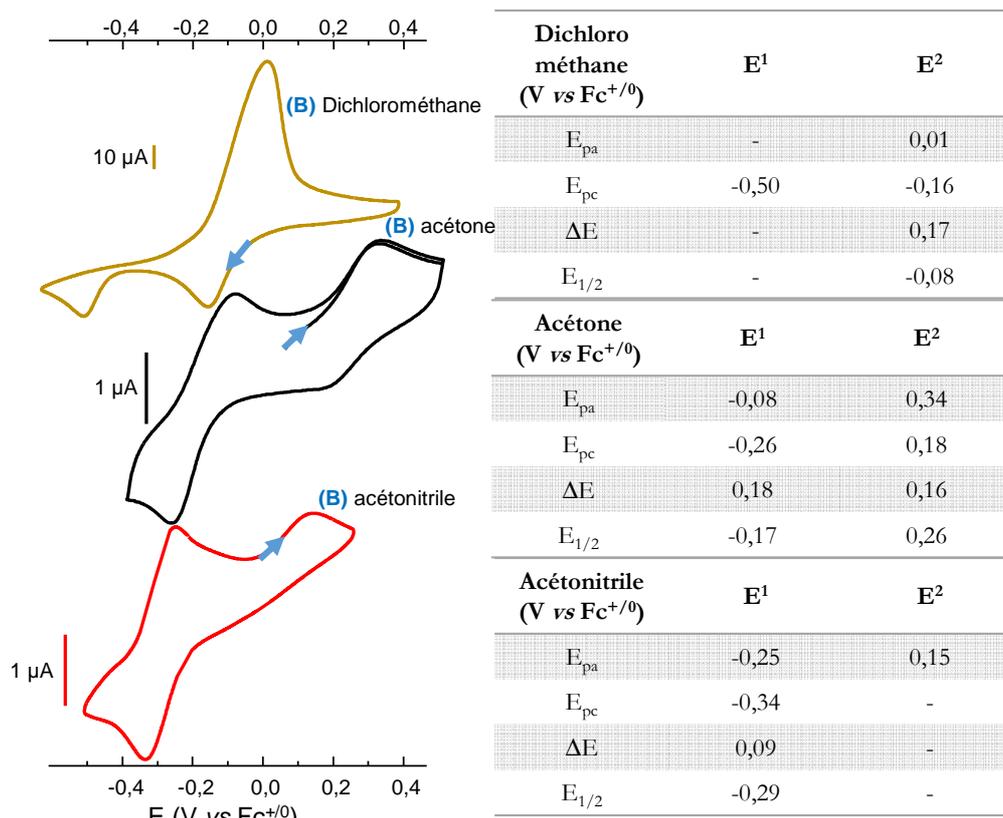


Figure 58. Voltampérogrammes cycliques de **(B)** dans le dichlorométhane (1,2 mM), l'acétonitrile (2,0 mM) et l'acétone (2,0 mM) en utilisant TBABF<sub>4</sub> (0,1 M) comme électrolyte support à 100 mV.s<sup>-1</sup> et TA.

En résumé, ces analyses mettent en évidence une forte dépendance de la structure du complexe en solution par rapport au solvant utilisé, liée à la présence des positions échangeables. La structure obtenue à l'état solide pour le complexe VM **(B)** dans l'acétonitrile ne comporte pas de liaison intermétallique et ne semble pas être maintenue dans ce même solvant comme le montre la déviation entre les résultats expérimentaux et théoriques. La structure calculée la plus plausible suggère la présence d'une troisième molécule d'acétonitrile qui viendrait se lier à l'un des ions cuivre lors de sa solubilisation. Les analyses de spectres UV-Vis-NIR confirment le fait que la valence est localisée à toute température dans ce solvant. Dans l'acétone, un motif Cu<sub>2</sub>(μ-S) avec une liaison Cu-Cu semble être présent puisque la délocalisation de la valence à TA est observée par UV-Vis-NIR. Cependant, l'analyse RPE à 10 K est caractéristique d'une espèce mononucléaire de cuivre II. Un résultat encore différent est obtenu dans le dichlorométhane puisque la valence est délocalisée à toutes températures dans ce dernier. Le potentiel de réduction de l'espèce VM en Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> est plus bas dans l'acétonitrile que dans l'acétone. Le cas particulier du dichlorométhane montre que l'espèce Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> peut être réduite successivement deux fois à un électron pour former l'espèce VM puis Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>. Cependant, le comportement du complexe en oxydation est différent avec l'espèce Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> qui se convertit directement en espèce Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>.

## V. Complexe (D)

Ce complexe était déjà connu et caractérisé dans l'acétone avant le commencement de ces travaux.<sup>108</sup> Ici, il a été préparé par réaction entre  $L^{(MAM)}_2$  synthétisé par la nouvelle méthodologie et  $[Cu(CH_3CN)_4](OTf)$  dans l'acétone (Figure 59).

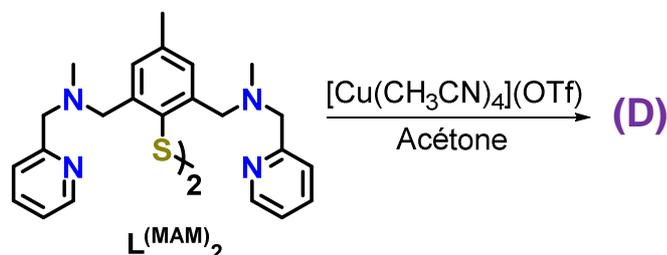


Figure 59. Préparation de (D).

Des monocristaux ont précédemment été obtenus par diffusion en bicouche de pentane dans une solution de complexe dans l'acétone (Figure 60). Sa structure révèle une entité monocationique en accord avec un état VM avec deux ions cuivre pentacoordinés et pontés par la fonction thiophénolate. La sphère de coordination de chaque ion cuivre est complétée par un atome d'azote tertiaire (ligand), un atome d'azote pyridinique (ligand) et une liaison intermétallique de 2,57 Å.

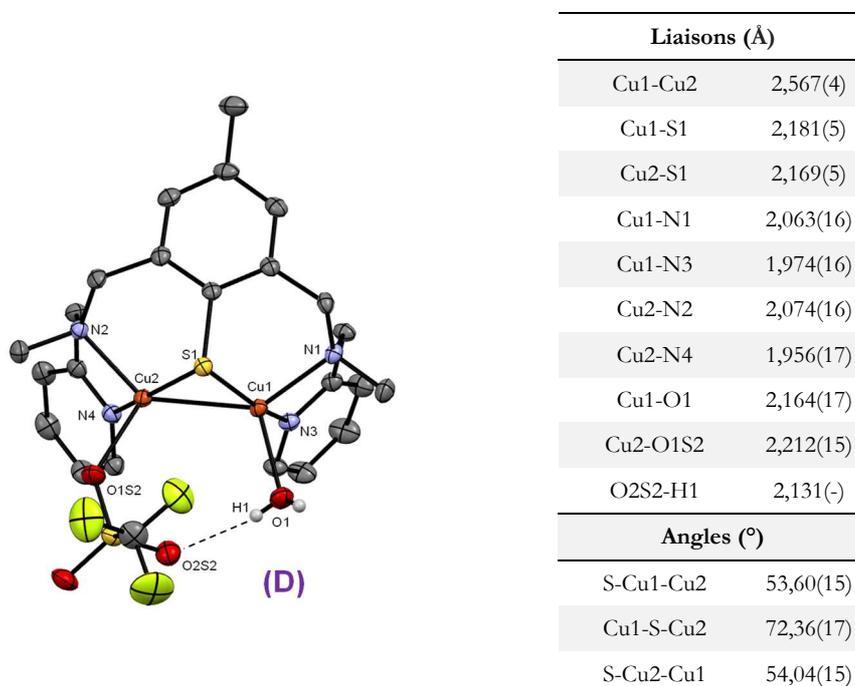


Figure 60. Diagramme ORTEP de l'unité monocationique de (D) avec longueurs de liaisons et angles sélectionnés. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (150K, couleurs : orange = cuivre, jaune = soufre, bleu = azote, gris = carbone).

Une dissymétrie est apportée dans les positions échangeables des ions cuivre avec un des atomes d'oxygène d'un anion OTf<sup>-</sup> coordiné à Cu2 et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau coordiné à Cu1. De plus, une liaison hydrogène est présente dans cette structure entre O2S2 et H1 (2,13 Å). Les ions métalliques possèdent une géométrie bipyramide trigonale (pour Cu1  $\tau = 0,79$  ; pour Cu2  $\tau = 0,94$ ).

Les analyses NBO ont permis de déterminer un ordre de liaison de 0,46 ce qui indique que la liaison intermétallique a un caractère intermédiaire (ionique-covalente) et implique trois centres. La représentation de la liaison Cu-Cu extraite de l'analyse NBO met en évidence un recouvrement de type  $\sigma$  entre les deux centres métalliques et confirme la présence de la liaison. L'analyse des populations de spin de Mülliken permet de mettre en évidence la distribution équitable de la densité de spin entre les ions cuivre et l'atome de soufre (77 % dont 27% pour chaque cuivre et 23% pour le soufre). Le reste de la densité électronique est répartie sur les cycles pyridiniques (23 %). L'analyse de la composition de l'orbitale SOMO est en accord avec l'analyse précédente en étant répartie à 57 % sur les ions cuivre et 20 % sur l'atome de soufre. Ces résultats permettent de confirmer la délocalisation complète de l'électron célibataire du système à l'état solide.

Le changement de structure de **(D)** dépendant du solvant est démontré par UV-Vis-NIR (Figure 61, **Gauche**). Dans l'acétone, le spectre met en évidence quatre transitions électroniques : 1255 nm ( $\epsilon = 1110 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 790 nm ( $\epsilon = 1220 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 480 nm ( $\epsilon = 925 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 430 nm ( $\epsilon = 980 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Dans l'acétonitrile, il change radicalement et les coefficients d'extinctions molaires deviennent plus faibles : 1200 nm ( $\epsilon = 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 915 nm ( $\epsilon = 90 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 760 nm ( $\epsilon = 195 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 660 nm ( $\epsilon = 245 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Les calculs TD-DFT réalisés dans l'acétone prédisent une transition de type IVCT à 1205 nm et deux transitions de types LMCT à 757 et 452 nm. Le bon accord global entre les résultats expérimentaux et théoriques permet de confirmer la nature des transitions électroniques. La présence d'une transition de type IVCT montre une délocalisation de la valence dans l'acétone. Il semblerait cependant que la configuration du complexe soit différente dans l'acétonitrile avec une localisation de la valence comme dans le cas du complexe **(B)**. Leurs deux spectres UV-Vis-NIR dans l'acétonitrile sont d'ailleurs similaires. Pour rappel, ces deux complexes sont synthétisés à partir du même ligand **L**<sup>(MAM)</sup><sub>2</sub> et avec des sels de cuivre I possédant un contre-ion différent (OTf<sup>-</sup> ou BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Le spectre RPE en bande X dans l'acétone à 10 K de **(D)** présente un nombre de raies supérieur à 4 signifiant que la valence entre les ions cuivre est aussi délocalisée à basse température (Figure 40, **Droite**). L'étude en puissance a permis de confirmer qu'une seule espèce est présente

en solution. Les paramètres RPE de ce spectre obtenu par simulation sont :  $g = 2,14 ; 2,10 ; 2,03$  ( $g_{\text{iso}} = 2,09$ ) et  $A_{\text{Cu1}}=A_{\text{Cu2}} = 224 ; 40 ; 50$  MHz ( $A_{\text{iso}} = 105$  MHz). Cette analyse permet de confirmer le caractère à valence complètement délocalisée du complexe après solvataion dans l'acétone à toutes températures.

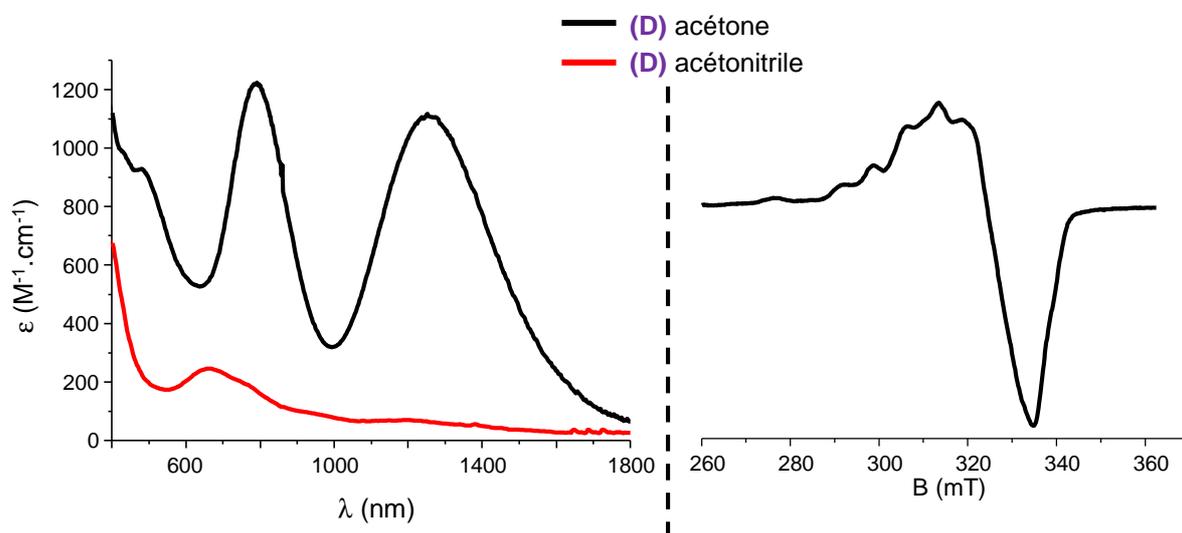


Figure 61. **Gauche** : spectres UV-Vis-NIR de (D) dans l'acétone et l'acétonitrile à TA, **Droite** : spectre RPE en bande X de (D) dans l'acétone à 10 K.

Le voltampérogramme cyclique de (D) présente deux processus électroniques quasi-réversibles attribués aux ions cuivre (Figure 62). La première vague à  $E_{1/2}^1 = -0,12$  V *vs*  $\text{Fc}^{+/0}$  est attribuée à la réduction du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et la deuxième vague à  $E_{1/2}^2 = 0,33$  V *vs*  $\text{Fc}^{+/0}$  correspondant à l'oxydation du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . La quasi-réversibilité des deux systèmes démontre que la sphère de coordination autour des ions cuivre peut être sujette à de légers changements lorsqu'il est réduit ou oxydé. La constante d'antidismutation dans ce cas est de  $K_{\text{con}} = 9,8 \cdot 10^8$ .

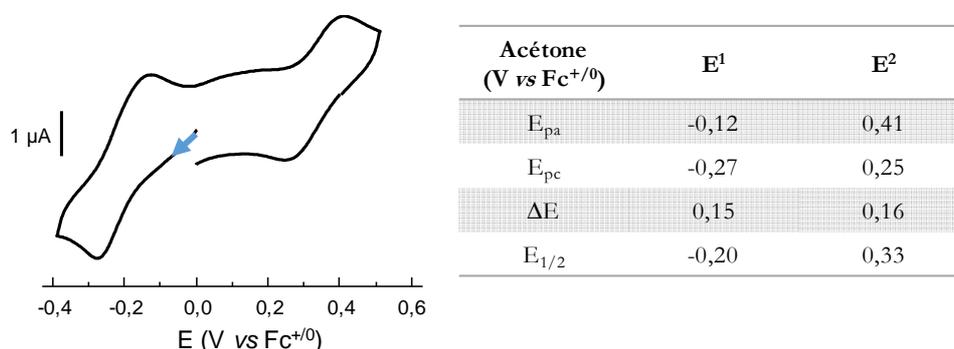


Figure 62. Voltampérogramme cyclique de (D) dans l'acétone (2,0 mM) en utilisant  $\text{TBAClO}_4$  (0,1 M) comme électrolyte support à  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et TA.

En résumé, le centre  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  de (D) comportant une liaison Cu-Cu semble être maintenu dans l'acétone. Ces analyses mettent en évidence une forte dépendance de la structure du complexe

par rapport au solvant utilisé comme pour **(B)**. Dans l'acétonitrile, il semblerait que la coordination des molécules de solvant éloigne les deux centres métalliques et ne permette pas conservation de la liaison Cu-Cu. Cela se traduirait par une localisation de la valence avec une diminution de l'absorbance en UV-Vis-NIR. Cette théorie pourra sûrement être confirmée lorsque le complexe sera entièrement caractérisé dans l'acétonitrile.

## VI. Complexe **(F)**

Le complexe **(F)** est préparé à partir de  $L^{(MAM)(BPA)}$  et  $[Cu^I(CH_3CN)_4]OTf$  dans l'acétone (Figure 63). Les tentatives de cristallisation de ce dernier s'étant révélées pour le moment infructueuses, il sera nécessaire d'utiliser l'expertise obtenue lors de la caractérisation des autres complexes à cœur  $Cu_2(\mu-S)$  pour interpréter les résultats.

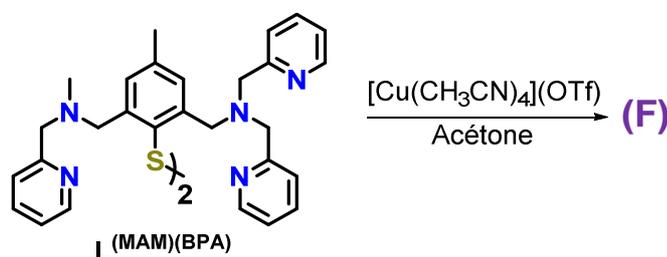


Figure 63. Préparation de **(F)**.

Les analyses UV-Vis-NIR de **(F)** mettent en évidence que sa structure est influencée en fonction du solvant dans lequel il est solubilisé (Figure 64, **Milieu**). Dans l'acétone, ce complexe présente trois transitions électroniques : 1220 nm ( $\epsilon = 570 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 790 nm ( $\epsilon = 800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), et 525 nm ( $\epsilon = 445 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Dans l'acétonitrile, le spectre change avec deux transitions électroniques distinctes à 950 nm ( $\epsilon = 620 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 530 nm ( $\epsilon = 835 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). En prenant en compte la caractérisation des autres complexes, il est possible de proposer que la transition située dans le proche infrarouge dans l'acétone soit de nature IVCT ce qui est caractéristique d'une délocalisation de la valence. Les transitions situées dans le visible seraient quant à elles de nature LMCT. Comme le spectre obtenu dans l'acétonitrile est le premier des centres  $Cu_2(\mu-S)$  à présenter des transitions électroniques à de telles énergies, il est difficile de proposer une théorie sur leur nature. Il est tout même possible d'envisager que la bande située dans le proche infrarouge soit de nature IVCT ce qui signifierait que la coordination d'une seule molécule d'acétonitrile (une seule position échangeable sur le complexe) n'empêcherait pas la délocalisation de la valence à TA. Il sera tout de même nécessaire de réaliser une étude théorique par calculs DFT et TD-DFT en partant de la structure expérimentale (si des cristaux sont obtenus) ou de modèles putatifs dans le but de confirmer la nature de ces transitions.

Les spectres RPE en bande X dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K de **(F)** mettent en évidence 4 raies correspondant à un état localisé de valence (Figure 64, **Droite**). Dans le cas de l'acétone, les spectres RPE ont été simulés avec des valeurs de  $g = 2,06 ; 2,07 ; 2,26$  ( $g_{\text{iso}} = 2,13$ ) et  $A = 23 ; 29 ; 536$  MHz ( $A_{\text{iso}} = 196$  MHz). Dans l'acétonitrile, les paramètres simulés sont  $g = 2,07 ; 2,07 ; 2,24$  ( $g_{\text{iso}} = 2,13$ ) et  $A = 0 ; 0 ; 534$  MHz ( $A_{\text{iso}} = 179$  MHz). Ces paramètres mettent en évidence des espèces relativement proches dans l'acétone et l'acétonitrile avec une interaction électron-noyaux plus importantes dans l'acétone à cette température.

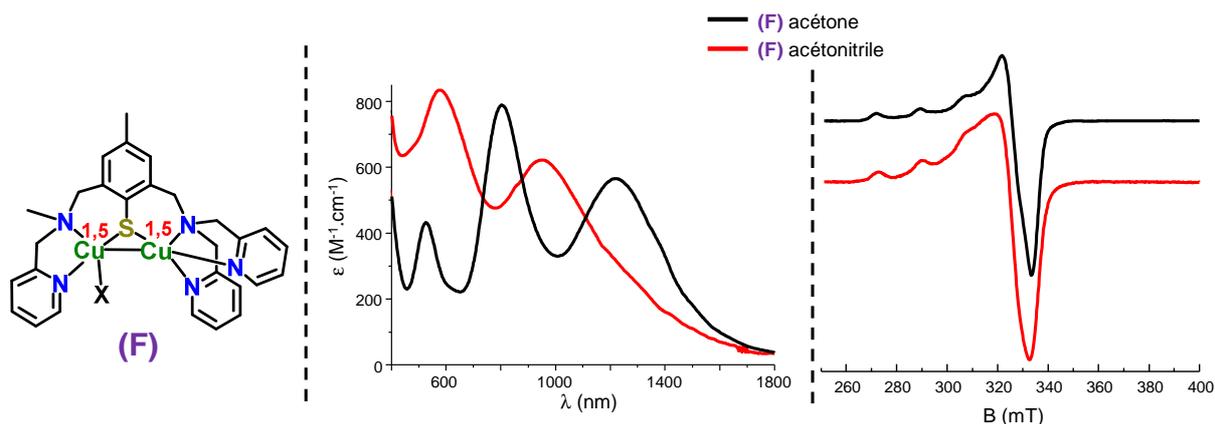


Figure 64. **Gauche** : représentation schématique de **(F)**, **Milieu** : spectres UV-Vis-NIR de **(F)** dans l'acétone et l'acétonitrile à TA, **Droite** : spectres RPE en bande X de **(F)** dans l'acétone et l'acétonitrile à 10 K.

Ces résultats UV-Vis-NIR et RPE démontrent que la valence de **(F)** est localisée à 10 K et délocalisée à TA. Dans ce cadre, une étude préliminaire en température dans l'acétone a été entreprise par UV-Vis (Figure 65). Il a été remarqué qu'à  $-70^{\circ}C$ , le spectre UV-Vis de **(F)** est complètement différent de celui enregistré dans la boîte à gants à TA. Une décroissance de l'absorbance des trois bandes caractérisées et l'apparition d'une nouvelle bande à 620 nm (courbe violette) est observée lors de la diminution en température. Lorsque l'échantillon a lentement été réchauffé jusqu'à TA, la signature UV observée à  $-70^{\circ}C$  a laissé place à la signature UV de l'espèce VM délocalisée caractérisée précédemment (courbe noire). Il a été possible de réaliser cette interconversion entre la courbe violette ( $\lambda_1 = 764$  nm ( $180 M^{-1}.cm^{-1}$ ) et  $\lambda_2 = 620$  nm ( $240 M^{-1}.cm^{-1}$ )) et noire ( $\lambda_1 = 790$  nm ( $800 M^{-1}.cm^{-1}$ ) et  $\lambda_2 = 525$  nm ( $445 M^{-1}.cm^{-1}$ )) plusieurs fois avec la même solution de complexe. Cette variation dans le spectre UV-Vis correspond donc à la localisation de la valence à  $-70^{\circ}C$  puis à sa délocalisation progressive en augmentant la température de l'échantillon. Il est cependant difficile de déterminer la température exacte de transition entre l'état localisé et délocalisé puisqu'elle est progressive et lente lors de l'évolution en température. Des analyses complémentaires en température par RPE et électrochimie pourraient permettre de confirmer ce résultat.

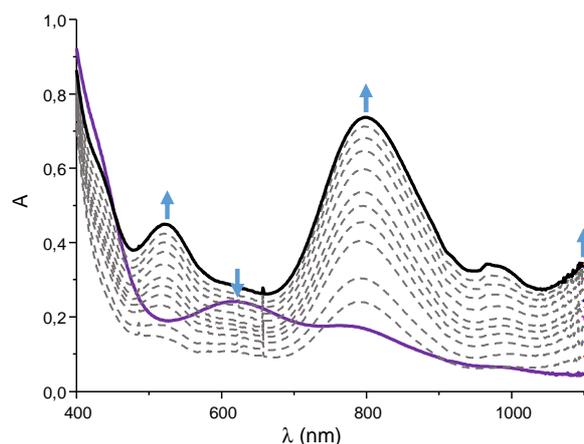


Figure 65. Evolution du spectre UV-Vis de **(F)** (1,0 mM) dans l'acétone lorsque la température varie de -70°C (courbe violette) à TA (courbe noire).

Le voltampérogramme cyclique de **(F)** dans l'acétone présente trois processus électroniques quasi-réversibles (Figure 66). La première vague à  $E_{1/2}^1 = -0,23 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  est attribuée à la réduction du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ , une deuxième vague à  $E_{1/2}^2 = -0,11 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  est attribuée à l'oxydation du VM en espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  et une dernière vague à  $E_{1/2}^3 = 0,12 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  dont l'origine pourrait être une oxydation sur le ligand (peu probable en comparaisons aux autres complexes modèles) ou une oxydation centrée sur le métal. La quasi-réversibilité des trois systèmes démontre que le complexe subit de faiblement changements chimiques couplés aux processus redox. La constante d'antidismutation dans ce cas est de  $K_{\text{con}} = 8,4 \cdot 10^1$ .

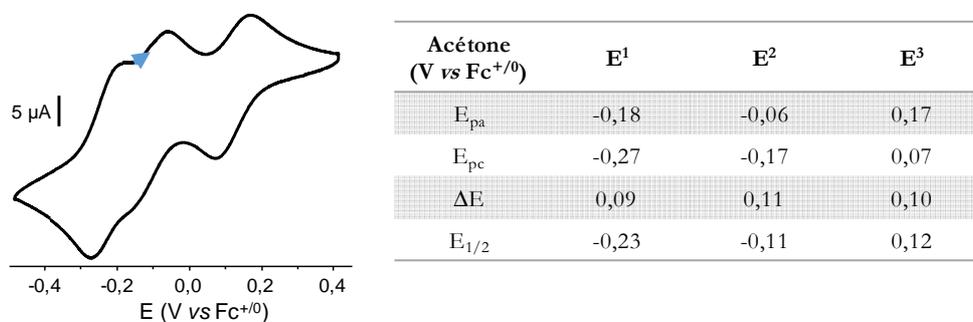


Figure 66. Voltampérogramme cyclique de **(F)** dans l'acétone (1,2 mM) en utilisant  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) comme électrolyte support à  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et TA.

Même si une structure de **(F)** n'a pas pu être obtenue, l'analyse de spectres UV-Vis-NIR suggère fortement une délocalisation de la valence dans l'acétone et l'acétonitrile à TA. Une dépendance au solvant est mise en évidence même si le complexe ne possède qu'une seule position échangeable. Les analyses RPE dans l'acétone et l'acétonitrile ont permis de déduire que les valences sont localisées à basse température. Une étude en température par UV-Vis a alors pu démontrer que la valence du complexe est localisée à -70°C et délocalisée à TA. Cela démontre que l'environnement dissymétrique des ions cuivre influence la localisation du spin  $1/2$ . Par

électrochimie, trois potentiels redox sont observés. L'écart entre  $E^{1/2}$  et  $E^{2/2}$  met en évidence une faible stabilité de l'état VM.

## VII. Discussion

### 1. Cristallographie

Des cristaux des nouveaux complexes **(C)** (acétonitrile et acétone) et **(E)** (acétone) ont pu être obtenus. Leurs structures ont alors pu être comparées à celles de **(A)** (acétonitrile), **(B)** (acétonitrile) et **(D)** (acétone) obtenues précédemment au laboratoire (résumé des distances de liaison et angles sélectionnés Tableau 12). Les tentatives de cristallisation du complexe **(F)** se sont pour l'instant révélées infructueuses. Ces structures mettent en avant des complexes dinucléaires du cuivre VM ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ ), pontés par l'atome de soufre du thiophénolate et chaque ion cuivre coordonné par les atomes d'azote tertiaires et pyridiniques de leurs ligands respectifs.

Pour les structures obtenues dans l'acétonitrile, **(A)** se démarque de **(B)** et **(C)**. En effet, la sphère de coordination de chaque cation métallique présente un nombre de coordination de 5 avec une liaison Cu-Cu et sans ligand exogène. Dans les structures de **(B)** et **(C)**, chaque ion cuivre est tétracoordiné avec 3 atomes du ligand et une molécule d'acétonitrile. Il est intéressant de noter en comparant les distances de liaison que **(B)** est complètement symétrique. La structure est différente dans le cas de **(C)** où Cu1 est plus proche de l'atome de soufre que Cu2. Ceci pourrait témoigner de la localisation de la valence à l'état solide où Cu1 serait au degré d'oxydation I et Cu2 au degré d'oxydation II. Dans ces deux structures, les deux centres métalliques sont trop éloignés pour former une liaison. La coordination de molécules d'acétonitrile semble donc incompatible avec une liaison Cu-Cu.

Pour les deux complexes **(D)** et **(E)** cristallisés dans l'acétone, les cœurs  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  possèdent une liaison Cu-Cu comme dans le cas de **(A)**. En plus du groupement organique non-coordinant différent (benzyle *vs* méthyle) sur l'amine tertiaire, ces deux complexes se différencient par la coordination d'une molécule d'eau à un des ions cuivre pour **(D)** alors qu'elle n'est pas présente pour **(E)**. Pour ce dernier, l'anion  $\text{OTf}^-$  est coordonné à un ion cuivre et encombre la position échangeable du 2<sup>ème</sup> (Cu1-O1S2 = 2,18 Å et Cu2-O2S2 = 2,67 Å).

Parmi ces structures, on peut facilement remarquer que les complexes possédant des positions échangeables ne forment pas de liaison Cu-Cu dans l'acétonitrile (**(B)** Cu1-Cu2 = 2,66 Å et **(C)** Cu1-Cu2 = 2,89 Å). **(A)**, **(D)** et **(E)** possèdent respectivement des distances Cu1-Cu2 de 2,56 Å ; 2,55 Å et 2,57 Å cohérentes, à notre connaissance, avec une liaison intermétallique (confirmée par calcul NBO). Ces liaisons Cu-Cu sont les plus longues jamais observées. Elles sont d'habitude de l'ordre de 2,39 Å à 2,42 Å pour les complexes à environnement N/O<sup>166-168</sup> et de

l'ordre de 2,42 Å à 2,51 Å pour les complexes uniquement coordonnés par des atomes d'azotes.<sup>169–</sup>

<sup>171</sup> La synthèse de complexes portant un groupement électrodonneur comme un méthoxy ou électroattracteur comme un nitro en position *para* du thiophénolate pourrait aider à confirmer cette théorie en allongeant ou raccourcissant la distance Cu-Cu. De plus, la présence de molécules échangeables ou d'un atome d'azote pyridinique supplémentaire semble avoir peu d'influence sur le centre Cu<sub>2</sub>(μ-S) dans l'acétone. Dans ces entités comportant une liaison intermétallique, les ions cuivre sont difficilement différenciables en comparant leurs distances Cu-N et Cu-S au sein d'un même complexe ce qui suggère que les valences soient délocalisées. **(C)** est le seul complexe avec des positions échangeables ayant été cristallisé dans l'acétone et l'acétonitrile. Cela a permis de montrer que ce dernier est coordonné par les molécules de solvant dans l'acétonitrile ou coordonné en partie par le contre-ion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> s'il est solubilisé dans l'acétone. Même si cette théorie demande encore confirmation en cristallisant les autres complexes, elle permet de mieux comprendre l'influence des solvants sur la structure des complexes en solution.

<b>Liaisons</b>	<b>(A)</b>	<b>Liaisons</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>Liaisons</b>	<b>(E)</b>	<b>Liaisons</b>	<b>(D)</b>
Cu1-Cu2	2,561	Cu1-Cu2	2,664	2,892	Cu1-Cu2	2,548	Cu1-Cu2	2,567
Cu1-S1	2,205	Cu1-S1	2,117	2,183	Cu1-S1	2,180	Cu1-S1	2,181
Cu2-S1	2,175	Cu2-S1	2,117	2,220	Cu2-S1	2,161	Cu2-S1	2,169
Cu1-N1	2,067	Cu1-N1	2,073	2,019	Cu1-N1	2,043	Cu1-N1	2,063
Cu1-N2	2,130	Cu1-N2	1,897	1,979	Cu1-N2	1,959	Cu1-N3	1,974
Cu1-N3	2,000	Cu2-N3	2,073	2,193	Cu2-N3	2,114	Cu2-N2	2,074
Cu2-N4	2,137	Cu2-N4	1,897	2,127	Cu2-N4	1,945	Cu2-N4	1,956
Cu2-N5	1,991	Cu1-N21	2,072	2,039	Cu1-O1S2	2,176	Cu1-O1	2,164
Cu2-N6	2,061	Cu2-N22	2,072	1,930	Cu2-O2S2	2,673	Cu2-O1S2	2,212
S-Cu1-Cu2	53,69		52,33	49,48		53,72		53,60
Cu1-S-Cu2	72,25		75,33	82,15		71,87		72,36
S-Cu2-Cu1	54,78		52,33	48,39		54,41		54,04

Tableau 12. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques pour les complexes **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)** et **(E)**.

## 2. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Afin de comparer les complexes, les analyses dans l'acétone (Tableau 13) et l'acétonitrile (Tableau 14) vont dans un premier temps être traitées séparément. Tous les spectres dans l'acétone montrent une bande IVCT dans le proche infrarouge et une bande LMCT aux alentours de 800 nm.

Ils se différencient ensuite avec une ou deux bandes LMCT entre 600 et 400 nm. Ces spectres sont caractéristiques des complexes à centre  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  comportant une liaison intermétallique Cu-Cu comme il a pu être démontré par résolution des structures obtenus dans l'acétone. Cette interaction permet une délocalisation complète de la valence entre les ions cuivre à TA. La comparaison des énergies des transitions démontre que les complexes **(C)** et **(E)** (tous deux synthétisés à partir de  $\text{L}^{(\text{PAM})}_2$ ) sont quasi-identiques dans ce solvant. Il en est de même pour **(B)** et **(D)** (synthétisés à partir de  $\text{L}^{(\text{MAM})}_2$ ). Cela semble indiquer que le changement de contre-ion ( $\text{BF}_4^-$  vs  $\text{OTf}^-$ ) a peu d'influence sur la structure du cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$ .

Acétone						
$\lambda$ (nm) ( $\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ )	<b>(A)</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>(D)</b>	<b>(E)</b>	<b>(F)</b>
$\lambda_1$ ( $\epsilon_1$ )	1115 (865)	1230 (270)	1280 (815)	1255 (1110)	1285 (1025)	1220 (570)
$\lambda_2$ ( $\epsilon_2$ )	820 (1210)	770 (840)	785 (1040)	790 (1220)	780 (1245)	790 (800)
$\lambda_3$ ( $\epsilon_3$ )	540 (805)	580 (300)	555 (430)	480 (925)	560 (605)	525 (445)
$\lambda_4$ ( $\epsilon_4$ )			435 (505)	430 (980)	440 (800)	

Tableau 13. Récapitulatif des  $\lambda_{\text{max}}$  et  $\epsilon$  des transitions électroniques pour les complexes **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)** et **(F)** dans l'acétone.

Dans l'acétonitrile, seul **(A)** garde un spectre très proche de celui observé dans l'acétone avec la confirmation par approche théorique de la présence des bandes LMCT et IVCT. Les complexes **(B)**, **(C)**, **(D)** et **(E)** avec deux positions labiles présentent des spectres complètement différents de ceux enregistrés dans l'acétone où les transitions électroniques dans le proche infrarouge sont beaucoup plus faibles ( $\epsilon < 110 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et sans LMCT aux alentours de 800 nm. De nouvelles bandes d'absorbance et/ou épaulements d'intensités modérées ( $\epsilon < 250 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) sont observables entre 900 et 500 nm. Il est notable que les spectres de **(B)** et **(D)** (préparés à partir de  $\text{L}^{(\text{MAM})}_2$  et différents sels de cuivre I) sont similaires. Cette corrélation est cependant moins évidente dans le cas des complexes **(C)** et **(E)** (préparés à partir de  $\text{L}^{(\text{PAM})}_2$  et différents sels de cuivre I). Dans ce cas, il est possible d'incriminer l'effet des contre-ions en sphère externe. De manière intéressante, le dernier complexe **(F)** qui structurellement peut être considéré comme un hybride entre **(A)** et **(D)** labile présente des signatures électroniques également intermédiaires. Il est tout de même possible qu'une transition de nature IVCT soit observée à 950 nm pour **(F)**. *A contrario*, l'absence de bande d'intervallence dans le proche infrarouge démontrerait que la valence devient localisée pour les complexes avec deux positions labiles. Grâce à la corrélation avec les structures de **(B)** et **(C)** obtenues dans l'acétonitrile, il est possible de mettre en évidence que ce changement dans les spectres UV-Vis-NIR provient de la coordination des molécules de solvants aux centres métalliques. Cela allonge la distance entre les ions cuivre et rend impossible la formation

d'une liaison Cu-Cu. Les calculs réalisés sur la structure de **(B)** sont en désaccord avec les résultats expérimentaux, ce qui suggère que d'autres changements ont lieu dans la sphère de coordination lors de la solubilisation du complexe. Il est proposé qu'une troisième molécule d'acétonitrile vienne se coordonner.<sup>165</sup>

Le fait que **(A)** ne possède pas de position échangeable implique qu'il ne soit pas influencé par la coordination de molécules de solvant et conserve sa liaison intermétallique. Dans le cas de **(F)**, il semblerait que le fait d'avoir une seule molécule de solvant coordonnée ne supprime pas totalement la délocalisation du spin à TA. La localisation de la valence à basse température pour ce dernier a été mise en évidence par UV-Vis avec un changement complet du spectre entre -70°C et TA.

Acétonitrile						
$\lambda$ (nm) ( $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ))	<b>(A)</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>(D)</b>	<b>(E)</b>	<b>(F)</b>
$\lambda_1$ ( $\epsilon_1$ )	1030 (820)	1190 (70)	1440 (110)	1200 (70)	910 (30)	950 (620)
$\lambda_2$ ( $\epsilon_2$ )	830 (1020)	965 (80)	790 (260)	915 (90)	775 (50)	575 (835)
$\lambda_3$ ( $\epsilon_3$ )	540 (770)	770 (155)	600 (240)	760 (195)	595 (95)	
$\lambda_4$ ( $\epsilon_4$ )		665 (205)		660 (245)		

Tableau 14. Récapitulatif des  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon$  des transitions électroniques pour les complexes **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)** et **(F)** dans l'acétonitrile.

En conclusion, le complexe **(A)** sans position échangeable est peu influencé par le changement de solvant. Les complexes **(B)**, **(C)**, **(D)** et **(E)** possédant deux positions échangeables ont une structure variable. En effet, ils possèdent une liaison intermétallique et une valence délocalisée dans l'acétone (solvant non coordinant), alors que la coordination du solvant éloigne les ions cuivre et localise la valence dans l'acétonitrile. Le complexe **(F)** possédant une seule position échangeable montre quant à lui un caractère intermédiaire, où il est difficile d'affirmer si oui ou non la liaison intermétallique est conservée dans l'acétonitrile. Les contre-ions semblent quant à eux avoir peu d'effet sur les propriétés électroniques des centres Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -S).

### 3. Spectroscopie RPE

La spectroscopie RPE est une technique de choix permettant la mise en évidence l'état de délocalisation des complexes VM à cœur Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -S) de spin  $S = 1/2$ . Leurs analyses permettent de montrer que leurs structures sont aussi influencées par le solvant à 10 K. Même si le spectre de **(A)** est légèrement modifié, il démontre que la valence est délocalisée dans les deux solvants. Dans le cas de **(C)** et **(E)**, leurs valences sont délocalisées dans l'acétone et localisée dans l'acétonitrile. Le changement observé pour **(C)** et **(E)** peut être attribué à l'insertion de molécules d'acétonitrile

comme précédemment démontré par UV-Vis-NIR et cristallographie. Cela confirme les théories exposées précédemment. **(B)** et **(D)** présentent cette fois-ci des propriétés différentes. En effet, **(B)** a une valence localisée dans les deux solvants alors que **(D)** a une valence délocalisée dans l'acétone. Puisque la seule différence entre ces deux complexes est le contre-ion, il semblerait que leurs influences soient suffisantes pour modifier les propriétés électroniques à 10 K. Finalement, **(F)** possède une valence localisée à 10 K dans l'acétone et l'acétonitrile. Cela signifie que même si la géométrie dissymétrique du complexe ne localise pas la valence à TA (IVCT par UV-Vis-NIR), elle permet de la localiser à 10 K. Il pourrait être intéressant de compléter ces résultats avec une étude en température par RPE pour montrer la délocalisation de la valence à plus haute température. **(B)** semble aussi montrer ce caractère de localisation de la valence dépendante de la température dans l'acétone.

	<b>(A)</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>(D)</b>	<b>(E)</b>	<b>(F)</b>
<b>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b>	Déloc.	Loc.	Déloc.	Déloc.	Déloc.	Loc.
<b>Paramètres</b>	-	$g_{\text{iso}} = 2,10$ $A_{\text{iso}} = 203$	-	$g_{\text{iso}} = 2,09$ $A_{\text{iso}} = 105$	$g_{\text{iso}} = 2,09$ $A_{\text{iso}} = 123$	$g_{\text{iso}} = 2,13$ $A_{\text{iso}} = 196$
<b>CH<sub>3</sub>CN</b>	Déloc.	Loc.	Loc.	-	Loc.	Loc.
<b>Paramètres</b>	-	$g_{\text{iso}} = 2,10$ $A_{\text{iso}} = 232$	$g_{\text{iso}} = 2,10$ $A_{\text{iso}} = 227$	-	$g_{\text{iso}} = 2,09$ $A_{\text{iso}} = 231$	$g_{\text{iso}} = 2,13$ $A_{\text{iso}} = 179$

Tableau 15. Résultats RPE à 10 K mettant en évidence l'état de la valence des complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S). Déloc = valence délocalisée ; Loc = valence localisée, A<sub>iso</sub> en MHz.

Les paramètres RPE simulés dans les cas des espèces à valences localisées ont permis de mettre en évidence que la structure des complexes **(C)**, **(E)** et **(B)** dans l'acétonitrile sont très proches à 10 K. La simulation de ces spectres a aussi permis de démontrer que les couplages hyperfins changent en fonction du solvant. En effet pour **(B)** les valeurs de  $g$  restent les mêmes dans l'acétone et l'acétonitrile ( $g_{\text{iso}} = 2,10$ ) mais  $A$  est plus grand dans l'acétonitrile que quand l'acétone ( $A_{\text{iso}}$  (acétone) = 232 MHz et  $A_{\text{iso}}$  (acétonitrile) = 203 MHz). Un effet de solvant est aussi observé dans le cas de **(F)** avec des valeurs de  $g$  identiques ( $g_{\text{iso}} = 2,13$ ) et des couplages hyperfins  $A$  différents ( $A_{\text{iso}}$  (acétone) = 196 MHz et  $A_{\text{iso}}$  (acétonitrile) = 179 MHz). Le couplage hyperfin plus important signifie que l'interaction entre l'électron et le noyau est plus important. Lorsque la valence est délocalisée, et par conséquent l'électron plus éloigné des centres métalliques,  $A$  est en effet plus petit que dans le cas des valences localisées ( $A_{\text{iso}}$  **(E)** acétone = 123 MHz et  $A_{\text{iso}}$  **(D)** acétone = 105 MHz).

#### 4. Electrochimie

L'électrochimie démontre qu'il est possible d'oxyder et de réduire tous les complexes à un électron, c'est qui est en accord avec un état initial à VM. La comparaison des potentiels, de la

réversibilité des processus redox et des constantes de stabilité permet de proposer des tendances sur les propriétés des complexes (Tableau 16). Le complexe possédant les potentiels redox les plus bas est (A) suivi dans l'ordre par (F), (D), (B), (C) et (E). Cela semble indiquer que plus il y a de groupements pyridine sur le ligand, plus les potentiels redox sont bas. La présence de contre-ions différents ( $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{OTf}^-$ ) affecte peu les propriétés électrochimiques des complexes puisque les potentiels de (C) sont proches de ceux de (E) dans l'acétone et l'acétonitrile. Cette théorie est appuyée par les résultats similaires obtenus pour (B) et (D) dans l'acétone. Les études électrochimiques des complexes (A), (B), (C) et (E) réalisées dans l'acétone et l'acétonitrile démontrent que la solubilisation dans un solvant coordinant a tendance à diminuer les potentiels redox d'au moins 0,1 V.

(A) se différencie aussi par la réversibilité de ses vagues en réduction et en oxydation dans l'acétonitrile montrant qu'il n'y a pas de changement dans la sphère de coordination des ions métalliques. Cela signifie que les espèces  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  sont stables à l'échelle de temps de l'analyse. Tous les autres complexes sont plus stables en réduction qu'en oxydation. (C) et (E) possèdent dans ce cas des oxydations irréversibles dans les deux solvants et il en va de même pour (B) dans l'acétonitrile. Ces résultats mettent en évidence cette série de complexes reste relativement stable en réduction car il y a peu ou pas de changement dans leurs sphères de coordination, alors que des réactions couplées aux processus redox ont toujours lieu en oxydation sauf pour (A). Cela appuie le fait que les positions échangeables sont des sources d'interaction avec les autres molécules présentes en solution et qu'elles peuvent être particulièrement affectées lors d'une oxydation.

Solvant	(A)		(C)		(E)		(B)		(D)	(F)
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$
$E_{1/2}^1$	-0,30	-0,44	-0,11	-0,22	-0,10	-0,22	-0,17	-0,29	-0,20	-0,23
$E_{1/2}^2$	-0,06	-0,30	-	-	-	-	0,26	-	0,33	-0,11
$K_{\text{con}}$	$1,6 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^2$	-	-	-	-	$1,7 \cdot 10^7$	-	$9,5 \cdot 10^8$	$8,4 \cdot 10^1$

Tableau 16. Potentiels redox et  $K_{\text{con}}$  obtenus pour les complexes VM à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$ .

La constante d'antidismutation  $K_{\text{con}}$  a pu être déterminée pour les complexes présentant des processus redox quasi-réversibles et réversibles. Ces valeurs montrent que l'état VM (A) est plus stable dans l'acétone que dans l'acétonitrile. La généralisation sur cette donnée est cependant difficile car la non réversibilité des processus redox en oxydation a rendu impossible le calcul de cette constante. Il semble tout de même que les complexes possédant deux positions échangeables aient un état VM présent sur une plus large gamme de potentiel.

Par ces données il est démontré que le complexe **(A)** possède un potentiel de réduction en état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  plus bas que ses analogues ( $-0,44 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ). Tous les autres complexes possèdent des potentiels redox plus haut ( $E^1 > 0,3 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ). En oxydation, tous les complexes comportant des positions échangeables ont des processus quasi ou non-réversibles démontrant que des changements ont lieu dans la sphère de coordination des ions métalliques. L'effet du solvant coordonnant est aussi mis en évidence puisque les complexes analysés dans l'acétonitrile ont des potentiels redox au moins  $0,1 \text{ V}$  plus bas que pour les analyses dans l'acétone.

## 5. Classement des complexes dinucléaires VM

Les complexes dinucléaires VM ont été classés en trois catégories par M. B. Robin et P. Day depuis 1968 en prenant en compte leurs délocalisations électroniques.<sup>172</sup> Il existe alors les complexes de **classe I** avec une valence localisée à toutes températures, les complexes de **classe II** avec une valence localisée à basse température et délocalisée à plus haute température et les complexes de **classe III** avec une valence délocalisée à toutes températures. En utilisant les résultats UV-Vis-NIR et RPE on remarque que :

- **(A)** est de **classe III** dans l'acétone et l'acétonitrile,
- **(B)** est de **classe II** dans l'acétone et de **classe I ou II** dans l'acétonitrile (il présente une très faible bande d'absorbance dans le proche infrarouge),
- **(C)** est de **classe III** dans l'acétone et de **classe I ou II** dans l'acétonitrile pour les mêmes raisons que **(B)**,
- **(D)** est de **classe III** dans l'acétone et de **classe I** dans l'acétonitrile,
- **(E)** est de **classe III** dans l'acétone et de **classe I** dans l'acétonitrile,
- **(F)** est de **classe II** dans l'acétone.

Cette classification met en évidence qu'en solvant non coordonnant, tous ces complexes ont une valence délocalisée et sûrement une liaison métal-métal dans tous les cas à TA. Seuls **(B)** et **(F)** ont une valence qui se localise à  $10 \text{ K}$ . Dans l'acétonitrile, seul **(A)** conserve sa liaison intermétallique et une valence délocalisée. Les complexes possédant des positions échangeables ont tous une valence localisée à  $10 \text{ K}$  et seulement **(B)** et **(C)** présentent peut-être une légère délocalisation de la valence à TA.

N. Hush et son équipe ont aussi étudié en détail les systèmes à valences délocalisées.<sup>173</sup> L'équation proposée ci-dessous permet de calculer le couplage électronique entre deux cations métalliques selon :

$$V_{ab} = \frac{2,05 \times 10^{-2} \times \sqrt{\epsilon_{max} \times \nu_{max} \times \Delta\nu_{1/2}}}{R_{MM}}$$

Où :  $V_{ab}$  = couplage électronique ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\epsilon_{max}$  = coefficient d'extinction molaire au  $\lambda_{max}$  de la bande d'intervallence ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

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

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

$R_{MM}$  = distance intermétallique ( $\text{Å}$ )

Le couplage électronique résultant est une énergie ( $\text{cm}^{-1}$ ). Plus sa valeur est élevée, plus la valence est délocalisée (Tableau 17). Ce calcul permet de démontrer (sur les complexes dont une structure a pu être obtenue) que la valence est plus fortement délocalisée pour **(D)** dans l'acétone suivie par **(E)** dans l'acétone et **(A)** dans l'acétonitrile. Selon cette théorie, **(B)** et **(C)** possèdent une délocalisation environ quatre fois plus faible à TA.

Complexe	$\Delta\nu_{1/2}$	$\nu_{max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ )	$R_{MM}$ ( $\text{Å}$ )	$V_{ab}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>(A)</b>	17241	9710	820	2,56	2970
<b>(B)</b>	11110	7940	80	2,66	650
<b>(C)</b>	18180	6940	110	2,89	840
<b>(D)</b>	22990	8160	1110	2,57	3640
<b>(E)</b>	17240	7780	1025	2,55	2980

Tableau 17. Caractéristiques des complexes VM à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  permettant de déterminer l'énergie de délocalisation de la valence ( $V_{ab}$ ).

## VIII. Conclusion

La caractérisation des complexes à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  a permis d'étudier leurs propriétés électroniques. Parmi les six complexes synthétisés, cinq d'entre eux possèdent des caractéristiques complètement différentes s'ils sont solubilisés dans l'acétone ou dans l'acétonitrile.

Dans l'acétone, les complexes possèdent un centre  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  avec une liaison intermétallique et une valence délocalisée à TA. Seuls **(B)** et **(F)** ont une valence localisée à 10 K dans ce solvant. Dans le cas des complexes possédant des positions échangeables, il semblerait que les contre-ions ou des molécules d'eau puissent être coordonnés mais ils influencent peu les propriétés électroniques.

Il apparait que les liaisons Cu-Cu mises en évidence lors de ces travaux sont, à notre connaissance, les plus grandes de la littérature.

Dans l'acétonitrile, seul **(A)** conserve sa liaison intermétallique. Pour les complexes possédant deux positions échangeables, plusieurs molécules d'acétonitrile sont coordonnées et la liaison intermétallique n'existe plus. Ce changement cause la localisation de la valence. Le désaccord entre les calculs TD-DFT et le spectre UV-Vis-NIR de **(B)** démontrent que la structure obtenue pour le complexe n'est pas conservée en solution. Cela signifie que plus de deux molécules d'acétonitrile peuvent être coordonnées en solution. De plus, il est intéressant de souligner que les complexes coordonnés par une seule molécule d'acétonitrile semblent conserver leurs liaisons intermétalliques (cas de **(F)** et de la structure optimisée de **(B)** Figure 57, **(A)**).

Ces changements de structures influencés par le solvant rendent les potentiels des processus redox 0,1 V plus bas dans l'acétonitrile que dans l'acétone. Tous les complexes semblent plus stables en réduction qu'en oxydation. Le changement de contre-ion pour les complexes possédant deux positions échangeables a peu d'influence sur les propriétés redox dans un même solvant. De plus, il semblerait que plus les sphères de coordination des ions cuivre soient saturées par le ligand (*via* la coordination d'atomes d'azote pyridiniques), plus le potentiel redox est bas. Cela est confirmé par la réduction du VM **(A)** en  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  à -0,44 V *vs*  $\text{Fc}^{+/0}$ . Ces potentiels seront un bon point de départ pour appréhender les résultats des tests de réduction catalytiques de  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  dans les chapitres suivants de ce manuscrit. Le résumé des structures mises en évidences dans leurs solvants de synthèse des complexes sont finalement répertoriés Tableau 18.

	Complexe	Solvant de synthèse	Sel de Cu <sup>I</sup>
(A)		CH <sub>3</sub> CN	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]OTf
(B)		CH <sub>3</sub> CN	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>
(C)		CH <sub>3</sub> CN	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>
(D)		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]OTf
(E)		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]OTf
(F)		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]OTf

Tableau 18. Structures proposées pour les complexes VM à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S) avec X = H<sub>2</sub>O, OTf<sup>-</sup> ou CH<sub>3</sub>CN.



# **Chapitre III : migration inattendue et réarrangement benzylique de la fonction thiocarbamoyle**

Le réarrangement NK est une méthodologie de synthèse répandue participant à la transformation des groupements phénols en groupements thiophénols.<sup>174</sup> De par son nom, ce sont les chercheurs Newman et Kwart qui ont découvert ce type de réactivité dans les années 60.<sup>175,176</sup> La stratégie de la conversion se fait en trois étapes : (i) attaque nucléophile d'un phénolate sur le chlorure de thiocarbamoyle permettant l'introduction de l'atome de soufre sur la molécule ; (ii) réarrangement de NK où l'atome de soufre vient prendre la place de l'atome d'oxygène sur le cycle aromatique et (iii) libération du thiophénol aromatique (*cf.* conversion du composé **(1)** en **(4)**, Figure 30). Le réarrangement peut être considéré comme une substitution nucléophile aromatique schématisée Figure 67, **A**).<sup>177,178</sup> Elle commence par l'attaque nucléophile d'un des doublets de l'atome de soufre sur le carbone portant l'atome de dioxygène de la fonction O-thiocarbamoyle assistée électroniquement par le doublet non liant de l'atome d'azote. Ensuite, le retour du doublet non liant du carbanion dans la liaison C-C aromatique entraînerait la coupure de la liaison C-O pour ainsi former le thiophénol substitué. La réaction est généralement activée en solution par différentes méthodes : voie thermique (> 200 °C),<sup>157</sup> micro-ondes,<sup>158</sup> catalysée par un métal,<sup>179</sup> un acide de Lewis<sup>150,180</sup> ou encore par photo-excitation.<sup>181</sup> L'objectif de la première stratégie de synthèse du ligand **L**<sup>(MAM)</sup> (Figure 67, **B**) était basée sur le réarrangement de NK avec BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O comme énoncé dans le **chapitre II, partie 1**.

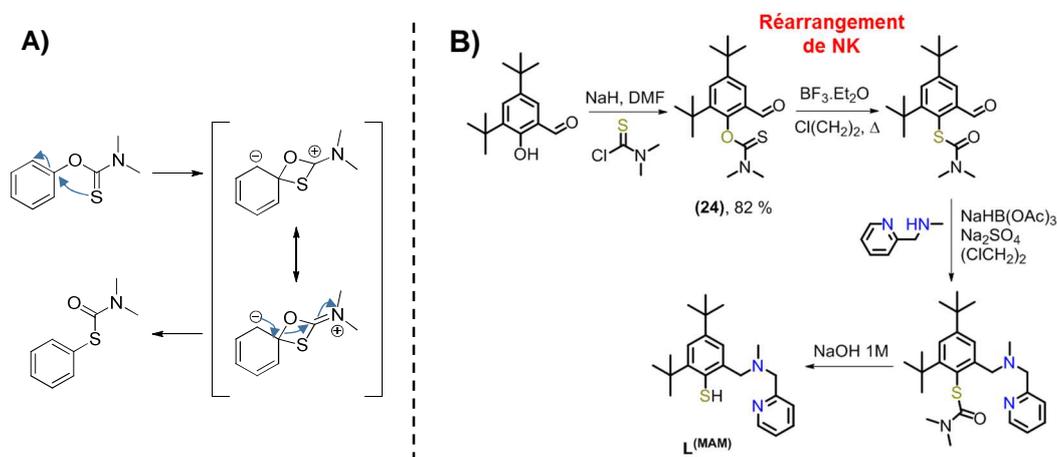


Figure 67. **A**) proposition de mécanisme du réarrangement de NK, **B**) première stratégie de synthèse du ligand **L**<sup>(MAM)</sup>.

Cependant, cette étape s'est révélée impossible avec le groupement *tert*-butyle en position *ortho* du groupement thiocarbamoyle. Les stratégies énoncées plus tôt par voie thermique et aux micro-ondes se sont aussi révélées infructueuses. Ces résultats confirment que ce réarrangement est plus difficile sur des substrats encombrés.

Il a cependant été possible d'isoler un autre produit de réaction avec BF<sub>3</sub>, possédant un groupement -CH<sub>2</sub>- alors que le produit souhaité n'en possède pas. C'est en tentant la conversion

de **(24)** par NaBH<sub>4</sub>, en obtenant une structure du nouveau composé aux rayons X et en comparant les spectres RMN que **(24')** a pu être identifié (Figure 68, **A**). Un réarrangement inattendu a ainsi été mis en évidence. Il est possible de décomposer cette nouvelle réaction en trois étapes : une réduction de la fonction aldéhyde, une migration du groupement thiocarbamoyle, et un réarrangement de type NK sur la position benzylique.<sup>182</sup> L'explication d'une étape de réduction utilisant BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O comme réactif est toujours en réflexion et a lieu seulement dans le cas du composé **(24)**. Elle est certainement influencée par l'encombrement stérique majeur du groupement *tert*-butyle en position *ortho*. Pour le réarrangement utilisant NaBH<sub>4</sub>, il a été déterminé que la première étape est la réduction de l'aldéhyde benzylique en alcool **(X'')** (Figure 68, **B**) et qu'il se réarrange avec 100 % de conversion en composé **(X')** en 24 h. D'ailleurs, lorsque **(X'')** est placé en solution en présence de NaBH<sub>4</sub> il se convertit également à 100 % en **(X')**, ce qui confirme bien son statut d'intermédiaire. Pour mieux comprendre les effets des substituants aromatiques sur la cinétique de la réduction/réarrangement, cette réaction a été étudiée sur divers substrats portant des groupements électroattracteurs, électrodonneurs et encombrants en position *ortho* ou *para* de la fonction thiocarbamoyle (Tableau 19).

Afin de déterminer la composition du milieu réactionnel après 2 h et 24 h, les réactions ont été traitées et caractérisées par analyse élémentaire, ESI-MS, RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et par cristallographie pour les composés **(2')**, **(17'')**, **(17')**, **(18'')**, **(18')**, **(19'')**, **(19')**, **(21'')**, **(21')** et **(24')**. Dans tous les cas, le composé **(X)** est totalement consommé au bout de 5 min (analyse RMN <sup>1</sup>H). Il est remarquable que le déplacement chimique des protons et du carbone sp<sup>2</sup> de la fonction NMe<sub>2</sub> change entre les produits seulement réduits **(X'')** (3,34-3,49 ppm en RMN<sup>1</sup>H et 184,5-188,6 ppm en RMN<sup>13</sup>C) et les produits réarrangés **(X')** (2,97-3,09 ppm en RMN<sup>1</sup>H et 167,7-171,4 ppm en RMN<sup>13</sup>C), ce qui en fait une bonne sonde.

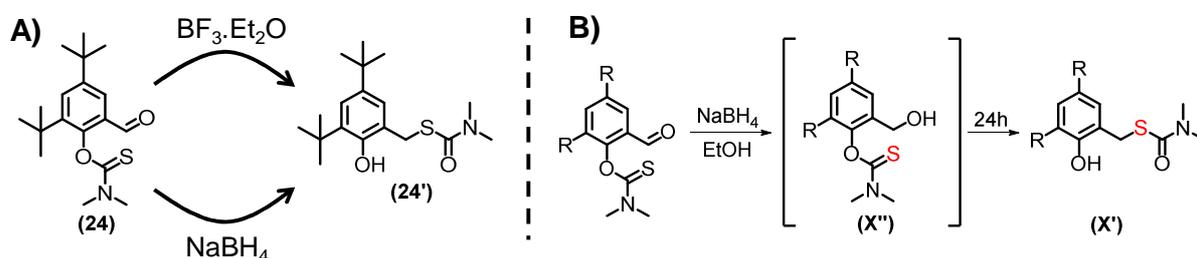


Figure 68. **A)** réaction du composé **(24)** avec BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O et NaBH<sub>4</sub> menant au même produit **(24')**, **B)** mise en évidence de la réactivité générale de divers substrats **(X)** avec NaBH<sub>4</sub>.

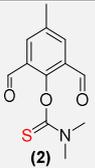
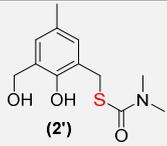
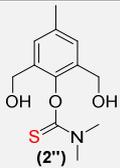
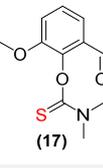
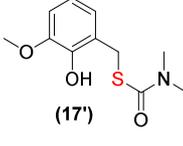
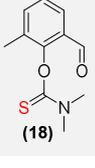
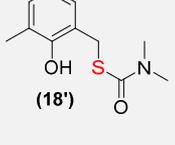
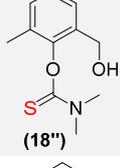
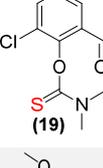
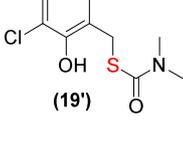
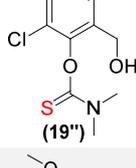
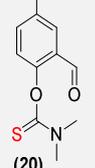
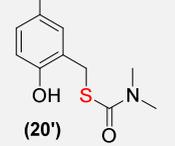
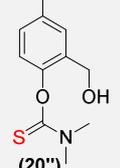
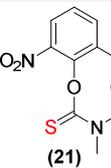
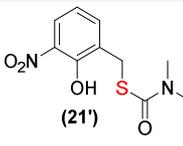
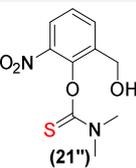
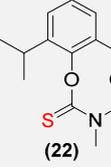
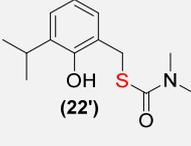
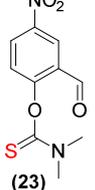
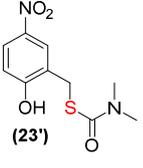
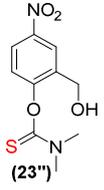
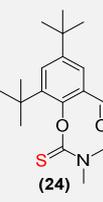
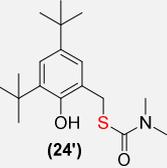
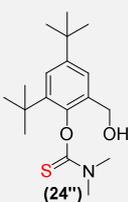
Entrée	Substrats	Produits	X'/X'' 2 h - 24h
1		 + 	62/38 - 100/0
2		 + 	20/80 - 100/0
3		 + 	34/66 - 100/0
4		 + 	44/56 - 100/0
5		 + 	53/47 - 100/0
6		 + 	57/43 - 100/0
7		 + 	59/41 - 100/0
8		 + 	85/15 - 100/0
9		 + 	100/0

Tableau 19. Proportions en composés (X'') et (X') après 2 h et 24 h de réaction.

L'effet de la présence d'un groupement encombrant en position *ortho* du phénol s'est révélé significatif. 100 % du produit de départ (**24**) possédant le groupement *tert*-butyle en position *ortho* était réarrangé en composé (**24'**) en 2 h, comparés aux 59 % et 34 % de réarrangement pour les produits contenant l'isopropyle (**22'**) et le méthyle (*o*-*t*Bu (**24'**) > *o*-iPr (**22'**) > *o*-Me (**18'**)).

L'influence des effets électroniques a aussi pu être mis en évidence et variant dans un premier temps la nature des groupements chimiques et dans un deuxième temps en variant la position d'un même groupement chimique sur le cycle aromatique (*ortho* ou *para*). Premièrement, lorsque la nature du groupement varie sur la même position du cycle aromatique, la cinétique de réarrangement est plus rapide avec les groupements électroattracteurs qu'avec les groupements électrodonneurs (*o*-NO<sub>2</sub> (**21'**) > *o*-Cl (**19'**) > *o*-OMe (**17'**) et *p*-NO<sub>2</sub> (**23'**) > *p*-OMe (**20'**)). Dans un deuxième temps l'importance de la position des groupements sur le cycle aromatique en comparant des substrats gardant les substituants de même nature, mais à des positions différentes (*ortho* ou *para*) a été étudiée (Figure 69). Ce graphique représente la proportion en composé (**X'**) au cours du temps.

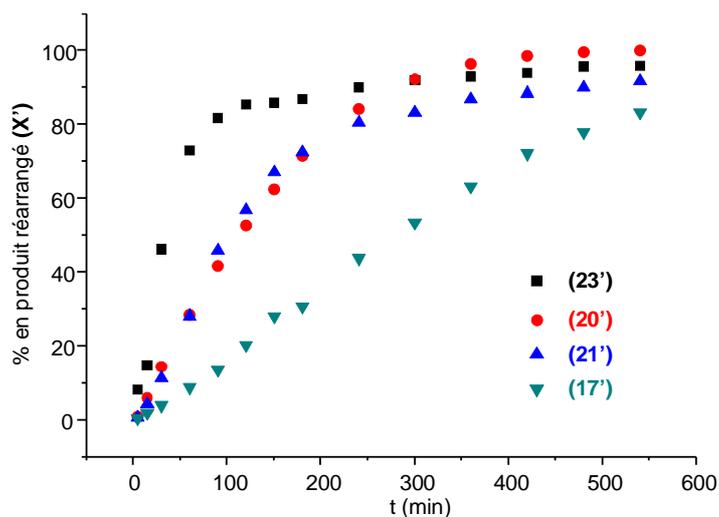


Figure 69. Avancement du réarrangement des composés *o*-OMe (**17'**), *p*-OMe (**20'**), *o*-NO<sub>2</sub> (**21'**), et *p*-NO<sub>2</sub> (**23'**).

Il a été déterminé qu'un plateau est atteint en 150 min pour le réarrangement du composé *p*-NO<sub>2</sub> (**23'**) alors qu'il a été nécessaire d'attendre environ 300 min pour atteindre le même taux de conversion en produit *p*-OMe (**20'**) et *o*-NO<sub>2</sub> (**21'**). Le composé *o*-OMe (**17'**) quant à lui présente une cinétique linéaire jusqu'à 100 % de conversion. Ces résultats démontrent que la cinétique du réarrangement est plus rapide lorsque les groupements électroattracteurs ou électrodonneurs se trouvent en positions *para* plutôt qu'en positions *ortho* (*p*-NO<sub>2</sub> (**23'**) > *o*-NO<sub>2</sub> (**21'**) et *p*-OMe (**20'**) > *o*-OMe (**17'**)).

En prenant en compte l'ensemble des résultats mis en évidence ci-dessus, le mécanisme présenté Figure 70 est proposé. La première étape est la réduction de l'aldéhyde par  $\text{NaBH}_4$ . S'il n'est pas traité en milieu acide, l'atome d'oxygène de la fonction boronate généré attaquerait le carbone électrophile de la fonction thiocarbamoyle pour former intermédiairement un cycle à 6 chaînons. Le doublet supplémentaire délocalisé sur l'atome de soufre pourrait ensuite reformer la double liaison  $\text{C}=\text{S}$  en libérant le phénolate, qui est le meilleur groupe partant. Une fois migré, le groupement thiocarbamoyle serait capable de se réarranger sur la position benzylique de la même façon que sur le cycle aromatique par réarrangement de NK. Ceci permettrait de former par traitement acide les composés finaux (**X'**).

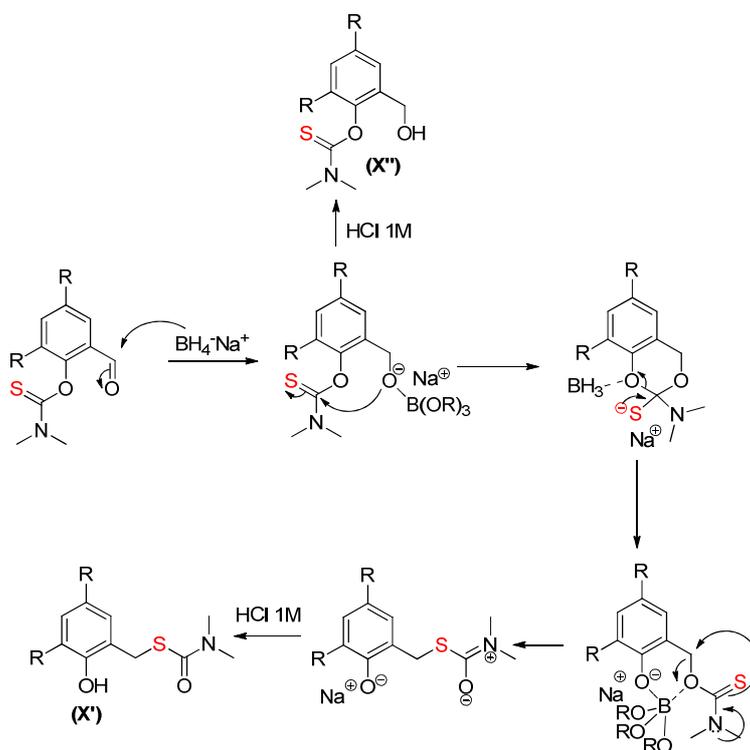


Figure 70. Mécanisme proposé pour le nouveau réarrangement.

En conclusion, une réactivité inattendue entre des dérivés contenant des groupements thiocarbamoyles et  $\text{NaBH}_4$  a été mise en évidence. Elle consiste en une réaction tandem comportant une étape de réduction, une étape de migration du groupement thiocarbamoyle de la fonction phénol sur l'alcool benzylique et une étape de réarrangement de type NK sur la position benzylique. Il a été prouvé que la réduction de la fonction aldéhyde (terminée lors des 5 premières minutes) est la première réaction ayant lieu. 100 % du substrat est ensuite proprement réarrangé en composé (**X'**) en 24 h à TA. Il faudra cependant prendre des précautions si on souhaite isoler le groupement seulement réduit (**X''**) dans ces conditions. Dans ce cas, il sera nécessaire d'éviter les groupements encombrants en position *ortho* et les groupements électroattracteurs, tout en gardant de courts temps de réaction.

En perspective il pourrait être intéressant de mettre au point des méthodes de déprotection du groupement réarrangé en positions benzyliques en s'inspirant de la libération des thiophénols. Cela donnerait accès à de nouveaux ligands polysoufrés et par conséquent à des complexes aux propriétés électroniques uniques capables de stabiliser de bas degrés d'oxydation.



# **Chapitre IV : Vers une réduction catalytique de l'oxyde nitreux**

Face aux problématiques environnementales et de santé causées par  $\text{N}_2\text{O}$ , le développement de nouvelles méthodes de remédiation sont d'un intérêt majeur. L'objectif de cette partie est de concevoir un système de réduction catalytique de  $\text{N}_2\text{O}$  en utilisant les complexes à cœurs  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  dont l'activité, pour certains, a été mise en évidence par le passé. Ces résultats, connus pour **(A)** et **(D)**, seront dans un premier temps abordés et utilisés comme point de départ.

En s'inspirant de la  $\text{N}_2\text{O}$  et de son mécanisme il est établi qu'il est nécessaire d'apporter deux protons et deux électrons pour réduire  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (Figure 18). Il a alors été choisi d'utiliser les mêmes types d'acide et réducteur sacrificiels que pour la réduction de  $\text{O}_2$  (**Chapitre I, partie 2** et **chapitre V**).

### I. Etude de la réduction stœchiométrique de $\text{N}_2\text{O}$ par **(A)** et **(D)** déjà réalisée au laboratoire

Les tests d'activités ont jusqu'ici tous été réalisés par bullage continu de  $\text{N}_2\text{O}$  directement dans la solution de complexe en cuve UV-Vis avec un bouchon à vis comportant un joint transperçable, en boîte à gants, à TA et pression atmosphérique (Figure 71, **A**). Dans ce système, le gaz provient d'une bouteille de  $\text{N}_2\text{O}$  pure à 99,997 % (Sigma Aldrich) et est mis à buller d'abord dans une cuve contenant uniquement du solvant puis canulé dans une autre contenant la solution de complexe avec une sortie pour la surpression. Le pré-bullage permet d'éviter l'évaporation de la solution dans la deuxième cuve.

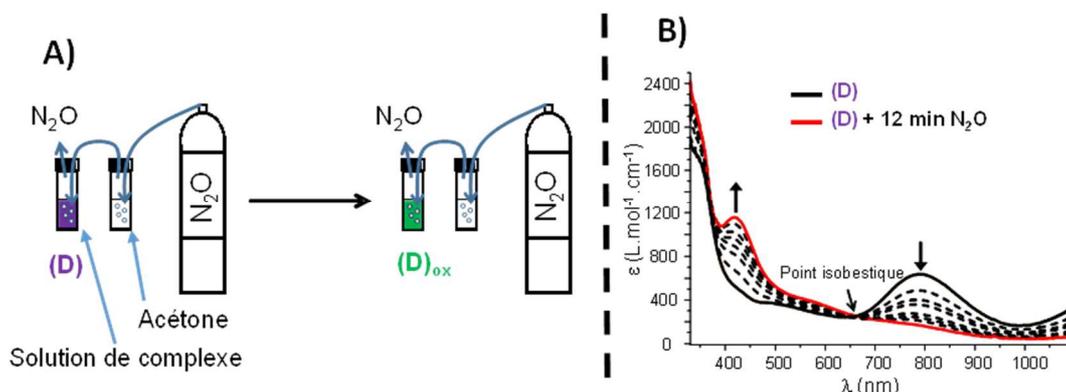


Figure 71. **A)** Schéma du montage pour tester l'activité  $\text{N}_2\text{O}$  d'un complexe en solution, **B)** évolution de l'absorbance de **(D)** dans l'acétone lors du bullage de  $\text{N}_2\text{O}$  à TA.

Dans ces conditions, il a pu être déterminé par suivi UV-Vis et RPE que **(A)** et **(D)** dans acétonitrile sont inactifs et que **(D)** dans l'acétone réagit avec  $\text{N}_2\text{O}$ . L'activité  $\text{N}_2\text{O}$  se traduit visuellement par un changement de couleur des solutions. Par exemple pour **(D)**, une diminution de l'absorbance à 790 nm (courbe noire) et l'apparition d'une bande à 420 nm ( $\epsilon = 1150 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , Figure 71, **B**)) sont observées avec un point isobestique à 660 nm. Il aura fallu 12 min du bullage dans une solution de **(D)** pour compléter la réaction. Il est important de noter qu'en absence de

bullage, aucune évolution UV-Vis n'est observée. Il a été démontré par les techniques de caractérisation disponibles au laboratoire que la nouvelle espèce générée lors du bullage est un dinucléaire de cuivre II (**D**)<sub>ox</sub> comportant un pont hydroxo. Le mécanisme de cette réaction a été proposé en combinant ces résultats expérimentaux à une approche théorique (*cf.* **Chapitre I, partie 1**, Figure 16, **B**).<sup>108</sup>

## II. Test de l'activité N<sub>2</sub>O des nouveaux complexes (**E**) et (**F**)

De la même façon que précédemment, les activités des nouveaux complexes (**E**) et (**F**) ont été testées dans l'acétone (Figure 72). (**E**) s'est dans un premier temps révélé inactif pour réduire ou fixer N<sub>2</sub>O (pas d'évolution UV-Vis lors du bullage). Puisque l'activité de (**D**) a été reliée à la présence d'au moins une molécule d'eau et que (**E**) n'en possède pas (de par sa structure cristallographique), un ajout d'eau a alors été envisagé. L'espèce (**E**) + H<sub>2</sub>O générée *in situ* (Figure 72, **gauche**, courbe noir trait plein) s'est alors révélée active. Ce résultat confirme donc l'hypothèse émise pour (**D**), à savoir la présence nécessaire d'une molécule d'eau coordonnée pour une activité N<sub>2</sub>O. La réaction est cependant beaucoup plus lente que pour (**D**) avec une faible perte de l'absorbance autour de 800 nm et un faible gain à 420 nm en 20 min de bullage. Il reste encore à préciser la nature de l'espèce finale, et en particulier si une oxydation a eu lieu sur les positions benzyliques (pour confirmer notre hypothèse de travail pour (**E**)).

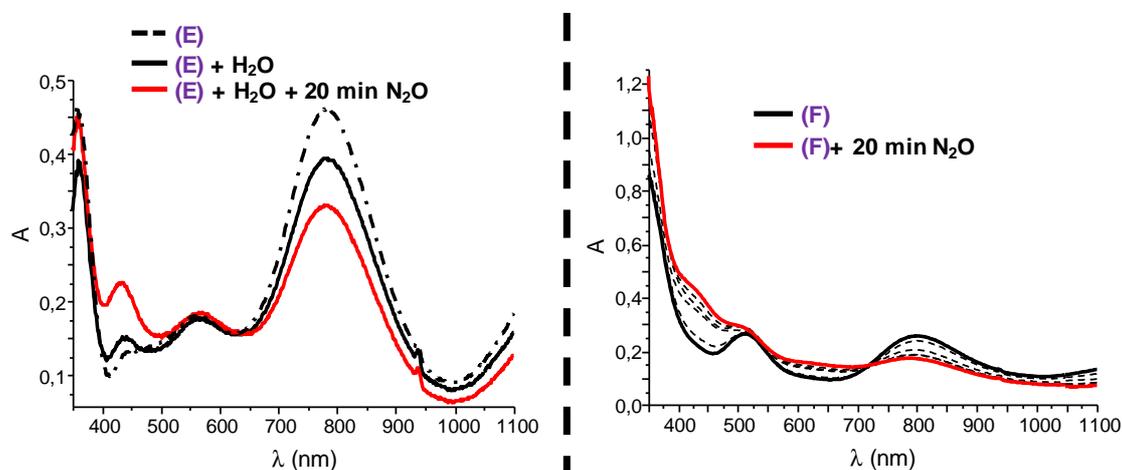


Figure 72. Évolution UV-Vis à TA lors du bullage de N<sub>2</sub>O dans une solution de (**E**) (0,37 mM, **gauche**) et (**F**) (0,36 mM, **droite**).

(**F**) s'est quant à lui révélé actif en réduction de N<sub>2</sub>O sans ajout d'eau (Figure 72, **droite**). Le spectre UV-Vis évolue de la même façon que pour (**D**) et (**E**) avec la diminution de la bande d'absorbance principale autour de 800 nm et la formation d'une nouvelle espèce avec une bande aux alentours de 420 nm. Ce complexe semble être plus lent que (**D**) dans ces tests préliminaires, mais est plus rapide que (**E**). Si ces résultats sont confirmés, la présence d'une position échangeable sur le complexe serait suffisante pour avoir une activité N<sub>2</sub>O. Puisque la présence de molécule(s) d'eau

semble(nt) nécessaire à l'activité, il est donc probable que **(F)** en possède une, en tout cas dans l'acétone.

Le système expérimental utilisé pour ces tests (Figure 71, **A**) possède cependant certaines limites. Le fait d'avoir besoin d'un bullage constant et de le réaliser en système ouvert engendre : *(i)* une pollution non négligeable de la boîte à gants en  $N_2O$  qui est détectée par la sonde à  $O_2$ , *(ii)* une grande consommation de  $N_2O$  dont le prix augmente chaque année et *(iii)* une perte de l'éventuelle production de  $N_2$  dans la boîte à gants pouvant rendre sa quantification difficile. C'est pourquoi il a été nécessaire d'optimiser le dispositif.

### III. Mise au point d'un nouveau système de bullage

Dans la littérature, les tests d'activités sont généralement réalisés soit dans des réacteurs (à grande échelle), soit dans des tubes de Fisher-Porteur (*cf.* **chapitre I, partie 1**). Ces deux systèmes sont des enveloppes fermées dans lesquelles il est possible d'agiter et de contrôler la pression. L'avantage est de pouvoir faire des manipulations sans être pollué par l'air. L'inconvénient est qu'il est impossible de faire des analyses en cours de réaction. Ils permettent donc de mettre en évidence le fait que  $N_2O$  réagisse, mais il est impossible d'apporter des informations directes sur la cinétique de la réaction. Le challenge serait de mettre au point un système où il est possible d'avoir un bullage constant de  $N_2O$  dans une cuve UV, en enceinte complètement fermée (pour quantifier le  $N_2$  produit), utilisant un volume de gaz connu et raisonnable et avec une éventuelle montée en pression. De cette manière, il serait possible de tester l'activité d'un complexe avec n'importe quel gaz, tout en gardant les produits formés dans l'atmosphère du montage (pour les quantifier) et en suivant l'évolution UV-Vis.

Ce genre de système n'étant pas disponible dans le commerce, son développement a été possible au laboratoire grâce une collaboration avec Bernard Sartor, responsable de l'atelier, qui possède des expertises en mécanique et en électronique. La complexité de sa réalisation a nécessité de nombreuses semaines de travail pour résoudre certains problèmes de fond et améliorer son utilisation. Le design des pièces nécessaires à la conception d'un tel prototype a été imaginé en tenant compte de plusieurs problématiques :

- développer un système permettant un bullage de  $N_2O$  constant et arrivant toujours par la même aiguille dans la solution en cuve UV,
- adapter un manomètre pour suivre la pression dans le montage et mettre en évidence les éventuelles fuites,
- adapter une connexion au vide afin de pouvoir purger le montage et réaliser des cycles vide- $N_2O$  sans polluer la boîte à gants,

- rendre le système utilisable dans cette dernière.

La première version du prototype permettant de répondre à ces diverses problématiques est schématisée Figure 73. Il est composé de deux seringues de 10 mL en positions tête bêche (**S1** et **S2**), deux électrovannes (**EV1** et **EV2**), 4 connectiques en formes de T, une vanne à vis permettant d'ouvrir la bouteille de N<sub>2</sub>O (**V1**), une autre vanne à vis permettant de faire le vide dans le montage (**V2**), un manomètre permettant de réguler la pression dans le montage et une cuve UV à vis de 3 mL. De cette façon, lorsque la première seringue **S1** pousse le gaz dans la cuve UV par l'aiguille plongeant en solution, la deuxième seringue **S2** l'aspire par l'aiguille haute. Ensuite quand **S1** est vide, le moteur et les électrovannes changent de sens afin que cette fois-ci **S2** pousse le gaz par l'aiguille en solution et **S1** l'aspire par l'aiguille haute. Il a été remarqué que tout ce qui est vendu comme « gas tight », ou autrement dit étanche au gaz, l'est dans une certaine mesure. Lors de l'optimisation du système, il a été nécessaire de réusinier les pistons des seringues, une vanne pour le vide (originellement une vanne de Young 3 voies) et un bouchon à vis pour la cuve UV avec des aiguilles fixes pour ne plus avoir de fuites. Toutes ces parties du montage sont reliées par des capillaires HPLC et les connectiques vissées sur des joints toriques pour assurer l'étanchéité. Ce montage reste tout de même un prototype dont toutes les variables ne sont peut-être encore pas totalement maîtrisées. De plus, des précautions doivent être prises pour le dégazage puisqu'il semble relâcher de l'air longtemps après son introduction en boîte à gants (mode opératoire permettant de l'utiliser p 211).

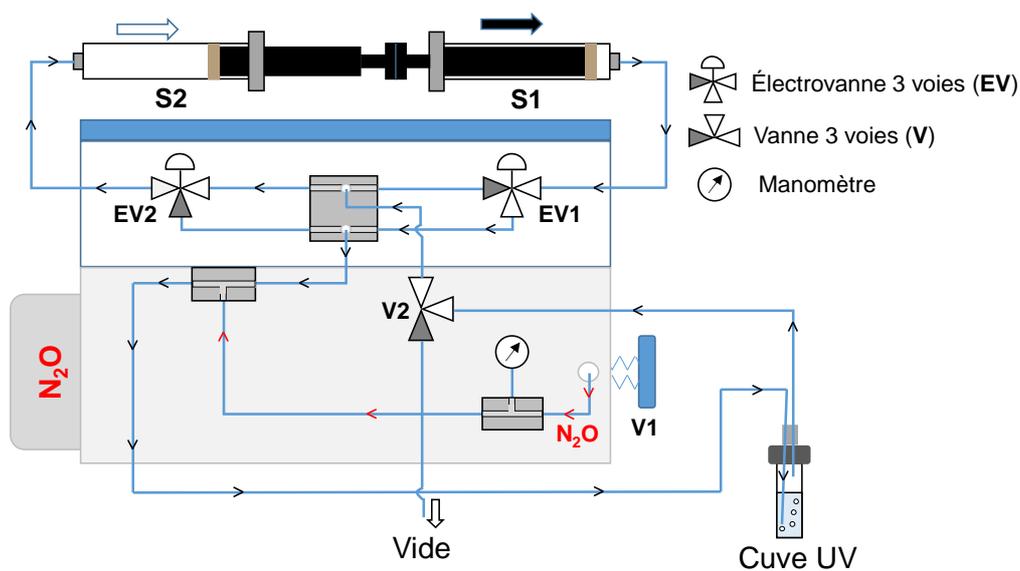


Figure 73. Schéma du prototype permettant le bullage de N<sub>2</sub>O en système fermé.

#### IV. Réduction stœchiométrique de N<sub>2</sub>O par (D) en utilisant le prototype

Dans ce cas, le bullage de N<sub>2</sub>O a été réalisé directement sur une solution de (D) dans l'acétone. Cela permet alors de comparer les nouveaux tests aux résultats précédents. Le suivi UV-Vis a mis en évidence une décroissance de l'intensité des bandes de (D) « rapide » les 30 premières minutes puis très lente pendant 3h30 (Figure 74). Il a été démontré que lors de ce plateau d'absorbance, N<sub>2</sub>O est toujours présent dans le montage (lecture de la pression et quantification par CPG).

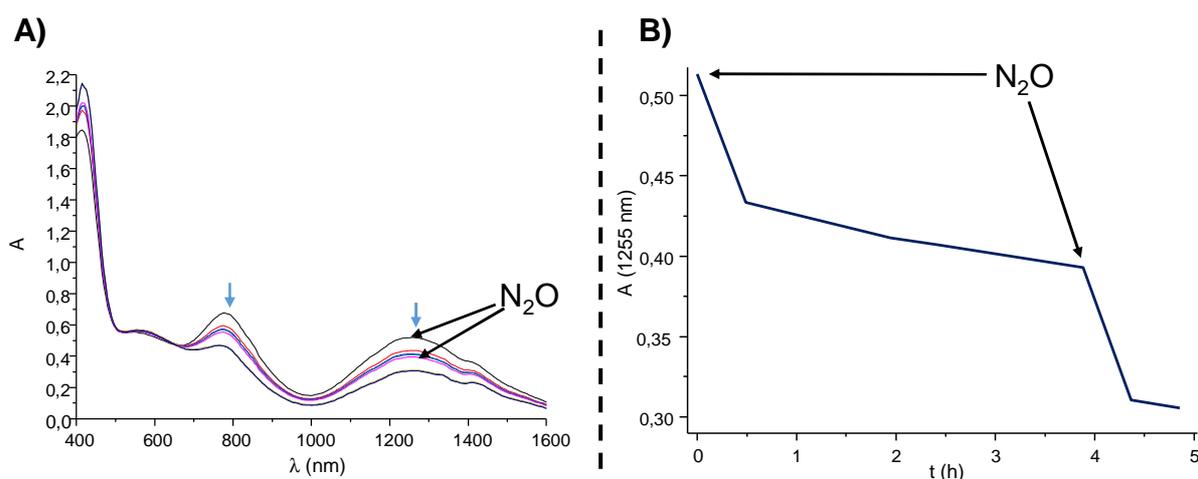


Figure 74. **A)** Évolution UV-Vis à TA lors du bullage de N<sub>2</sub>O dans une solution de (D) dans l'acétone, **B)** profil cinétique de l'absorbance à 1255 nm en fonction du temps lors du bullage de N<sub>2</sub>O dans la solution de (D) dans l'acétone.

Lorsque du N<sub>2</sub>O frais est ajouté dans le montage, une évolution à nouveau rapide est observée et s'arrête au bout de 30 min. Ces résultats signifieraient alors que le complexe reste intègre tout au long du test, mais ne réagit pas ou peu sous sa forme VM avec N<sub>2</sub>O. Ces observations laissent supposer une contamination de N<sub>2</sub>O. Cette impureté est cependant en trop faible concentration pour qu'elle puisse être détectée par CPG et la composition exacte de la bouteille n'a pas pu nous être communiquée par le fournisseur. Compte tenu de l'état VM de (D), nous avons alors supposé que le dioxygène puisse être le contaminant responsable de l'activité « rapide » observée.

Ces résultats mettent alors en évidence deux points importants qui devront être résolus :

- La faible réactivité de (D) avec N<sub>2</sub>O dans ces nouvelles conditions expérimentales
- La présence possible de O<sub>2</sub> comme contaminant

La faible réactivité (**D**) à l'état VM pourrait être contournée par son utilisation à l'état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ , censé être plus actif, atteignable en présence d'un réducteur sacrificiel. La présence de  $\text{O}_2$  pourra quant à elle être évitée en purifiant  $\text{N}_2\text{O}$  avant utilisation. Ces deux aspects vont être développés ci-dessous.

## V. Réactivité de (**D**) avec une source de protons et une source d'électrons

Pour mettre au point des conditions catalytiques de réduction de  $\text{N}_2\text{O}$ , des sources d'électrons et de protons doivent être utilisées. Il est alors nécessaire de déterminer la nature du complexe en solution avant de réaliser les tests.

L'objectif de cette partie sera de se focaliser sur l'activité de (**D**) ( $E_{1/2}^1(\text{VM}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}) = -0,20 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ;  $E_{1/2}^2(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}/\text{VM}) = 0,33 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ) pour déterminer comment il interagit avec le réducteur sacrificiel octaméthylferrocène ( $\text{Me}_8\text{Fc}$ ,  $E_{1/2} = -0,42 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ) et l'acide 2,6-lutidinium tétrafluoroborate ( $\text{LutHBF}_4$ ,  $\text{pKa} = 6,75$  dans l'eau et  $4,48$  dans le DMSO, Figure 75). L'acide  $\text{LutHBF}_4$  est utilisé d'une part, pour sa faible acidité en comparaison à d'autres donneurs de protons utilisés en catalyse ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et d'autre part, car sa base conjuguée n'est pas un ligand potentiel pour (**D**).  $\text{Me}_8\text{Fc}$  est quant à lui un réducteur adapté, car son potentiel redox est plus de  $100 \text{ mV}$  inférieur à celui de (**D**), ce qui permettra de le réduire en espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ .

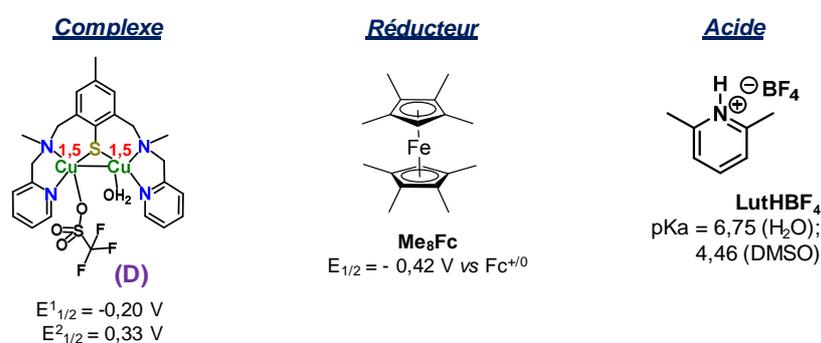


Figure 75. Complexe et donneurs sacrificiels utilisés pour la mise au point d'une réduction catalytique de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Pour déterminer la réactivité de (**D**) avec  $\text{LutHBF}_4$ , une titration a été réalisée par suivi UV-Vis-NIR (Figure 76, **A**). Le spectre évolue jusqu'à l'addition de 13 éq. d'acide, indiquant la formation d'au moins une nouvelle espèce. Le suivi par RPE confirme la transformation de (**D**) puisque le spectre final est sensiblement différent du complexe initial. En effet, un spectre à 4 raies indicatif d'une valence localisée est obtenu (Figure 76, **B**). Pour ce dernier, des études en température et puissance indiquent cette fois-ci qu'une seule espèce est présente en solution. Compte tenu de ces résultats, il est envisageable que l'ajout de  $\text{LutHBF}_4$  protone un ou plusieurs atomes d'azote du complexe ou la molécule d'eau coordonnée.

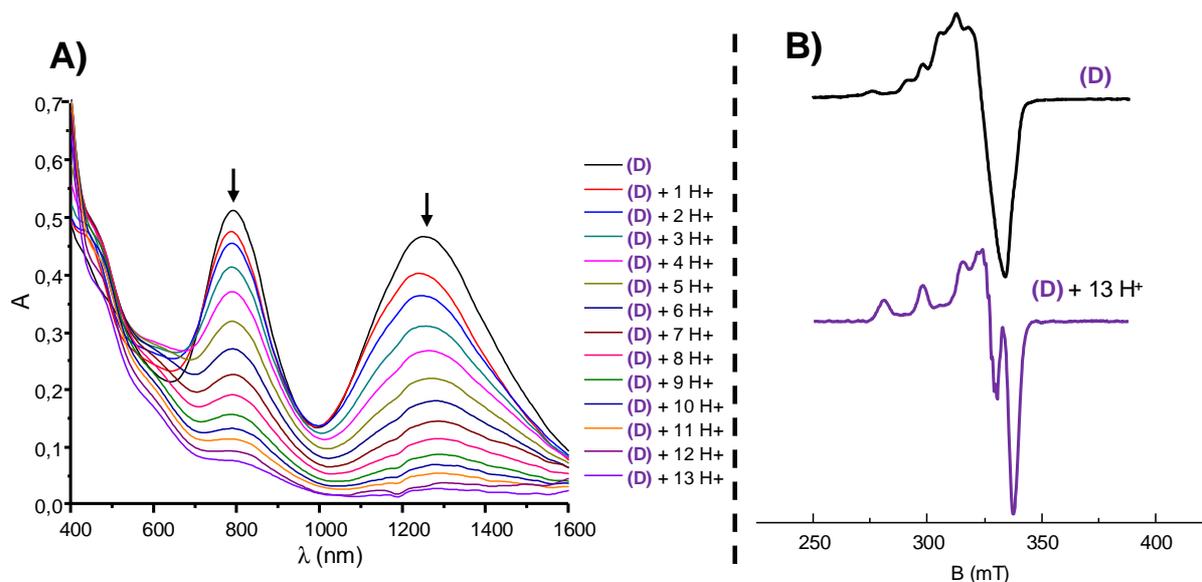


Figure 76. **A)** Titration d'une solution de **(D)** 0,5 mM dans l'acétone par ajout progressif de LutHBF<sub>4</sub>, **B)** spectres RPE de **(D)** et **(D)** + 13 H<sup>+</sup> dans l'acétone à 10 K.

Pour appuyer la réduction de **(D)** avant le début des tests d'activité, une solution de catalyse contenant Me<sub>8</sub>Fc 5,0 mM, LutHBF<sub>4</sub> 20 mM, et **(D)** 0,05 mM dans l'acétone (en nombre d'équivalents  $(D)/e^-/H^+ = 1/100/400$ ) a été préparée et analysée. Dans un premier temps, il a été démontré que Me<sub>8</sub>Fc ne réagit pas avec LutHBF<sub>4</sub> (Figure 77). L'ajout de **(D)** à cette solution se traduit par la formation de Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>, attestant de la réduction du complexe. Cette nouvelle solution est stable en boîte à gants. L'absorbance  $A = 0,120$  atteinte à 750 nm correspondra donc à l'absorbance à  $t = 0$  s où l'espèce Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> générée à partir de **(D)** n'a encore pas réagi avec N<sub>2</sub>O.

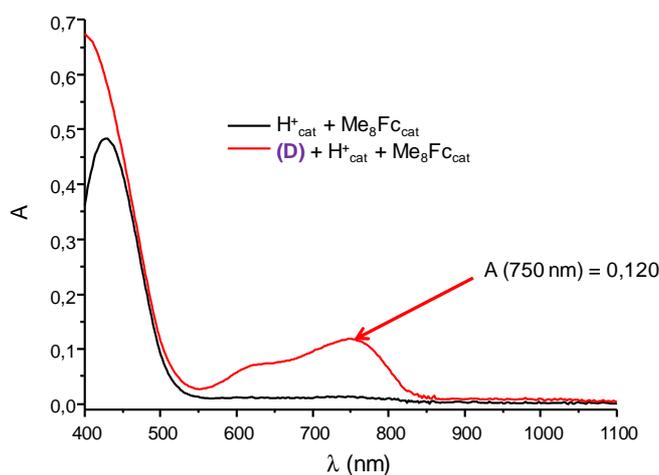


Figure 77. Spectres UV-Vis des solutions de réducteur et acide (en absence de N<sub>2</sub>O) avant (noir) et après (rouge) addition de **(D)**.

## VI. Tentatives de réduction catalytique de N<sub>2</sub>O par (D)

Les tests d'activités de cette partie sont tous réalisés avec le prototype de bullage de N<sub>2</sub>O (Figure 73). Avant chaque manipulation, le montage est purgé trois fois par des cycles vide/N<sub>2</sub>O pour ensuite être réglé à une pression de 1 bar relatif.

Lorsque la solution de catalyse caractérisée précédemment est injectée dans le prototype, une évolution rapide observée par UV-Vis témoigne de la formation de Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>. L'absorbance  $A = 0,260$  à 750 nm est ainsi atteinte en 10 min (Figure 78, **A**) et **C**). L'évolution est ensuite plus lente pour atteindre 0,310 d'absorbance en 10 h (Figure 78, **B**) et **C**). Ce changement de cinétique n'est pas lié à la perte du N<sub>2</sub>O contenu dans le montage puisqu'aucune fuite n'a été constatée (la pression reste constante et N<sub>2</sub>O détecté par CPG). Ce ralentissement montrerait soit que la réduction de N<sub>2</sub>O par l'état Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> de (D) est lente, soit que le montage continue de dégazer, ce qui apporterait un flux de dioxygène lent et constant (de nombreux problèmes de dégazage du prototype ont été constatés lors de sa mise au point). Lorsque du N<sub>2</sub>O est de nouveau ajouté au montage (passage d'une pression de 1,0 à 1,5 bar relatif), une évolution UV-Vis rapide puis à nouveau lente est observée. Puisque du N<sub>2</sub>O est toujours présent dans le montage, la réactivité rapide observée uniquement au remplissage du montage en gaz appuie une fois de plus la théorie que O<sub>2</sub> soit présent en impureté dans la bouteille.

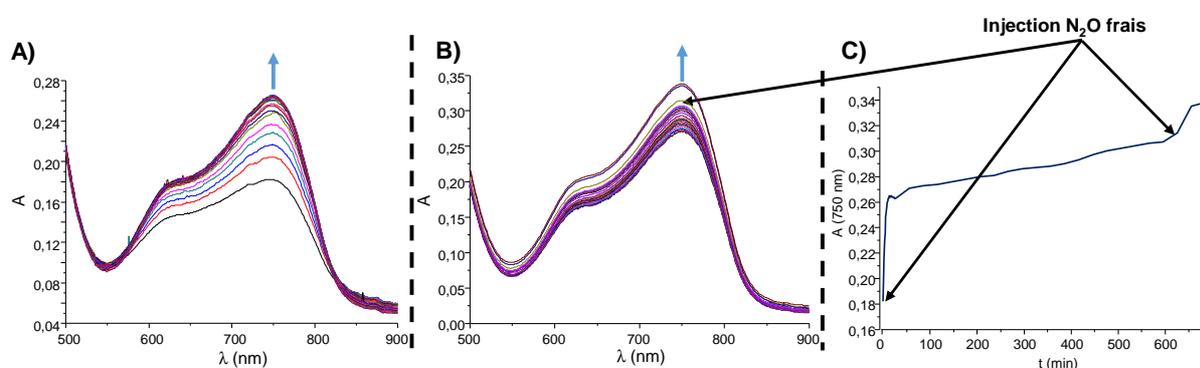


Figure 78. **A**) Évolution UV-Vis de la solution catalytique lors du bullage de N<sub>2</sub>O (une courbe par min), **B**) suite de l'évolution UV-Vis lors du bullage de N<sub>2</sub>O (une courbe par 30 min) et **C**) profil cinétique de l'absorbance à 750 nm en fonction du temps correspondant au maximum d'absorbance de Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>.

Pour ne plus avoir de doute sur la réactivité causée ou non par O<sub>2</sub>, il a donc été nécessaire d'optimiser le prototype pour intégrer, en amont de la cuve dans laquelle la réactivité a lieu, un système de piégeage.

## VII. Tentative de réduction catalytique de N<sub>2</sub>O après piégeage de O<sub>2</sub>

Un pré-bullage dans une première cuve contenant une espèce capable de réagir de manière irréversible avec O<sub>2</sub> a été imaginé (Figure 79).

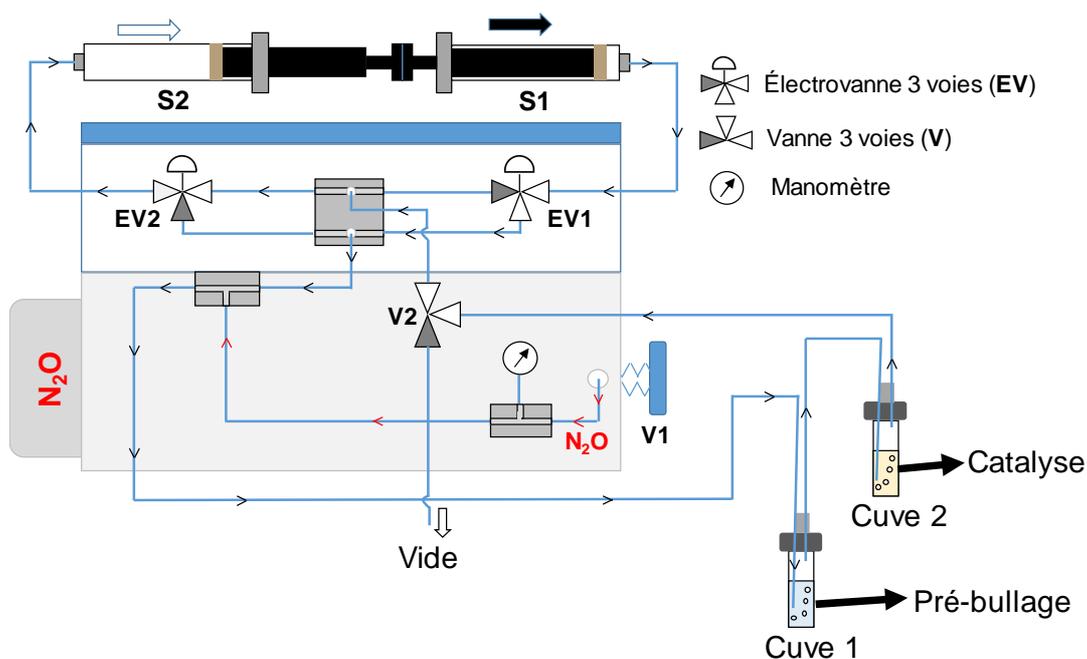


Figure 79. Schéma du prototype permettant le bullage de  $N_2O$  en système fermé avec la cuve 1 contenant un piègeur de  $O_2$  et dans la cuve 2 la solution de catalyse.

Pour se faire, une solution de 3,5-di-*tert*-butylcatéchol (3,5-DTBC<sup>2-</sup>) dans l'acétone a été préparée par déprotonation du 3,5-di-*tert*-butylcatéchol (3,5-DTBC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) avec *t*BuOK (Figure 80, **A**), courbes noire et rouge). Ce composé est connu pour réagir rapidement à l'air pour former dans un premier temps l'intermédiaire radicalaire semi-quinone puis la quinone correspondante<sup>183</sup> (Figure S 8). Le bullage du gaz dans cette solution montre une évolution UV-Vis avec un gain progressif d'absorbance à 660 nm mettant en évidence la formation du radical semi-quinone. 25 min auront été nécessaires pour que l'évolution UV-Vis soit terminée. Il est alors considéré que tout le dioxygène présent dans le montage a été entièrement consommé. L'injection de la solution de catalyse dans la cuve 2 ne se traduit plus cette fois-ci par une évolution rapide en début de réaction, ce qui témoigne de l'efficacité de la méthode de piégeage (Figure 80, **B**). Le suivi UV-Vis montre ensuite qu'une absorbance de  $A = 1,25$  à 750 nm est atteinte en 24 h. Il est possible d'observer l'apparition de  $Me_8Fc^+$ , mais aussi une montée de la ligne de base. Cette évolution montre que la solution se concentre. En effet, il a été constaté que l'acétone de la cuve 2 s'est évaporée pour être condensée dans la cuve 1. Cela a largement concentré la solution de la cuve 2 qui est passée de 2,5 mL à moins de 0,5 mL. Afin d'estimer la quantité de  $Me_8Fc^+$  formée, un spectre UV-Vis a pu être calculé en divisant la concentration de la solution finale par 5 afin de pallier à ce problème (Figure 81). Une absorbance de 0,251 à 750 nm est alors déterminée et démontre que 0,3 mM de  $Me_8Fc^+$  ont été formés. Si ces résultats sont confirmés, cela appuiera le fait que **(D)** soit capable de réagir avec  $N_2O$  dans son état  $Cu^I Cu^I$ . Des optimisations devront tout d'abord être apportées au prototype pour ne plus avoir d'évaporation du solvant de la catalyse.

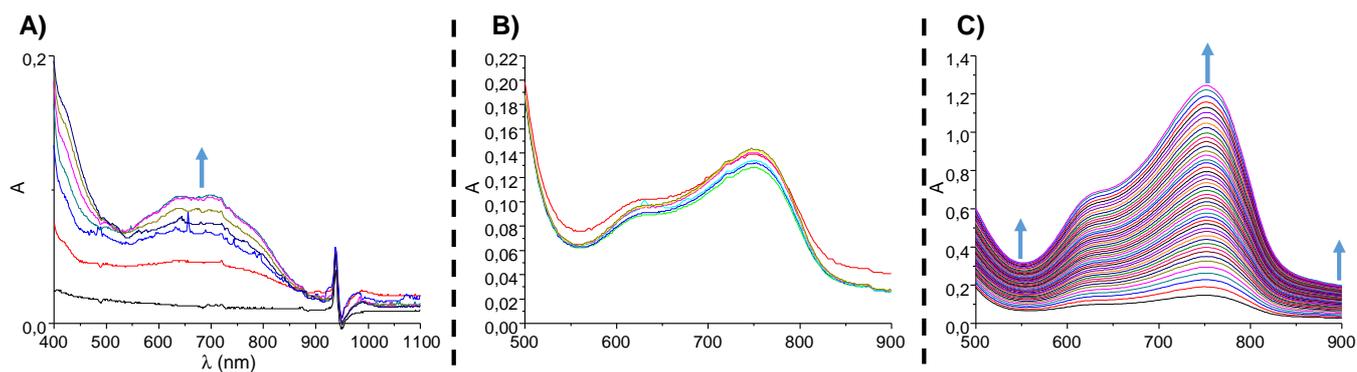


Figure 80. Evolutions UV-Vis de **A)** solution de 3,5-DTBCCH<sub>2</sub> (courbe noire), 3,5-DTBC<sup>2-</sup>(courbe rouge) puis au cours du bullage de N<sub>2</sub>O avec une courbe toutes les 5 min, **B)** bullage du N<sub>2</sub>O purgé dans une solution de catalyse (une courbe par min), **C)** poursuite du bullage de N<sub>2</sub>O purgé dans une solution de catalyse (une courbe par 30 min).

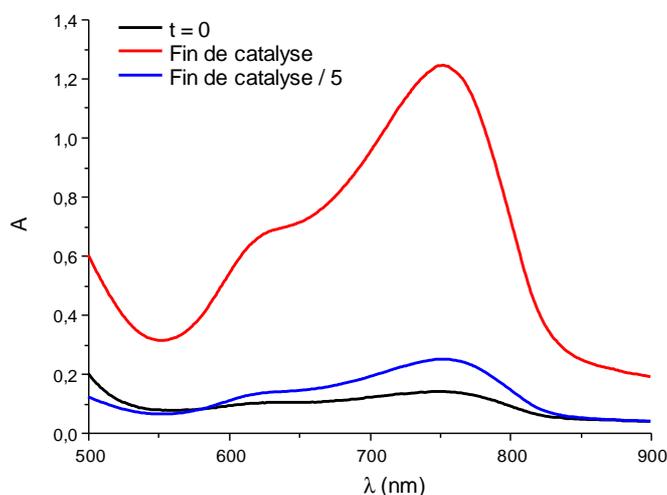


Figure 81. Spectres UV-Vis de la solution contenant 0,05 M **(D)**, 5,0 mM de Me<sub>8</sub>Fc et 20 mM LutHBF<sub>4</sub> au début du bullage de N<sub>2</sub>O (courbe noire), en fin de catalyse à t = 24 h de bullage (courbe rouge) et spectre calculé en divisant l'absorbance spectre final par 5 pour corriger le problème d'évaporation (courbe bleue).

## VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, un prototype a été développé pour mettre en évidence l'activité N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> des complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S). Il a pour avantage de pouvoir réaliser un bullage constant dans une solution tout en étant en enceinte fermée. L'objectif final est de pouvoir garder N<sub>2</sub> dans le montage afin de le quantifier et de suivre la cinétique de réaction par UV-Vis lors des tests. De tels expériences n'ont à ce jour jamais été reportées dans la littérature. La difficulté est que les dernières expérimentations réalisées avec le prototype ont été faites avec une bouteille de N<sub>2</sub>O contenant une impureté en O<sub>2</sub>. Cela a été montré par des cinétiques rapides en début de bullage puis devenant très lentes après 30 min. Le prototype contient cependant toujours du N<sub>2</sub>O (mis en évidence par lecture de la pression et par CPG) lorsque la cinétique est plus lente. Ces résultats démontrent donc que **(D)** sous ses formes VM et Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> réduit peu ou pas N<sub>2</sub>O. Une optimisation supplémentaire

du prototype a été apportée pour piéger le O<sub>2</sub> présent en mélange dans le N<sub>2</sub>O. Cela a permis de se débarrasser de l'évolution rapide. L'évaporation de l'acétone a cependant rendu difficile l'interprétation des résultats. La formation de Me<sub>3</sub>Fc<sup>+</sup> a tout de même été observée lors de l'utilisation de cette dernière version de montagne, ce qui pourrait signifier que **(D)** est capable de réduire N<sub>2</sub>O dans son état Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>.

Il est tout de même notable que lors des tests reportés dans ce manuscrit, les complexes semblent rester actif, même s'ils ont préalablement réagi avec de faibles quantités de O<sub>2</sub>. Cette observation est intéressante puisque dans ce cas une pollution de N<sub>2</sub>O à O<sub>2</sub> (inévitabile) n'entrave pas la catalyse. Cela ouvre des perspectives pour le développement de nouvelles technologies dans lesquelles ces deux gaz sont aussi généralement présents en mélange.

**Chapitre V : réduction catalytique du  
dioxygène par des complexes de  
cuivre à environnement soufre/azote.**

Le fort intérêt porté à la réduction de O<sub>2</sub> pour développer des piles à combustible et/ou produire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (utilisé dans le blanchiment de papier, en oxydant doux pour la synthèse organique, etc.) en fait un domaine de plus en plus convoité. Pour répondre à ce challenge, une possibilité est de se servir de catalyseurs moléculaires. Il est alors nécessaire d'être attentif à trois principaux points lors de ce type d'étude :

- La relation structure/activité influençant les cinétiques des catalyses ainsi que leurs sélectivités,
- Comprendre quelles sont les autres conditions (température, apports d'électrons et de protons, etc.) pouvant aussi influencer ces paramètres clés,
- Déterminer la stabilité des complexes (pour permettre une activité durable) en présence des ROS (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou intermédiaires de réduction de O<sub>2</sub>) obligatoirement formés lors des catalyses.

### I. Etude préliminaire sur le comportement à l'air des complexes VM à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S)

Avant d'étudier en détails l'aspect catalytique en réduction de O<sub>2</sub>, une étude préliminaire de la réactivité des complexes à VM à l'air est nécessaire et a été réalisée en amont. Le but est d'identifier, si possible, quelles espèces oxydées peuvent être rencontrées lors des tests catalytiques et de disposer leurs signatures spectroscopiques. Dans ce cadre, les complexes ont été solubilisés en boîte à gants dans l'acétone ou l'acétonitrile puis exposés à l'air. Après quelques secondes, les solutions changent rapidement de couleur pour passer de violet ou bleu foncé des complexes dans leurs états initiaux jusqu'au vert ou marron dans leurs formes « oxydées ». Les profils UV-Vis-NIR de toutes les solutions des complexes dans l'acétone et l'acétonitrile sous leurs formes VM (présentés **chapitre II, partie 2**) et oxydées sont représentés Figure 82. On remarque que dans chaque cas, tous les complexes réagissent à l'air pour former de nouvelles espèces. Cela se traduit par la perte des transitions électroniques dans le proche infrarouge et le visible. Les formes oxydées possèdent toutes une nouvelle bande d'absorbance entre 400 et 500 nm et un épaulement aux alentours de 600 nm. **(A)** se distingue avec de larges bandes entre 600 et 1000 nm dans les deux solvants.

Des structures cristallographiques ont pu être obtenues après oxydation à l'air des complexes **(A)** et **(E)**. Dans le Tableau 20 sont répertoriés les principales distances et angles des atomes coordonnés aux ions cuivre des espèces **(A)<sub>ox</sub>** (après oxydation de **(A)**), **(E)<sub>ox</sub>** et **(E)<sub>AcO</sub>** (après oxydation de **(E)**, Figure 83). Les distances des structures de **(D)** (sous forme VM) et **(D)<sub>ox</sub>** (comportant un pont hydroxo, précédemment obtenue par bullage de N<sub>2</sub>O) sont aussi ajoutées

pour comparaison. Respectivement cristallisés en bicouche éther diéthylique/acétonitrile à 0°C en boîte à gants et pentane/acétone à l'air, **(A)<sub>ox</sub>** et **(E)<sub>ox</sub>** sont des complexes dinucléaires de cuivre II. Chaque ion cuivre est pentacoordiné, ponté par l'atome de soufre du ligand et un anion OH<sup>-</sup> exogène. Les centres métalliques sont principalement de géométrie pyramide à base carrée tout comme pour **(D)<sub>ox</sub>** (**(A)<sub>ox</sub>** :  $\tau_{Cu1} = 0,27 / \tau_{Cu2} = 0,24$  ; **(E)<sub>ox</sub>**  $\tau_{Cu1} = 0,13 / \tau_{Cu2} = 0,08$  ; **(D)<sub>ox</sub>**  $\tau_{Cu1} = 0,04 / \tau_{Cu2} = 0,03$ ). Ils se différencient par le fait que **(A)<sub>ox</sub>** possède trois atomes d'azote coordonnés (ligand) par centre métallique alors que **(E)<sub>ox</sub>** en possède seulement deux. Les sphères de coordinations des ions cuivre sont ensuite complétées par un atome d'oxygène, pontant, provenant d'un contre-ion OTf<sup>-</sup>.

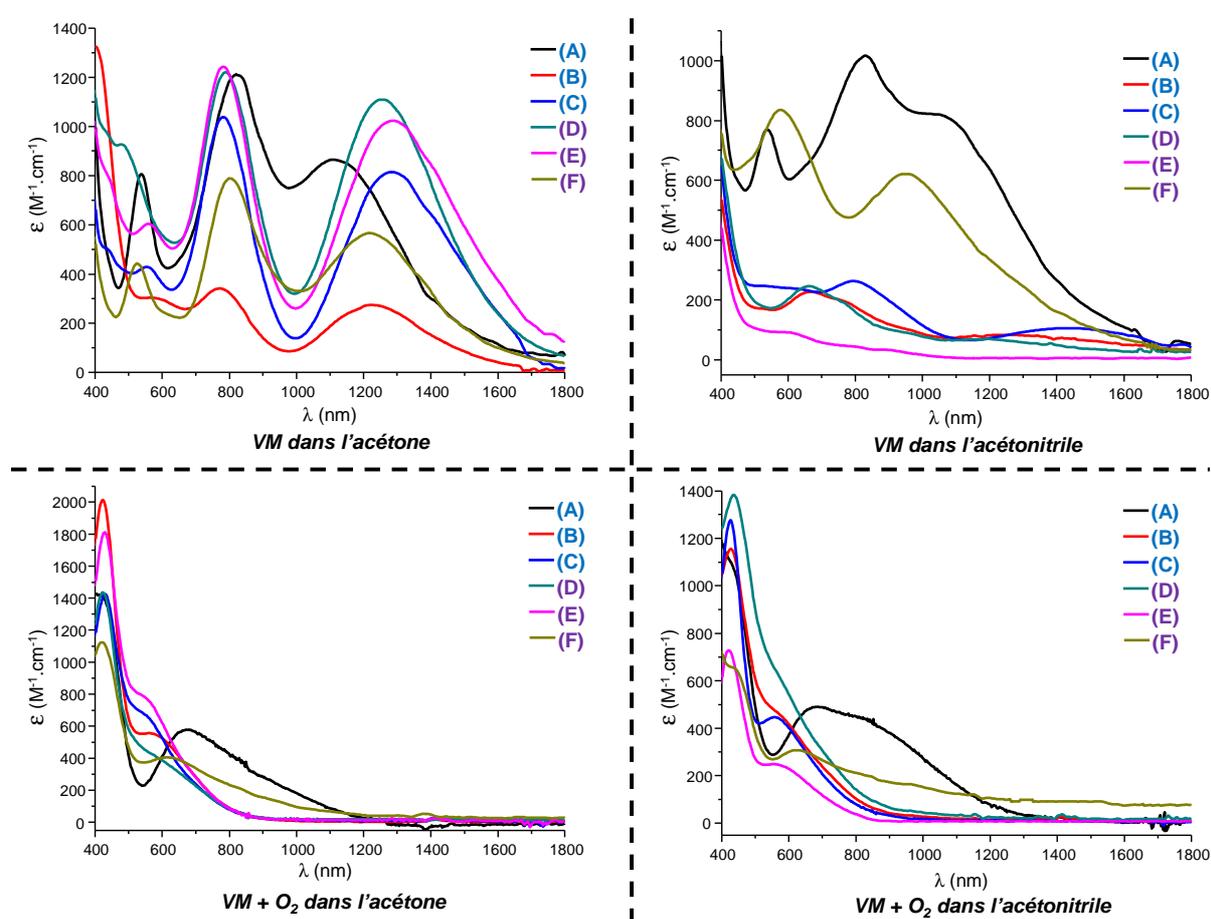


Figure 82. Spectres UV-Vis-NIR des complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S) dans l'acétone et l'acétonitrile sous leurs formes VM et après oxydation à l'air.

Une structure supplémentaire d'oxydation de **(E)** obtenue par diffusion en bicouche de pentane dans une solution de complexe dans acétone à l'air comporte cette fois-ci un anion acétate pontant (Figure 83, **(E)<sub>AcO</sub>**). Dans ce cas il en résulte un complexe dinucléaire de cuivre II dans lequel les ions métalliques sont pentacoordinés, pontés par le thiophénolate, et un des atomes d'oxygène d'un anion OTf<sup>-</sup>. Les sphères de coordination sont ensuite complétées par les atomes d'azote du ligand

et l'anion  $\text{AcO}^-$  pontant. Les géométries de ces deux centres métalliques sont principalement de type pyramide à base carrée ( $\tau_{\text{Cu1}} = \tau_{\text{Cu2}} = 0,34$ ).

Liaison	(A)	(A) <sub>ox</sub>	(E)	(E) <sub>ox</sub>	(E) <sub>AcO-</sub>	(D)	(D) <sub>ox</sub>
Cu1-Cu2	2,576	2,903	2,548	2,851	3,213	2,567	2,945
Cu1-S1	2,193	2,359	2,180	2,304	2,285	2,180	2,324
Cu2-S1	2,177	2,329	2,161	2,305	2,311	2,169	2,327
Cu1-N1	2,114	2,041	2,043	2,022	2,009	2,063	2,027
Cu1-N2	2,124	2,098	1,959	1,986	1,997	1,974	2,017
Cu1-N3	1,996	2,022					
Cu2-N4	2,126	2,097	2,114	2,021	2,024	2,073	2,056
Cu2-N5	2,118	2,153	1,945	2,004	2,013	1,956	2,009
Cu2-N6	1,981	2,051					
Cu1-O1		1,928(OH <sup>-</sup> )	2,176(OTf <sup>-</sup> )	1,960(OH <sup>-</sup> )	2,632(OTf <sup>-</sup> )	2,164(H <sub>2</sub> O)	1,915(OH <sup>-</sup> )
Cu2-O1		1,933(OH <sup>-</sup> )		1,935(OH <sup>-</sup> )	2,470(OTf <sup>-</sup> )		1,926(OH <sup>-</sup> )
Cu1-O2				2,658(OTf <sup>-</sup> )	1,930(AcO <sup>-</sup> )	2,211(OTf <sup>-</sup> )	
Cu2-O2			2,673(OTf <sup>-</sup> )	2,697(OTf <sup>-</sup> )			
Cu2-O3					1,967(AcO <sup>-</sup> )		

Tableau 20. Principales distances en Å et angles en ° des structures cristallographiques des complexes (A), (A)<sub>ox</sub>, (D), (D)<sub>ox</sub>, (E), (E)<sub>ox</sub> et (E)<sub>AcO-</sub>.

Grâce à la comparaison des structures obtenues et de celle de (D)<sub>ox</sub> on remarque que la distance Cu-Cu augmente lors de l'oxydation (Cu-Cu (VM) = 2,55-2,58 Å et Cu-Cu (ox) = 2,85-2,95 Å), vraisemblablement pour des considérations électrostatiques. Les autres liaisons qui s'allongent significativement sont les Cu-S entre les espèces réduites et oxydées (Cu-S (VM) = 2,16-2,19 Å et Cu-S (ox) = 2,30-2,36 Å). Il est possible de remarquer que les distances Cu-N ne sont pas toutes affectées de la même façon lors de l'oxydation. En effet, les liaisons entre les ions cuivre et les atomes d'azote tertiaires sont raccourcies de 0,1 à 0,2 Å, alors que les liaisons entre ions cuivre et atomes d'azote pyridiniques sont allongées pour les complexes (E) et (D) de 0,05 et 0,04 Å. Dans le cas du complexe (A) cette appréciation des distances n'est pas possible. Finalement, les liaisons Cu-OH sont comprises entre 1,92 Å et 1,95 Å.

Ces variations peuvent trouver une explication en prenant en compte la théorie des acides et bases durs et mous (Hard and Soft Acids and Bases, HSAB). Lors de l'oxydation, la formation d'ions durs  $\text{Cu}^{\text{II}}$  rend les distances Cu-S et  $\text{Cu-N}_{\text{pyridinique}}$  plus grandes alors que les distances  $\text{Cu-N}_{\text{tertiaire}}$  et

Cu-O (Cu-O pour **(D)** et **(E)**) se raccourcissent. Dans le cas du complexe **(E)**<sub>AcO</sub><sup>-</sup>, la coordination dissymétrique de l'anion AcO<sup>-</sup> a pour effet d'éloigner encore plus les deux ions cuivre (Cu1-Cu2 = 3,21 Å). Curieusement, l'ion Cu1 coordonné au plus proche de l'atome d'oxygène O<sub>2</sub> de l'anion AcO<sup>-</sup> voit ses liaisons Cu-S et Cu-N se raccourcir. À l'inverse, les distances interatomiques ligand-métal du second ion Cu2 sont allongées. Ces résultats mettent en évidence que deux types d'espèces pouvant se former lors de l'oxydation des complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S) : certains comportant des ponts hydroxo et d'autres comportant un pont acétato.

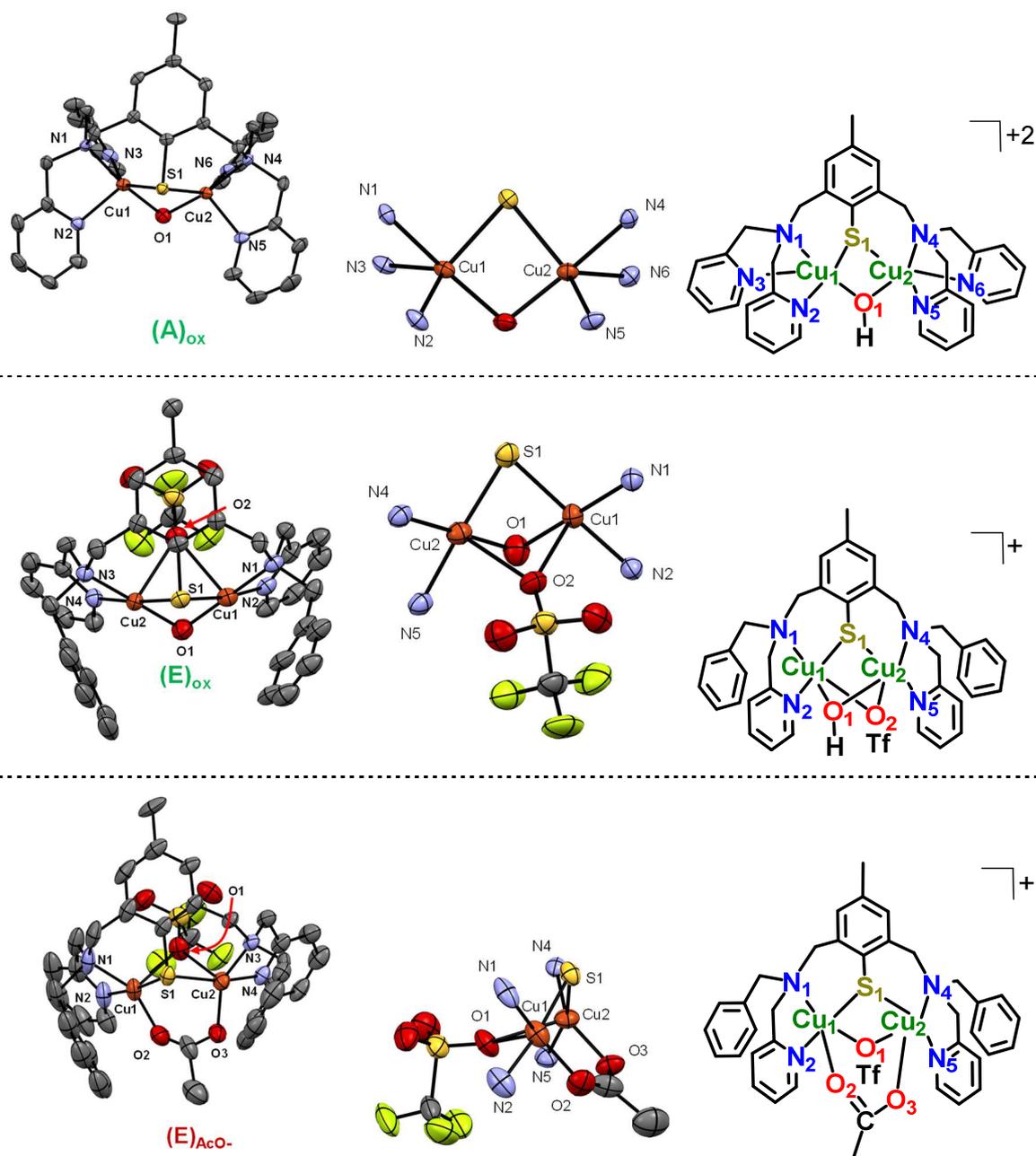


Figure 83. **Gauche** : diagramme ORTEP des complexes **(A)**<sub>ox</sub>, **(E)**<sub>ox</sub> et **(E)**<sub>AcO</sub><sup>-</sup>; **Milieu** : cœurs Cu<sub>2</sub>(μ-S) ; **Droite** : représentations schématiques correspondantes.

Pour appuyer les études à l'état solide et UV-Vis-NIR, des expériences préliminaires en RPE pour **(A)**, **(C)** et **(E)** ont été réalisées (Tableau 21 et Figure 84). Après exposition à l'air des solutions, l'intensité du signal RPE lié au VM diminue et un nouveau signal typique d'un centre mononucléaire de Cu(II) apparaît (plus facilement observable pour les complexes dans l'acétone). L'intégration des spectres RPE montre qu'il reste une très faible quantité de spin  $1/2$  après oxydation. Puisque toute la quantité de spin n'est pas retrouvée, d'autres espèces principalement silencieuses doivent aussi être formées lors de l'oxydation. Dans le cas de **(C)** dans l'acétonitrile, en revanche, 94 % de spin correspondant à une nouvelle espèce est détecté. Ces résultats démontrent que plusieurs nouvelles espèces sont formées lors de l'oxydation des complexes à l'air.

<i>Complexe et solvant</i>	<i>% spin 1/2</i>
<i>(E) acétonitrile</i>	100 %
<b>(E) acétonitrile + O<sub>2</sub> 2h</b>	<b>28 %</b>
<i>(E) acétone</i>	100 %
<b>(E) acétone + O<sub>2</sub> 1 nuit</b>	<b>16 %</b>
<i>(C) acétonitrile</i>	100 %
<b>(C) acétonitrile + O<sub>2</sub> 1 nuit</b>	<b>94 %</b>
<i>(C) acétone</i>	100 %
<b>(C) acétone + O<sub>2</sub> 2 h</b>	<b>23 %</b>
<i>(A) acétonitrile</i>	100 %
<b>(A) acétonitrile + O<sub>2</sub> 3 h</b>	<b>14 %</b>
<i>(A) acétone</i>	100 %
<b>(A) acétone + O<sub>2</sub> 3 h</b>	<b>27 %</b>

Tableau 21. Quantifications du spin après oxydation des complexes VM à l'air.

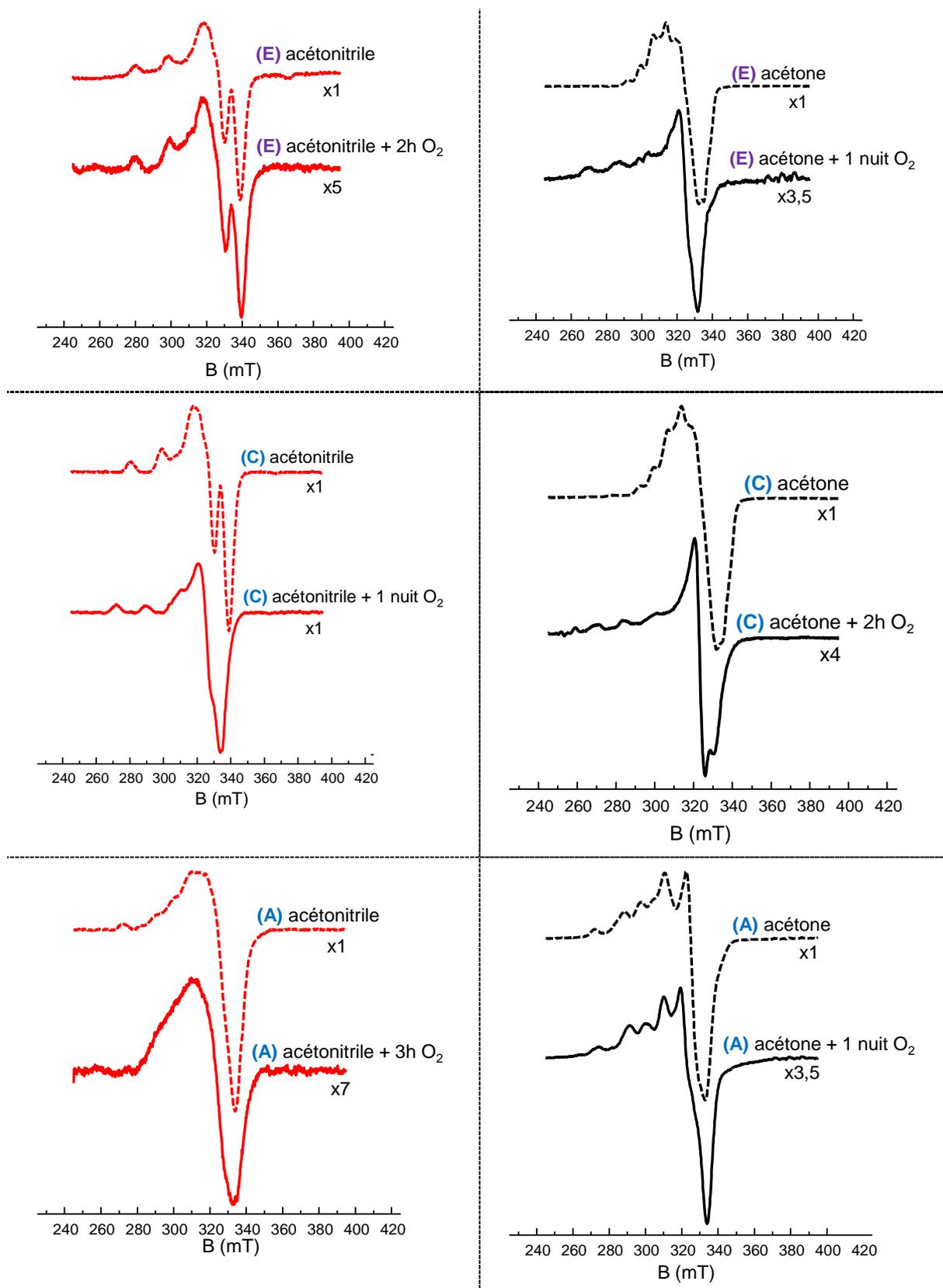


Figure 84. Spectres RPE en bande X à 10 K des solutions des complexes (A), (C) et (E) sous leurs formes VM et oxydées dans l'acétone et l'acétonitrile.

L'étude électrochimique de ces nouvelles espèces a aussi été réalisée. Elles mettent en évidence de nombreux signaux irréversibles des espèces VM démontrant que des changements chimiques ont eu lieu dans la sphère de coordination des ions cuivre. À titre d'exemple, après exposition à l'air des solutions de (C) dans l'acétonitrile et l'acétone, les valeurs des potentiels redox diminuent (Figure 85). La présence de plus de deux processus électroniques irréversibles peut laisser penser à la présence de plusieurs espèces. Les études de ces dernières à différentes vitesses de balayages n'ont pas apporté d'informations supplémentaires. Ce résultat appuie la théorie que l'oxydation des VM à l'air mènerait à plusieurs espèces. Les autres voltampérogrammes cycliques sont reportés en annexes (Figure S 13).

Finalement, des analyses par spectrométrie de masse des composés après exposition à l'air montrent aussi diverses espèces dont certaines sont coordonnées par des anions hydroxyle, acétate et formate (Figure S 4 à Figure S 7). Des expériences supplémentaires dans l'acétone deutérée ont mis en évidence que les anions acétates proviennent de l'oxydation du solvant (Figure S 9 à Figure S 12).

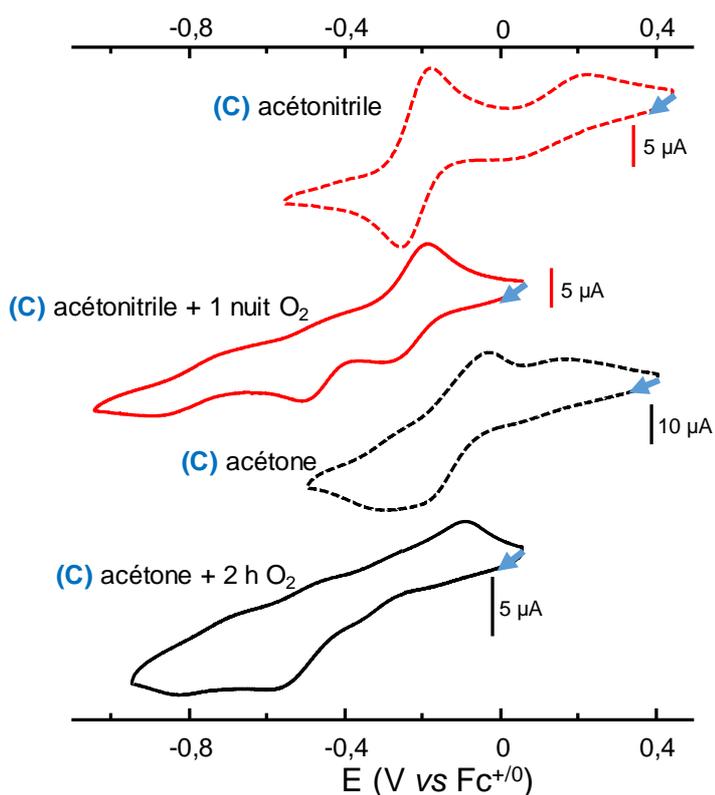


Figure 85. Voltampérogrammes cycliques des solutions de (C) dans l'acétone et l'acétonitrile dans sous ses formes VM et oxydées à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en utilisant  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) comme électrolyte.

Pour conclure, les complexes VM à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  réagissent à l'air. Il en résulte un mélange d'espèces majoritairement dinucléaires de cuivre II. En particulier, des complexes comportant un pont hydroxo ont pu être cristallisés dans le cas de **(A)** et **(E)**. Des espèces coordonnées par des anions acétates et formates ont aussi été mises en évidence dans l'acétone. La formation de divers complexes oxydés sur l'atome de soufre a aussi été observée par le passé en étudiant la réactivité d'un complexe tétranucléaire du cuivre II (synthétisé avec un de nos ligands disulfure) avec  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>184</sup> Le schéma du mécanisme de cette réaction est reporté Figure S 14. Par ces études préliminaires, il est maintenant possible d'estimer la nature de quelques complexes dans leurs états oxydés lors de la réduction de  $\text{O}_2$ .

## II. Résultats sur l'étude des complexes à motif $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$ en réduction catalytique de $\text{O}_2$

Comme mentionné plus tôt, l'objectif est d'évaluer l'activité des complexes à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  en réduction catalytique de  $\text{O}_2$ . Ce travail est original puisqu'aucun catalyseur de cuivre à environnement soufre/azote n'a fait l'objet d'une telle étude à ce jour.

Dans un premier temps, l'octaméthylferrocène ( $\text{Me}_8\text{Fc}$ ,  $E_{1/2} = -0,42 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ) sera utilisé comme réducteur sacrificiel. Ce choix se justifie par le fait qu'il possède un potentiel adapté permettant de réduire presque tous les complexes à cœur  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  en espèces  $\text{Cu}^I\text{Cu}^I$ . Dans le cas de **(A)** ( $E_{1/2}(\text{Cu}^{II}\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I\text{Cu}^I) = -0,30 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ;  $E_{1/2}(\text{Cu}^I\text{Cu}^I/\text{Cu}^I\text{Cu}^I) = -0,44 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ), le potentiel de  $\text{Me}_8\text{Fc}$  est dans la gamme de stabilité de l'état VM. Pour rappel, il faut que le potentiel redox du réducteur sacrificiel soit 100 mV inférieur au potentiel redox du complexe pour avoir 100 % de forme réduite. Cela permettra alors de comparer les réactivités des espèces VM et espèces  $\text{Cu}^I\text{Cu}^I$  en réduction de  $\text{O}_2$ .

D'autre part, le tétrafluoroborate de 2,6-lutidinium ( $\text{LutHBF}_4$ ,  $\text{pK}_a = 6,65$  dans l'eau et 4,48 dans le DMSO) sera utilisé comme source de protons. Son utilisation est adaptée à ce type d'étude car sa base conjuguée n'est pas coordinante.

Ces conditions se rapprochent des celles utilisées dans l'équipe du docteur C. Duboc (DCM, CIRe, Grenoble) dans laquelle la réduction catalytique de  $\text{O}_2$  a aussi été étudiée avec des complexes à environnements S/N comportant d'autres métaux que le cuivre.<sup>140</sup>

A titre d'exemple, en utilisant des concentrations de 0,05 mM en **(D)**, 2,0 mM en  $\text{Me}_8\text{Fc}$  et 20 mM en  $\text{H}^+$  (en nombre d'équivalents **(D)**/ $e^-/\text{H}^+ = 1/40/400$ ), il est possible de suivre par UV-Vis l'accumulation de l'octaméthylferrocénium ( $\text{Me}_8\text{Fc}^+$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 750 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 410 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) au cours du temps pour connaître l'avancement de la réaction (Figure 86). Lors de cet exemple, 40 TON

(maximum dans ces conditions) sont atteints et attestent que la totalité du réducteur sacrificiel a été consommée.

La quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formée peut être titrée par deux méthodes : soit en utilisant l'anion  $\text{I}^-$  ( $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ),<sup>145</sup> soit en utilisant un oxyde dérivé d'une porphyrine de titane ( $\text{TiOTPyP}$ ).<sup>185,186</sup>  $\text{I}^-$  étant capable de réagir seul à l'air, la titration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  doit donc se faire sous atmosphère inerte avec ce dernier.  $\text{TiOTPyP}$  a donc finalement été choisi comme agent de titration pour être plus reproductible (Figure 87). Sa réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide entraîne une perte d'absorbance détectable par UV-Vis. Le  $\Delta A$  déterminé entre une solution sans et avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet de calculer la concentration de ce dernier. Comme détaillé dans le mécanisme Figure 87,  $\text{TiOTPyP}$  (composé **1**) peut être activé en milieu acide pour former le composé **2** (que l'on nommera  $\text{TiOTPyP-H}$ ) afin de réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Après plusieurs étapes en solution,  $\text{TiOTPyP-H}$  est transformé en composé **6** dans lequel l'ion titane est coordonné par un anion hydroxyle et un anion hydroperoxo.  $\text{TiOTPyP-H}$  étant capable de réagir avec  $\text{Me}_8\text{Fc}$ , la quantification de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne sera possible que si tout le réducteur sacrificiel est consommé (Figure S 16).

Afin de confirmer que les complexes sont bien les acteurs des catalyses, des blancs ont été réalisés en les remplaçant par une simple solution de solvant ou une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la concentration maximum atteinte en fin de catalyse si la sélectivité est de 100 % (Figure S 15). Le sel  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{OTf}(\text{Tol})_2]$  en lieu et place du complexe n'a aussi montré aucune activité (Figure S 15).

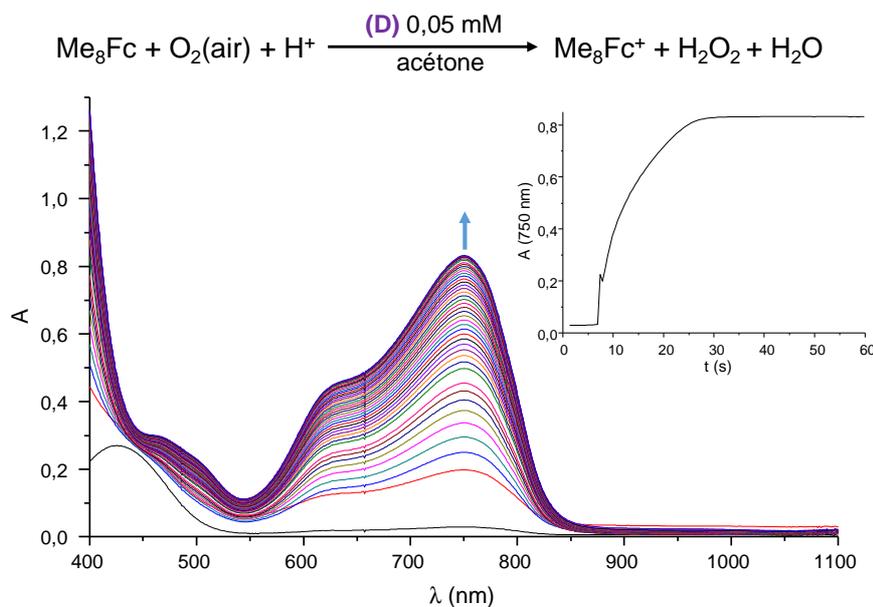


Figure 86. Équation de la réduction de  $\text{O}_2$  catalysée par **(D)** dans l'acétone et suivi UV-Vis de l'accumulation de  $\text{Me}_8\text{Fc}^+$  au cours du temps.

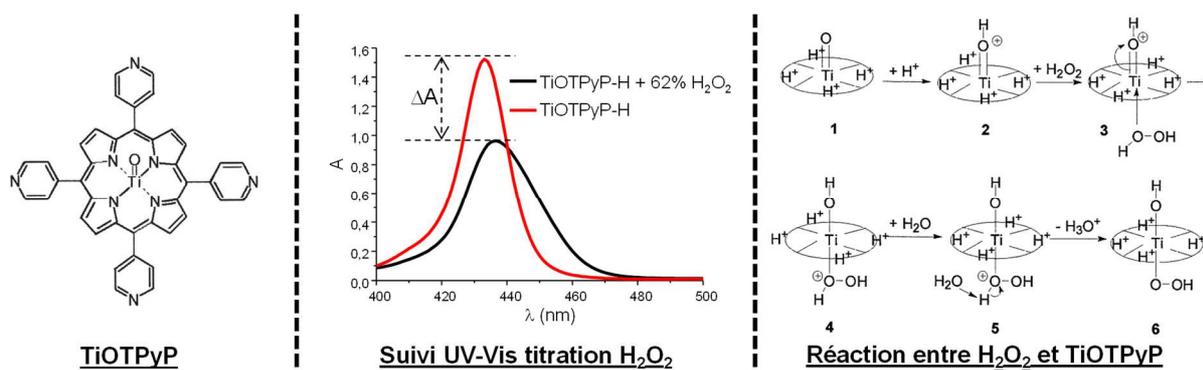


Figure 87. **Gauche** : structure de TiOTPyP. **Milieu** : titration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par TiOTPyP-H suivie par UV-Vis. **Droite** : mécanisme de la réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et TiOTPyP en milieu acide.

Tous les complexes ont été testés en réduction catalytique de O<sub>2</sub> dans l'acétone et l'acétonitrile dans les mêmes conditions que **(D)** énoncées précédemment (Figure 88). 100 % de conversion du réducteur sacrificiel a été observée pour tous les complexes dans l'acétone en réalisant 40 TON (*vs* Me<sub>8</sub>Fc, maximum attendu). Le temps nécessaire pour consommer entièrement Me<sub>8</sub>Fc dans ces conditions va de 52 s pour **(A)** (catalyseur le plus lent), à des temps inférieurs à 2 s pour **(C)**, **(E)** et **(F)**. Pour ces trois derniers cas, ce temps signifie que les catalyses sont terminées lors de l'injection du complexe et sont donc trop rapides pour être étudiées (exemple Figure S 29). Intermédiairement **(D)** et **(B)** ont été capables de compléter la catalyse en environ 10 s. Ces résultats montrent que O<sub>2</sub> est réduit plus rapidement par des complexes comportant des positions labiles dans l'acétone. Pour rappel, dans ces conditions tous les catalyseurs sont entièrement réduits en espèces Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>.

Dans l'acétonitrile, les complexes ont montré un comportement différent. En effet, les catalyseurs comportant des positions labiles ont été capables de réaliser seulement 3 à 12 TON. Cette fois-ci, le catalyseur **(A)** se démarque en consommant entièrement le réducteur sacrificiel en 27 s. Cela démontre que la structure différente des complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S) dépendante du solvant par la présence de positions labiles a une grande influence sur la réduction de O<sub>2</sub>. Les propriétés électroniques des complexes coordonnés à des molécules d'acétonitrile ne semblent pas adaptées pour ce type d'activité dans les conditions testées.

On peut remarquer que la catalyse est tout de même influencée par le solvant pour **(A)** avec une cinétique plus rapide dans l'acétonitrile que dans l'acétone. Il est possible de constater une corrélation inverse entre le potentiel redox Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> et la vitesse de la catalyse et/ou de l'activation de O<sub>2</sub>. Par contre, cette corrélation n'est plus adaptée aux résultats obtenus dans l'acétone. Le potentiel redox n'est donc pas le seul paramètre à considérer. On peut alors envisager des instabilités des espèces totalement réduites en fonction de solvant.

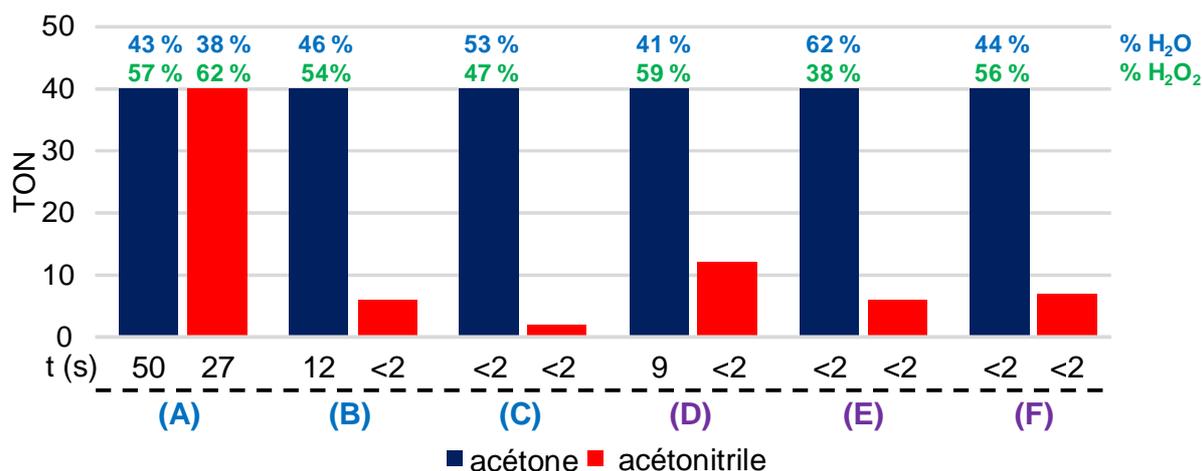


Figure 88. Diagramme récapitulant les TON, les temps et la sélectivité de chaque catalyse. Conditions : TA, 0,05 mM de complexe, 2,0 mM de Me<sub>8</sub>Fc et 20 mM de LutHBF<sub>4</sub> (en nombre d'équivalent complexe/e<sup>-</sup>/H<sup>+</sup> : 1/40/400).

Pour la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O, tous les catalyseurs sont peu sélectifs avec (A), (B), (D) et (F) produisant « majoritairement » H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (54 à 62 %) et (C) et (E) produisant « majoritairement » H<sub>2</sub>O (53 à 62 % en H<sub>2</sub>O). Le catalyseur le plus sélectif en production d'eau a été (E) dans l'acétone avec 62 %. Pour la production d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (A) a été le plus sélectif avec 62 % aussi dans l'acétonitrile. En spectrométrie de masse en fin de catalyse, tous les tests analysés dans l'acétone possèdent un pic commun avec un anion AcO<sup>-</sup> coordonné provenant de l'oxydation du solvant (Figure S 17 à Figure S 27). Cette formation d'acétate par oxydation de l'acétone a déjà été évoquée plus tôt dans ce chapitre (Figure S 9 à Figure S 12). Grâce à ces résultats, il a été possible d'affirmer que la réduction catalytique de O<sub>2</sub> est possible pour tous les complexes dans l'acétone et seulement avec (A) dans l'acétonitrile.

Des études plus approfondies pour savoir quelles peuvent être les espèces actives en solution et mieux comprendre quels sont les éléments importants pour réduire efficacement O<sub>2</sub> seront maintenant réalisées. La suite de ce chapitre portera sur (A) dans l'acétonitrile car il a pu être entièrement caractérisé sous sa forme VM et oxydée dans ce solvant. Le potentiel de réduction de ce complexe en espèces Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> est assez bas pour espérer que la réduction soit en partie réalisée par son état VM. Les résultats qu'il apportera permettront de mettre en évidence les types de réactivité liés aux divers états redox que peut atteindre un complexe à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S). De plus, l'étude dans l'acétonitrile permettra d'éviter les problèmes d'oxydation du solvant. L'objectif sera de déterminer sous quels états redox et de protonation se trouve (A) en début voire en cours de réaction.

### III. Vers une meilleure compréhension de la réduction catalytique de O<sub>2</sub> par **(A)** dans l'acétonitrile

Afin d'appréhender quels facteurs influencent les sélectivités et cinétiques des catalyses, plusieurs conditions ont été testées avec **(A)** en variant les concentrations de Me<sub>8</sub>Fc et la température (Tableau 22). Le but de cette étude sera aussi de spéculer sur la nature des espèces réduites et oxydées participant aux cycles catalytiques. Pour rappel, la détermination des TON, TOF<sub>max</sub> et temps de réaction sont abordés en introduction (**Chapitre I, Partie 2, II**).

Lors de catalyses utilisant **(A)**, le TOF<sub>max</sub> augmente avec la concentration en Me<sub>8</sub>Fc (Tableau 22, entrées **1**), **2**), **3**)) à TA. Ceci signifie que la cinétique de catalyse est dépendante de la concentration en réducteur. En baissant la température (Tableau 22, entrées **2**), **4**), **5**)), la cinétique est ralentie comme prévu (TOF<sub>max</sub> = 5,9 s<sup>-1</sup> à TA ; 3,0 s<sup>-1</sup> à 0°C et 2,8 s<sup>-1</sup> à -30°C). Même si le TOF<sub>max</sub> change peu entre 0°C et -30°C, la cinétique est bien plus lente en fin de catalyse à -30°C et nécessite plus de temps pour consommer tout le réducteur sacrificiel (à 0°C, 60 s ; à -30°C, 650 s).

Entrée	C <sub>(A)</sub> (mM)	C <sub>Me8Fc</sub> (mM)	Nb d'équivalents (A)/e-/H <sup>+</sup>	T (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	TON <sub>max</sub>	t (s)	TOF <sub>max</sub> (s <sup>-1</sup> )
<b>1)</b>	0,05	<b>1,0</b>	1/20/400	TA	<b>84</b>	20	18	5,2
<b>2)</b>	0,05	2,0	1/40/400	TA	62	40	27	5,9
<b>3)</b>	0,05	<b>5,0</b>	1/100/400	TA	<b>0</b>	100	600	10,3
<b>4)</b>	0,05	2,0	1/40/400	0	51	40	60	3,0
<b>5)</b>	0,05	2,0	1/40/400	- 30	52	40	650	2,8
<b>6) (A)<sub>ox</sub></b>	0,05	2,0	1/40/400	TA	61	40	300	3,4

Tableau 22. Résultats des catalyses de réduction de O<sub>2</sub> en concentrations constantes de LutHBF<sub>4</sub>, **(A)** et O<sub>2</sub> mais avec variation de [Me<sub>8</sub>Fc] et température dans l'acétonitrile.

Ces résultats démontrent que certaines catalyses sont de l'ordre de la dizaine de secondes (Tableau 22, entrées **1**), **2**), et **4**)), alors que d'autres sont de l'ordre de la centaine de secondes (Tableau 22, entrée **3**) et **5**)). En traçant le profil cinétique des catalyses à 750 nm ( $\lambda_{\text{max}}$  de Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>), il est possible d'observer différents régimes cinétiques (Figure 89, **A**) et zoom en **B**)). Un seul régime est observable dans les conditions réalisant 20 TON, deux régimes sont observables dans le cas des 40 TON et trois régimes dans le cas des conditions réalisant 100 TON. Dans chaque catalyse, le pic d'absorbance observé avant l'augmentation de l'absorbance correspond à l'injection de la solution de complexe dans la solution contenant Me<sub>8</sub>Fc et LutHBF<sub>4</sub>.

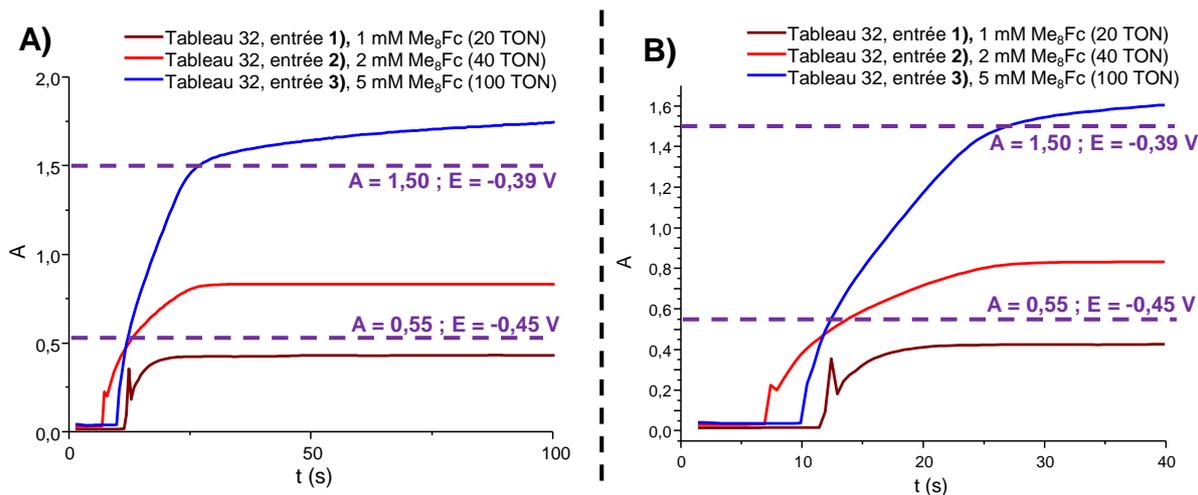


Figure 89. Profils cinétiques à 750 nm en fonction du temps des catalyses de réduction de O<sub>2</sub> pour 20, 40 et 100 TON avec **A)** (0 s < t < 100 s) et **B)** (0 s < t < 40 s).

Le potentiel en solution (directement dépendant de [Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>] et [Me<sub>8</sub>Fc]) est un facteur pouvant expliquer la différence de réactivité entre ces conditions. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est plus simple de s'intéresser dans un premier aux conditions de catalyses réalisant 100 TON où les trois régimes **R1**, **R2** et **R3** sont représentés (Figure 90, **A**)). Le premier régime cinétique le plus rapide **R1** a lieu à des absorbances comprises entre 0 et 0,55. A ces valeurs (0 > A > 0,55), le potentiel redox de la solution (E<sub>sol</sub>) déterminé à partir du rapport [Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>]/[Me<sub>8</sub>Fc] et de la loi de Nernst varie de -0,54 à -0,45 V (courbe mettant en évidence la variation du potentiel en fonction de [Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>]/[Me<sub>8</sub>Fc] Figure 90, **B**)).

$$E_{\text{sol}} = E_{1/2}(\text{Me}_8\text{Fc}^+/\text{Me}_8\text{Fc}) + 0,06 \log ([\text{Me}_8\text{Fc}^+]/[\text{Me}_8\text{Fc}])$$

$$\text{Avec } E_{1/2}(\text{Me}_8\text{Fc}^+/\text{Me}_8\text{Fc}) = -0,42 \text{ V vs Fc}^{+/0}$$

En prenant en compte le potentiel de réduction de **(A)** en espèce Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> de -0,44 V, il est alors imaginable que dans le cas de **R1**, l'état redox majoritaire soit Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>. Dans le cas du régime intermédiaire **R2** compris entre A = 0,55 et A = 1,50, le potentiel redox varie de -0,45 à -0,39 V. A cette gamme de potentiel, l'espèce majoritaire serait alors à l'état VM. On peut donc supposer une réactivité plus lente de la forme VM. Finalement, un troisième régime bien plus lent que les autres **R3** commence à une absorbance A = 1,50. A partir de cet instant, le potentiel en solution augmente lentement de -0,39 V jusqu'à environ -0,36 V. Bien que toujours compatible avec une entité VM (E<sub>1/2</sub>(Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>) = -0,26 V), ce ralentissement de la cinétique pourrait provenir soit d'une dégradation du complexe, soit d'un transfert d'électron depuis le réducteur sacrificiel vers le catalyseur plus lent puisque [Me<sub>8</sub>Fc] diminue. De manière générale, ces trois régimes sont certainement présents pour chaque catalyse (Figure 89), mais **R2** et **R3** sont certainement trop rapides dans les cas des conditions réalisant 20 et 40 TON pour être détectables.

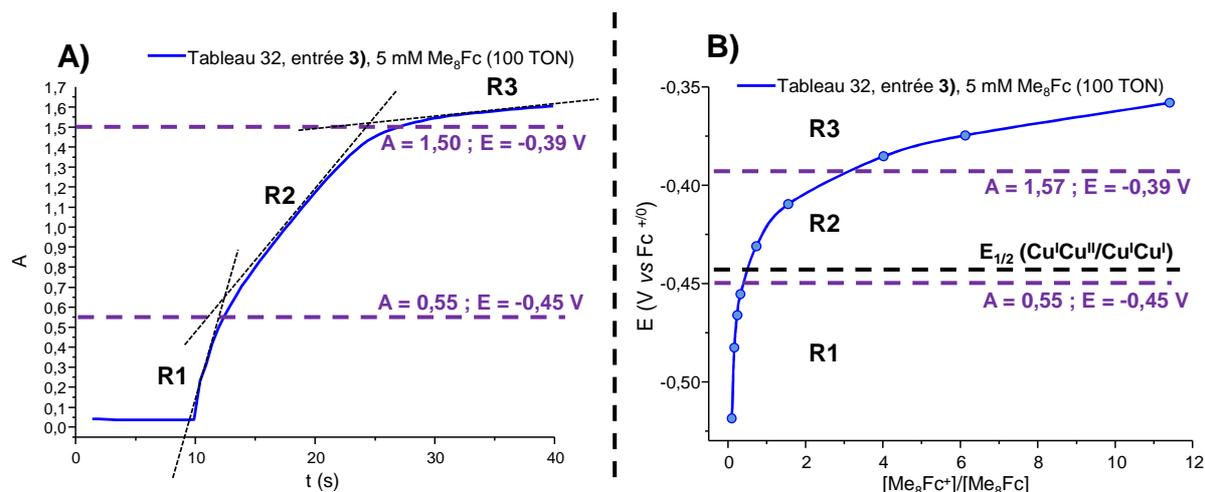


Figure 90. **A)** Profils cinétiques à 750 nm en fonction du temps des catalyses ( $0 \text{ s} < t < 40 \text{ s}$ ) de réduction de  $\text{O}_2$  pour 100 TON avec les tangentes des 3 régimes cinétiques mis en évidence, **B)** Evolution du potentiel redox de la solution de catalyse calculée par la loi de Nernst.

Dans un second temps, des tests réalisés en variant la quantité de complexe en solution à  $0^\circ\text{C}$  (pour plus de précision de mesure des vitesses initiales) ont permis de déterminer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au complexe en début de catalyse (Figure S 28).

*Afin d'améliorer la compréhension du mécanisme de réduction catalytique de  $\text{O}_2$  avec (A), il peut maintenant être intéressant de déterminer quelles peuvent être les espèces oxydées pouvant intervenir. (A)<sub>ox</sub> étant la seule forme oxydée qui a pu être isolée est caractérisée, l'étude de son activité pourrait apporter des informations sur le mécanisme.*

(A)<sub>ox</sub> a d'abord été préparé en solubilisant (A) dans l'acétonitrile à l'air. En milieu catalytique, (A)<sub>ox</sub> s'est révélé actif et possède la même sélectivité en production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que (A) (Tableau 22, entrée 6)). Cela semble indiquer que (A) et (A)<sub>ox</sub> permettent de générer les mêmes espèces actives lors des cycles catalytiques. La cinétique de (A)<sub>ox</sub> est cependant plus lente. Dans ce cas, la présence d'autres espèces moins réactives générées en solution lors de l'oxydation (mélange d'espèces mis en évidence lors de l'oxydation en partie I de ce chapitre) peut être à incriminer. Il est pour le moment difficile de synthétiser les éventuels complexes suroxydés proprement pour les tester. De plus, les tentatives de caractérisation de ces derniers par spectrométrie de masse en fin de catalyse se sont révélées infructueuses (tentatives directes Figure S 17 et par purification du ligand ou du complexe sur colonne chromatographique). Ce résultat reste tout de même intéressant pour de futures applications car il montre qu'il est possible d'utiliser directement (A)<sub>ox</sub>, relativement stable à l'air, comme catalyseur.

*Des études supplémentaires sont maintenant nécessaires pour déterminer dans quel état se trouve (A)<sub>ox</sub> dans ce milieu catalytique. La problématique est de savoir s'il intervient directement sous la forme caractérisée comportant*

*un pont hydroxo ou s'il est converti en une autre espèce. En effet, il est possible d'imaginer que l'hydroxyle puisse être affecté en présence d'un excès de LutHBF<sub>4</sub> en solution.*

La caractérisation de **(A)<sub>ox</sub>** par voltampérométrie cyclique peut permettre d'apporter des réponses à cette problématique en comparant ses potentiels redox avec ceux de **(A)** et de **(A)<sub>ox</sub>** en milieu protique (ces dernières conditions seront nommées **{(A)<sub>ox</sub> + H<sup>+</sup> cat}**). Ces trois analyses ont été réalisées en boîte à gant et étudiées entre 1,0 et -1,0 V vs Fc<sup>+ / 0</sup> (Figure 91). Dans cette gamme de potentiel, **(A)** montre quatre processus électroniques. Une première vague irréversible observable à  $E_{pa} = 0,84$  V est attribuée à une oxydation sur le ligand. Comme décrit plus tôt dans ce manuscrit, deux processus redox dont un quasi-réversible à  $E_{1/2} = -0,30$  V et un réversible à  $E_{1/2} = -0,44$  V sont respectivement attribués à l'oxydation de l'espèce VM en Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> et à la réduction de l'espèce VM en Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>. Un dernier processus de faible intensité est aussi observable à  $E_{1/2} = -0,65$  V peut provenir de la réduction d'une impureté ou d'une deuxième espèce VM minoritaire produite lors de la réduction de l'espèce Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>. Ce complexe a été caractérisé avec une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> car le processus de réduction de l'espèce VM en Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> ne pouvait pas être mis en évidence correctement à 100 mV.s<sup>-1</sup> (Figure S 30). **(A)<sub>ox</sub>** présente un voltampérogramme différent de celui de **(A)** avec quatre processus redox. Un processus irréversible à  $E_{pa} = 0,87$  V peut être attribué à une oxydation sur le ligand. Deux autres processus électroniques aussi similaires à **(A)** mais de plus faibles intensités sont observables dont une vague quasi-réversible à  $E_{1/2} = -0,31$  V, une réversible à  $E_{1/2} = -0,44$  V pouvant correspondre successivement à la réduction d'une espèce Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> en VM puis en Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>. Un dernier processus irréversible de réduction à  $E_{pc} = -0,83$  V peut lui aussi provenir de la réduction d'une espèce VM. L'irréversibilité de cette dernière pourrait provenir d'un processus redox couplé à une réaction chimique telle que la décoordination de l'anion OH<sup>-</sup> pontant. Lors de l'ajout de LutHBF<sub>4</sub> à **(A)<sub>ox</sub>**, (pour former l'espèce **{(A)<sub>ox</sub> + H<sup>+</sup> cat}**) un voltampérogramme cyclique très proche de celui de **(A)** est obtenu. Quatre processus électroniques sont mis en évidence dont un irréversible à  $E_{pa} = 0,82$  V (oxydation sur le ligand), un quasi réversible à  $E_{1/2} = -0,31$  V (Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>), un réversible à  $E_{1/2} = -0,44$  V (Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>) et un dernier processus de plus faible intensité à  $E_{1/2} = -0,65$  V (déjà observé dans le cas de **(A)**). Ce dernier processus provient peut-être de la réduction d'une espèce valence mixte minoritaire coordonnée par une molécule d'eau. Ces résultats démontrent que les ions cuivre de **(A)<sub>ox</sub>** avec l'anion OH<sup>-</sup> pontant n'ont pas la même sphère de coordination que **(A)** et **{(A)<sub>ox</sub> + H<sup>+</sup> cat}**. Ces deux derniers sont quant à eux très similaires par la nature des ligands coordonnés. En milieu protique, l'anion OH<sup>-</sup> serait alors protoné pour former une molécule d'eau coordonnée ou non aux ions cuivre.

Cela laisse présager que  $(A)_{ox}$  ne se forme surement pas lors des catalyses, et que les espèces actives en solution sont proche de la structure de  $(A)$  et  $\{(A)_{ox} + H^+cat\}$ .

En comparant ces potentiels redox il est notable que  $Me_8Fc$  ( $E_{1/2} = -0,42$  V vs  $Fc^{+/0}$ ) est thermodynamiquement capable de réduire les espèces  $Cu^{II}Cu^{II}$  de  $(A)$  et  $\{(A)_{ox} + H^+cat\}$  ( $(A)$  :  $E_{1/2} = -0,30$  V vs  $Fc^{+/0}$ ;  $\{(A)_{ox} + H^+cat\}$   $E_{1/2} = -0,31$  V vs  $Fc^{+/0}$ ) en VM, mais n'est pas ou peu capable de réduire le VM en espèce  $Cu^ICu^I$  ( $(A)$ ,  $E_{1/2} = -0,44$  V vs  $Fc^{+/0}$ ,  $\{(A)_{ox} + H^+cat\}$ ,  $E_{1/2} = -0,44$  V vs  $Fc^{+/0}$ ) en conditions stœchiométriques.

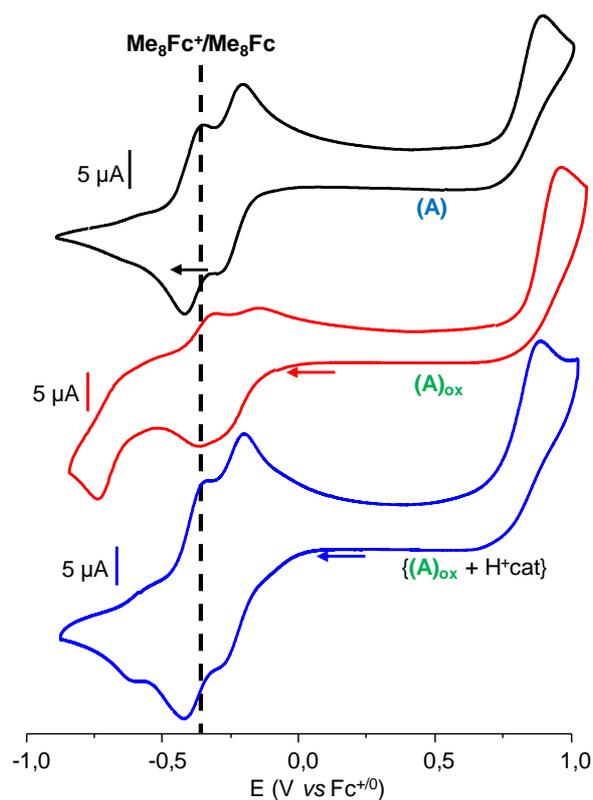


Figure 91. Voltampérommes cycliques à TA de  $(A)$  (1,0 mM ; 50  $mV.s^{-1}$ ),  $(A)_{ox}$  (1,0 mM ; 100  $mV.s^{-1}$ ) et  $\{(A)_{ox} + H^+cat\}$  (1,0 mM ; 100  $mV.s^{-1}$ ) avec sel de fond  $TBABF_4$  0,1 M dans l'acétonitrile sous argon.

Compte tenu des résultats obtenus, des mécanismes de réduction de  $O_2$  en utilisant  $(A)$  comme catalyseur peuvent être proposés (Figure 92) pour les régimes **R1** et **R2** caractérisés plus tôt. Dans le cas du régime le plus rapide **R1** dont la catalyse est d'ordre 1,  $(A)$  réagit avec  $Me_8Fc$  (milieu concentré) pour former une espèce dinucléaire de cuivre I ( $Cu^ICu^I$ ). Cette dernière réagit alors avec  $O_2$  pour mener à un intermédiaire peroxy  $Cu^{II}O_2Cu^{II}$ . Des protons et/ou des électrons interviendraient ensuite dans ce mécanisme pour libérer  $H_2O_2$  ou  $H_2O$  et ainsi former une espèce oxydée  $\{(A)_{ox} + H^+cat\}$ .  $(X)$  ici est proposé comme pouvant correspondre à des molécules d'eau ou d'acétonitrile. Les ions  $Cu^{II}$  de cet intermédiaire possèdent certainement une sphère de coordination très proche du complexe  $(A)$  (puisque leurs voltampérommes cycliques sont quasi-

identiques). L'espèce  $\{(A)_{ox} + H^+ cat\}$  peut ensuite être réduite à deux électrons pour reformer l'espèce  $Cu^I Cu^I$  de départ et boucler le cycle catalytique.

Dans le cas de la cinétique intermédiaire **R2**, l'espèce réduisant  $O_2$  est dans un état VM. Cette dernière serait **(A)** lors du premier cycle. Il est cependant difficile d'affirmer si la structure de ce dernier reste identique à partir du 2<sup>ème</sup> cycle catalytique. Le **VM** réduirait alors dans un premier temps  $O_2$  à un électron pour former un intermédiaire **superoxo**. En supposant une réaction d'ordre 1 en milieu protique, l'apport d'un électron supplémentaire mène ensuite à un intermédiaire **peroxo**  $Cu^{II}O_2Cu^{II}$  ou **hydroperoxo**  $Cu^{II}O_2HCu^{II}$ . La réaction de cet intermédiaire avec des électrons et/ou des protons permet de former  $\{(A)_{ox} + H^+ cat\}$  après libération de  $H_2O_2$  ou  $H_2O$ .  $\{(A)_{ox} + H^+ cat\}$  serait ensuite réduit à un électron pour reformer l'espèce **VM**.

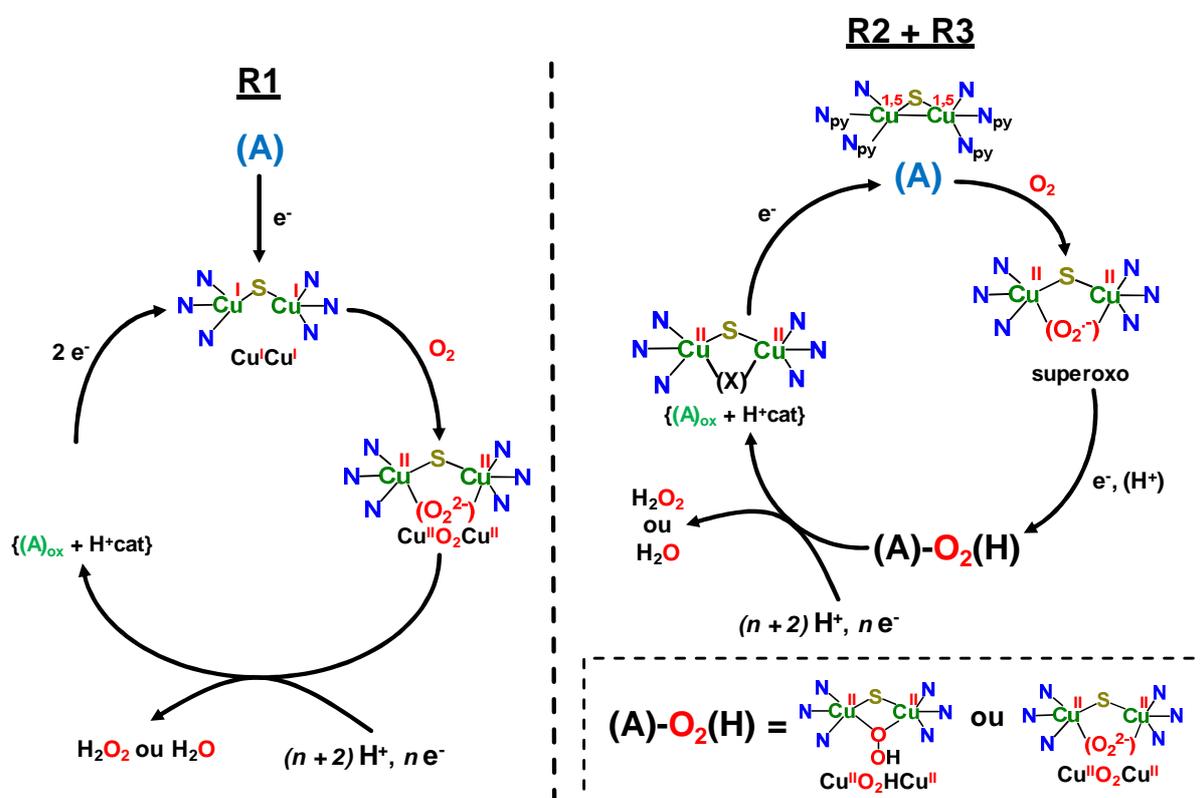


Figure 92. Mécanismes proposés pour les régimes **R1** et **R2** ( $X = H_2O$  ou  $CH_3CN$ ).

Nous proposons que la sélectivité dépende quant à elle du rapport des cinétiques de protonation et de réduction de peroxo intermédiaire dans les conditions utilisées (Figure 93). En effet, une sélectivité de 84 % en  $H_2O_2$  a été observée avec la plus faible concentration de  $Me_8Fc$  utilisée (1 mM, Tableau 22, entrée **1**) contre 100 % de  $H_2O$  pour des conditions cinq fois plus concentrées (5mM, Tableau 22, entrée **3**). Dans ce cas, le potentiel redox des solutions n'est pas le facteur prépondérant. Après formation de  $Cu^{II}O_2Cu^{II}$  ou  $Cu^{II}O_2HCu^{II}$ , il y a une compétition entre la protonation pour former  $H_2O_2$  (avec une cinétique de réaction  $v_7$ ) et la réduction à deux

électrons couplée à la protonation des intermédiaires pour libérer deux molécules d'eau (avec une cinétique de réaction  $v_2$ ). Lors de ces tests, lorsque  $[\text{Me}_8\text{Fc}] = 2 \text{ mM}$ ,  $v_1$  serait supérieure à  $v_2$ , et lorsque  $[\text{Me}_8\text{Fc}] = 5 \text{ mM}$ ,  $v_1$  est inférieure à  $v_2$ .

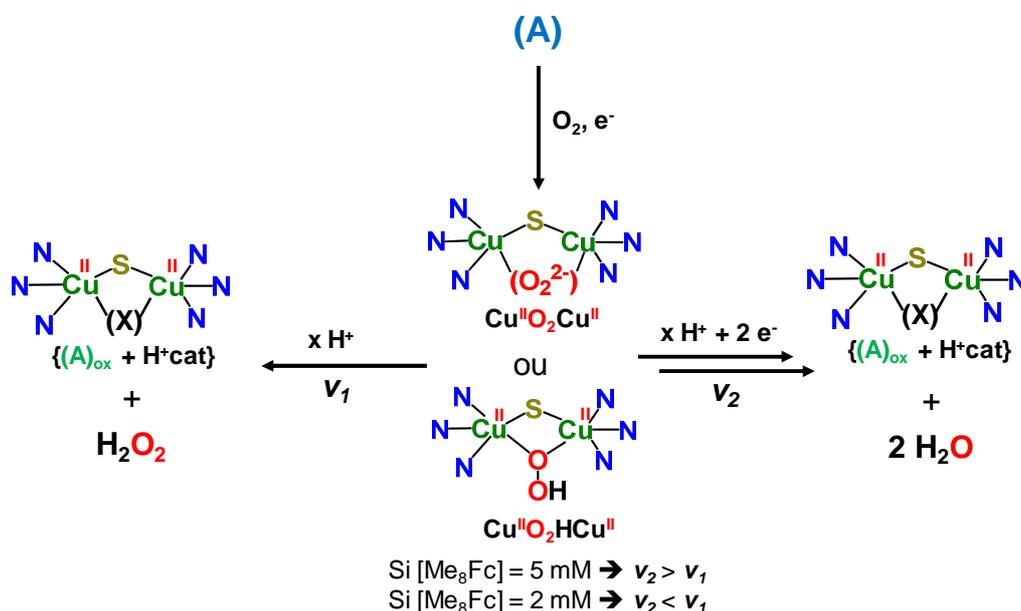


Figure 93. Propositions d'intermédiaires permettant d'expliquer la sélectivité de la réduction de  $\text{O}_2$  avec (A) dans l'acétonitrile.

#### IV. Conclusion

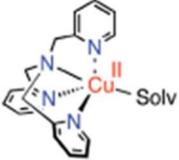
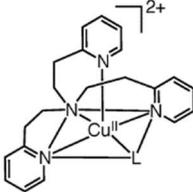
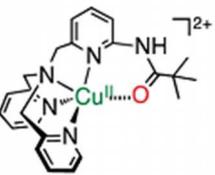
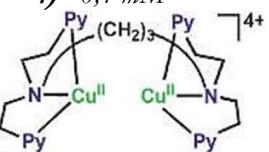
Nous reportons les premiers complexes dinucléaires de cuivre à environnement soufre/azote capables de réduire catalytiquement  $\text{O}_2$ . Tous ces catalyseurs réalisent 40 TON (maximum dans les conditions testées) dans l'acétone et seulement (A) en est capable dans l'acétonitrile. Cela signifierait que seules les espèces comportant un centre  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  et une liaison Cu-Cu dans leur état initial soient capables de réaliser la réduction catalytique de  $\text{O}_2$  même si rien n'indique que cette configuration soit conservée lors de la réactivité. Une différence de cinétique importante est observée entre les complexes comportant des positions échangeables et (A). Pour ce dernier, plusieurs régimes de réduction de  $\text{O}_2$  dépendant du potentiel en solution ont pu être mis en évidence, dont un premier rapide nommé **R1**, un intermédiaire nommé **R2** et un beaucoup plus lent nommé **R3**. Il semblerait alors que pour **R1**, l'espèce active serait majoritairement à l'état  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  alors que pour **R2**, ce serait majoritairement une espèce VM qui catalyserait la réaction. Finalement la cinétique plus lente dans le cas de **R3** pourrait témoigner de la dégradation d'une partie des catalyseurs au cours du temps.

Afin de tenter de comparer les cinétiques des catalyseurs testés lors de ces travaux et de ceux de la littérature, il peut être intéressant d'estimer un  $k_{app}$  des catalyses en supposant que la réaction est d'ordre 1 par la formule suivante :

$$v = \frac{TON}{t} = k_{app} \times [H^+] \times [e^-] \times [cat]$$

Il est alors mis en évidence que la cinétique de catalyses étudiées dans le cas de **(A)** sont équivalentes ou plus efficaces que celles des exemples de la littérature utilisant des complexes à cuivre **1), 2), 3), 4) et 5)** reportés (**chapitre I, partie 2**) et Tableau 23 (résumé des complexes évoqués lors cette conclusion, ci-dessous). Deux complexes de cobalt sont plus rapides que tous ceux présentés dans cette partie (Tableau 23, **8) et 9)**). Il est aussi important de noter que le complexe **(A)** est bien plus efficace que son analogue reporté dans la littérature avec un ligand phénolate (Tableau 23, **5)**). Ces résultats appuieraient le fait que des ligands à base de soufre permettent d'améliorer la cinétique de réduction de O<sub>2</sub>. Pour savoir si les complexes à cœur Cu<sub>2</sub>(μ-S) peuvent rivaliser avec les catalyseurs les plus efficaces, il faudrait pousser l'étude de ceux ayant réalisés 40 TON en moins de 2 secondes afin de déterminer leurs TOF<sub>max</sub> et  $k_{app}$  qui paraissent bien plus efficaces que **(A)**. Il sera alors nécessaire de déterminer des conditions expérimentales en diminuant la concentration en complexe et/ou la température pour ainsi avoir des temps mesurables avec les installations disponibles au laboratoire.

Dans les premières conditions testées et communes, tous les complexes se sont révélés peu sélectifs en production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (30 à 60 % en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Il a ensuite été démontré que **(A)** dans l'acétonitrile peut changer de sélectivité en fonction de la concentration en réducteur sacrificiel à TA. Cela pourrait signifier que ce paramètre soit directement dépendant de la vitesse de réduction de l'intermédiaire peroxy (cette dernière étant liée à la concentration en réducteur sacrificiel). Cette versatilité est, à notre connaissance, pour l'instant unique. Dans la littérature, le complexe dinucléaire de cuivre comportant un pont phénolate (complexe analogue de **(A)**) s'est aussi révélé capable de changer de sélectivité, mais seulement en modulant la température (Tableau 23, **5)**). Une étude en utilisant des réducteurs plus ou moins forts que Me<sub>8</sub>Fc permettant de moduler la vitesse de réduction du peroxy pourrait aussi apporter des réponses sur ce changement de sélectivité.

Catalyseur	Solvant	Source de H <sup>+</sup>	Source d'e <sup>-</sup>	Equivalents Cat/e <sup>-</sup> /H <sup>+</sup>	TON	t(s)	TOF (s <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> (L <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> .mol <sup>-3</sup> )	Sélectivité H <sub>2</sub> O vs H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réf.
<b>(A)</b> 0,05 mM	CH <sub>3</sub> CN	LutHBF <sub>4</sub> 20 mM	Me <sub>8</sub> Fc 1,0 mM Me <sub>8</sub> Fc 5,0 mM	1/20/400 1/100/400	20 100	18 600	5,2 10,3	1,11 0,033	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 84 % H <sub>2</sub> O 100 %	-
<b>1)</b> 0,09 mM 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	Me <sub>10</sub> Fc 1,5 mM	1/17/?	5	-	17	-	H <sub>2</sub> O	141
<b>2)</b> 0,04 mM 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub> 40 mM	Me <sub>2</sub> Fc 10 mM	1/250/1000	250	6000	-	2,6.10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	142
<b>3)</b> 0,04 mM 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH 25 mM	Me <sub>10</sub> Fc 2,0 mM	1/50/625	50	~40	-	0,625	H <sub>2</sub> O	143
<b>4)</b> 0,1 mM 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH 10 mM	Me <sub>10</sub> Fc 3,0 mM	1/30/100	30	1000	-	0,01	H <sub>2</sub> O	144

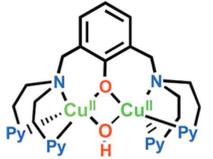
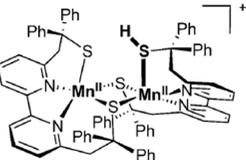
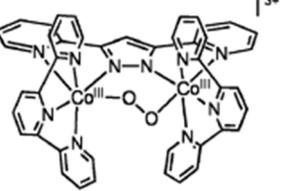
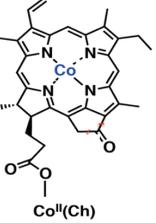
Catalyseur	Solvant	Source de H <sup>+</sup>	Source d'e <sup>-</sup>	Equivalents Cat/e <sup>-</sup> /H <sup>+</sup>	TON	t(s)	TOF (s <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> .mol <sup>-3</sup> .L <sup>3</sup> )	Sélectivité H <sub>2</sub> O vs H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réf.
<p>5) 0,04 mM</p> 	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH 3,0 mM	Me <sub>10</sub> Fc 1,0 mM	1/25/75	273 K : 25	273 K : 2800	-	0,074	<p>273 K : 100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p> <p>298 K : 55 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p>	145
<p>7) 0,1 mM</p> 	CH <sub>3</sub> CN	LutHBF <sub>4</sub> 20 mM	Me <sub>8</sub> Fc Me <sub>10</sub> Fc 2,0 mM	1/20/200	20	150	-	0,033	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (89 %)	140
<p>9) 0,025 mM</p> 	CH <sub>3</sub> CN	CF <sub>3</sub> COOH 50 mM	Me <sub>8</sub> Fc 2,0 mM	1/80/2000	80	20	-	1,6	H <sub>2</sub> O	148
<p>10) 0,01 mM</p> 	PhCN	HClO <sub>4</sub> 25 mM	Me <sub>2</sub> Fc 25 mM	1/2500/2500	340	100	-	0,544	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	138

Tableau 23. Exemples de complexes macrocycliques et non macrocycliques catalysant la réduction de O<sub>2</sub>.

# Conclusion générale

Lors de ces travaux, une approche bio-inspirée de la  $N_2O_r$  a été entreprise afin de répondre aux problèmes environnementaux engendrés par  $N_2O$ .

La synthèse de complexes à environnement soufre/azotes coordonnés par des ligands comportant une charpente thiophénolate et des bras aminés intégrant des amines tertiaires et pyridines a été effectuée. Avant le début de ces travaux, les deux complexes VM à cœur  $Cu_2(\mu-S)$  (**A**) (préparé à partir du ligand  $L^{(BPA)}_2$ ) et (**D**) (préparé à partir du ligand  $L^{(MAM)}_2$ ) étaient connus et leurs activités caractérisées. Il a alors été mis en évidence que le complexe sans positions échangeables (**A**) était inactif et que le complexe possédant deux positions échangeables (**D**) était actif dans l'acétone.

Afin d'aller vers l'établissement de corrélation structure/activité et de confirmer les intermédiaires proposés lors de la réduction de  $N_2O$  par (**D**), la synthèse de trois nouveaux complexes VM a été envisagée : (i) le complexe dinucléaire de cuivre dissymétrique (**F**) (ligand  $L^{(MAM)(BPA)}$ ) afin d'appuyer la coordination de  $N_2O$  sur un seul centre métallique pour être réduit ; (ii) le complexe dinucléaire de cuivre symétrique (**E**) (ligand  $L^{(PAM)}_2$ ) intégrant des groupements benzyliques potentiellement oxydables lors du passage par des intermédiaires à hauts degrés d'oxydation et (iii) un complexe mononucléaire de cuivre (ligand  $L^{(MAM)}$ ) qui, s'il est actif, permettrait de générer un intermédiaire  $Cu^{III}$  après la réduction bi-électronique de  $N_2O$ .

La méthodologie de synthèse des ligands symétriques comportant un pont disulfure a été optimisée lors de ces travaux. Elle a alors permis de synthétiser à nouveau  $L^{(BPA)}_2$ ,  $L^{(MAM)}_2$  et de réaliser la préparation du nouveau ligand  $L^{(PAM)}_2$ .  $L^{(MAM)(BPA)}$  a aussi pu être obtenu, mais cette stratégie doit être encore améliorée car la libération du groupement thiophénol et la génération du pont disulfure restent difficiles. Finalement la synthèse du ligand mononucléaire  $L^{(MAM)}$  n'a pas pu être menée à son terme. La première stratégie envisagée pour ce dernier utilisant le réarrangement de Newman-Kwart a cependant permis de découvrir une nouvelle réactivité.

Six complexes VM comportant zéro, une, ou deux positions échangeables ont alors été isolés à partir des ligands disulfures, de deux sels de cuivre I possédant des contre-ions différents ( $BF_4^-$  et  $OTf^-$ ) et en utilisant soit l'acétone soit l'acétonitrile comme solvants. Leurs caractérisations ont mis en évidence un comportement des centres  $Cu_2(\mu-S)$  dépendant du nombre de positions échangeables et des solvants utilisés. En effet dans le cas d'un solvant non coordonnant comme l'acétone, tous les complexes possèdent une valence totalement délocalisée à température ambiante

et une liaison Cu-Cu intermétallique. La présence de ces dernières a été confirmée grâce à une approche DFT réalisée sur les structures obtenues par diffraction des rayons X. Dans l'acétonitrile, solvant coordonnant, seul **(A)** (sans position échangeable) possède cette liaison Cu-Cu. Les centres métalliques des complexes comportant deux positions échangeables **(B)**, **(C)**, **(D)** et **(E)** sont cette fois-ci trop éloignés pour permettre la formation de la liaison métal-métal. La coordination d'au moins deux molécules d'acétonitrile sur ces derniers favorise la localisation de la valence. Intermédiairement, il semble que la coordination d'une seule molécule d'acétonitrile n'empêche pas la délocalisation de la valence et la formation de la liaison Cu-Cu comme il a pu être montré par UV-Vis-NIR pour **(F)** et par calculs sur un modèle putatif de **(B)** dans l'acétonitrile. Finalement, il a été démontré que la nature des ligands exogènes ( $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) affecte peu les propriétés des cœurs  $\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  des complexes correspondant.

Les tests d'activités  $\text{N}_2\text{O}$  des entités caractérisées précédemment ont dans un premier temps été réalisés par bullage direct du gaz provenant d'une bouteille de  $\text{N}_2\text{O}$  pure à 99,997 %. Les résultats obtenus dans l'acétone ont démontré que **(A)** est inactif et que **(D)** et **(F)** sont actifs. **(E)** s'est lui aussi montré actif mais uniquement après l'ajout d'un excès d'eau en solution. La méthode utilisée pour ces tests présentait cependant des désavantages tels que la pollution de la boîte à gant et la difficulté de quantifier le diazote produit lors de la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$ . Un challenge de taille, très consommateur de temps, a donc ensuite été la conception, le design et la mise au point d'un prototype unique en son genre afin de permettre un bullage de  $\text{N}_2\text{O}$  qui soit contrôlé (avec un volume de  $\text{N}_2\text{O}$  minimal) et dans une enveloppe totalement étanche aux gaz. Grâce à ce dernier, il a d'abord été mis en évidence qu'une impureté, probablement  $\text{O}_2$ , est présente dans les bouteilles de  $\text{N}_2\text{O}$ . La réduction stœchiométrique de  $\text{N}_2\text{O}$  par **(D)** a cependant démontré que ce complexe n'est pas ou peu actif dans ces conditions. Des tests en conditions catalytiques utilisant  $\text{Me}_8\text{Fc}$  et  $\text{LutHBF}_4$  ont ensuite été réalisés et ont mis en évidence qu'il était difficile de caractériser l'activité de l'espèce  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  correctement en présence de  $\text{O}_2$ . Une optimisation supplémentaire du montage a alors été effectuée afin d'éliminer toute pollution par  $\text{O}_2$ . Cependant, malgré des problèmes d'évaporation du solvant de la cuve de catalyse vers la cuve de pré-bullage lors des tests préliminaire, la formation de  $\text{Me}_8\text{Fc}^+$  a été détectée. Sous réserve d'une confirmation, il semble que l'état réduit  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  de **(D)** soit capable de réduire  $\text{N}_2\text{O}$ .

La réduction catalytique du dioxygène pour la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  catalysée par ces nouveaux complexes a aussi été testée dans l'acétone ou l'acétonitrile. Il a alors pu être mis en évidence que tous les complexes sont capables de réaliser 40 TON (maximum dans nos conditions expérimentales) dans l'acétone avec une cinétique plus rapide pour les complexes possédant des positions labiles. *À contrario* dans l'acétonitrile, seul **(A)** est actif. Cela signifierait alors que les cœurs

$\text{Cu}_2(\mu\text{-S})$  coordonnés par des molécules d'acétonitrile ne sont pas adaptés pour réaliser ce type d'activité dans ces conditions. Des études approfondies utilisant **(A)** dans l'acétonitrile ont démontré une sélectivité intéressante et orientable en faveur de la production d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ou d' $\text{H}_2\text{O}$  en variant l'apport en électron. 84% d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ont pu être obtenus avec 1,0 mM en  $\text{Me}_8\text{Fc}$  et 100% d'eau avec 5,0 mM en  $\text{Me}_8\text{Fc}$  à température ambiante. De plus il a été mis en évidence que dans les conditions testées, **(A)** réalise la catalyse dans un premier temps à l'état redox  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  puis VM. La comparaison des cinétiques obtenues à celles de la littérature démontre que **(A)** fait partie des complexes de cuivre les plus rapides, et en particulier qu'il est plus efficace qu'un analogue structural à pont phénolate.

# Perspectives

La continuité des thématiques abordées lors de ces travaux s'inscrit dans la compréhension et l'amélioration de la réactivité des systèmes développés. Plusieurs perspectives peuvent alors être envisagées pour la caractérisation des complexes et l'étude de leurs réactivités vis-à-vis de  $N_2O$  et  $O_2$  (Figure 94).

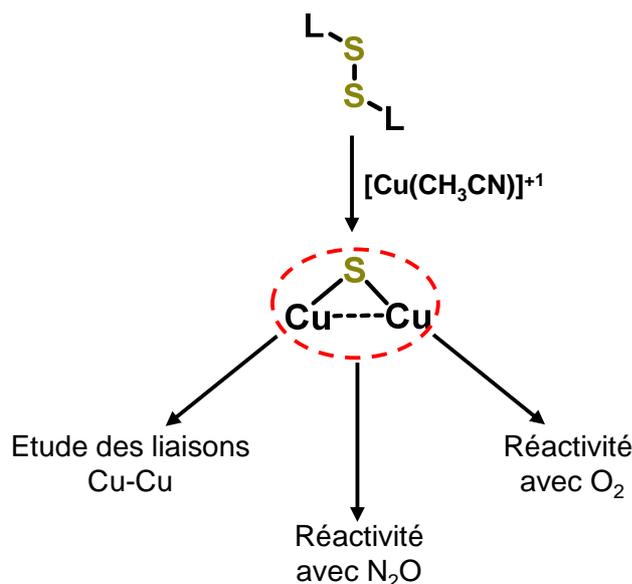


Figure 94. Exemples de poursuites de projets concernant l'étude des complexes à cœur  $Cu_2(\mu-S)$ .

Il serait dans un premier temps intéressant de réaliser les spectres UV-Vis-NIR des poudres des complexes obtenus lors de leurs synthèses. La comparaison de ces résultats avec les caractérisations déjà réalisées apportera potentiellement des informations complémentaires sur leurs structures en solution et sur la nature des ligands coordonnés aux positions échangeables, si ces derniers se trouvent affectés par la solvataion. D'autre part, il serait aussi possible de mettre en évidence de la coordination des molécules d'acétonitrile sur ces centres métalliques en réalisant des ajouts de ce solvant coordinant à des solutions de complexe dans l'acétone. Les formations d'intermédiaires intégrant 1, 2 ou 3 molécules d'acétonitrile dans leurs sphères de coordination pourraient alors peut-être être observés. Si cette approche est validée, elle démontrera comment se comportent les liaisons Cu-Cu dans de tels environnements.

Du côté de la réduction de  $N_2O$ , il sera encore nécessaire d'optimiser le prototype afin d'éliminer les problèmes d'évaporation pour caractériser l'activité des complexes de façon non ambiguë. En fonction des résultats, des modifications structurales des ligands intégrant par exemple un groupement électrodonneur tel qu'un méthoxy en position *para* du groupement thiophénolate

pourrait permettre de générer des complexes plus réducteurs et donc peut être plus réactifs vis-à-vis de  $N_2O$ .

L'activation de  $O_2$  réalisée ici pour la 1<sup>ère</sup> fois par des complexes du cuivre à environnement soufre/azote ouvre aussi de nombreuses perspectives. Il serait dans un premier temps intéressant de déterminer les paramètres cinétiques des complexes qui se sont révélés trop rapides pour être caractérisés dans les conditions testées. D'autre part, des tentatives de capture d'intermédiaires réactionnels tels que superoxo ou peroxy (à basse température) rendraient possible leurs caractérisations et permettrait de mieux comprendre de quelle façon est influencée la sélectivité de production de  $H_2O_2$  ou  $H_2O$ . Finalement, il serait possible d'envisager des catalyses d'oxydation de substrats organique puisque des ROS sont générés lors des catalyses. Des exemples d'oxydation de liaison C-H peuvent aussi être trouvés parmi les complexes de cuivre bio-inspirés comme par exemple dans le cas de complexe de cuivre coordonné par un ligand de type calix[6]rène.<sup>187</sup> Un autre type d'oxydation a aussi été mis en évidence dans notre laboratoire où une diade composée d'un complexe de cuivre et d'un photosensibilisateur au ruthénium est capable d'oxyder de réaliser la bis-hydroxylation de l'indène.<sup>188</sup>

Bien évidemment, il serait aussi possible de tester ces diverses activités par électrocatalyse. Toutes ces expériences mettent en avant la versatilité des réactions que peuvent réaliser les complexes à cœur  $Cu_2(\mu-S)$  envers l'activation de petites molécules.



# Bibliographie

- 1 D. D. Zuck, P. Ellis and Alan, *Educ. Chem.*, 2012, 26.
- 2 D. Humphry, *textsResearches, Chemical and Philosophical; Chiefly Concerning Nitrous Oxide: Or Dephlogisticated ...*, 1800.
- 3 *WHO Model List of Essential Medicines, 18th list*, 2013.
- 4 Luftwaffe Ressource Center, *Fuels & Fluids Used By Germany*, 1977.
- 5 N. Kubota, *Propellants and explosives*, 2015.
- 6 *Dir. 95/2/CE DU Parlem. Eur. DU Cons.*, 1995.
- 7 D. J. Wuebbles, *Science (80-. )*, 2009, **326**, 56–57.
- 8 A. R. Ravishankara, J. S. Daniel and R. W. Portmann, *Science (80-. )*, 2009, **326**, 123.
- 9 D. S. Reay, E. A. Davidson, K. A. Smith, P. Smith, J. M. Melillo, F. Dentener and P. J. Crutzen, *Nat. Clim. Chang.*, 2012, **2**, 410–416.
- 10 J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.*, 2003, **44**, 117–151.
- 11 M. H. Thiemens and W. C. Trogler, *Science (80-. )*, 1991, **251**, 932 LP-934.
- 12 A. Colorado, V. McDonell and S. Samuelsen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 711–719.
- 13 Emission Database for Global Atmospheric Research EDGAR, Nitrous oxide emissions (thousand metric tons of CO<sub>2</sub> equivalent), <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.NOXE.KT.CE>.
- 14 K. Khalil and M. Bruno, Emissions de N<sub>2</sub>O par nitrification et dénitrification à l'échelle de la motte de sol: effet de la structure du sol, de l'aération et des activités microbiennes, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008117>.
- 15 H. Tian, C. Lu, P. Ciais, A. M. Michalak, J. G. Canadell, E. Saikawa, D. N. Huntzinger, K. R. Gurney, S. Sitch, B. Zhang, J. Yang, P. Bousquet, L. Bruhwiler, G. Chen, E. Dlugokencky, P. Friedlingstein, J. Melillo, S. Pan, B. Poulter, R. Prinn, M. Saunio, C. R. Schwalm and S. C. Wofsy, *Nature*, 2016, **531**, 225–228.
- 16 M. Maze and M. Fujinaga, *Best Pract. Res. Clin. Anaesthesiol.*, 2001, **15**, 339–348.
- 17 G. D. Parbrook, *BJA Br. J. Anaesth.*, 1968, **40**, 365–372.
- 18 J. van Amsterdam, T. Nabben and W. van den Brink, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2015, **73**, 790–796.
- 19 J. Vesna, B. Nicholas and O. J. W, *Br. J. Pharmacol.*, 2009, **130**, 1692–1698.
- 20 J. Weimann, *Best Pract. Res. Clin. Anaesthesiol.*, 2003, **17**, 47–61.
- 21 D. Rosemary, L. Michael, P. Janet, C. Israel, M. Barbara, H. Michael and N. John, *Eur. J. Biochem.*, 2005, **104**, 419–422.
- 22 C. L. Winek, W. W. Wahba and L. Rozin, *Forensic Sci. Int.*, 1995, **73**, 139–141.

- 23 K. A. Henderson and I. P. Matthews, *Br. Dent. J.*, 2000, **188**, 617.
- 24 Québec : Éditeur officiel du Québec, Règlement sur la santé et la sécurité du travail, <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/S-2.1>, r. 13.
- 25 T. D. Rapsom and H. Dacres, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2014, **54**, 65–74.
- 26 W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1018–1024.
- 27 C. Esmieu, Etude de la relation structure-activité de complexes bio-inspirés de la réductase de l'oxyde nitreux, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01553445/>.
- 28 K. Severin, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6375–6386.
- 29 D. W. Stephan and G. Erker, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 2625–2641.
- 30 K. A. D. and G. I. P. and V. N. Parmon, *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86**, 510.
- 31 I. Dmitry P., D. Konstantin A., B. Dmitry E., S. Sergey V. and P. Gennady I., *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 1905–1911.
- 32 E. V Starokon', K. S. Shubnikov, K. A. Dubkov, A. S. Kharitonov and G. I. Panov, *Kinet. Catal.*, 2007, **48**, 376–380.
- 33 P. Anastas and N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 301–312.
- 34 B. Klaus and P. Oliver, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6171–6174.
- 35 A. V. L. and O. A. F. and M. V. P. and N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, **70**, 91.
- 36 F. M. Beringer, J. A. Farr and S. Sands, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3984–3987.
- 37 M. L. Hays and T. P. Hanusa, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 2435–2436.
- 38 A. G. Tskhovrebov, E. Solari, R. Scopelliti and K. Severin, *Organometallics*, 2014, **33**, 2405–2408.
- 39 A. J. Arduengo and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3209–3210.
- 40 A. J. Arduengo, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361–363.
- 41 D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39–92.
- 42 M. Poyatos, J. A. Mata and E. Peris, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3677–3707.
- 43 O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer and M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3445–3478.
- 44 P. de Frémont, N. Marion and S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 862–892.
- 45 K. Hirai, T. Itoh and H. Tomioka, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3275–3332.
- 46 J. Vignolle, X. Cattoën and D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3333–3384.
- 47 K. Öfele, E. Tosh, C. Taubmann and W. A. Herrmann, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3408–3444.
- 48 K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon and W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3859–3884.
- 49 T. A. G., S. Euro, W. M. D., S. Rosario and S. Kay, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **51**, 232–234.

- 50 A. G. Tskhovrebov, E. Solari, R. Scopelliti and K. Severin, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11688–11690.
- 51 A. G. Tskhovrebov, E. Solari, M. D. Wodrich, R. Scopelliti and K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1471–1473.
- 52 T. A. G., N. L. C. E., S. Euro, S. Rosario and S. Kay, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **54**, 1289–1292.
- 53 L. Y. M. Eymann, R. Scopelliti, F. F. Tirani and K. Severin, *Chem. - A Eur. J.*, 2018, **24**, 7957–7963.
- 54 N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki and K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10428–10429.
- 55 M. Kira, *Proc. Japan Acad. Ser. B*, 2012, **88**, 167–191.
- 56 P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1762.
- 57 H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6865–6866.
- 58 R. West, M. J. Fink and J. Michl, *Science (80-. )*, 1981, **214**, 1343 LP-1344.
- 59 N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki and K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10428–10429.
- 60 S. Khan, R. Michel, D. Koley, H. W. Roesky and D. Stalke, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 10878–10883.
- 61 W. Nils, N. Wolfgang, P. Kurt and M. Peter, *Chem. – A Eur. J.*, 2002, **8**, 2730–2739.
- 62 R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich and H. W. Roesky, *Organometallics*, 2012, **31**, 7586–7590.
- 63 Z. Mo, T. Szilvási, Y.-P. Zhou, S. Yao and M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 3699–3702.
- 64 R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 5720–5723.
- 65 G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda and D. W. Stephan, *Science (80-. )*, 2006, **314**, 1124 LP-1126.
- 66 D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 10018–10032.
- 67 D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 306–316.
- 68 E. Otten, R. C. Neu and D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9918–9919.
- 69 G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson and D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6446–6449.
- 70 E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. D. Walter, D. Holschumacher, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones and M. Tamm, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 1651–1662.
- 71 A. Berkefeld, W. E. Piers and M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 10660–10661.
- 72 Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B Environ.*, 1992, **1**, L21–L29.
- 73 F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.*, 1996, **9**, 25–64.
- 74 H. Xia, K. Sun, Z. Feng and C. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 542–548.

- 75 A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti and G. Ricchiardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 3483–3499.
- 76 T. Kunihiko, Y. Takashi, K. Takao and T. Juntaro, *Org. Synth.*, 1989, **67**, 48.
- 77 LabTech, Fisher-Porter Type Reactors, <http://store.qlabtech.com/fitytu.html>.
- 78 J. A. Luque-Urrutia and A. Poater, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 14383–14387.
- 79 R. Zeng, M. Feller, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 7061–7064.
- 80 G. I. Panov, *CATTECH*, 2000, **4**, 18–31.
- 81 M. V Parfenov, E. V Starokon, L. V Pirutko and G. I. Panov, *J. Catal.*, 2014, **318**, 14–21.
- 82 D. J. Xiao, E. D. Bloch, J. A. Mason, W. L. Queen, M. R. Hudson, N. Planas, J. Borycz, A. L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocellà, J. Yano, S. Bordiga, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. M. Brown and J. R. Long, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 590–595.
- 83 A. N. Chernysheva, E. K. Beloglazkina, A. A. Moiseeva, R. L. Antipin, N. V Zyk and N. S. Zefirov, *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 70–72.
- 84 A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu and S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 371–380.
- 85 T. L. Gianetti, R. E. Rodríguez-Lugo, J. R. Harmer, M. Trincado, M. Vogt, G. Santiso-Quinones and H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 15323–15328.
- 86 U. Jayarathne, S. R. Parmelee and N. P. Mankad, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7730–7737.
- 87 T. Yamada, K. Hashimoto, Y. Kitaichi, K. Suzuki and T. Ikeno, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 268–269.
- 88 T. Corona and A. Company, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 14530–14533.
- 89 Y. B. L., R. J. P., Z. P. Y. and S. L. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 12342–12346.
- 90 C.-S. Li, K.-S. Sun and C.-H. Cheng, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1992, 1025–1029.
- 91 K. Gregor, J. Loïc and S. Kay, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 6302–6305.
- 92 S. Saito, H. Ohtake, N. Umezawa, Y. Kobayashi, N. Kato, M. Hirobe and T. Higuchi, *Chem. Comm.*, 2013, **49**, 8979–8981.
- 93 A. J. Timmons and M. D. Symes, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6708–6722.
- 94 K. Brown, M. Tegoni, M. Prudêncio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura and C. Cambillau, *Nat. Struct. Biol.*, 2000, **7**, 191.
- 95 K. Brown, K. Djinovic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. G. Moura, I. Moura, M. Tegoni and C. Cambillau, *J. Biol. Chem.*, 2000, **275**, 41133–41136.
- 96 S. Larsson, B. Källebring, P. Wittung and B. G. Malmström, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1995, **92**, 7167 LP-7171.
- 97 A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck and O. Einsle, *Nature*, 2011, **477**, 234–237.
- 98 E. M. Johnston, C. Carreira, S. Dell'Acqua, S. G. Dey, S. R. Pauleta, I. Moura and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4462–4476.
- 99 S. I. Gorelsky, S. Ghosh and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 278–290.

- 100 N. A. Piro, M. F. Lichterman, W. H. Harman and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2108–2111.
- 101 J. N. Armor and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6874–6876.
- 102 V. W.-W. Yam, W.-K. Lee and T.-F. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1571–1573.
- 103 B. J. Johnson, W. E. Antholine, S. V Lindeman, M. J. Graham and N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13107–13110.
- 104 B. J. Johnson, W. E. Antholine, S. V Lindeman and N. P. Mankad, *Chem. Comm.*, 2015, **51**, 11860–11863.
- 105 I. Bar-Nahum, A. K. Gupta, S. M. Huber, M. Z. Ertem, C. J. Cramer and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2812–2814.
- 106 S. Bagherzadeh and N. P. Mankad, *Chem. Comm.*, 2018, **54**, 1097–1100.
- 107 S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape and S. Ménage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8249–8252.
- 108 C. Esmieu, M. Orio, S. Torelli, L. Le Pape, J. Pecaut, C. Lebrun and S. Menage, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4774–4784.
- 109 F. Gennarini, R. David, I. López, Y. Le Mest, M. Réglie, C. Belle, A. Thibon-Pourret, H. Jamet and N. Le Poul, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 7707–7719.
- 110 F. Gennarini, A. Kochem, J. Isaac, A.-T. Mansour, I. López, Y. Le Mest, A. Thibon-Pourret, B. Faure, H. Jamet, N. Le Poul, C. Belle, A. J. Simaan and M. Réglie, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **481**, 113–119.
- 111 N. Berthet, V. Martel-Frchet, F. Michel, C. Philouze, S. Hamman, X. Ronot and F. Thomas, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 8468–8483.
- 112 C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee and W. B. Tolman, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 2059–2107.
- 113 X. Huang and J. T. Groves, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2491–2553.
- 114 J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva and J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6962–6984.
- 115 V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria and M. Di Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 1168–1178.
- 116 A. A. Gewirth, J. A. Varnell and A. M. DiAscro, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2313–2339.
- 117 M. L. Pegis, C. F. Wise, D. J. Martin and J. M. Mayer, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2340–2391.
- 118 K. Ray, F. F. Pfaff, B. Wang and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13942–13958.
- 119 L. Que and W. B. Tolman, *Nature*, 2008, **455**, 333–340.
- 120 D. A. Quist, D. E. Diaz, J. J. Liu and K. D. Karlin, *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.*, 2017, **22**, 253–288.
- 121 G. Fermi, M. F. Perutz and R. G. Shulman, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1987, **84**, 6167 LP-6168.
- 122 V. C. C. Wang, S. Maji, P. P. Y. Chen, H. K. Lee, S. S. F. Yu and S. I. Chan, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8574–8621.

- 123 S. Ferguson-Miller and G. T. Babcock, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2889–2908.
- 124 S. Hirota, T. Kawahara, M. Beltramini, P. Di Muro, R. S. Magliozzo, J. Peisach, L. S. Powers, N. Tanaka, S. Nagao and L. Bubacco, *J. Biol. Chem.*, 2008, **283**, 31941–31948.
- 125 M. M. Whittaker and J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.*, 1988, **263**, 6074–6080.
- 126 E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt and L. Tian, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 3659–3853.
- 127 I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar and I. Schlichting, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2253–2278.
- 128 P. R. Ortiz de Montellano, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 932–948.
- 129 Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan and K. Barta, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 614–678.
- 130 H. Komori and Y. Higuchi, *J. Biochem.*, 2015, **158**, 293–298.
- 131 E. I. Solomon, A. J. Augustine and J. Yoon, *Dalt. Trans.*, 2008, 3921–3932.
- 132 N. Mano and A. de Poulpiquet, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2392–2468.
- 133 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877–910.
- 134 I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters and L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6713–6722.
- 135 M. Roemer, B. W. Skelton, M. J. Piggott and G. A. Koutsantonis, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 18817–18821.
- 136 L. Shaoyung, Kinetic study of the reaction of ferrocenes and ferrocenium ions with ground and excited states of tris(2,2-bipyridine)chromium ions and the preparation and homolysis of organocobalt complexes, <https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.fr/&httpsredir=1&article=10145&context=rtd>.
- 137 D.-W. Gao, Q. Gu, C. Zheng and S.-L. You, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 351–365.
- 138 K. Mase, K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 2800–2808.
- 139 R. Cao, C. Saracini, J. W. Ginsbach, M. T. Kieber-Emmons, M. A. Siegler, E. I. Solomon, S. Fukuzumi and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 7055–7066.
- 140 M. Gennari, D. Brazzolotto, J. Pécaut, M. V. Cherrier, C. J. Pollock, S. DeBeer, M. Retegan, D. A. Pantazis, F. Neese, M. Rouzières, R. Clérac and C. Duboc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 8644–8653.
- 141 S. Fukuzumi, H. Kotani, H. R. Lucas, K. Doi, T. Suenobu, R. L. Peterson and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6874–6875.
- 142 D. Das, Y.-M. Lee, K. Ohkubo, W. Nam, K. D. Karlin and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 2825–2834.
- 143 S. Kakuda, R. L. Peterson, K. Ohkubo, K. D. Karlin and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6513–6522.
- 144 L. Tahsini, H. Kotani, Y.-M. Lee, J. Cho, W. Nam, K. D. Karlin and S. Fukuzumi, *Chem. – A Eur. J.*, 2012, **18**, 1084–1093.

- 145 S. Fukuzumi, L. Tahsini, Y.-M. Lee, K. Ohkubo, W. Nam and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7025–7035.
- 146 J. Jung, S. Liu, K. Ohkubo, M. M. Abu-Omar and S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 4285–4291.
- 147 Y.-H. Wang, M. L. Pegis, J. M. Mayer and S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 16458–16461.
- 148 S. Fukuzumi, S. Mandal, K. Mase, K. Ohkubo, H. Park, J. Benet-Buchholz, W. Nam and A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9906–9909.
- 149 Z. Halime, H. Kotani, Y. Li, S. Fukuzumi and K. D. Karlin, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2011, **108**, 13990–13994.
- 150 S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 33–56.
- 151 W. Huang, G. Masuda, S. Maeda, H. Tanaka, T. Hino and T. Ogawa, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 468–480.
- 152 K. Nishide, T. Miyamoto, K. Kumar, S. Ohsugi and M. Node, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 8569–8573.
- 153 Y. Yoshida, D. Barrett, H. Azami, C. Morinaga, S. Matsumoto, Y. Matsumoto and H. Takasugi, *Bioorg. Med. Chem.*, 1999, **7**, 2647–2666.
- 154 Y. Chen, Q. Zhang, B. Zhang, P. Xia, Y. Xia, Z.-Y. Yang, N. Kilgore, C. Wild, S. L. Morris-Natschke and K.-H. Lee, *Bioorg. Med. Chem.*, 2004, **12**, 6383–6387.
- 155 C. N. Njiojob, E. A. Owens, L. Narayana, H. Hyun, H. S. Choi and M. Henary, *J. Med. Chem.*, 2015, **58**, 2845–2854.
- 156 V. Novakova, M. Miletin, T. Filandrová, J. Lenčo, A. Růžička and P. Zimcik, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 2082–2093.
- 157 A. Mondragón, M. Flores-Alamo, P. R. Martínez-Alanis, G. Aullón, V. M. Ugalde-Saldívar and I. Castillo, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 619–627.
- 158 J. P. Gilday, P. Lenden, J. D. Moseley and B. G. Cox, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 3130–3134.
- 159 S. Kimura, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6025–6039.
- 160 J. Clayden and J. Senior, *Synlett*, 2009, **2009**, 2769–2772.
- 161 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 162 J. L. Que, *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 2000.
- 163 N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, DOI:10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- 164 R. R. Gagne, C. A. Koval, T. J. Smith and M. C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4571–4580.
- 165 C. Esmieu, M. Orio, J. Mangue, J. Pécaut, S. Ménage and S. Torelli, *Chem. - A Eur. J.*, 2018, **24**, 5060–5063.
- 166 D. D. LeCloux, R. Davydov and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6810–6811.

- 167 R. Gupta, Z. H. Zhang, D. Powell, M. P. Hendrich and A. S. Borovik, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5100–5106.
- 168 J. R. Hagadorn, T. I. Zahn, J. L. Que and W. B. Tolman, *Dalt. Trans.*, 2003, 1790–1794.
- 169 J. Kuzelka, S. Mukhopadhyay, B. Spingler and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1751–1761.
- 170 C. Harding, V. McKee and J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9684–9685.
- 171 D. D. LeCloux, R. Davydov and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6814–6826.
- 172 M. B. Robin and P. Day, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, eds. H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Academic Press, 1968, vol. 10, pp. 247–422.
- 173 N. Hush, 2007, p. 391.
- 174 C. Zonta, O. De Lucchi, R. Volpicelli and L. Cotarca, in *Sulfur-Mediated Rearrangements II*, ed. E. Schaumann, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 131–161.
- 175 H. Kwart and E. R. Evans, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 410–413.
- 176 M. S. Newman and H. A. Karnes, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 3980–3984.
- 177 G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley and J. S. Renny, *Synthesis (Stuttg.)*, 2008, **2008**, 661–689.
- 178 M. Burns, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley and J. S. Renny, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 6347–6353.
- 179 H. Jeremy N., J. Jesús, L. Guy C., M. Jonathan D., M. Paul and R. Joseph S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7612–7615.
- 180 S. Brooker, G. B. Caygill, P. D. Croucher, T. C. Davidson, D. L. J. Clive, S. R. Magnuson, S. P. Cramer and C. Y. Ralston, *J. Chem. Soc. {,} Dalt. Trans.*, 2000, 3113–3121.
- 181 A. J. Perkowski, C. L. Cruz and D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 15684–15687.
- 182 J. Mangué, Q. Dubreucq, J. Pécaut, S. Ménage and S. Torelli, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 6345–6348.
- 183 S. V Jovanovic, K. Kónya and J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 1803–1810.
- 184 C. Esmieu, M. Orio, L. Le Pape, C. Lebrun, J. Pécaut, S. Ménage and S. Torelli, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6208–6217.
- 185 K. Takamura, C. Matsubara and T. Matsumoto, *Anal. Sci.*, 2008, **24**, 401–404.
- 186 C. Matsubara, N. Kawamoto and K. Takamura, *Analyst*, 1992, **117**, 1781–1784.
- 187 G. De Leener, D. Over, C. Smet, D. Cornut, A. G. Porras-Gutierrez, I. López, B. Douziech, N. Le Poul, F. Topić, K. Rissanen, Y. Le Mest, I. Jabin and O. Renaud, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 10971–10983.
- 188 W. Iali, P. Lanoe, S. Torelli, D. Jouvenot, F. Loiseau, C. Lebrun, O. Hamelin and S. Ménage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8415–8419.
- 189 S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 2006, **178**, 42–55.
- 190 N. Frank, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2011, **2**, 73–78.
- 191 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.

- 192 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 193 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835.
- 194 F. Neese, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 1740–1747.
- 195 F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057–1065.
- 196 A. Klamt and G. Schuurmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1993, 799–805.
- 197 R. E. Stratmann, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 8218–8224.
- 198 R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454–464.
- 199 S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **314**, 291–299.
- 200 S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **302**, 375–382.
- 201 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 11080–11096.
- 202 chemcraf, <http://chemcraftprog.com>.
- 203 D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 908–919.
- 204 D. A. Pantazis and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2229–2238.
- 205 H. Ohmori, T. Takanami, H. Shimada and M. Masui, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1987, **35**, 2558–2560.



# Experimental section

# I. General

## A. Abbreviation list

(ClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Dichloroethane
[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Tetrakis(acetonitrile)copper(I) tetrafluoroborate
[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]OTf	Tetrakis(acetonitrile)copper(I) trifluoromethanesulfonate
AcOEt	Ethyl acetate
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)
BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O	Boron trifluoride diethyl etherate
Br <sub>2</sub>	Bromine
CCl <sub>4</sub>	Carbon tetrachloride
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichloromethane
CH <sub>3</sub> COOH	Acetic acid
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
CDCl <sub>3</sub>	Deuterated chloroform
CV	Cyclic Voltametry
Δ	Heat
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
ΔE	Difference in redox potentials
DIEPA	N,N-diisopropylethylamine
DMF	N,N-dimethylformamide
E <sub>1/2</sub>	Half-wave potential
E <sub>pa</sub>	Anodic peak potential
E <sub>pc</sub>	Cathodic peak potential
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESI-MS	Electrospray ionization mass spectrometry
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Et <sub>3</sub> N	Triethylamine
EtOH	Ethanol
EV	ElectroValve
Fc	Ferrocene
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulfide
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfuric acid
HBF <sub>4</sub> .Et <sub>2</sub> O	Tetrafluoroboric acid diethyl ether complex
HCl	Hydrochloric acid

HClO <sub>4</sub>	Perchloric acid
Hg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Mercury(II) acetate
HMTA	Hexamethylene Tetramine
Hz	Hertz
I <sub>2</sub>	Iodine
<i>i</i> PrOH	Isopropanol
LutHBF <sub>4</sub>	2,6-lutidinium tetrafluoroborate
Me <sub>8</sub> Fc	Octamethylferrocene
Me <sub>10</sub> Fc	Decamethylferrocene
MeOH	Methanol
MgCl <sub>2</sub>	Magnesium chloride
MgSO <sub>4</sub>	Magnesium sulfate
MHz	MegaHertz
MnO <sub>2</sub>	Manganese dioxide
mV.s <sup>-1</sup>	MilliVolts per second
Na[HB(OAc) <sub>3</sub> ]	Sodium triacetoxymborohydride
Na <sub>2</sub> S	Sodium sulfide
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sodium sulfate
NaBH <sub>4</sub>	Sodium borohydride
NaH	Sodium hydride
NaHCO <sub>3</sub>	Sodium bicarbonate
NaOH	Sodium hydroxyde
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
RT	Room Temperature
SOCl <sub>2</sub>	Thionyl chloride
TBABF <sub>4</sub>	Tetrabutylammonium tetrafluoroborate
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate
TD-DFT	Time Dependent – Density Functional Theory
THF	Tetrathydrofuran
TiOTPyP	Oxo[5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-porphyrinato]titanium(IV)
TLC	Thin Layer Chromatography
UV-Vis	UV Visible spectroscopy
UV-Vis-NIR	UV Visible Near Infra-Red spectroscopy

V	Volts
V (N <sub>2</sub> O bubbling)	Valve

## B. Chemicals

All chemicals were purchased from Acros Organics, Sigma–Aldrich, TCI or Lancaster. For air and moisture sensitive experiments, solvents were freshly distilled from sodium/benzophenone (THF-Et<sub>2</sub>O), calcium hydride or purchase from Acroseal® and degassed prior to use. Air –sensitive materials were manipulated in an argon flushed glove box. N<sub>2</sub>O with 99.998 % purity was purchased from Sigma-Aldrich for catalytic tests.

## C. Chromatography

- Thin layer chromatography (TLC)

TLC were run on silica 60M (0.20 mm) form Macherey-Nagel (ALUGRAM Xtra SIL C/UV<sub>254</sub>), or on neutral alumina form Macherey-Nagel (Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub>). Products were revealed under UV-light or with ferric chloride in ethanol 75%.

- Separative

Purification by column chromatography were carried on silica 60M (0.04-0.063 nm, Macherey-Nagel), or on alumina activity with grade II or IV (obtained by addition of water prior to use, summarized in the table below) from Macherey-Nagel.

<i>For grade:</i>	<i>Added water to mass %:</i>
<i>II</i>	3 %
<i>III</i>	6 %
<i>IV</i>	10 %
<i>V</i>	15 %

For more information about alumina activity:

[https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product\\_Information\\_Sheet/a1522pis.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/a1522pis.pdf)

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3610b.pdf>

#### D. UV-Vis-NIR

- UV-Vis-NIR spectra for complexes characterization and catalytic activities in the glove box were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 1050 spectrophotometer equipped with a 3D WB detector module, optic fibers and a coupling system.
- O<sub>2</sub> reduction kinetics were recorded on a diode-array HP8453 UV-Vis spectrophotometer equipped with a Julabo cryostat for low temperature experiments. For room temperature experiments,  $\Delta t$  between each acquisition was 0.5 s and for low temperature 2 s.
- UV-Vis for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> titration were recorded on shimadzu UV-1800 spectrophotometer.

#### E. EPR

X-band EPR spectra were obtained using a Bruker EMX spectrometer equipped with an Oxford ESR 910 cryostat for low temperature studies. The microwave frequency (9.38 GHz) was calibrated with a frequency counter and the magnetic field with a NMR gaussmeter. Simulations were with easyspin software.<sup>189</sup> Spectra were analyzed with the WIN-EPR software (Bruker). Spin quantification was done after each day analysis by integrating samples spectrums and a Cu standard spectrum (CuClO<sub>4</sub>, 0,950 mM). By determining the  $I_n(\text{DI}/\text{N})$  for both the sample and the copper standard, it is possible to determine the concentration of the unknown ( $C_u$ ) solution:

$$C_u = \frac{I_{n(u)} \times C_{st}}{I_{n(st)}}$$

Where :

$C_u$  spin concentration of unknown

$C_{st}$  spin concentration of standard

$I_{n(u)}$  normalized intensity of unknown

$I_{n(st)}$  normalized intensity of standard

#### F. NMR

**<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR** spectra were recorded with a Bruker Avance 300 spectrometer equipped with a QNP probehead. All chemical shifts are quoted in parts per million (ppm), measured from the center of the signal except in the case of multiplets of more than one proton, which are quoted as a range. Coupling constants J are quoted to the nearest 0.1 Hz. Abbreviations for signals multiplicity are as follow:

s: singulet

bp: broad pic  
d: doublet  
dd: doublet of doublet  
dt: doublet of triplet  
q: quadruplet  
sep: septuplet  
m: multiplet

## G. Mass spectrometry

Mass spectra were recorded at the SYMMES/INAC-CEA-Grenoble laboratory with a thermoquest Finnigan LCQ equipped with an ion trap using an electrospray ionization (ESI-MS) in positive or negative mode.

## H. X-Ray diffraction

X-ray crystallography data were acquired at 150 K using an Oxford-diffraction XCalibur S diffractometer with graphite monochromated MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Molecular structures were solved by direct methods and refined on F2 by full matrix least squares techniques using SHELX TL package. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with individual isotropic displacement parameters. All the crystals have been obtained by slow evaporation and vapor or liquid diffusion of solvents.

## I. Electrochemistry

Electrochemical measurements were performed with a BioLogic SP-300 potentiostat in an argon flushed glove box. Experiments were carried out using a homemade three electrodes cell in 5 mL acetone or CH<sub>3</sub>CN containing 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF<sub>4</sub>) or tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) as supporting electrolyte. An Ag/AgCl leak free reference electrode was used and ferrocene recorded before each experiments. All potentials given in the text are referred to the Fc<sup>+0</sup> redox couple. Glassy carbon (3 mm diameter), Platine (1.6 mm diameter) or gold (1.6 mm diameter) disk electrodes polished before each experiment were used as working electrodes and a platinum wire acted as counter electrode.

## J. Elemental analyses

Elemental analyses were performed on a Thermofisher Scientific “Flash 2000” at the “Plateforme d’analyse pour la chimie” (GDS 3648, Strasbourg).

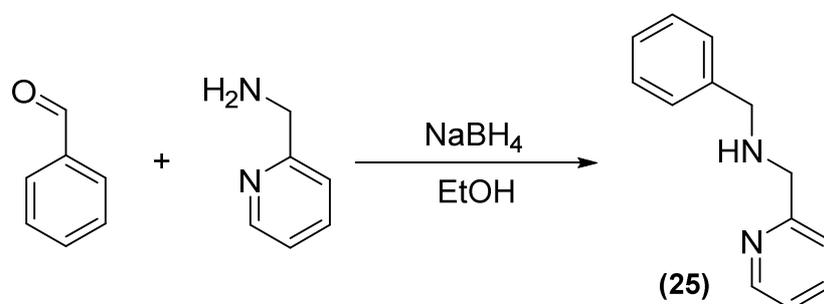
## K. Theoretical calculations

All theoretical calculations were based on the Density Functional Theory (DFT) and were performed with the ORCA program package.<sup>190</sup> Full geometry optimizations were carried out for all complexes using the hybrid functional B3LYP<sup>191,192</sup> in combination with the TZV/P<sup>193</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>194</sup> with the appropriate Coulomb fitting sets.<sup>195</sup> Increased integration grids (Grid4 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used. Full geometry optimizations were carried out only when experimental X-ray structures were not available. Vibrational frequency calculations were performed to ensure that each geometry optimization converged to a real minimum. We used the acetone solvent ( $\epsilon = 20.7$ ) within the framework of the conductor like screening (COSMO) dielectric continuum approach.<sup>196</sup> Vertical electronic transitions and dipole moments were calculated using time-dependent DFT (TD-DFT)<sup>197-199</sup> within the Tamm-Dancoff approximation.<sup>199,200</sup> To increase computational efficiency, the RI approximation<sup>201</sup> was used in calculating the Coulomb term and at least 40 excited states were calculated in each case. Difference transition density plots using the orca plot utility were generated for each transition and visualized with the Chemcraft program.<sup>202</sup> EPR parameters including g-tensors and hyperfine coupling constants were obtained from relativistic single-point calculations using the B3LYP functional. Scalar relativistic effects were included with ZORA paired with the SARC def2-TZVP(-f) basis sets<sup>203,204</sup> and the decontracted def2-TZVP/J Coulfitting basis sets for all atoms. Increased integration grids (Grid4 and GridX4ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used. The integration grids were increased to an accuracy of 11 (ORCA convention) for the metal center. Picture change effects were applied for the calculation of the hyperfine tensors. Natural Bond Order Analysis (NBO) is based on a technique for optimally transforming a given wave function into localized form, corresponding to the one center (“lone pairs”) and two centers (“bonds”) elements of the chemist’s Lewis structure picture.

## II. Ligands syntheses for binuclear complexes

### A. Amine synthesis:

#### *[(benzylamino)methyl]pyridine:*



Under inert atmosphere, benzaldehyde (981 mg, 9.25 mmol, 1 eq.) and 6-methylaminepyridine (1.00 g, 9.25 mmol, 1 eq.) were dissolved in EtOH (20 mL) and stirred for 1 h at room temperature. Solid NaBH<sub>4</sub> (700 mg, 18.5 mmol, 2 eq.) was then slowly added portionwise during 30 min. The mixture was stirred 30 min more and then refluxed for 12 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with EtOH (5 mL) and carefully hydrolyzed with 4M HCl (10 mL). 20 % aq. NaOH solution was then added until pH = 12. The medium was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvents, **(25)** was obtained as a green/yellow oil (1.69 g, 93 %) and was used without further purification.

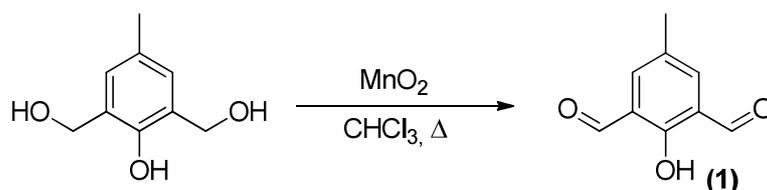
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1H), 7.65 (dt, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 7.28 (m, 7H), 3.95 (s, 2H), 3.87 (s, 2H), 2.24 (bp, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 159.9, 149.4, 140.3, 136.5, 128.5, 128.3, 127.1, 122.4, 122.0, 54.6, 53.6.

ESI-MS: m/z = 199.3 [M + H]<sup>+</sup>.

### B. Symmetric ligand syntheses (**L**<sup>(BPA)</sup><sub>2</sub>, **L**<sup>(MAM)</sup><sub>2</sub> and **L**<sup>(PAM)</sup><sub>2</sub>):

#### *2,6-diformyl-4-methylphenol (1):*



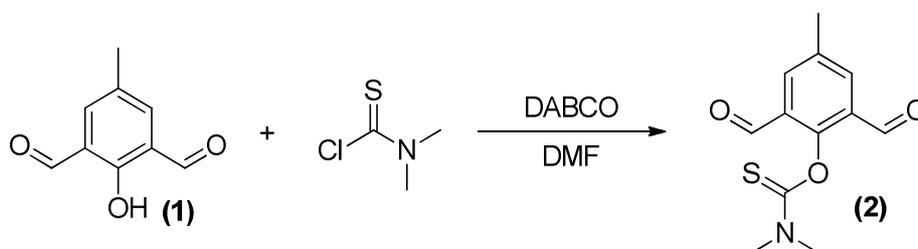
MnO<sub>2</sub> (40.0 g, 470 mmol, 8 eq.) was suspended into CHCl<sub>3</sub> (400 mL) and refluxed for 15 min. 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol (10.0 g, 59.5 mmol, 1 eq.) was then added in one portion and the solution refluxed overnight. The hot reaction mixture was filtered on medium celite. After evaporation of CHCl<sub>3</sub>, **(1)** was recovered as yellow powder (6.32 g, 65 %) and used without further purification.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 11.45 (s, 1H), 10.21 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 2.29 (s, 3H).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 192.3, 161.9, 138.2, 129.7, 123.0, 20.2.

ESI-MS: *m/z* = 165.2 [M + H]<sup>+</sup>.

***O*-(2,6-diformyl-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamoyl (2):**



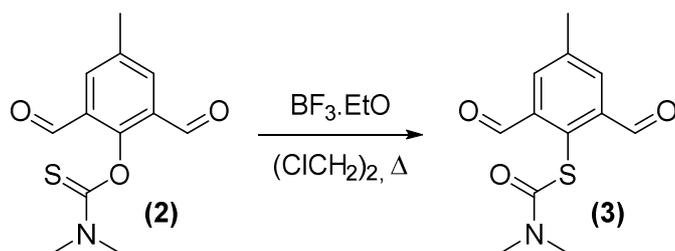
**(1)** (5.59 g, 34.0 mmol, 1 eq.) was dissolved in DMF (150 mL) under inert atmosphere. DABCO (7.63 mg, 68.0 mmol, 2 eq.) was added in one portion and the solution stirred for 15 min. Dimethylthiocarbamoyl chloride (6.31 g, 51.0 mmol, 1.5 eq.) was added as solid and the resulting mixture stirred for 18 h. Water (300 mL) was then added and the mixture stirred for 1 h. After filtration, the beige powder was collected, dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Solids were then filtered and the solvent evaporated to recover **(2)** as a pale brown solid (7.73 g, 91 %) and used without further purification.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.53 (s, 2H), 8.03 (s, 2H), 3.23 (bp, 3H), 3.02 (bp, 3H), 2.48 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 187.7, 186.9, 154.5, 137.2, 135.7, 129.9, 43.8, 39.3, 20.9.

ESI-MS: *m/z* = 252.2 [M + H]<sup>+</sup>.

***S*-(2,6-diformyl-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamoyl (3):**



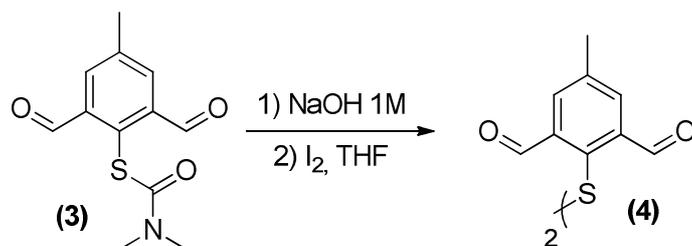
To a stirred solution of **(2)** (2.00 g, 7.96 mmol, 1 eq.) in (CICH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (130 mL) was added BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (1.20 mL, 9.60 mmol, 1.2 eq.) dropwise within 2 min under inert atmosphere and the reaction refluxed for 2 h. The solution was cooled to room temperature and 70 mL of NaHCO<sub>3(sat)</sub> were added. The resulting mixture was stirred for 30 min. The biphasic mixture was decanted and the aqueous layer extracted one time with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation, **(3)** was obtained as a pale brown solid (1.92 g, 96 %) and used without further purification.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.08 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 3.49 (s, 6H), 2.48 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 190.5, 164.0, 141.3, 138.4, 134.2, 132.0, 37.6, 37.4, 21.2.

ESI-MS: *m/z* = 252.2 [M + H]<sup>+</sup>.

***2,2'*-disulfanediylbis(5-methylisophthalaldehyde) (4):**



Under inert atmosphere, **(3)** (246 mg, 0.98 mmol, 1 eq.) was suspended into degassed NaOH solution (1M, 75 mL). The reaction mixture was stirred for 3 h at 50°C. The resulting orange solution was filtered while cannulated. After cooling at 0°C, HCl 6M (15 mL) was added dropwise until the orange color disappeared and a white solid (free thiol) precipitated. The solid was filtered and dissolved in a minimum of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (about 150 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The residue was then dissolved in THF (50 mL) and the solution degassed with argon. Et<sub>3</sub>N (250 μL, 1.79 mmol, 1.8 eq.) was added under argon to give a bright orange solution (thiophenolate). Freshly prepared and degassed I<sub>2</sub> solution (0.05 M in THF) was then added

dropwise until the orange color disappeared. Addition of few drops of Et<sub>3</sub>N followed by I<sub>2</sub> solution (10 mL in total) was subsequently repeated until addition of the amine no longer afforded the orange colored solution (reaction completion). THF was evaporated, the residue extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O and the combined organic layers dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation, the residue was filtered over an SiO<sub>2</sub> column with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent. **(4)** was recovered as a yellow solid (120 mg, 70 %) and used without further purification.

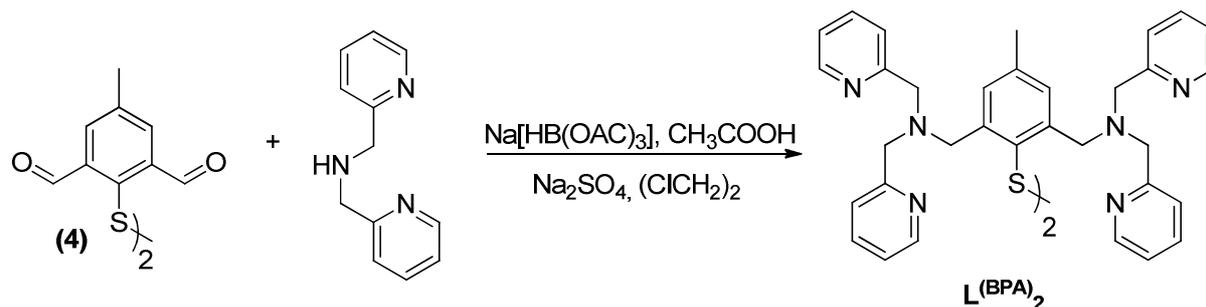
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.24 (s, 4H), 7.93 (s, 4H), 2.51 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 189.3, 143.1, 138.2, 136.4, 134.9, 21.4.

ESI-MS: m/z = 381.0 [M + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Crystal structure obtained by slow evaporation of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Annexe, Table 13).

**4-methyl-2,6-bis[methyl(*N,N*-bismethylpyridyl)amine]-thiophenyldisulfide *L*<sup>(BPA)</sup><sub>2</sub>:**



Under inert atmosphere, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 g) and glacial acetic acid (66 μL, 1.15 mmol, 3.2 eq.) were added to a solution of **(4)** (130 mg, 0.363 mmol, 1 eq.) in (CICH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (8 mL). A solution of di-(2-picolyl)amine (361 mg, 1.81 mmol, 5 eq.) in 7 mL of (CICH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> was added dropwise and the mixture stirred for 15 min. Na[HB(OAc)<sub>3</sub>] (475 mg, 2.18 mmol, 6 eq.) was added portionwise within 30 min and the reaction stirred at room temperature for 48 h. After filtration and evaporation, the crude oil was dissolved in a biphasic Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O solution (15 mL/15 mL) and extracted with Et<sub>2</sub>O two times. The combined organic layers were washed with water, NaHCO<sub>3(sat)</sub> and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation, the crude oil was purified by column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activity II, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100 % → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.5 % MeOH). *L*<sup>(BPA)</sup><sub>2</sub> was obtained as a yellowish foam (110 mg, 28 % yield).

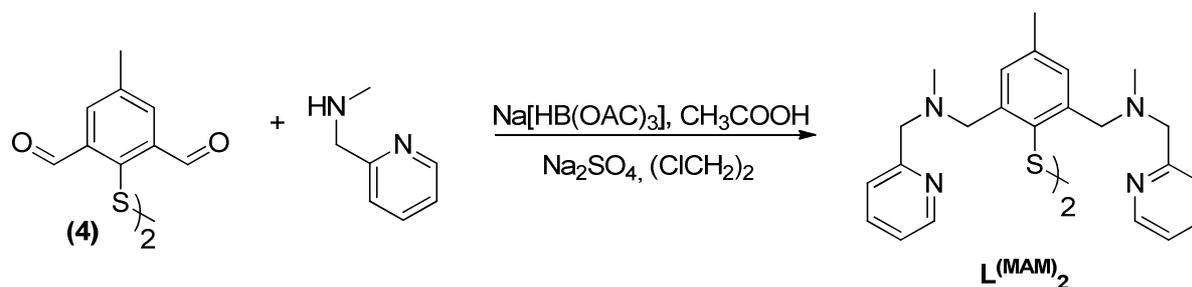
<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.41 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 8H), 7.49 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 8H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 8H), 7.20 (s, 4H), 7.00 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 8H), 3.59 (bp, 24H), 2.22 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 159.6, 148.9, 143.4, 139.6, 136.3, 132.8, 129.6, 122.8, 121.9, 60.3, 57.4, 21.7.

ESI-MS:  $m/z = 1091.3$   $[\text{M} + \text{H}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 72.63; H, 6.10; N, 15.4. Found: C, 71.75; H, 6.13; N, 14.91.

**4-methyl-2,6-bis[methyl(*N*-methyl-*N*-methylpyridyl)amine]-thiophenyldisulfide  $\text{L}^{(\text{MAM})}_2$ :**



This ligand was prepared according to the same procedure described for  $\text{L}^{(\text{BPA})}_2$  with:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2 g), glacial acetic acid (77  $\mu\text{L}$ , 1.34 mmol, 3.2 eq.), **(4)** (150 mg, 0.42 mmol, 1 eq.), 2-[(methylamino)methyl]pyridine (222 mg, 2.09 mmol, 5 eq.) and  $\text{Na}[\text{HB}(\text{OAc})_3]$  (541 mg, 2.51 mmol, 6 eq.). The resulting crude orange oil was purified by column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  activity II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50/50).  $\text{L}^{(\text{MAM})}_2$  was obtained as a yellowish oil (72 mg, 44 %).

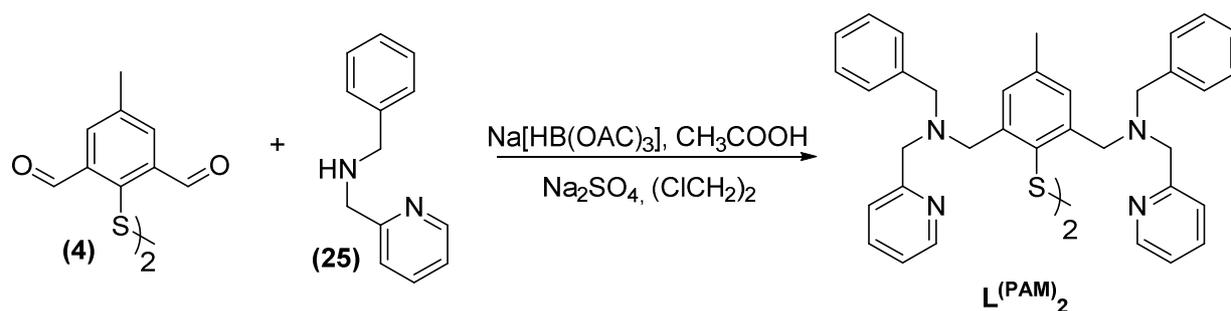
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.48 (d,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz, 4H), 7.59 (dt,  $^4\text{J} = 1.8$  Hz,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz, 4H), 7.39 (d,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz, 4H), 7.25 (s, 4H), 7.12 (t,  $^3\text{J} = 3.6$  Hz, 4H), 3.54 (s, 8H), 3.48 (bp, 8H), 2.31 (s, 6H), 2.07 (s, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 159.9, 149.0, 143.6, 139.5, 136.4, 132.6, 129.2, 122.9, 121.9, 63.7, 60.22, 42.5, 21.6.

ESI-MS:  $m/z = 783$   $[\text{M} + \text{H}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 70.55; H, 6.95; N, 14.31. Found: C, 69.42; H, 6.97; N, 13.87.

### 4-methyl-2,6-bis[methyl(*N*-phenyl-*N*-methylpyridyl)amine]-thiophenyldisulfide $L^{(PAM)}_2$ :



This ligand was prepared according to the same procedure described for  $L^{(BPA)}_2$  with:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2 g) and acetic acid (77  $\mu\text{L}$ , 1.34 mmol, 3.2 eq.), (**4**) (150 mg, 0.42 mmol, 1 eq.), benzyl-amino-methylpyridine (410 mg, 2.09 mmol, 5 eq.) and  $\text{Na}[\text{HB}(\text{OAc})_3]$  (541 mg, 2.51 mmol, 6 eq.). The crude brown oil was purified column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  100 %  $\rightarrow$   $\text{AcOEt}$  100%).  $L^{(PAM)}_2$  was obtained as a yellowish oil (100 mg, 43 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.42 (d,  $^3\text{J} = 3.9$  Hz, 4H), 7.48 (dt,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz,  $^4\text{J} = 1.8$  Hz, 4H), 7.40 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.29 (s, 4H), 7.23 (m, 14H), 7.16 (m, 4H), 7.00 (dt,  $^3\text{J} = 6.0$  Hz,  $^4\text{J} = 1.2$  Hz, 4H), 3.53 (s, 14H), 3.39 (s, 8H) 2.30 (s, 6H).

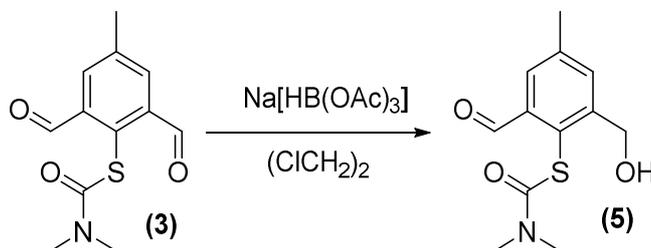
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 160.2, 148.8, 143.8, 139.4, 139.1, 136.2, 132.4, 129.0, 128.9, 128.2, 126.9, 122.6, 121.7, 59.7, 58.6, 56.8, 21.8.

ESI-MS:  $m/z = 1087.0$   $[\text{M} + \text{H}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 77.31; H, 6.49; N, 10.30. Found: C, 76.47; H, 6.47; N, 10.29.

### C. Dissymmetric ligand synthesis ( $L^{(\text{MAM})(\text{BPA})}$ ):

#### *S*-(2-formyl-6-(hydroxymethyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamoyl (**5**):



**(3)** (2 g, 7.94 mmol) was dissolved in 60 mL of  $(\text{ClCH}_2)_2$ .  $\text{Na}[\text{HB}(\text{OAc})_3]$  (1.68 g, 7.94 mmol, 1 eq.) was added portionwise (250 mg every 30 min) while refluxing. After 5 h, the reaction mixture was cooled at room temperature and 1M HCl (60 mL) added. The resulting mixture was stirred for 30 min, extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After evaporation of the solvent, the crude

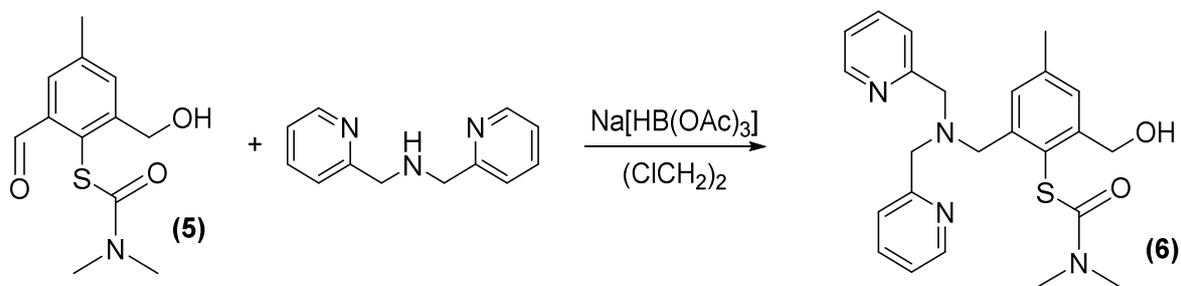
product was obtained as a yellow oil (1.15 g). Purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, AcOEt/pentane 50/50 → AcOEt 100%) gave **(5)** as a yellow solid (421 mg, 42 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.44 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 4.68 (s, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.93 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 191.9, 165.7, 146.3, 140.8, 138.0, 135.1, 128.4, 126.9, 62.8, 37.2, 37.0, 21.1.

ESI-MS: m/z = 254.0 [M + H]<sup>+</sup>.

***S*-(2-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-6-(hydroxymethyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamoyl (6):**



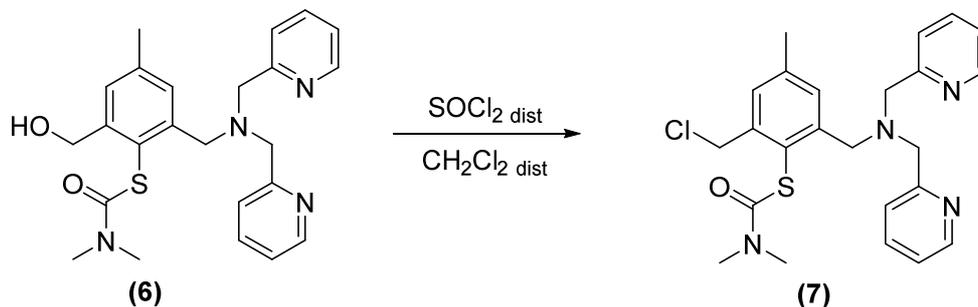
A solution of di-(2-picolyl)amine (164 mg, 0.77 mmol, 1 eq.) in (CICH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (5 mL) was added to solution of **(5)** (196 mg, 0.77 mmol, 1 eq.) in (CICH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (10 mL). The solution was stirred for 30 min and Na[HB(OAc)<sub>3</sub>] (330 mg, 1.5 mmol, 2 eq.) was added in one portion. The reaction mixture was then stirred for 18 h at room temperature. After evaporation of the solvent, the product was extracted with Et<sub>2</sub>O/NaHCO<sub>3sat</sub>, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. **(6)** was obtained as a yellow oil (172 mg, 100 %) and used without further purification.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.44 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.06 (s, 2H), 4.66 (s, 2H), 3.84 (s, 2H), 3.77 (s, 4H), 3.66 (s, 1H), 3.06 (s, 3H), 2.92 (s, 3H), 2.30 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 167.4, 159.6, 148.8, 146.0, 143.6, 140.2, 136.3, 130.4, 129.7, 123.9, 123.0, 121.9, 64.5, 60.3, 57.3, 37.1 (2 CH<sub>3</sub>-N), 21.4.

ESI-MS: m/z = 437.2 [M + H]<sup>+</sup>.

***S*-2-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-6-(chloromethyl)-4-methylphenyl dimethylthiocarbamoyl (7):**



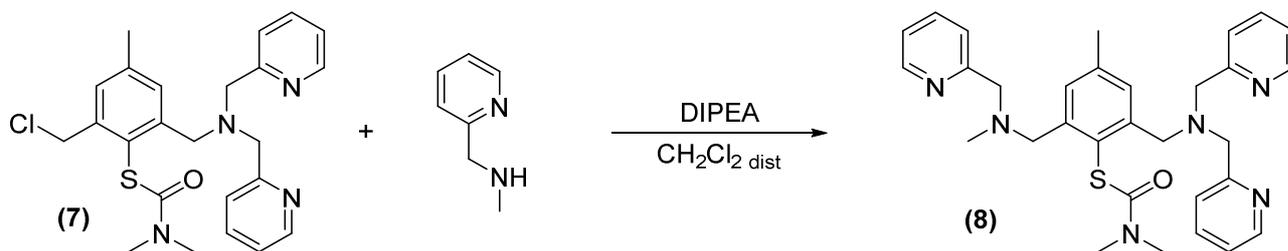
Under inert atmosphere, **(6)** (563 mg, 1.29 mmol) was dissolved in distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL). Freshly distilled  $\text{SOCl}_2$  (334  $\mu\text{L}$ , 1.94 mmol, 1.5 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) was added dropwise at  $0^\circ\text{C}$ . The resulting mixture was stirred at room temperature for 3 h. After evaporation of volatiles, **(7)** was obtained as a brown powder (587 mg, 100 %) and immediately engaged in the next step.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.69 (d,  $^3\text{J} = 5.7$  Hz, 2H), 8.32 (dt,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz,  $^4\text{J} = 1.2$  Hz, 2H), 8.22 (d,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz, 2H), 7.78 (t,  $^3\text{J} = 6.3$  Hz, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 5.24 (s, 1H), 4.51 (s, 6H), 3.92 (s, 2H), 3.17 (s, 3H), 2.95 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 165.1, 153.1, 146.2, 142.2, 141.6, 140.9, 140.8, 132.4, 131.1, 128.1, 125.7, 125.4, 58.1, 57.3, 53.5, 37.6, 29.6, 20.9.

ESI-MS:  $m/z = 455.2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

***S*-2-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-methyl-6-((methyl(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)phenyl dimethylthiocarbamoyl (8):**



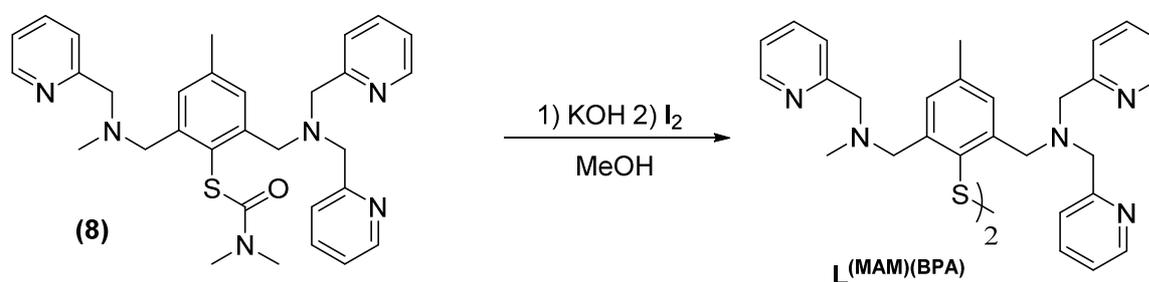
Under inert atmosphere, **(7)** (587 mg, 1.29 mmol) was dissolved in distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL). At  $0^\circ\text{C}$ , DIPEA (889  $\mu\text{L}$ , 5.16 mmol, 4 eq.) was added and the mixture stirred for 5 min. N-methylaminomethylpyridine (315 mg, 2.58 mmol, 2 eq.) was then added also at  $0^\circ\text{C}$  and the resulting mixture was stirred at room temperature for 16 h. After evaporation, the residue was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  and the combined organic layers dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After evaporation, **(8)** was obtained as a yellow oil (426 mg, 61 %) and used without further purification.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.47 (t,  $^3J = 3.9$  Hz, 3H), 7.58 (m, 5H), 7.45 (s, 2H), 7.33 (s, 1H), 7.07 (m, 3H), 3.85 (s, 2H), 3.80 (s, 4H), 3.68 (s, 4H), 2.98 (bp, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 166.2, 160.1, 160.0, 148.90, 148.87, 143.96, 143.95, 139.4, 136.4, 136.3, 129.8, 129.6, 125.4, 123.0, 122.9, 121.9, 68.8, 60.6, 60.5, 57.2, 42.7, 37.1, 29.8, 21.7.

ESI-MS:  $m/z = 541.3$   $[\text{M} + \text{H}^+]^+$ .

**4-methyl-2-[methyl(*N*-methyl-*N*-methylpyridyl)amine]-6-[methyl(*N*,*N*-bismethylpyridyl)amine]-thiophenyldisulfide  $\text{L}^{(\text{MAM})(\text{BPA})}$ :**



Under inert atmosphere, **(8)** (70 mg, 0.13 mmol, 1 eq.) was dissolved in MeOH (5 mL). KOH (200 mg, 3.56 mmol, 27 eq.) was added as solid and the mixture refluxed for 18 h. After cooling to room temperature,  $\text{I}_2$  (33 mg, 0.13 mmol, 1 eq., in 2.5 mL of MeOH) was added and the solution stirred 5 min. After evaporation, the residue was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3(\text{sat})$  and the combined organic layers dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After evaporation, the residue was purified by column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  activity IV,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{EtOH}$  3 % +  $\text{NEt}_3$  0.1 %).  $\text{L}^{(\text{MAM})(\text{BPA})}$  was obtained as a yellow oil (15 mg, 24 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.45 (m, 3H), 7.54 (m, 3H), 7.44 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H), 7.34 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H), 7.14 (s, 1H), 7.06 (m, 3H), 3.67 (s, 6H), 3.45 (s, 2H), 3.33 (s, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.98 (s, 3H).

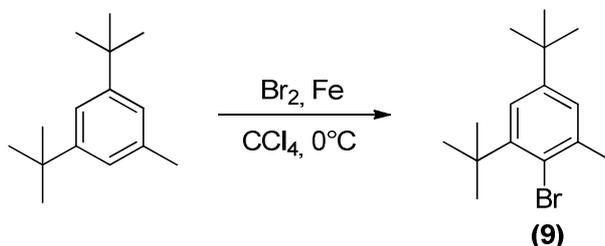
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 159.8, 149.0, 143.6, 139.6, 136.5, 136.3, 132.7, 129.4, 123.0, 122.8, 122.0, 121.9, 63.5, 60.5, 57.3, 42.3, 30.5, 21.7.

ESI-MS:  $m/z = 936.9$   $[\text{M} + \text{H}^+]^+$ .

#### D. Mononucleating ligand synthesis ( $L^{(MAM)}$ ):

This synthesis was adapted from a reported procedure by Wieghart *et al.*:<sup>159</sup>

##### *2-bromo-1,5-di-tert-butyl-3-methylbenzene (9):*

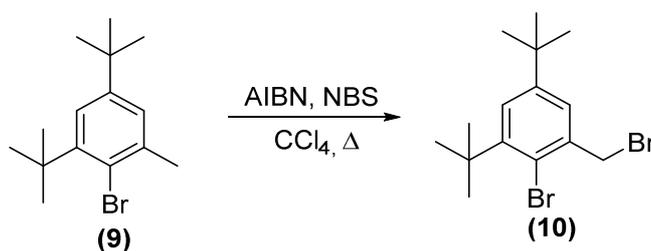


Iron powder (820 mg, 14.7 mmol, 0.3 eq.) was added to a solution of 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene (10 g, 49 mmol, 1 eq.) in  $CCl_4$  (80 mL) at  $0^\circ C$ . A solution of  $Br_2$  (2.55 mL, 49.5 mmol, 1.01 eq.) in  $CCl_4$  (20 mL) was then added dropwise in 30 min. The mixture was stirred for 2 h at  $0^\circ C$  and filtered. The organic layer was washed two times with  $Na_2S_2O_3$ (sat), one time with water and dried over  $Na_2SO_4$ . After evaporation of the solvent, the crude yellow oil (10.9 g) was purified by distillation under reduced pressure. **(9)** was obtained as a colorless oil (8.5 g, 61 %).

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.38 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 2.49 (s, 3H), 1.60 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 149.4, 147.6, 139.4, 126.1, 123.1, 122.8, 37.5, 34.7, 31.5, 30.3, 25.8.

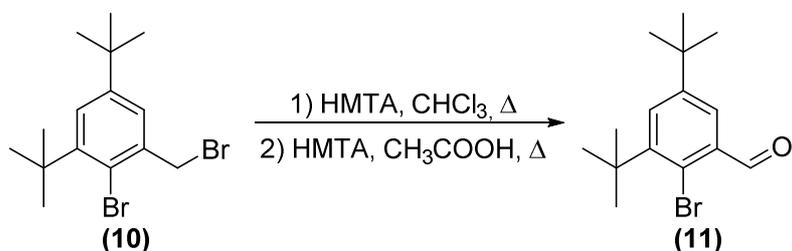
##### *2-bromo-1-(bromomethyl)-3,5-di-tert-butylbenzene (10):*



To a solution of **(9)** (3.00 g, 10.6 mmol, 1 eq.) in  $CCl_4$  (25 mL) were added NBS (2.17 g, 12.2 mmol, 1.15 eq.) and AIBN (87 mg, 0.53 mmol, 0.05 eq.). The reaction mixture was refluxed for 1.5 h and then cooled to  $-10^\circ C$  to be filtered. After evaporation, **(10)** was obtained as an orange oil. It was immediately engaged in the next step without further purification.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.45 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 4.72 (s, 2H), 1.55 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

***2-bromo-3,5-di-tert-butylbenzaldehyde (11):***

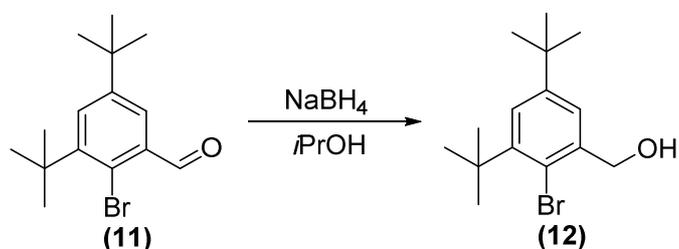


Hexamethylene tetramine (5.22 g, 37.3 mmol, 3 eq.) was added to a solution of **(10)** (4.5 g, 12.4 mmol, 1 eq.) in  $\text{CHCl}_3$  (25 mL). The resulting mixture was refluxed for 24 h. The solvent was evaporated and the residue diluted in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (25 mL). HMTA (5.22 g, 37.3 mmol, 3 eq.) was added and the resulting mixture refluxed for an extra 24 h. After this time, 12M HCl (7.5 mL) was added and the mixture refluxed for 15 min more. The solution was cooled to room temperature and extracted two times with  $\text{Et}_2\text{O}$ . The organic layer was washed two times with HCl 2M, two times with  $\text{NaCl}_{\text{sat}}$ , dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvent evaporated. The crude yellow oil was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , hexane 100 %  $\rightarrow$  hexane/ $\text{Et}_2\text{O}$  98/2). **(11)** was obtained as colorless oil (1.45 g, 48 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 10.56 (s, 1H), 7.75 (s, 2H), 1.58 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 194.4, 150.5, 148.6, 135.4, 131.2, 125.1, 124.8, 37.7, 35.1, 31.3, 30.3.

***(2-bromo-3,5-di-tert-butylphenyl)methanol (12):***



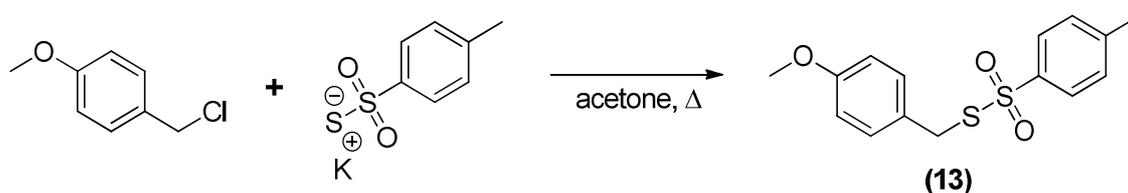
$\text{NaBH}_4$  (185 mg, 4.88 mmol, 1 eq.) was added to a solution of **(12)** (1.45 g, 4.88 mmol, 1 eq.) in  $i\text{PrOH}$  (30 mL). The mixture was stirred for 2 h at room temperature and the solvent evaporated.

The residue was extracted with Et<sub>2</sub>O/NaCl<sub>sat</sub>, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. **(12)** was obtained as a yellowish solid (1.42 g, 97 %) and used without further purification.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.45 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1H), 7.37 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H), 4.78 (s, 2H), 2.12 (bp, 1H), 1.56 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 150.1, 147.7, 141.0, 124.9, 124.5, 120.6, 67.06, 37.4, 35.0, 31.4, 30.3.

***S*-4-methoxybenzyl 4-methylbenzenesulfonothioate (13):**

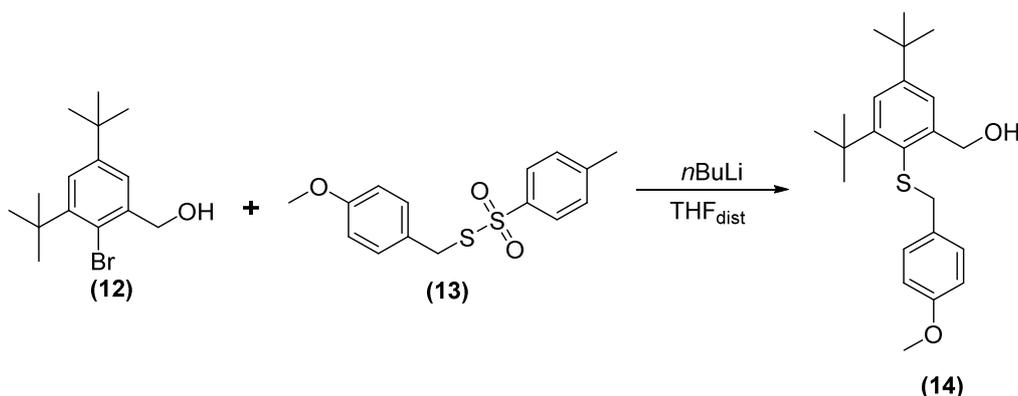


Potassium toluene-4-thiosulfonate (7.23 g, 32 mmol, 1 eq.) was added to a solution of 1-chloromethyl-4-methoxybenzene (5.0 g, 32 mmol, 1 eq.) in acetone (25 mL). The mixture was refluxed overnight, filtered and the solvent evaporated. The residue was taken in Et<sub>2</sub>O and the organic layer washed three times with NaCl<sub>sat</sub>. It was then dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. **(13)** was obtained as a white solid (9.6 g, 86 %) and used without further purification.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H), 6.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H), 4.22 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 159.5, 144.7, 142.2, 130.5, 129.9, 127.1, 125.5, 114.3, 55.4, 40.0, 21.8.

**(3,5-di-tert-butyl-2-((4-methoxybenzyl)thio)phenyl)methanol (14):**

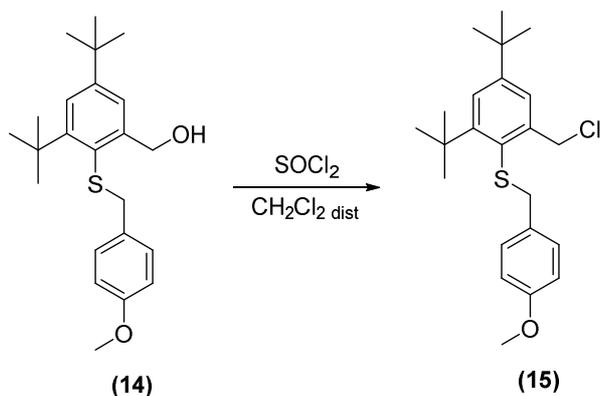


Under inert atmosphere, *n*BuLi (2.5 M in THF, 3.04 mL, 7.61 mmol, 2.5 eq.) was added dropwise with a syringe within 2 min to a solution of **(12)** (911 mg, 3.04 mmol, 1 eq.) in distilled THF (8 mL) at -78°C. The solution was stirred at -78°C for 2 h. A solution of **(13)** (939 mg, 3.04 mmol, 1 eq.) in distilled THF (18 mL) was added dropwise (one drop/6s) and the mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction was quenched with 2M HCl (20 mL) and THF evaporated. The organic product was extracted three times with Et<sub>2</sub>O and the organic layer washed one time with 2M HCl and one time with NaCl<sub>sat</sub>. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/pentane 10/90 → Et<sub>2</sub>O/pentane 25/75). **(14)** was obtained as a colorless oil (616 mg, 54%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.51 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H), 5.02 (s, 2H), 3.90 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.61 (bp, 1H), 1.63 (s, 9H), 1.37 (s, 9H).

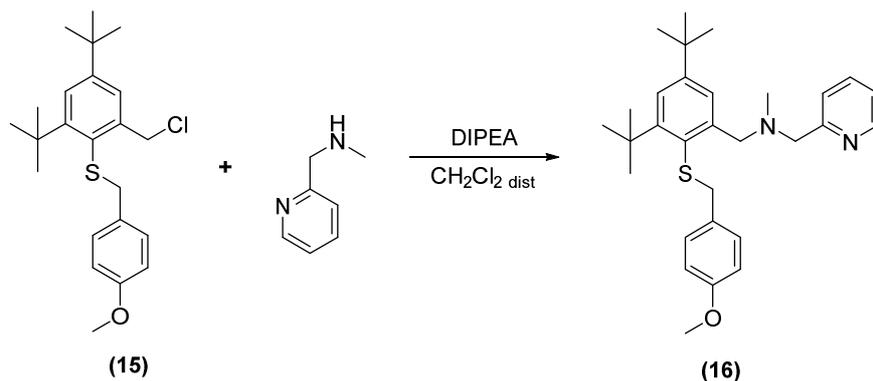
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 159.0, 153.9, 151.8, 146.9, 130.2, 129.3, 129.1, 124.6, 124.0, 114.2, 65.6, 55.4, 43.0, 37.8, 35.1, 31.8, 31.4.

**(2,4-di-tert-butyl-6-(chloromethyl)phenyl)(4-methoxybenzyl)sulfane (15):**



Under inert atmosphere, **(14)** was dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A solution of SOCl<sub>2</sub> in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added dropwise at 0°C and the resulting mixture was stirred at room temperature for 5 h. After evaporation, **(15)** was obtained as a brown solid and immediately engaged in the next step without further purification.

***N*-(3,5-di-*tert*-butyl-2-((4-methoxybenzyl)thio)benzyl)-*N*-methyl-1-(pyridin-2-yl)methanamine (16):**



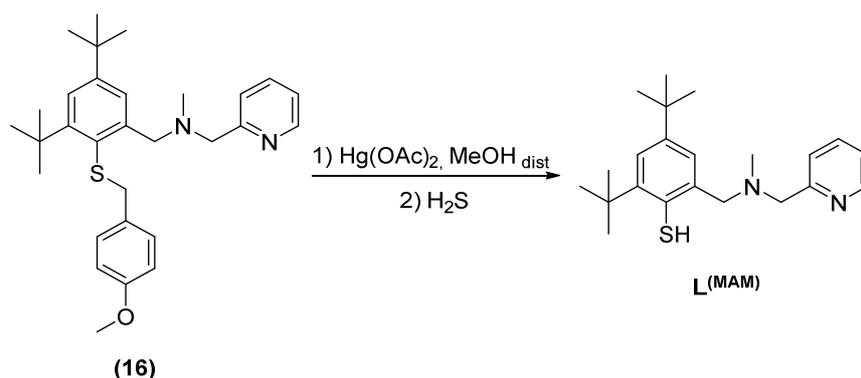
Under inert atmosphere, 2-[(methylamino)methyl]pyridine (41.2 mg, 0.34 mmol, 1.25 eq) was added to a solution of **(15)** in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. At 0°C, DIPEA (93 μL, 0.54 mmol, 2 eq.) was added and the resulting mixture stirred overnight at room temperature. After solvent evaporation, the residue was taken in Et<sub>2</sub>O, washed with water and dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation, the crude colorless oil (110 mg) was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/pentane 50/50). **(16)** was obtained as a colorless oil (53 mg, 41 %)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.54 (d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.63 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H), 7.13 (t, <sup>3</sup>J = 12.3 Hz, 1H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.80 (s, 4H), 3.77 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.58 (s, 9H), 1.34 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 160.3, 159.0, 153.2, 150.8, 149.0, 147.5, 144.8, 136.5, 130.9, 130.2, 129.7, 125.2, 122.9, 122.8, 121.9, 114.1, 63.6, 60.6, 55.4, 43.1, 42.6, 37.8, 35.0, 31.8, 31.5.

ESI-MS: m/z = 477.3 [M+H]<sup>+</sup>.

**2-[methyl(*N*-methyl-*N*-methylpyridyl)amine]-4,6-di-*tert*-butyl-thiophenyldisulfide  $L^{(MAM)}$ :**



Under inert atmosphere,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (134 mg, 0.42 mmol, 2 eq.) was added to a solution of **(16)** (100 mg, 0.21 mmol, 1 eq.) in distilled MeOH (5 mL). The mixture was stirred for 4 h at 60°C and then evaporated to dryness. The residue was washed two times with pentane and solubilized in distilled MeOH (5 mL). After  $\text{H}_2\text{S}$  bubbling ( $\text{H}_2\text{S}$  made with  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), the black precipitate was filtered over medium celite. The crude product (80 mg) was purified by column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  activity II,  $\text{Et}_2\text{O}$ /pentane 50/50  $\rightarrow$  100%  $\text{Et}_2\text{O}$ ). The final product was obtained as a colorless oil (12 mg, 16 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.59 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H), 7.60 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.15 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 5.38 (s, 1H), 3.97 (d,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.47 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

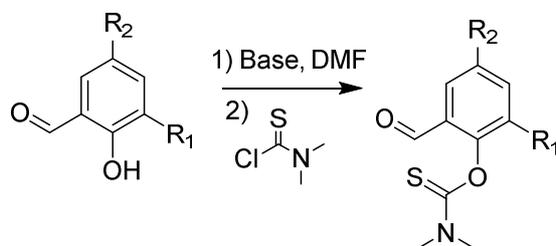
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 149.3, 147.7, 136.5, 133.7, 123.5, 122.7, 122.5, 122.0, 72.9, 58.3, 41.1, 36.7, 34.7, 31.5, 30.3.

ESI-MS:  $m/z = 355.3$   $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ .

These analyses are not in agreement with the expected product, one  $-\text{CH}_2-$  is missing and appears to be replaced by on  $-\text{CH}-$ . See main text for additional information.

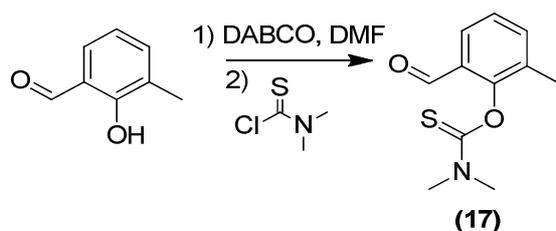
### III. O to S benzylic shift of thiocarbamoyl-containing salicylaldehyde derivatives:

#### A. General procedure for synthesis of substituted phenols



The salicylaldehyde substrate (1 eq.) was dissolved in a minimum of DMF under inert atmosphere. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (2 eq.) was added in one portion and the mixture stirred for 15 min. Dimethylthiocarbamoyl chloride (1.5 molar equiv.) was then added in one portion as solid and the mixture stirred overnight. The medium was diluted with water and stirred for 1 h, resulting in the formation of a solid that was filtered, dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated to give the desired compound that was used without further purification in the next step.

#### *O*-(2-formyl-6-methylphenyl)dimethylthiocarbamoyl (17):

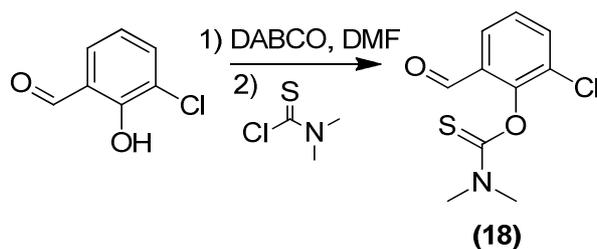


2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde (500 mg, 3.7 mmol), DABCO (823 mg, 7.3 mmol), dimethylthiocarbamoyl chloride (681 mg, 5.5 mmol), DMF 8 mL, water 40 mL. **(17)** was obtained as a white powder (725 mg, 88 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.02 (s, 1H), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H), 7.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H), 3.47 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 2.24 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 189.0, 153.8, 136.9, 132.6, 129.4, 127.8, 126.3, 43.6, 38.9, 16.0.

***O*-(2-chloro-6-formylphenyl)dimethylthiocarbamoyle (18):**

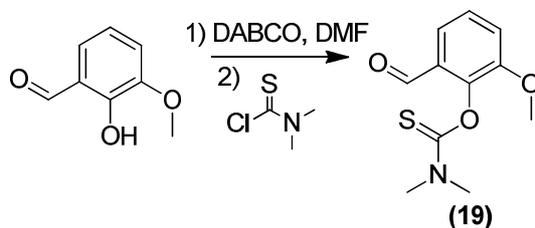


3-chloro-2-hydroxybenzaldehyde (564 mg, 3.6 mmol), DABCO (808 mg, 7.2 mmol), dimethylthiocarbamoyl chloride (668 mg, 5.4 mmol), DMF 5 mL, water 40 mL. **(18)** was obtained as a white powder (824 mg, 95 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.04 (d, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz, 1H), 7.2 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.7 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 7.3 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.6, 1H), 3.48 (s, 1H), 3.46 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 187.8, 185.8, 151.7, 135.5, 131.5, 129.1, 127.6, 127.2, 43.8, 38.2.

***O*-(2-formyl-6-methoxyphenyl)dimethylthiolcarbamoyle (19):**

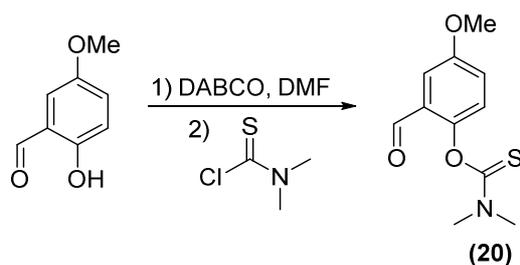


*o*-vanilline (2,0 g, 13.1 mmol), DABCO (1.76 g, 15.8 mmol), dimethylthiocarbamoyl chloride (1.95g, 15.8 mmol), DMF 70 mL, water 150 mL. **(19)** was obtained as a brownish powder (1.78 g, 57 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.08 (s, 1H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H), 7.31 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.42 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 188.9, 187.3, 152.2, 145.2, 130.4, 126.79, 120.1, 118.0, 56.6, 43.6, 39.0.

***O*-(2-formyl-4-methoxyphenyl)dimethylthiocarbamoyl (20):**

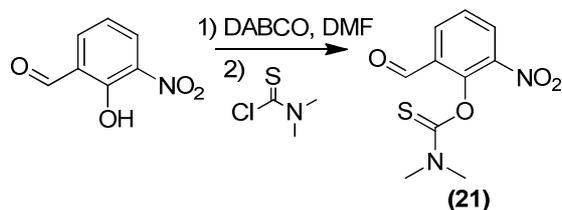


2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (500 mg, 3.29 mmol), DABCO (740 mg, 6.60 mmol), dimethylthiocarbamoyl chloride (609 mg, 4.93 mmol), DMF 15 mL, water 60 mL. **(20)** was obtained as a brown powder (690 mg, 87 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.02 (s, 1H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, 1H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 1H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 3.41 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 188.2, 187.9, 157.7, 149.7, 129.7, 125.5, 122.0, 111.5, 55.9, 43.6, 39.0.

***O*-(2-formyl-6-nitrophenyl)dimethylthiocarbamoyl (21):**

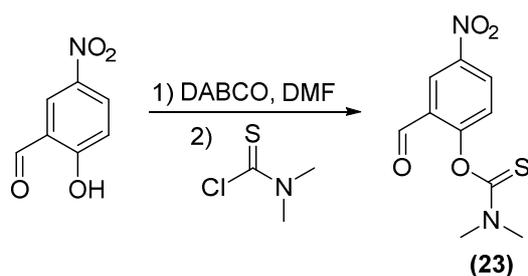


2-hydroxy-3-nitrobenzaldehyde (500 mg, 3.0 mmol), DABCO (403 mg, 3.6 mmol), dimethylthiocarbamoyl chloride (445mg, 3.6 mmol), DMF 15 mL, water 35 mL. **(21)** was obtained as an orange powder (495 mg, 65 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.13 (s, 1H), 8.30 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 8.19 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H), 7.52 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H), 3.46 (s, 3H), 3.45 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 186.4, 185.3, 149.1, 142.5, 133.6, 132.1, 130.7, 126.7, 43.8, 39.4.

***O*-(2-formyl-4-nitrophenyl)dimethylthiocarbamoyl (23):**



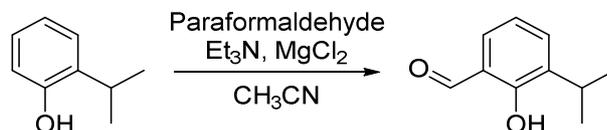
2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (500 mg, 2.99 mmol), DABCO (670 mg, 5.98 mmol), dimethylthiocarbamoyl chloride (559 mg, 4.49 mmol), DMF 15 mL, water 60 mL. **(23)** was obtained as a yellow powder (670 mg, 88 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 10.10 (s, 1H), 8.77 (d,  $^3\text{J} = 2.7$  Hz, 1H), 8.46 (dd,  $^3\text{J} = 9.0$  Hz,  $^4\text{J} = 3.0$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $^3\text{J} = 9.0$  Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.46 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 186.2, 186.0, 159.3, 146.0, 130.2, 129.3, 126.3, 125.2, 43.8, 39.4.

**B. Special procedure for the isopropyl substituted substrate (22)**

**2-hydroxy-3-isopropylbenzaldehyde:**



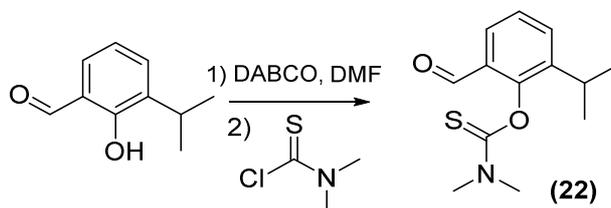
2-isopropylphenol (5 g, 36.7 mmol, 1 eq.) was dissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (185 mL) under inert atmosphere. Dry  $\text{MgCl}_2$  (5.25 g, 55.2 mmol, 1.5 eq) and  $\text{NEt}_3$  (20.3 mL, 132 mmol, 3.8 eq) were added and the mixture stirred for 15 min before adding paraformaldehyde (7.45 g, 248.2 mmol, 6.8 eq). The solution was then refluxed for 3 h and cooled to  $0^\circ\text{C}$  before addition of 1M HCl (150 mL). The resulting solution was stirred for 30 min. The product was extracted with 5x60 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$ , and the organic layer washed with 2x80 mL of 1 M HCl and 3x70 mL of  $\text{NaCl}_{\text{sat}}$ . The solution was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated to give 5.9 g of crude product. Purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane 100%  $\rightarrow$  pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  75/25) afforded the product as a pale-yellow oil (4.44 g, 74 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 11.36 (s, 1H), 9.88 (s, 1H), 7.47 (dd,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz,  $^4\text{J} = 1.8$  Hz, 1H), 7.39 (dd,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz,  $^4\text{J} = 1.8$  Hz, 1H), 6.98 (t,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz, 1H), 3.38 (sep,  $^3\text{J} = 3.9$  Hz, 1H), 1.25 (d,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 196.8, 159.2, 137.0, 133.5, 131.2, 120.2, 119.5, 26.2, 22.2.

ESI-MS:  $m/z = 164.9 [M+H]^+$ .

***O*-(2-formyl-6-isopropylphenyl)dimethylcarbamoyl (22):**



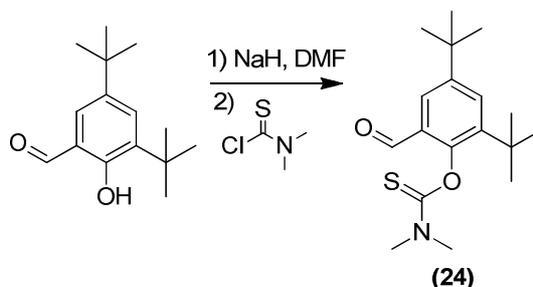
Under inert atmosphere, the phenol substrate (1.00 g, 6.09 mmol, 1 eq.) was dissolved in DMF (25 mL). DABCO (1.37 g, 12.2 mmol, 2 eq.) was added in one portion and the mixture stirred for 15 min. Dimethylthiocarbamoyl chloride (1.13 g, 9.14 mmol, 1.5 eq.) was added in one portion as solid and the mixture stirred seven days. The reaction mixture was diluted with distilled water (200 mL) and stirred for 1 h, resulting in the formation of a brown oil. The product solvent was decanted, the oil dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and this solution dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvent was evaporated to give the crude brown oil (1.29 g). After purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  100 %) **(22)** was obtained as a yellow oil (1.00 g, 66 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 10.00 (s, 1H), 7.74 (d,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H), 7.59 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H), 7.37 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.01 (sep, 1H), 1.25 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 189.1, 187.5, 152.4, 142.6, 132.7, 129.5, 127.9, 126.7, 43.6, 39.0, 26.9, 24.0, 22.3.

ESI-MS:  $m/z = 252.0 [M+H]^+$ .

**C. Special procedure for the *tert*-butyl substituted substrate (24)**



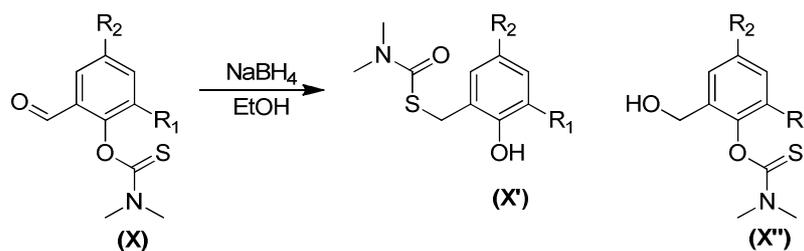
To a NaH 60% (376 mg, 9.38 mmol, 1.1 eq.) suspension, washed with pentane (2x5 mL), in DMF (20 mL) was slowly added a solution of 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (2.00 g, 8.53 mmol,

1 eq.) in DMF (20 mL) under inert atmosphere. After H<sub>2</sub> released, the orange mixture was stirred for 15 min. Dimethylthiocarbamoyl chloride (1.26 g, 10.2 mmol, 1.2 eq.) was added and the mixture stirred overnight. H<sub>2</sub>O was added (100 mL) and the mixture was stirred for 1 h. Products were filtered, dissolved in Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solution was evaporated and the crude mixture was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane 50/50 → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100 %). **(24)** was obtained as an orange powder (1.36 g, 50 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 9.91 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.36 (s, 9H).

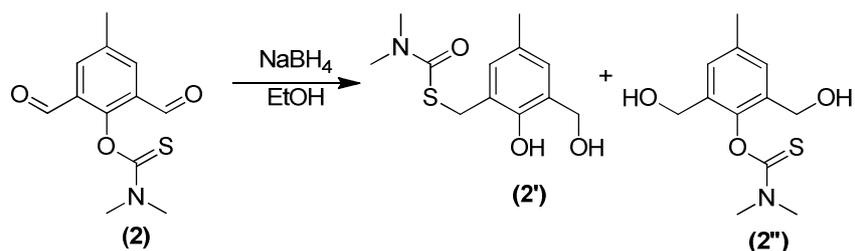
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 189.1, 188.3, 151.4, 148.7, 141.8, 130.5, 130.1, 125.4, 43.6, 39.2, 35.4, 35.0, 31.4, 34.1.

#### D. General procedure for the migration/rearrangement:



The **(X)** derivative (1 eq.) was dissolved in absolute EtOH. The mixture was cooled at 0°C and NaBH<sub>4</sub> (1 eq.) was added in one portion. The resulting mixture was then stirred for 2 h at room temperature. The reaction was carefully quenched with 1M HCl and the organic solvent was evaporated. The aqueous solution was extracted two times with AcOEt, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography using SiO<sub>2</sub> (see below for quantities and purification conditions).

#### *S*-(2-hydroxy-3-(hydroxymethyl)-5-methylbenzyl)dimethylthiocarbamoyl (2<sup>'</sup>):



**(2)** (300 mg, 1.2 mmol), NaBH<sub>4</sub> (45 mg, 1.2 mmol), EtOH 5 mL, 1M HCl 5 mL. Purification conditions: AcOEt/pentane 70/30.

**(2<sup>'</sup>)**: 91 mg of white powder.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 9.07 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.06 (s, 2H), 3.16 (s, 1H), 3.01 (s, 3H), 2.95 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 170.9, 151.1, 130.4, 129.1, 128.8, 128.3, 124.9, 62.9, 60.4, 37.1, 30.1, 21.0, 20.3, 14.2.

ESI-MS: m/z = 278.1 [M+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Anal. Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 56.45; H, 6.71; N, 4.49. Found: C, 56.50; H, 6.65; N, 5.47.

X-Ray CCDC deposition number: 1452155.

**(2<sup>''</sup>)**: 55 mg of yellowish oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.26 (s, 2H), 4.60 (d,  $^3J = 12.0$  Hz, 2H), 4.40 (s,  $^3J = 12.0$  Hz, 2H), 3.48 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

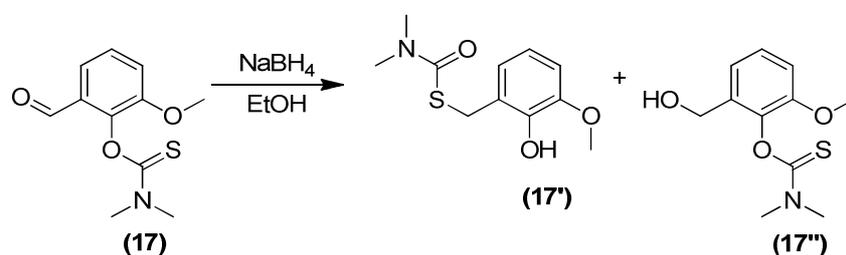
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 188.2, 147.6, 136.9, 133.1, 130.5, 60.5, 43.8, 38.9, 21.1.

ESI-MS:  $m/z = 278.1$   $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 56.45; H, 6.71; N, 4.49. Found: C, 56.58; H, 6.74; N, 5.15.

Overall yield for **(2')**+**(2'')** = 48 %.

***S*-(2-hydroxy-3-methoxybenzyl)dimethylthiocarbamoyl (17')**:



**(17)** (300 mg, 1.26 mmol),  $\text{NaBH}_4$  (50 mg, 1.26 mmol),  $\text{EtOH}$  7 mL, 1M  $\text{HCl}$  5 mL. Purification conditions:  $\text{Et}_2\text{O}$ /pentane 60/40.

**(17')**: 19 mg of white powder.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.39 (s, 1H), 6.82 (m, 3H), 4.19 (s, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.99 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 169.7, 147.9, 144.4, 125.0, 122.7, 119.8, 110.6, 56.1, 37.0, 29.9.

ESI-MS:  $m/z = 242.0$   $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 54.75; H, 6.27; N, 5.80. Found: C, 55.88; H, 6.13; N, 5.79.

X-Ray CCDC deposition number: 1452152.

**(17'')**: 178 mg of white powder.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.26 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H), 6.95 (d,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H), 4.71 (s, 1H), 4.44 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 3.41 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 188.5, 151.5, 141.3, 134.9, 127.1, 121.8, 112.2, 60.5, 56.3, 43.7, 39.0.

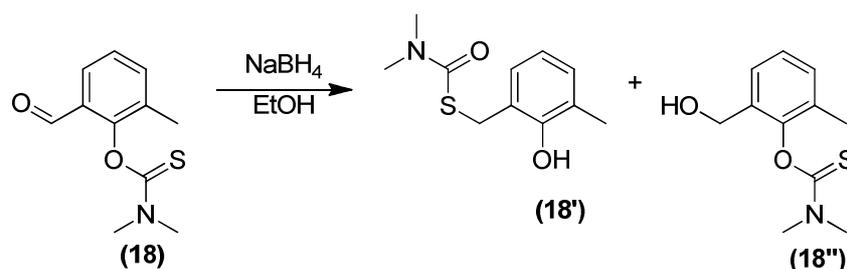
ESI-MS:  $m/z = 242.1 [M+H]^+$ .

Anal. Calcd for  $C_{11}H_{15}NO_3S$ : C, 54.75; H, 6.27; N, 5.80. Found: C, 55.05; H, 6.37; N, 5.87.

X-Ray CCDC deposition number: 1452132.

Overall yield for **(17')**+**(17'')** = 65 %.

***S*-(2-hydroxy-3-methylbenzyl)dimethylcarbamoyle (**18'**):**



**(18)** (300 mg, 1.3 mmol),  $NaBH_4$  (51 mg, 1.3 mmol),  $EtOH$  6 mL, 1M  $HCl$  6 mL. Purification conditions: pentane/ $Et_2O$  30/70.

**(18')**: 75 mg of white powder.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.95 (s, 1H), 7.04 (d, 7.5 Hz, 1H), 6.94 (d,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 1H), 6.74 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H), 4.14 (s, 2H), 3.06 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.26 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 171.4, 153.4, 130.6, 128.3, 126.8, 125.5, 119.7, 37.3, 37.2, 30.9, 16.6.

ESI-MS:  $m/z = 225.9 [M+H]^+$ .

Anal. Calcd for  $C_{11}H_{15}NO_2S$ : C, 58.64; H, 6.71; N, 6.22. Found: C, 58.63; H, 6.77; N, 6.24.

X-Ray CCDC deposition number: 1452150.

**(18'')**: 145 mg of white powder.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.32 (t,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 2H), 4.62 (d,  $^3J = 12$  Hz, 1H), 4.40 (d,  $^3J = 12$  Hz, 1H), 3.45 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 2.76 (s, 1H), 2.16 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 187.0, 150.4, 133.3, 130.9, 130.6, 127.6, 126.4, 60.4, 43.4, 38.6, 16.2.

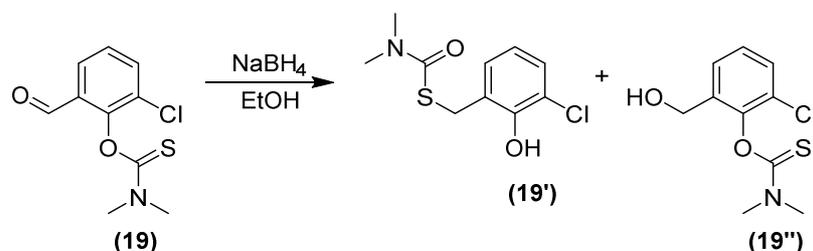
ESI-MS:  $m/z = 225.9 [M+H]^+$ .

Anal. Calcd for C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S: C, 58.64; H, 6.71; N, 6.22. Found: C, 58.55; H, 6.73; N, 6.33.

X-Ray CCDC deposition number: 1452151.

Overall yield for (18')+(18'') = 73 %.

***S*-(3-chloro-2-hydroxybenzyl)dimethylthiocarbamoyl (19')**:



(19) (300 mg, 1.2 mmol), NaBH<sub>4</sub> (47 mg, 1.2 mmol), EtOH 7 mL, 1M HCl 5 mL. Purification conditions: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 95/5.

(19'): 81 mg of white powder.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 9.03 (s, 1H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 6.75 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.05 (s, 3H), 2.98 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 170.7, 151.1, 129.6, 129.3, 126.8, 122.3, 120.5, 37.3, 37.2, 30.8.

ESI-MS: m/z = 246.0 [M+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>S: C, 48.88; H, 4.92; N, 5.70. Found: C, 48.63; H, 4.93; N, 5.54.

X-Ray CCDC deposition number: 1452143.

(19''): 103 mg of white powder.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.40 (m, 2H), 7.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H), 4.68 (d, <sup>3</sup>J = 12.3 Hz, 1H), 4.44 (d, <sup>3</sup>J = 12.3 Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.70 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 186.6, 148.0, 136.2, 129.8, 128.6, 127.8, 127.4, 60.4, 43.8, 39.1.

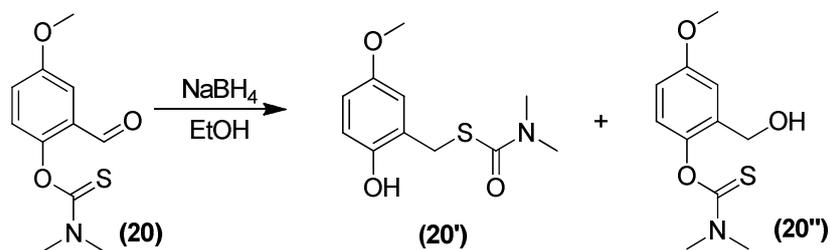
ESI-MS: m/z = 246.0 [M+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>S: C, 48.88; H, 4.92; N, 5.70. Found: C, 48.74; H, 4.91; N, 5.70.

X-Ray CCDC deposition number: 1452154

Overall yield for (19')+(19'') = 61 %.

***S*-(2-hydroxy-5-methoxybenzyl)dimethylthiocarbamoyl (20')**



**(20)** (200 mg, 0.84 mmol),  $\text{NaBH}_4$  (31.6 mg, 0.84 mmol),  $\text{EtOH}$  4 mL, 1M  $\text{HCl}$  4 mL. Purification conditions:  $\text{Et}_2\text{O}$ /cyclohexane 50/50.

**(20')**: 105 mg of white powder

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.53 (s, 1H), 6.84 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H), 6.72 (d,  $^3J = 8.8$  Hz,  $^4J = 3.3$  Hz, 1H), 6.64 (d,  $^3J = 3.0$  Hz, 1H), 4.07 (s, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 2.97 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 170.9, 153.3, 149.0, 126.0, 118.8, 115.5, 115.0, 55.9, 37.2, 30.7.

ESI-MS:  $m/z = 242.0$   $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 54.75; H, 6.27; N, 5.80. Found: C, 54.72; H, 6.25; N, 5.60.

**(20'')**: 73 mg of colorless oil.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.02 (d,  $^3J = 2.7$  Hz, 1H), 6.86 (m, 2H), 4.49 (d,  $^3J = 6.3$  Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.35 (s, 3H).

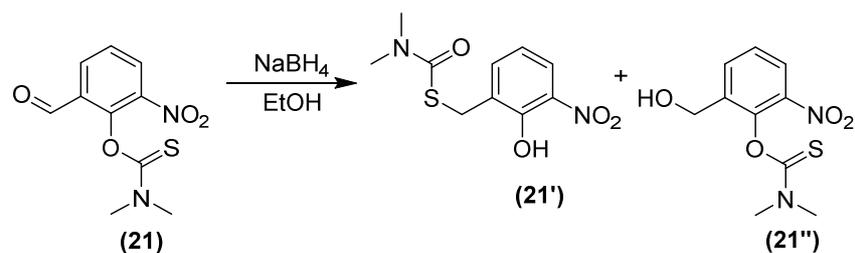
$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 188.6, 157.9, 145.5, 134.4, 123.8, 144.5, 60.4, 55.7, 43.6, 38.8.

ESI-MS:  $m/z = 241.9$   $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : C, 54.75; H, 6.27; N, 5.80. Found: C, 54.56; H, 6.25; N, 5.59.

Overall yield for **(20')**+**(20'')** = 88 %.

***S*-(2-hydroxy-3-nitrobenzyl)dimethylthiocarbamoyl (21')**



**(21)** (250 mg, 1.0 mmol), NaBH<sub>4</sub> (38 mg, 1.0 mmol), EtOH 5 mL, 1M HCl 5 mL. Purification conditions: AcOEt/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 25/75.

**(21')**: 136 mg of yellow powder.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 10.97 (s, 1H), 7.99 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H), 6.91 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H), 4.22 (s, 2H), 2.98 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 167.7, 153.3, 138.6, 133.8, 130.1, 124.1, 119.7, 36.8, 28.7.

ESI-MS: m/z = 257.0 [M+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: C, 46.87; H, 4.72; N, 10.93. Found: C, 46.13; H, 4.70; N, 11.09.

X-Ray CCDC deposition number: 1452138.

**(21'')**: 46 mg of yellowish powder.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.44 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H), 4.78 (s, <sup>3</sup>J = 12.9 Hz, 1H), 4.55 (d, <sup>3</sup>J = 12.9 Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.42 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 186.0, 144.9, 137.6, 135.2, 126.8, 125.4, 59.7, 43.8, 39.4.

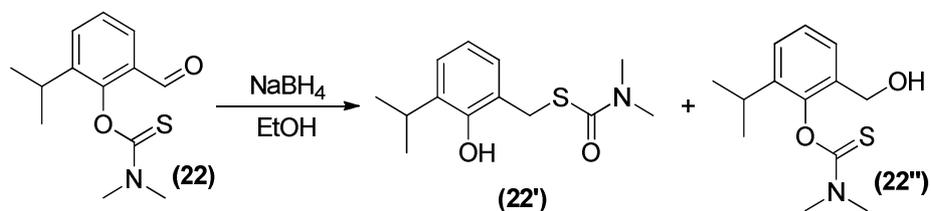
ESI-MS: m/z = 257.0 [M+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: C, 46.87; H, 4.72; N, 10.93. Found: C, 46.74; H, 4.85; N, 11.06.

X-Ray CCDC deposition number: 1452138.

Overall yield for **(21')**+**(21'')** = 72 %.

### **S-(2-hydroxy-3-isopropylbenzyl)dimethylthiocarbamoyl (22')**:



**(22)** (200 mg, 0.80 mmol), NaBH<sub>4</sub> (30mg, 0.80 mmol), EtOH 5 mL, 1 M HCl 5 mL. Purification conditions: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane 50/50 → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100 % → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 50/50.

**(22')**: 81 mg of colorless oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.94 (s, 1H), 7.13 (dd,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz,  $^4\text{J} = 1.8$  Hz, 1H), 6.95 (dd,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz,  $^4\text{J} = 1.8$  Hz, 1H), 6.82 (t,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.42 (sep,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz, 1H), 3.03 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 1.24 (d,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 171.4, 152.5, 137.2, 128.1, 125.9, 124.8, 120.0, 37.3, 37.2, 31.0, 27.1, 22.8.

ESI-MS:  $m/z = 254.0$   $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ : C, 61.63; H, 7.56; N, 5.53. Found: C, 61.69; H, 7.62; N, 5.49.

**(22'')**: 57 mg of colorless oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.30 (m, 3H), 4.63 (dd,  $^3\text{J} = 12$  Hz,  $^4\text{J} = 3.3$  Hz, 1H), 4.41 (m, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.92 (sep,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz, 1H), 1.27 (d,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz, 3H), 1.18 (d,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz, 3H).

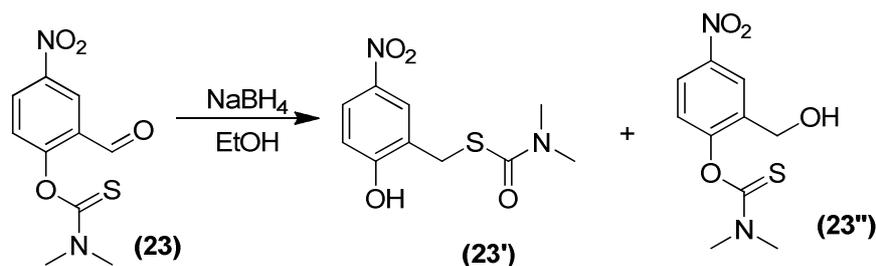
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 188.2, 149.3, 141.2, 133.4, 128.0, 127.0, 126.5, 60.8, 43.7, 38.8, 27.3, 24.3, 22.3.

ESI-MS:  $m/z = 241.9$   $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ : C, 61.63; H, 7.56; N, 5.53. Found: C, 61.45; H, 7.58; N, 5.55.

Overall yield for **(22')**+**(22'')** = 68 %.

***S*-(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)dimethylthiocarbamoyl (23')**:



**(23)** (200 mg, 0.79 mmol),  $\text{NaBH}_4$  (30 mg, 0.79 mmol),  $\text{EtOH}$  4 mL, 1M  $\text{HCl}$  4 mL. Purification conditions:  $\text{AcOEt}$ /pentane 70/30.

**(23')**: 75 mg of yellow powder.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 10.20 (s, 1H), 8.06 (m, 2H), 6.95 (m, 1H), 4.16 (s, 2H), 3.09 (s, 3H), 3.02 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 171.3, 161.7, 140.7, 127.1, 125.6, 125.6, 118.4, 37.6, 37.4, 30.5.

ESI-MS:  $m/z = 257.0 [M+Na^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $C_{10}H_{12}N_2O_4S$ : C, 46.87; H, 4.72; N, 10.93. Found: C, 47.37; H, 4.87; N, 10.10.

**(23'')**: 41 mg of yellowish powder.

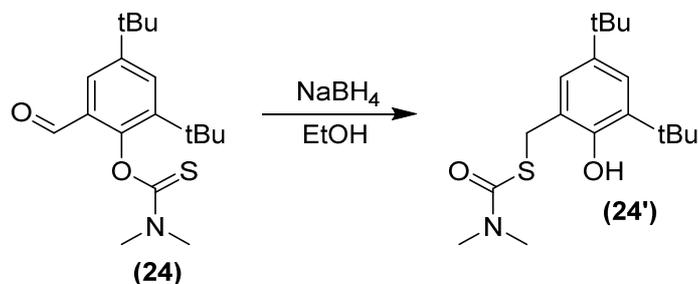
$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.44 (d,  $^4J = 2.7$  Hz, 1H), 8.18 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.7$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 3.46 (s, 3H), 3.39 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 186.3, 156.0, 146.1, 135.8, 124.9, 124.5, 124.1, 59.6, 43.7, 39.1.

ESI-MS:  $m/z = 256.9 [M+Na^+]^+$ .

Overall yield for **(23')**+**(23'')** = 58 %.

***S*-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)dimethylthiocarbamoyl (24')**:



**(24)** (500 mg, 1.6 mmol),  $NaBH_4$  (60mg, 1.6 mmol),  $EtOH$  7 mL, 1M  $HCl$  10 mL, eluent for purification conditions: toluene 100 %.

**(24')**: 433 mg of white powder.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.80 (s, 1H), 7.23 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 4.14 (s, 2H), 3.04 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 171.3, 151.6, 141.7, 137.5, 125.2, 125.1, 123.8, 122.0, 37.2, 35.4, 34.3, 31.7, 31.2, 29.9.

ESI-MS:  $m/z = 324.0 [M+H^+]^+$ .

Anal. Calcd for  $C_{18}H_{29}NO_2S$ : C, 66.83; H, 9.04; N, 4.33. Found: C, 66.93; H, 9.10; N, 4.26.

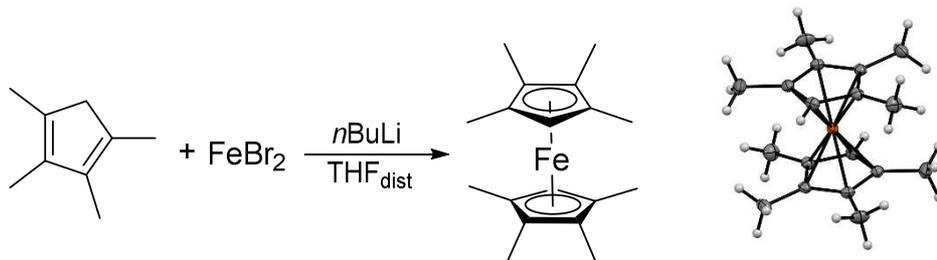
X-Ray CCDC deposition number: 1452131.

Yield for **(24')** = 86 %.

## IV. Sacrificial donors syntheses for catalytic activity

### tests:

#### *Octamethylferrocene Me<sub>8</sub>Fc:*



This synthesis was adapted from a reported procedure by G. A. Koustantonis *et al.*<sup>135</sup>

Tetramethylcyclopentadiene (2 g, 13.9 mmol, 1.7 eq.) was dissolved in distilled THF (35 mL) in a schlenk flask. After cooling at 0°C, *n*BuLi (6 mL, 2.5M in hexane, 1.8 eq.) was added dropwise during 15 min, resulting in the precipitation of a yellowish solid. The mixture was then stirred for 30 min at 0°C and FeBr<sub>2</sub> (1.74 g, 8.38 mmol, 1 eq.) added. The reaction was stirred at room temperature for 1 h resulting in the formation of a black precipitate. After hydrolysis with distilled water (35 mL), the solution was filtered and extracted with hexane (3x35 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvents evaporated. The crude product (1.56 g) was recrystallized in MeOH (28 mL). **Me<sub>8</sub>Fc** was obtained as orange crystals (1.10 g, 53 %).

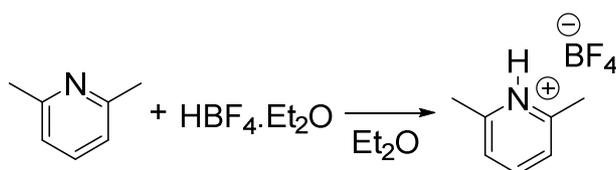
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 3.43 (s, 1H), 1.79 (d, <sup>3</sup>J = 15.3 Hz, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 80.4, 80.3, 70.8, 11.7, 9.8.

UV-Vis (λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), acetonitrile): 427 (120).

CV (V vs Fc<sup>+0</sup>, 100 mV.s<sup>-1</sup>, acetonitrile): E<sub>1/2</sub> = -0.42 V vs Fc<sup>+0</sup>.

#### *2,6-Lutidinium tetrafluoroborate LutHBF<sub>4</sub>:*



This synthesis was adapted from a reported procedure by M. Masui *et al.*<sup>205</sup>

To a 2,6-lutidine (893 mg, 8.33 mmol, 1 eq.) solution in Et<sub>2</sub>O (2 mL) at 0°C was added HBF<sub>4</sub>.Et<sub>2</sub>O (1.4 mL, 10.3 mmol, 1.2 eq.) within 2 min resulting in the formation of a white precipitate. Et<sub>2</sub>O

was evaporated under vacuum, the resulting solid solubilized in a minimum volume of MeOH and added dropwise into a large volume of Et<sub>2</sub>O to induce precipitation. Solvents were removed and solids washed with Et<sub>2</sub>O. The hygroscopic **LutHBF<sub>4</sub>** was stored in the glove box.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 3.46 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H), 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H), 2.82 (s, 6H).

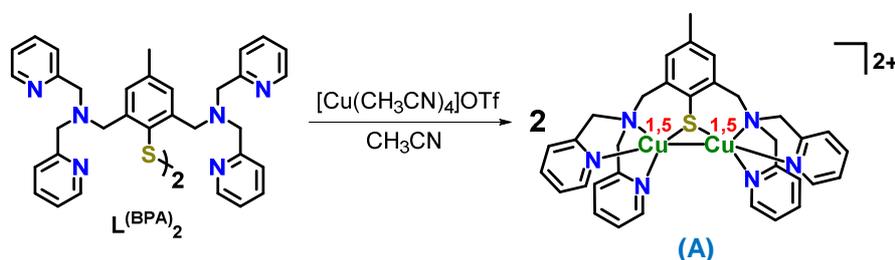
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 154.4, 147.5, 125.9, 19.6.

## V. Procedures for complexes syntheses

### A. General procedure for complexes syntheses in acetonitrile

In the glove box, a solution of [Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> or [Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]OTf (4.1 eq) in CH<sub>3</sub>CN (2 mL) was added to a solution of the ligand (50 mg, 1 eq) in CH<sub>3</sub>CN (1.5 mL). After 5 min stirring, the solution was filtered over millipore and the solvent evaporated under vacuum. The resulting residue was then triturated with Et<sub>2</sub>O and transferred into a vial as a solid to be dried.

#### Complex (A):



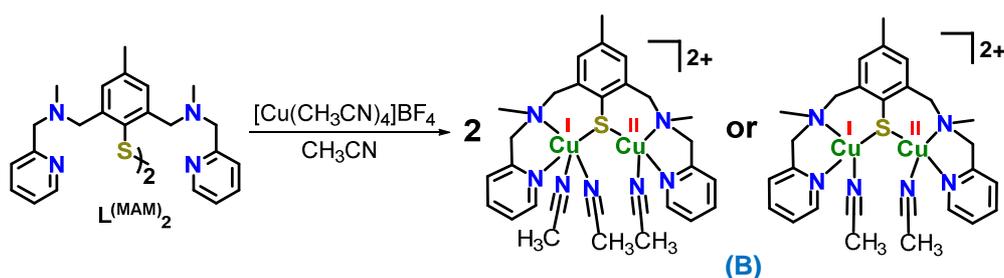
Characterization in CH<sub>3</sub>CN:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 1030 (820), 830 (1020), 540 (770).

Characterization in acetone:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 1115 (865), 820 (1210), 540 (805).

#### Complex (B):



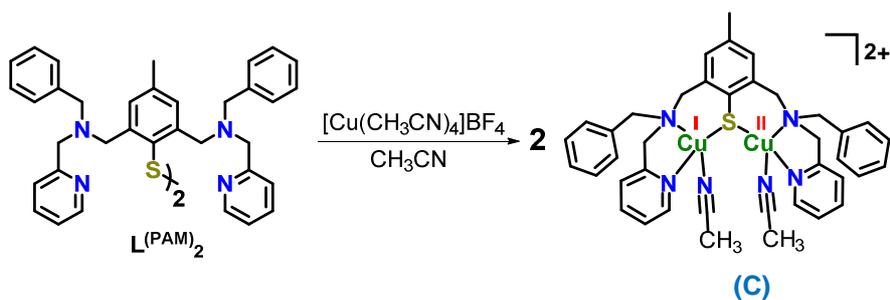
Characterization in CH<sub>3</sub>CN:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)): 967 (70), 770 (155), 665 (205), 530 (170).

Characterization in acetone :

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)): 1230 (270), 770 (840), 580 (300).

### Complex (C):



Characterization in CH<sub>3</sub>CN:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)): 1440 (110), 790 (260), 600 (240).

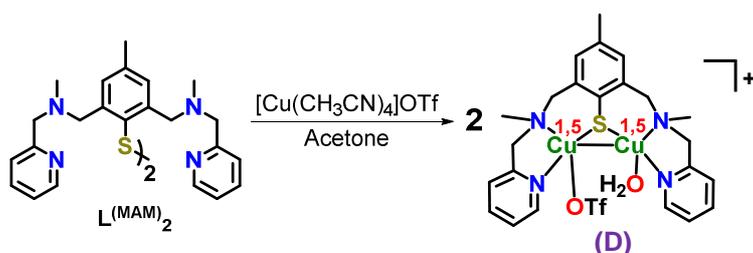
Characterization in acetone:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)): 1280 (815), 785 (1040), 555 (430), 435 (505).

## B. General procedure for complexes syntheses in acetone

### Complex (D):

In the glove box, a solution of [Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]OTf (4.1 eq) in acetone (2 mL) was added to a solution of the ligand (50 mg, 1 eq.) in acetone (1.5 mL). After 5 min stirring, the solution was filtered over millipore and the solvent evaporated under vacuum. The resulting residue was then triturated with Et<sub>2</sub>O and transferred into a vial as a solid to be dried.



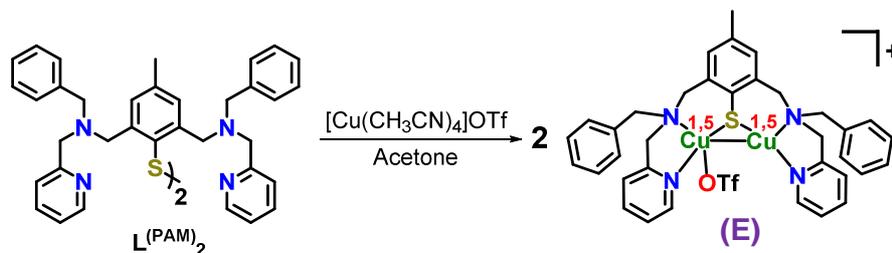
Characterization in acetone:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )): 1255 (1110), 790 (1220), 480 (925), 430 (980).

Characterization in  $CH_3CN$ :

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )): 1200 (70), 915 (90), 760 (195), 660 (245).

**Complex (E):**



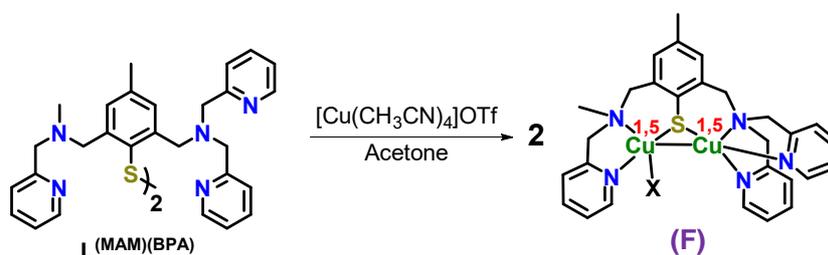
Characterization in acetone:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )): 1285 (1025), 780 (1245), 560 (605), 440 (800).

Characterization in  $CH_3CN$ :

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )): 910 (30), 775 (50), 595 (95).

**Complex (F):**



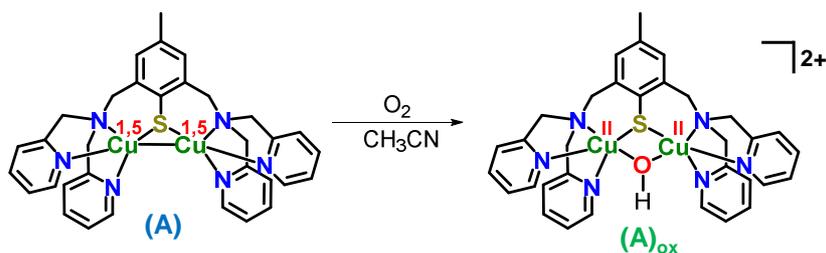
Characterization in acetone:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  nm,  $\epsilon$  ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )): 1225 (570), 800 (790), 525 (440).

Characterization in  $CH_3CN$ :

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  nm,  $\epsilon$  ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )): 1300 (240), 1200 (320), 950 (620), 575 (835).

### C. Air oxidized complex synthesis (A)<sub>ox</sub>:



(A) (9.8 mg) was dissolved in air saturated CH<sub>3</sub>CN turning immediately to a green solution ((A) was purple before oxidation). After solvent evaporation, the resulting residue was triturating in Et<sub>2</sub>O, transferred as a solid in a vial kept in the glove box to avoid over-oxidation. (A)<sub>ox</sub> was obtained as a dark green powder (8.0 mg, 82 %).

Characterization in CH<sub>3</sub>CN:

UV-Vis-NIR ( $\lambda$  nm,  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)): 935 (270), 677 (490).

## VI. O<sub>2</sub> reduction

### A. Catalytic experiments at room temperature

Adapted from a procedure already used in the CIRE team:<sup>140</sup>

The catalytic O<sub>2</sub> reduction with excess Me<sub>8</sub>Fc (as electron source) and LutHBF<sub>4</sub> (as proton source) was monitored by UV-Vis absorption spectroscopy in CH<sub>3</sub>CN or acetone. In a typical experiment, an air-saturated solution of LutHBF<sub>4</sub> (25  $\mu$ L, 2.0 M) was added to an air-saturated solution of Me<sub>8</sub>Fc (2.225 mL, 2.24 mM), in a septum-sealed 1 cm quartz cuvette. An Ar-saturated solution of complex (250  $\mu$ L, 0.5 mM) was added (the resulting mixture is air saturated solution, 2.0 mM Me<sub>8</sub>Fc, 20.0 mM LutHBF<sub>4</sub>, 50  $\mu$ M complex). The increase in absorbance at 750 nm (corresponding to the formation of Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup>) was monitored as a function of time by using a HP8453 diode array UV-Vis spectrophotometer ( $\Delta t$  between each acquisition = 0.5 s). The corresponding blanks experiments were performed in the same conditions (*i*) by adding degassed solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mM (250  $\mu$ L) instead of the complex solution (resulting mixture with 500  $\mu$ M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, average concentration in the end of a catalysis) (*ii*) by adding just CH<sub>3</sub>CN instead of complex solution (to confirm that both H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> do not react in our catalysis without complex) and (*iii*) by adding a solution of CuI salt. An  $\epsilon$  value of 410 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> for Me<sub>8</sub>Fc<sup>+</sup> was used to determine its concentration in the end of each experiment.<sup>145</sup>

**Note:** for low temperature experiment, the mixture of Me<sub>8</sub>Fc and LutHBF<sub>4</sub> was allowed to cool at the required temperature for 15 min prior adding the complex solution.

## B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> titration

This experimental procedure was adapted from a procedure already used in the CIRE team:<sup>140</sup>

The TiOTPyP-H reagent ( $\sim 4.5 \cdot 10^{-5}$  M) was prepared by dissolving 3.44 mg of commercial TiOTPyP complex ( $\geq 90\%$ , from TCI) in 100 mL of 0.05 M HCl and stored at 0°C. An aliquot (15  $\mu$ L) of the catalytic solution was added to a mixture of TiOTPyP-H (250  $\mu$ L), perchloric acid (4.8M, 250  $\mu$ L) and water (235  $\mu$ L). The resulting solution was then allowed to stand for 5 min at room temperature. After dilution to 2.5 mL with water in a 1 cm path UV-Vis cuvette, the maximum absorbance around 430 nm was measured. A blank solution was prepared in a similar manner by adding the corresponding solvent (15  $\mu$ L) instead of a sample solution. All the experiments were repeated 3 times, obtaining satisfying reproducible data (in the 2 % range). A decrease in the absorbance from the blank value is expected if the sample contains H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In particular, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the sample is related to  $\Delta A_{\text{sample}(i)} = A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}(i)}$ . The method was calibrated by replicating the same procedure using aqueous solutions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (in the 0-5  $\mu$ M range, prepared by dilution of a 0.105 M standard solution), instead of the sample solutions. The obtained  $\Delta A$  values ( $\Delta A_{\text{cal}(i)}$ ) were plotted against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the final sample,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final sample}}$  ( $\mu$ M), giving the following calibration curve equation:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final sample}} = (\Delta A + 0.0035) / 0.1488$$

Based on this equation, the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the different final samples ( $A_{\text{sample}(i)}$ ) was determined. The concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the original samples (*i.e.* before addition to the TiOTPyP reagent solution) is determined by taking into account the dilution factor:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{original sample}} (\mu\text{M}) = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final sample}} \cdot 2500/15$$

**Note 1:** 70 % of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> would mean that we also produce 30 % of H<sub>2</sub>O (yield calculated against the electron quantity in solution).

**Note 2:** As TiOTPyP-H reacts with Me<sub>8</sub>Fc, the titration cannot be done if all the sacrificial reducing agent is not completely consumed.

## VII. N<sub>2</sub>O reduction

### Procedure for N<sub>2</sub>O bubbling device

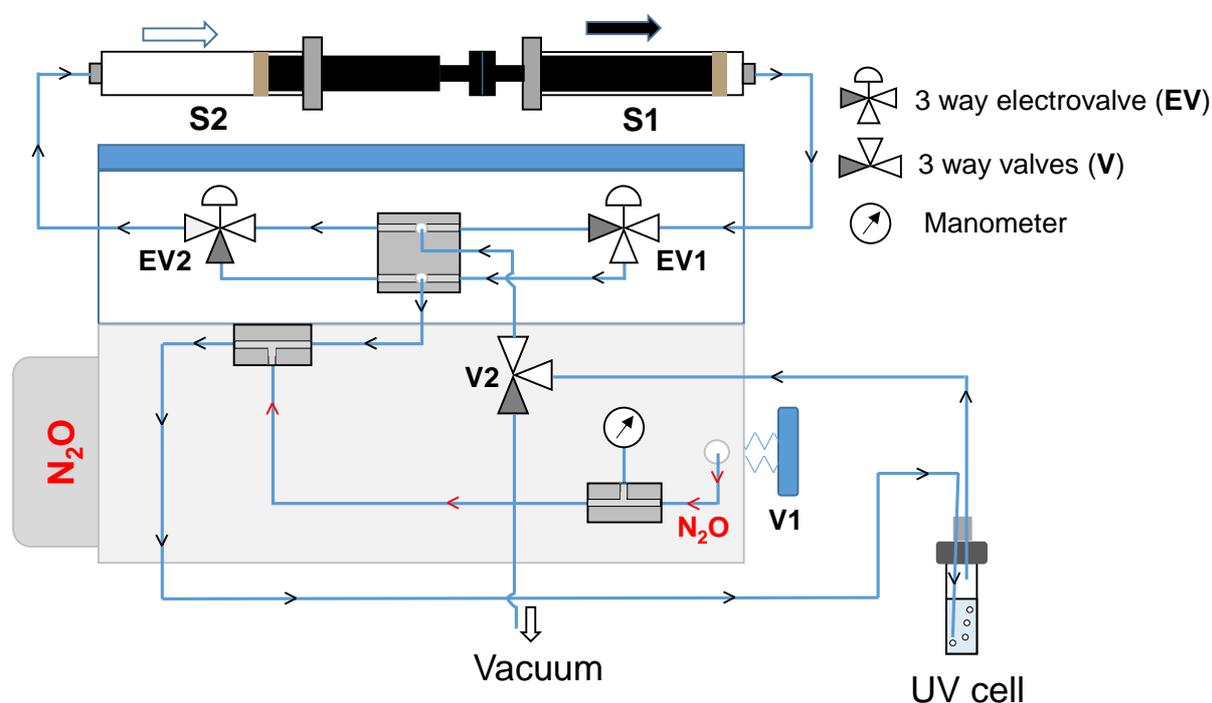


Figure 95. Scheme of the N<sub>2</sub>O bubbling device.

#### Starting an experiment:

1. Connect the vacuum pump to the device.
2. Screw the cap on the UV cell with the long needle for the bubbling side, the little needle for the pulling side and a third one the fill the cell with a solution.
3. Verify that V2 and the manometer are closed.
4. Screw the N<sub>2</sub>O bottle on the device with V1 open unscrewed.
5. Turn on the vacuum pump.
6. Screw the V1 valve to connect the N<sub>2</sub>O bottle with the device.
7. Turn on the motor device to push and pull the gaz into the UV cell.
8. Open V2 the empty the device.
9. Close V2 and open the manometer to fill the device with N<sub>2</sub>O until the wanted pressure.
10. Close the manometer
11. Repeat the two last steps (steps 8 to 10) 3 times.
12. Choose the desired pressure the last time you fill the device.
13. Fill the UV cell with the solution that you want to study (be careful with the pressure).

14. Verify that the pressure in the device didn't change while filling the UV cell with a solution, otherwise you can adjust it.
15. Start UV acquisition.

**Ending an experiment:**

1. Stop the motor device.
2. Open V2 slowly to empty the device until -0.2 bars.
3. Unscrew V1.
4. Disconnect the needles from the UV cell.
5. Stop the vacuum pump.

# Attachments

## ESI Mass Spectrometry:

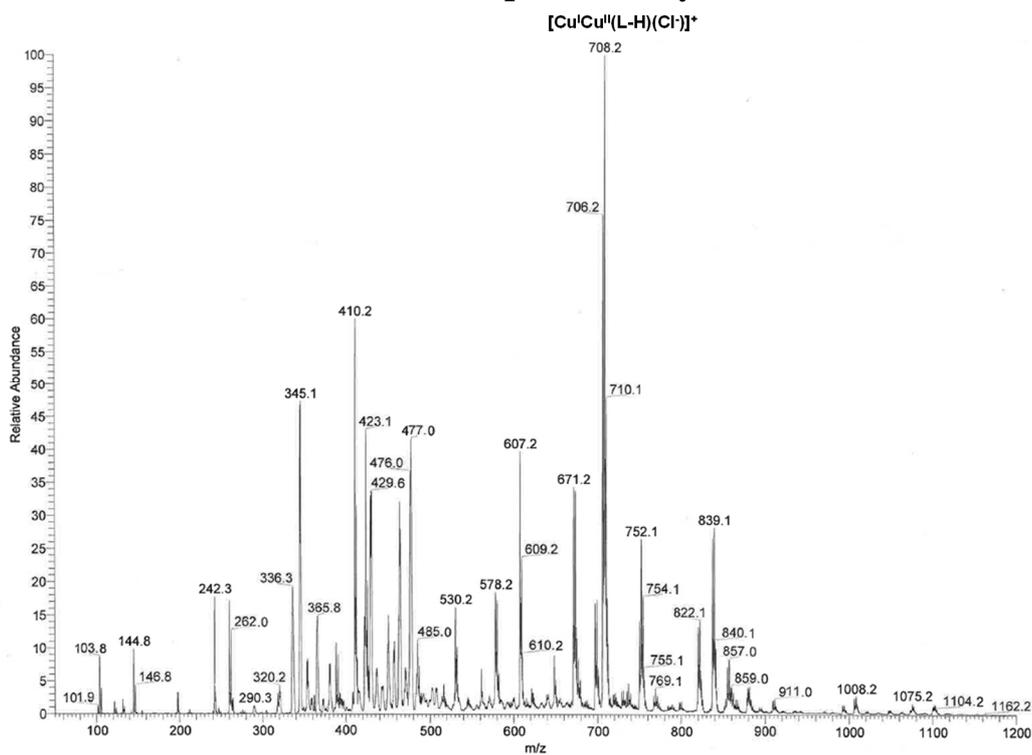


Figure S 1. ESI mass spectrum of (A) in acetonitrile.

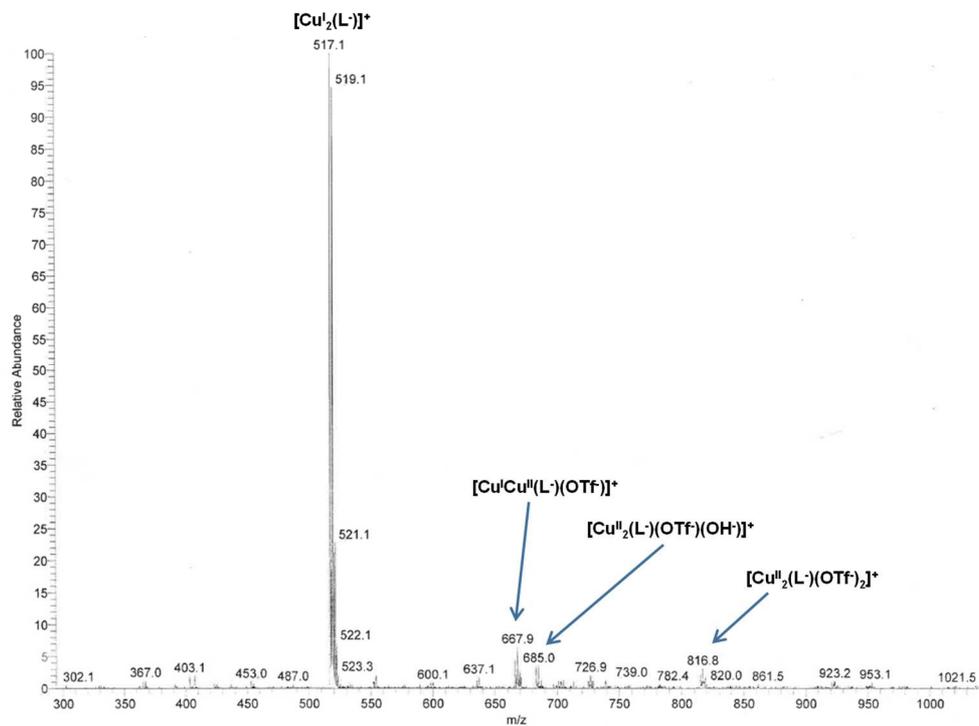


Figure S 2. ESI mass spectrum of (D) in acetone.

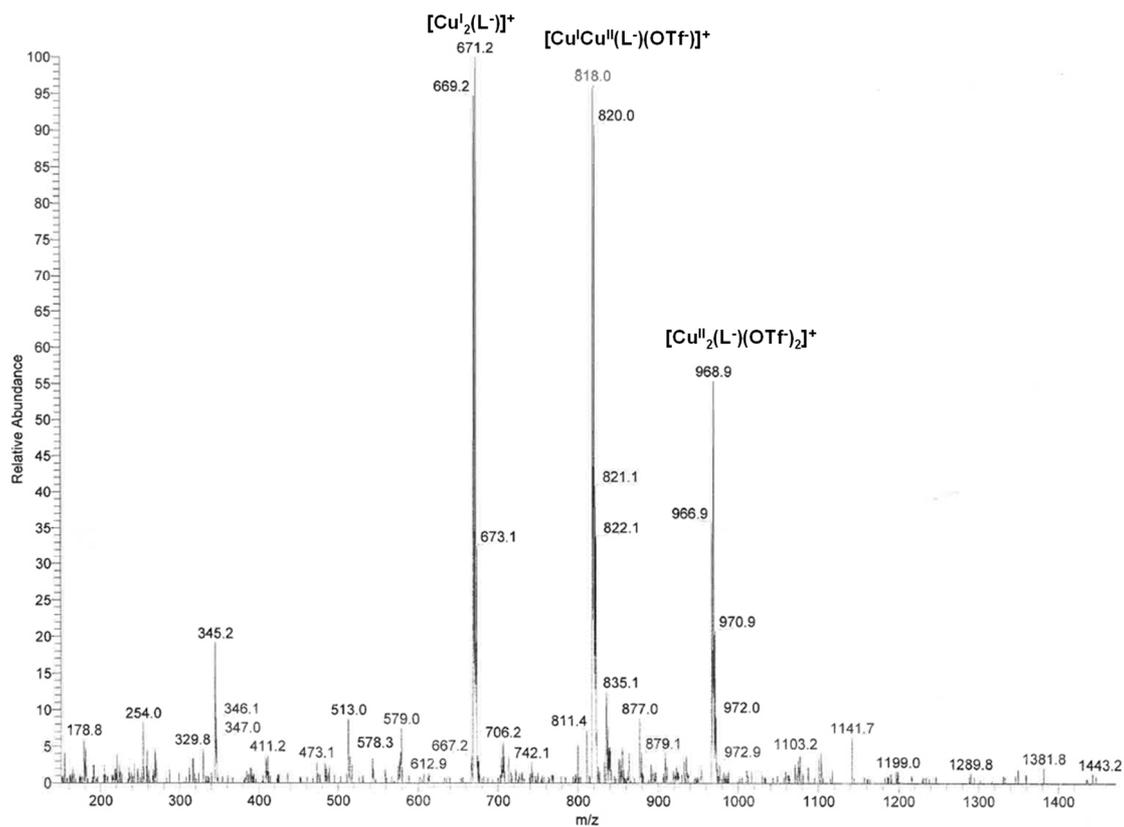


Figure S 3. ESI mass spectrum of (E) in acetone.

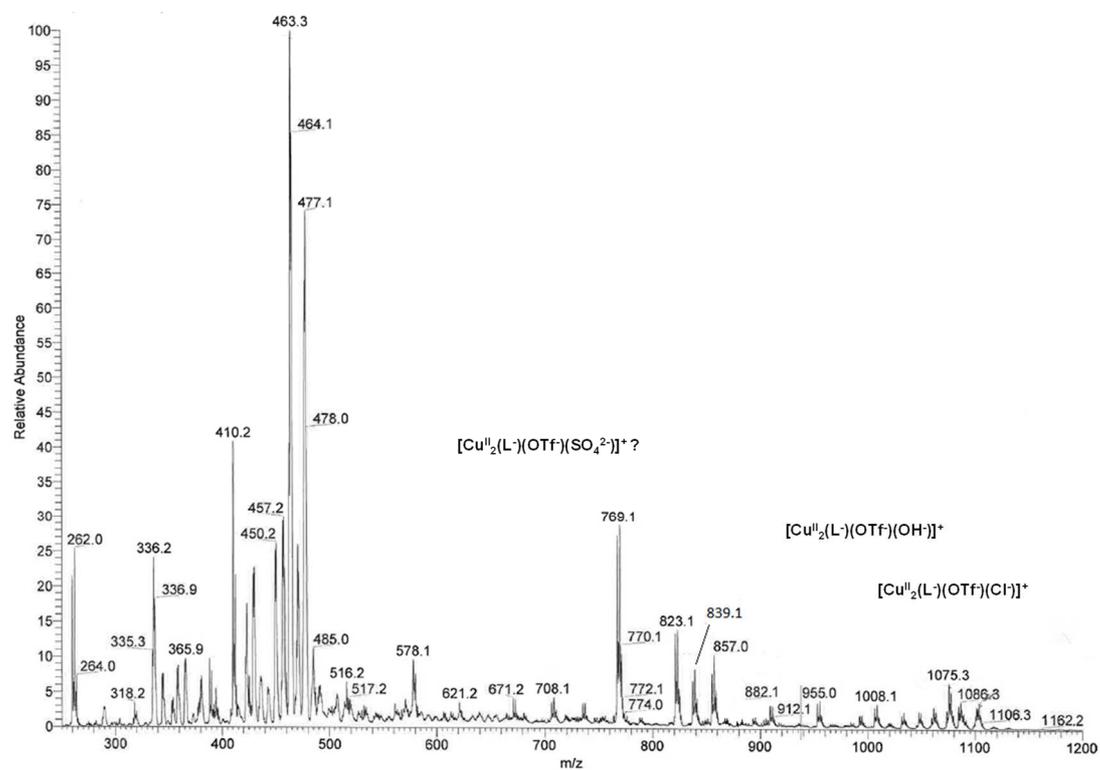


Figure S 4. ESI mass spectrum of (A) in acetonitrile after air exposure.

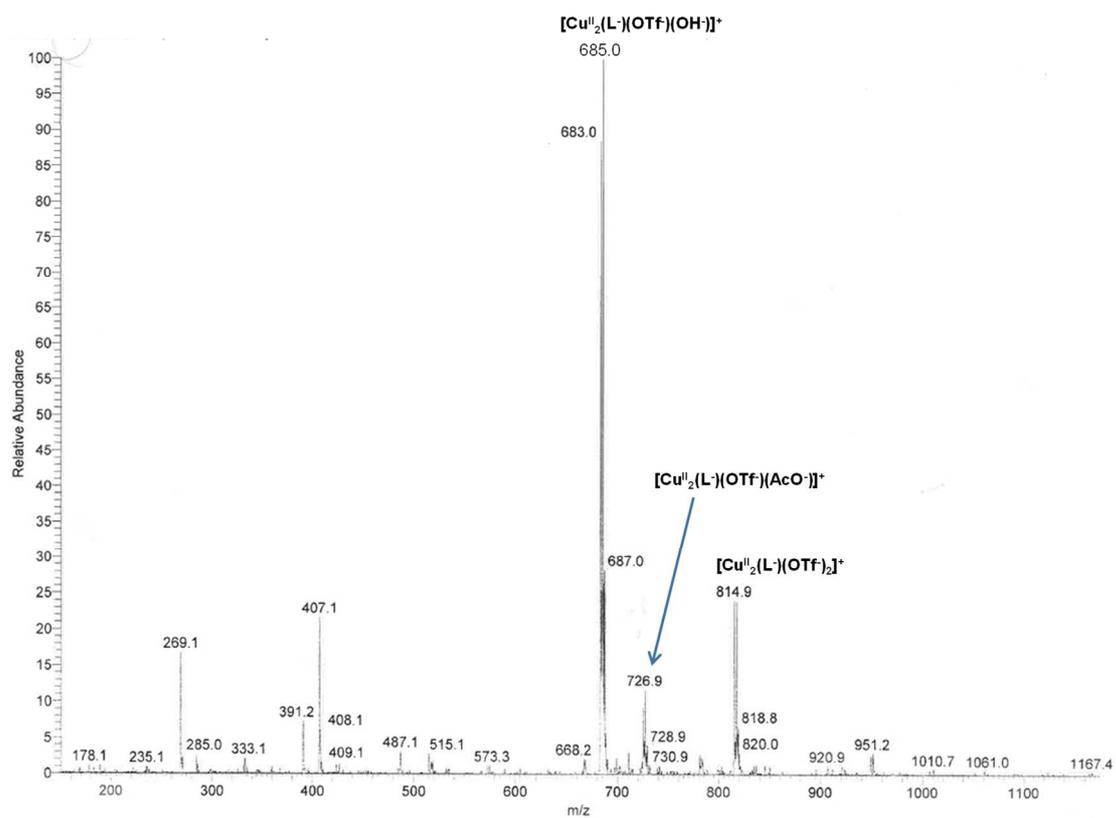


Figure S 5. ESI mass spectrum of **(D)** in acetone after air exposure.

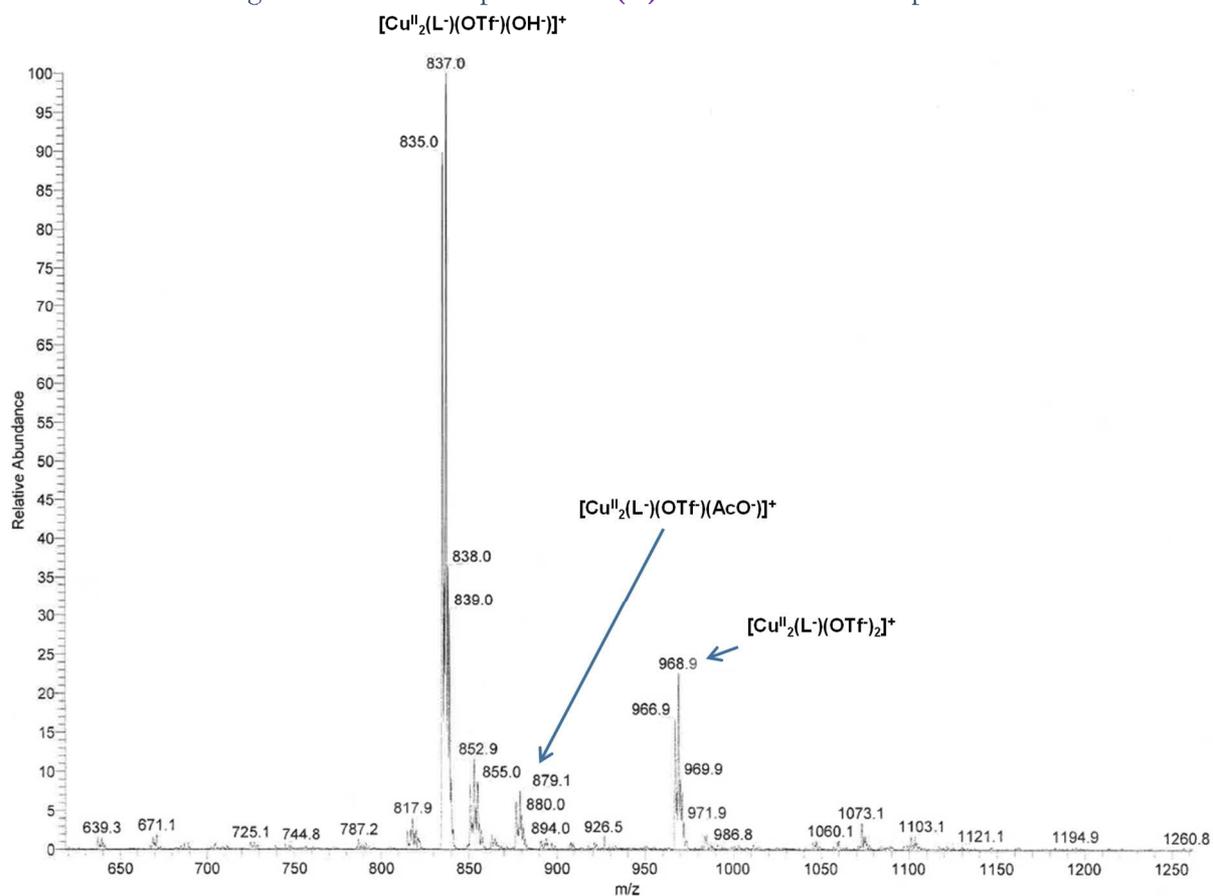


Figure S 6. ESI mass spectrum of **(E)** after air exposure.

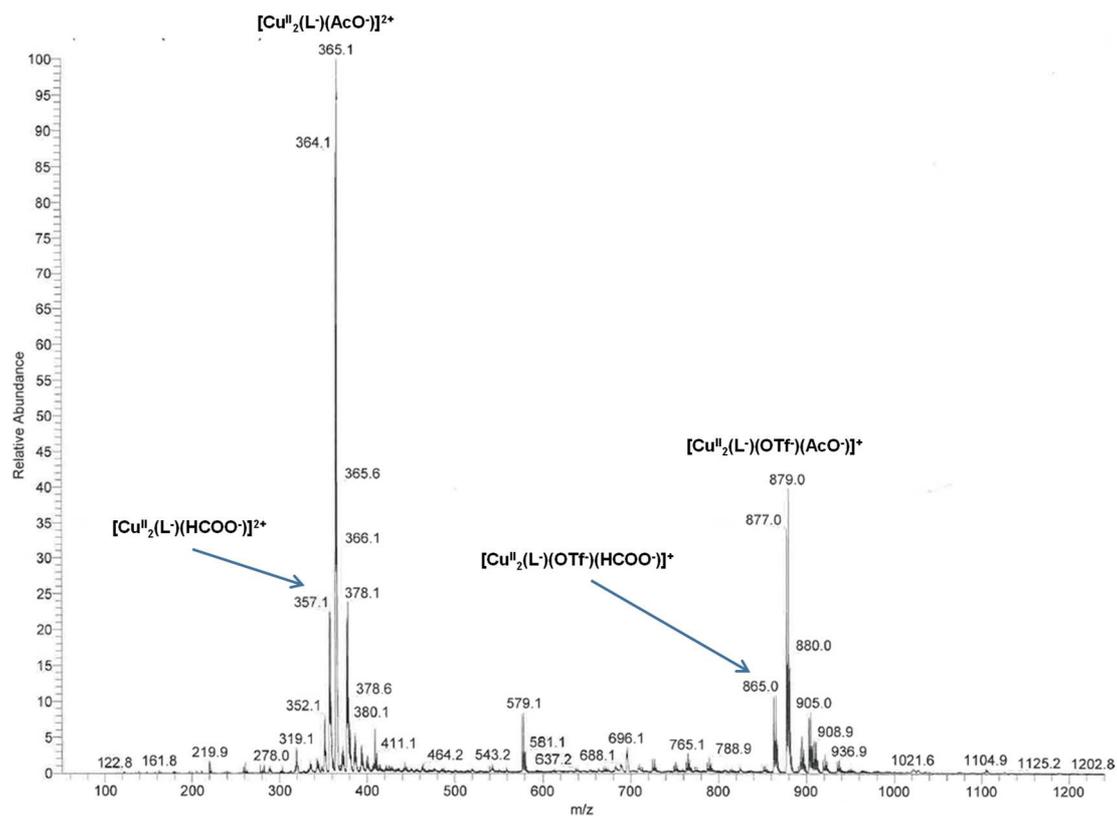


Figure S 7. ESI mass spectrum of **(E)** in acetone after 4 days of air exposure.

**O<sub>2</sub> trapping before catalytic N<sub>2</sub>O reduction tests:**

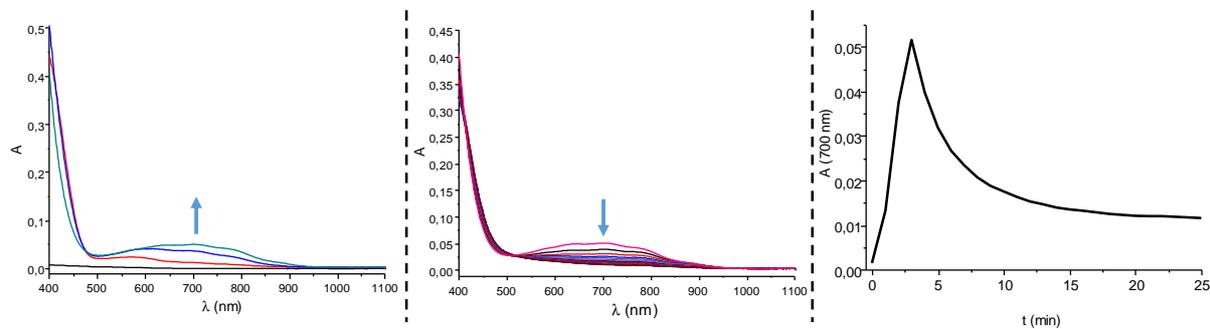


Figure S 8. **(Left)** Corresponding DTBC catechol oxidation by the air after tBuOK addition from 0 to 3 min, black curve = DTBC. **(Middle)** Catechol oxidation from 3 to 25 min. **(Right)** Absorbance evolution at 700 nm upon catechol oxidation.

## Mass spectrometry in deuterated solvents:

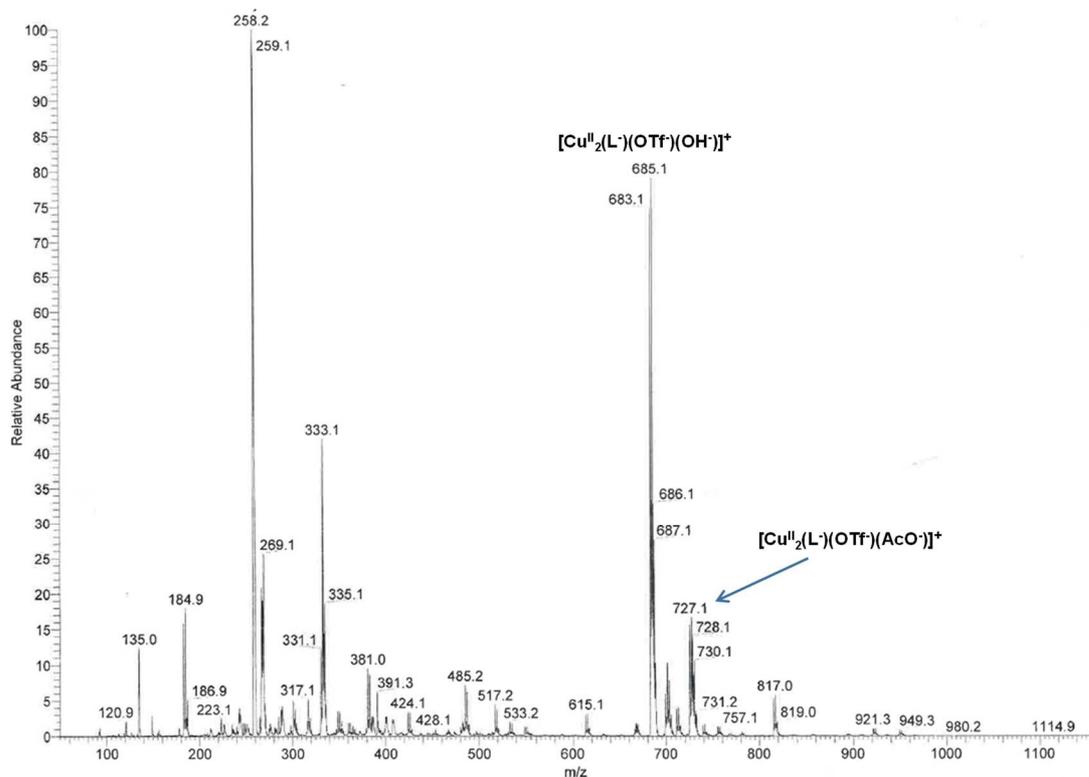


Figure S 9. ESI mass spectrum of **(D)** in deuterated acetone after air exposure.

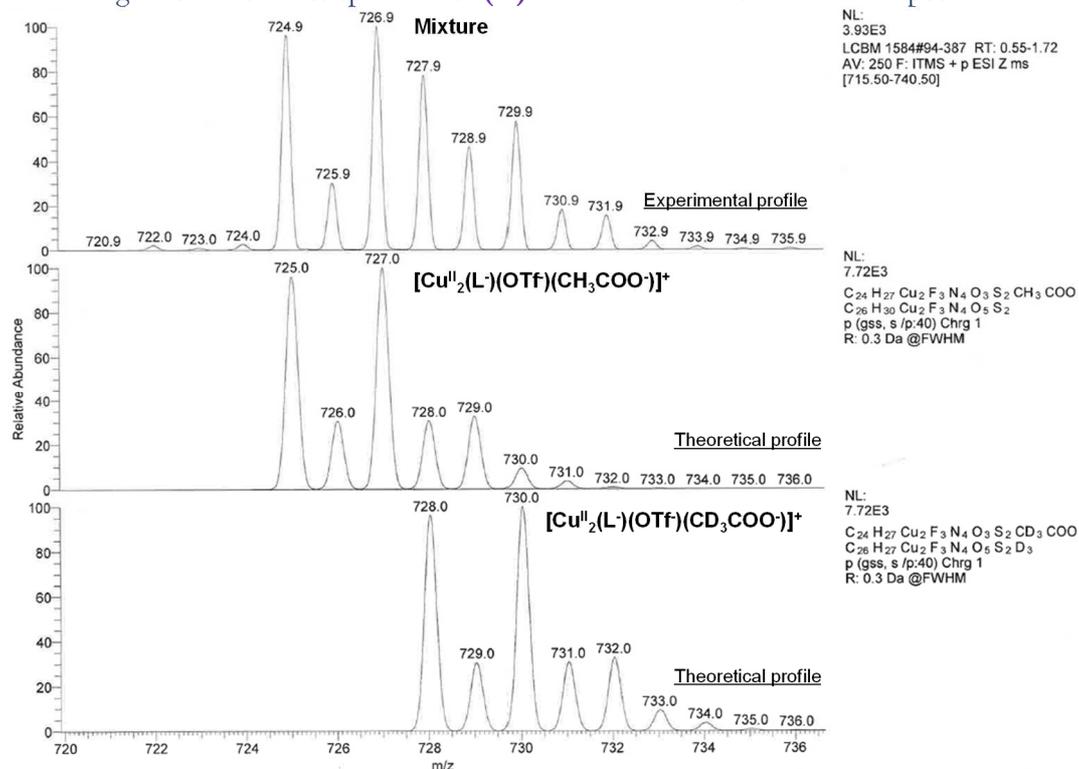


Figure S 10. Calculated ESI profiles for oxidized products containing an acetate ligand (deuterated or not) derived from **(D)**.

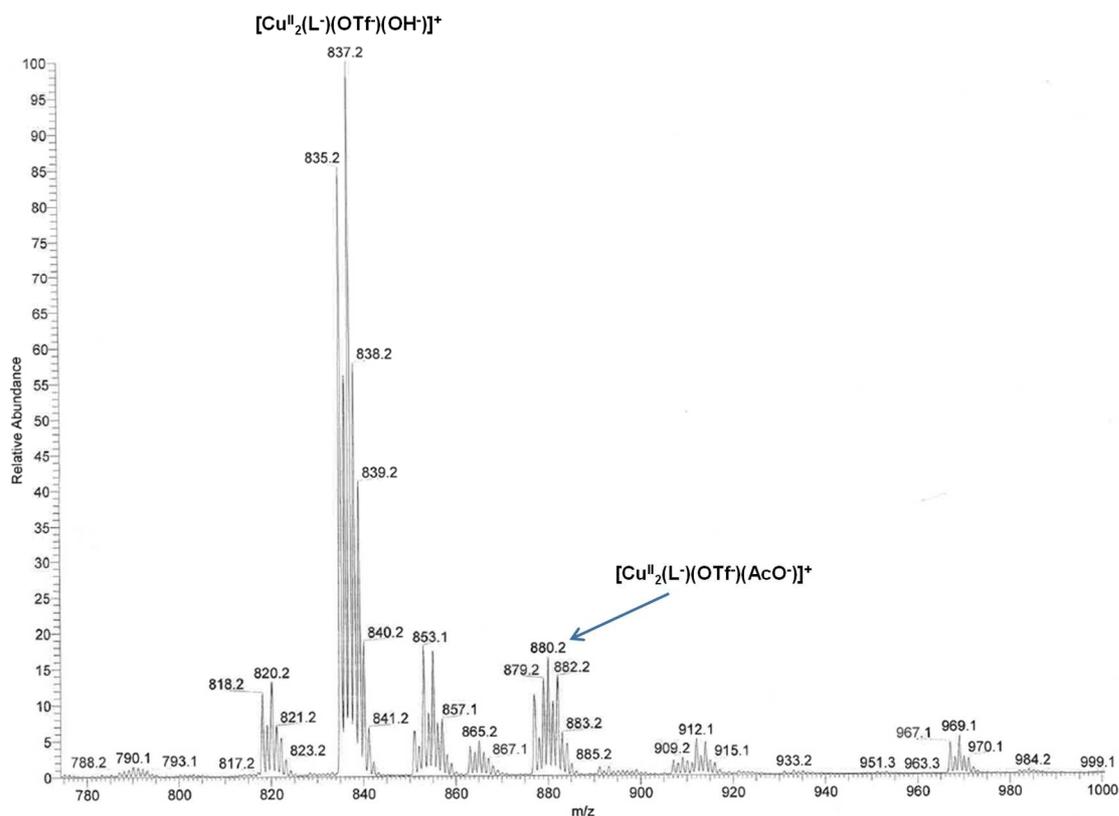


Figure S 11. ESI mass spectrum of **(E)** in deuterated acetone after air exposure.

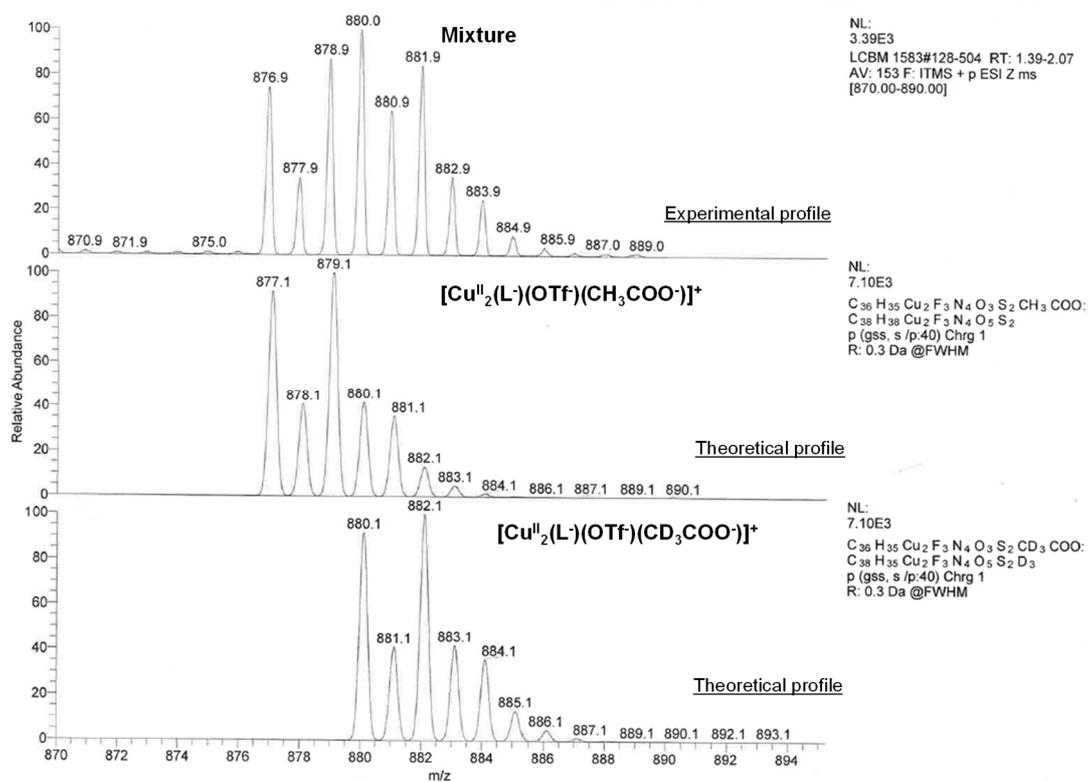


Figure S 12. Calculated ESI profiles for oxidized products containing an acetate ligand (deuterated or not) derived from **(E)**.

## CV of oxidized complexes solutions:

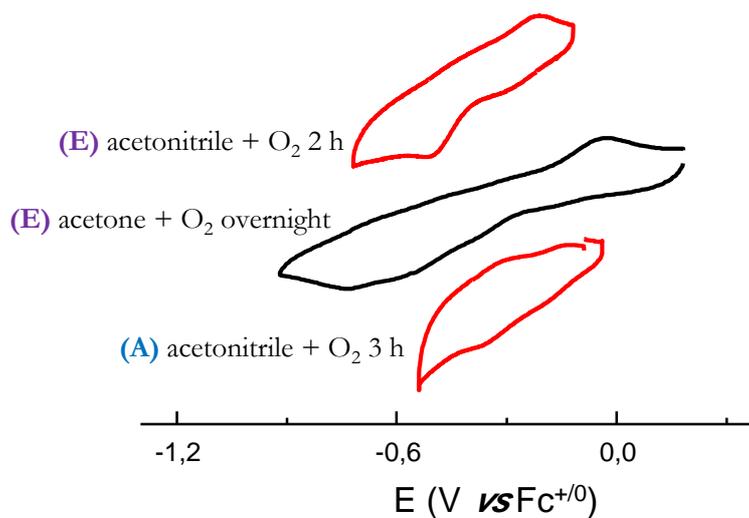


Figure S 13. CV of (E) (acetone and acetonitrile) and (A) (acetonitrile) upon air exposure.

## Oxidation of a tetranuclear copper II complex by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O:

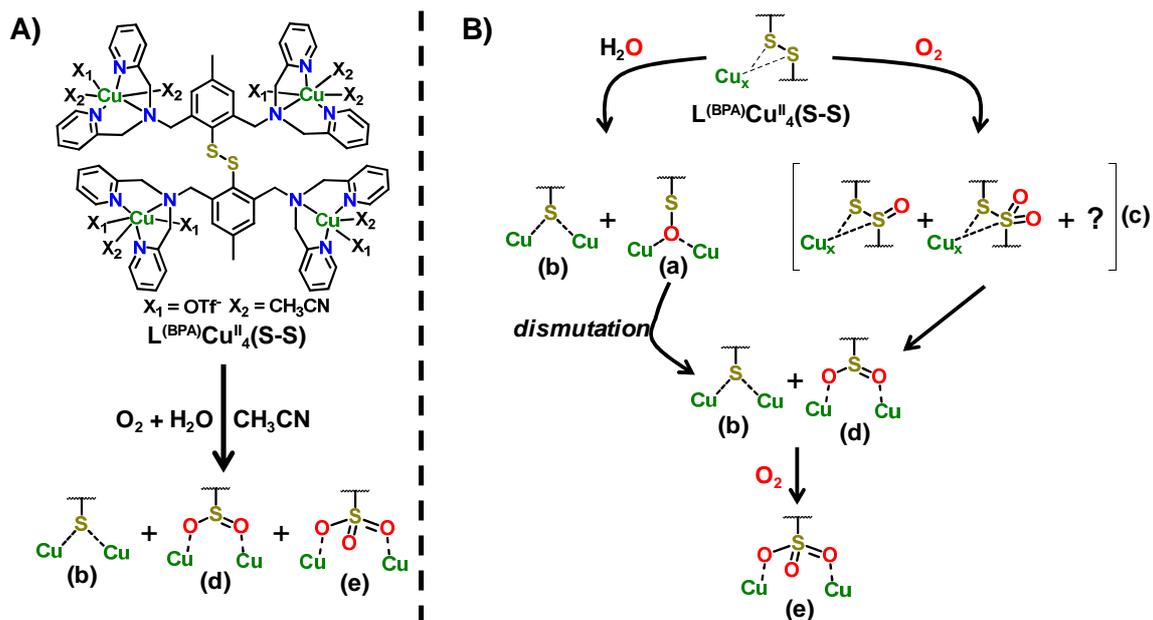


Figure S 14. **A)**  $L^{(BPA)}Cu_4(S-S)$  reactivity with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, **B)** mechanism for (a), (b), (d) and (e) formations.<sup>184</sup>

### O<sub>2</sub> reduction without Cu<sub>2</sub>(μ-S) catalysts:

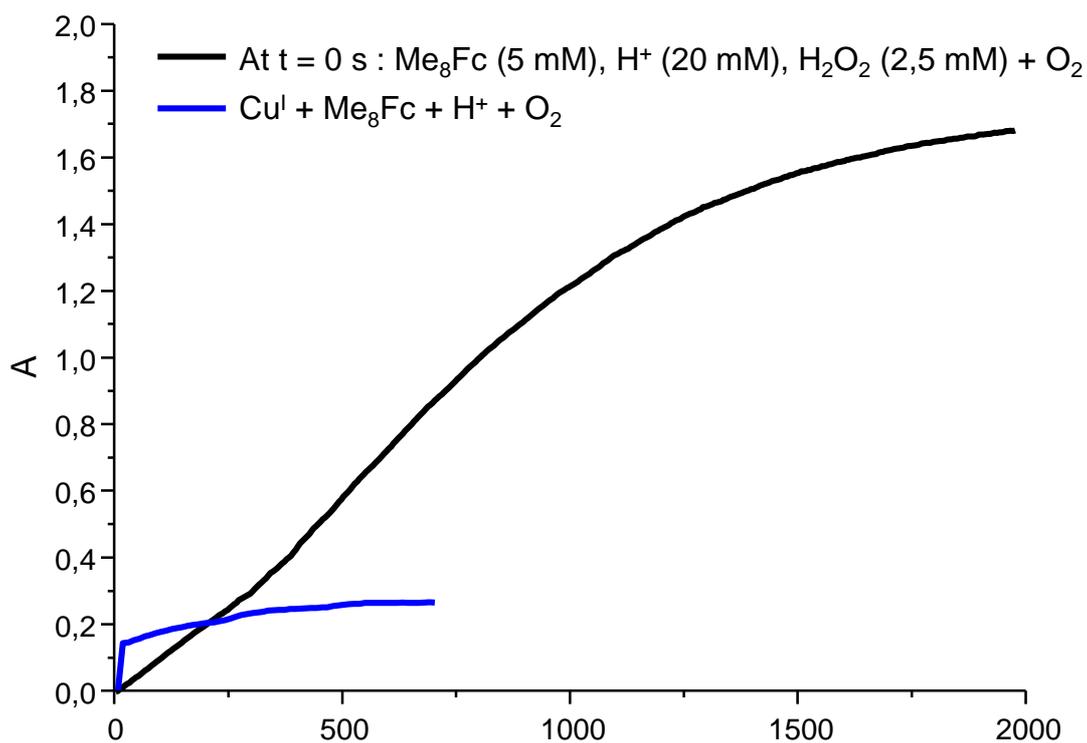


Figure S 15. UV-Vis evolution at 750 nm observed for the mixture of Me<sub>8</sub>Fc + LutHBF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Me<sub>8</sub>Fc + LutHBF<sub>4</sub> + Cu<sup>I</sup>.

### Reactivity between Me<sub>8</sub>Fc and TiOTPyP-H:

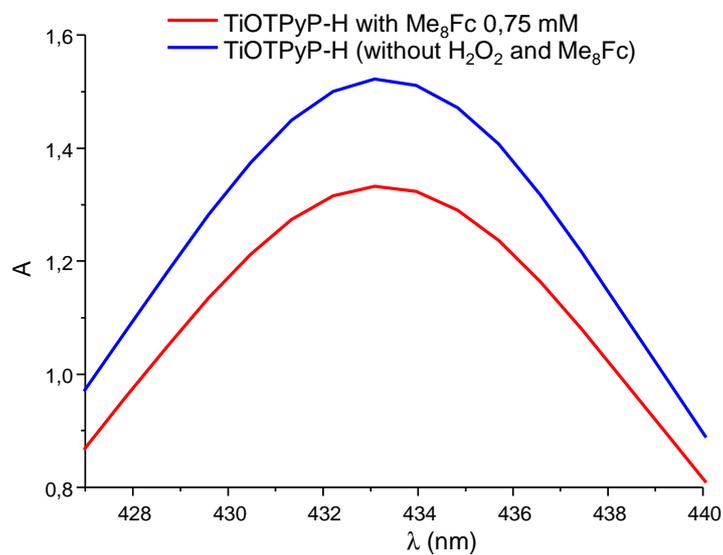


Figure S 16. UV-Vis evolution when a solution of Me<sub>8</sub>Fc is added to a solution of TiOTPyP-H.

## Mass spectrometry at the end of catalysis:

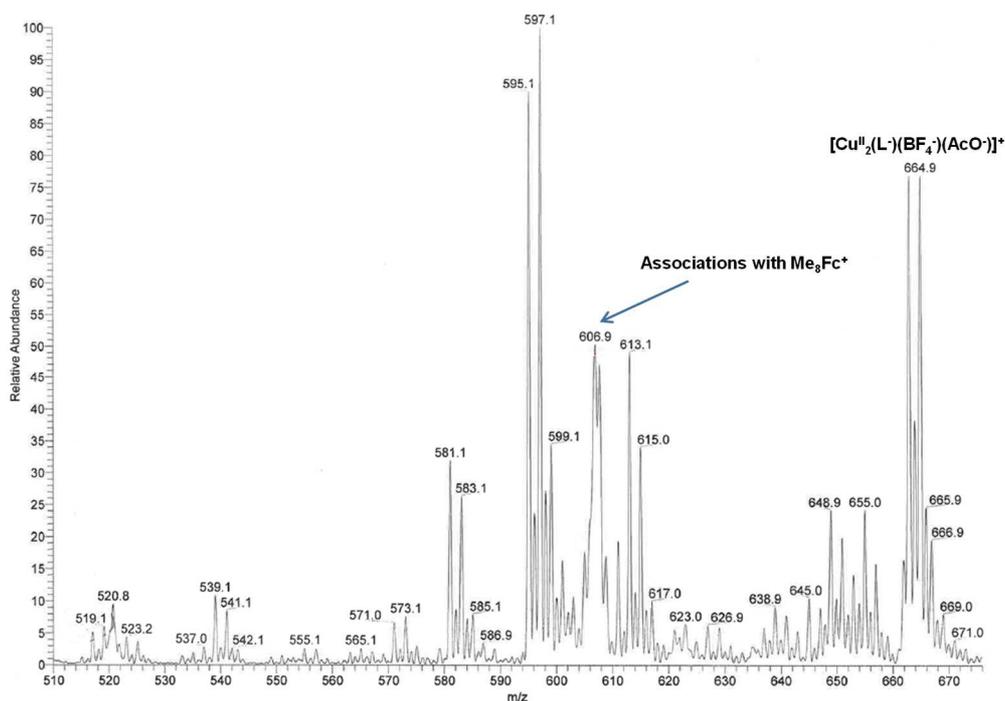


Figure S 17. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with (A) in acetone.

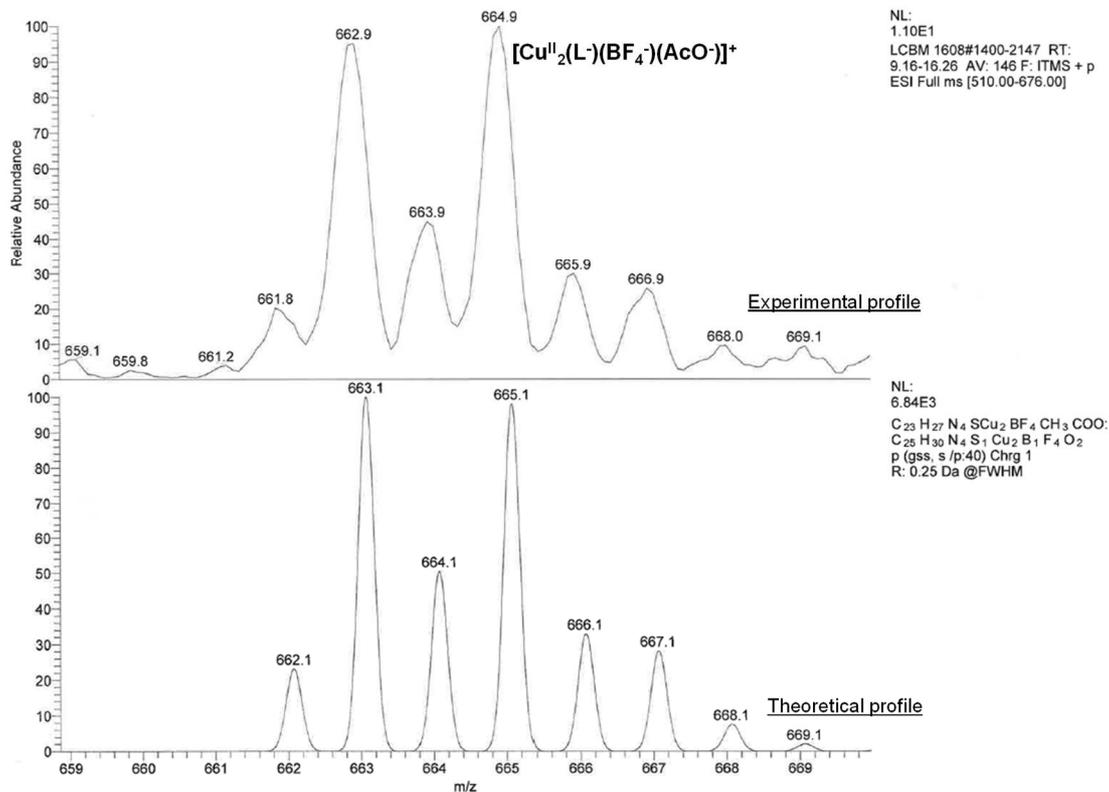


Figure S 18. Calculated ESI profile for an oxidized derivative of (A) with an acetate ligand after the catalysis.

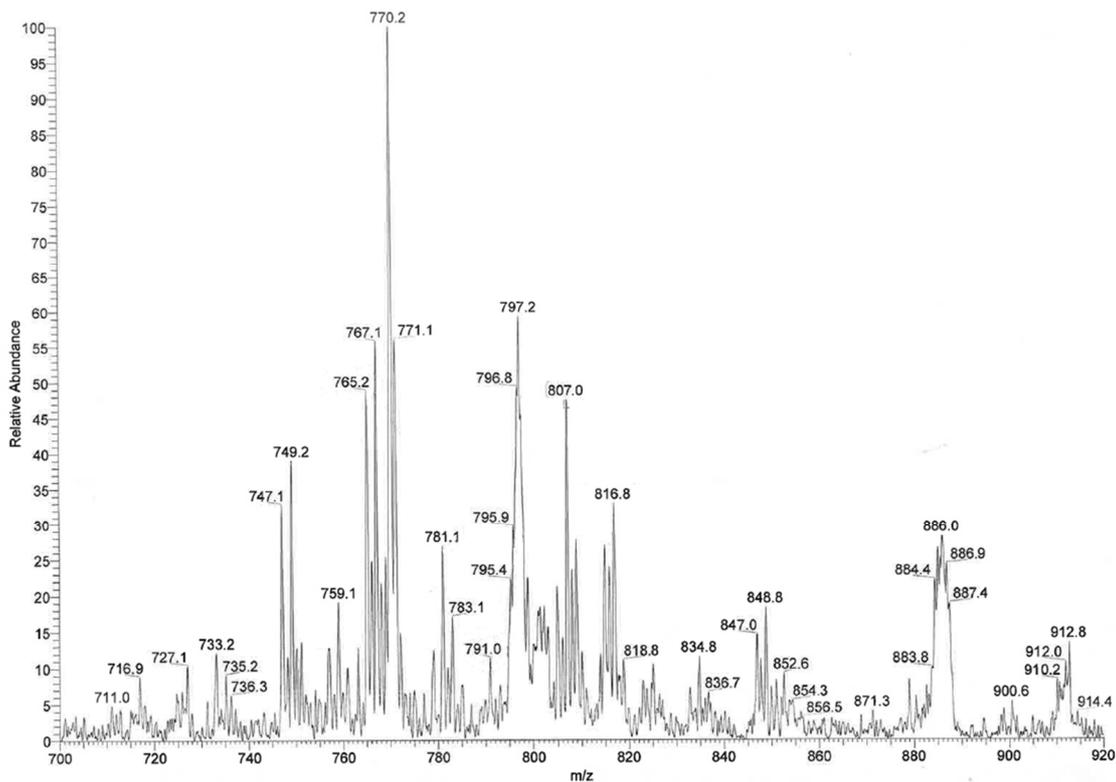


Figure S 19. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with **(E)** in acetone.

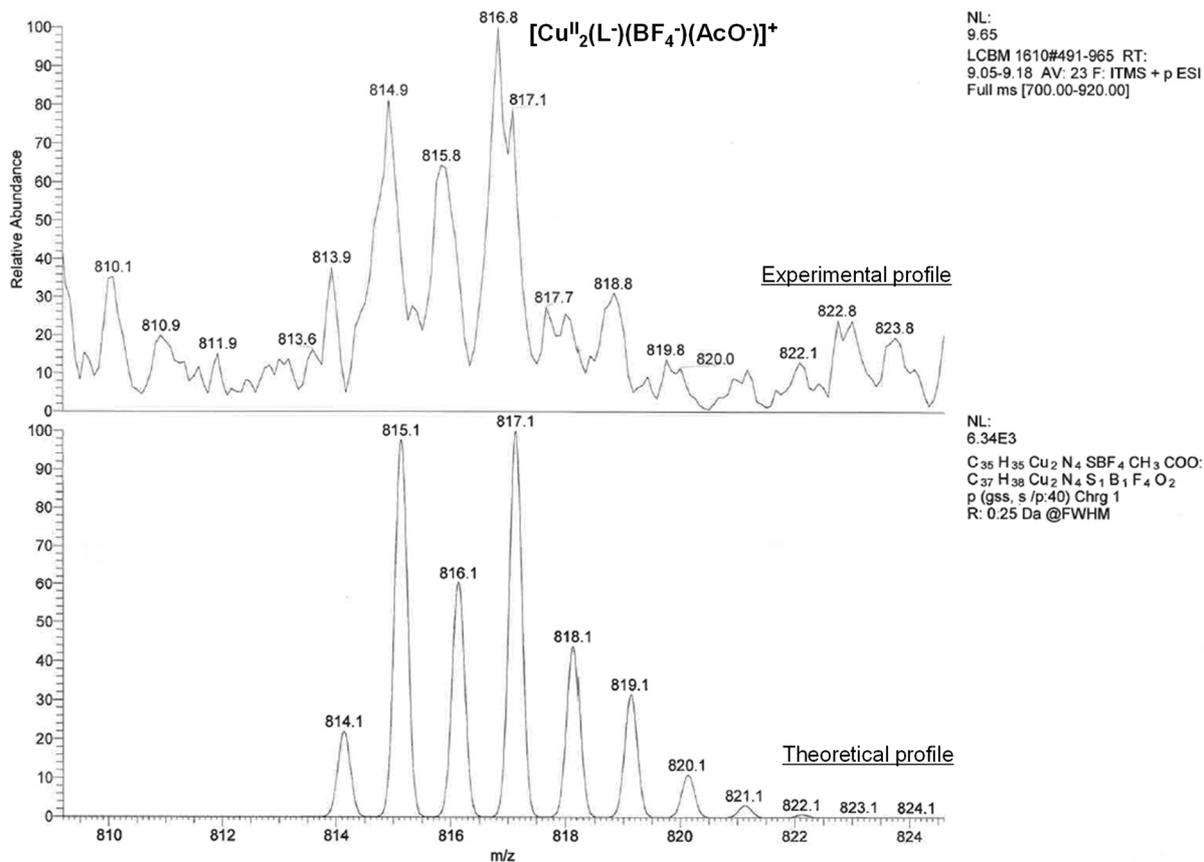


Figure S 20. Calculated ESI profile for an oxidized derivative of **(E)** with an acetate ligand after the catalysis.

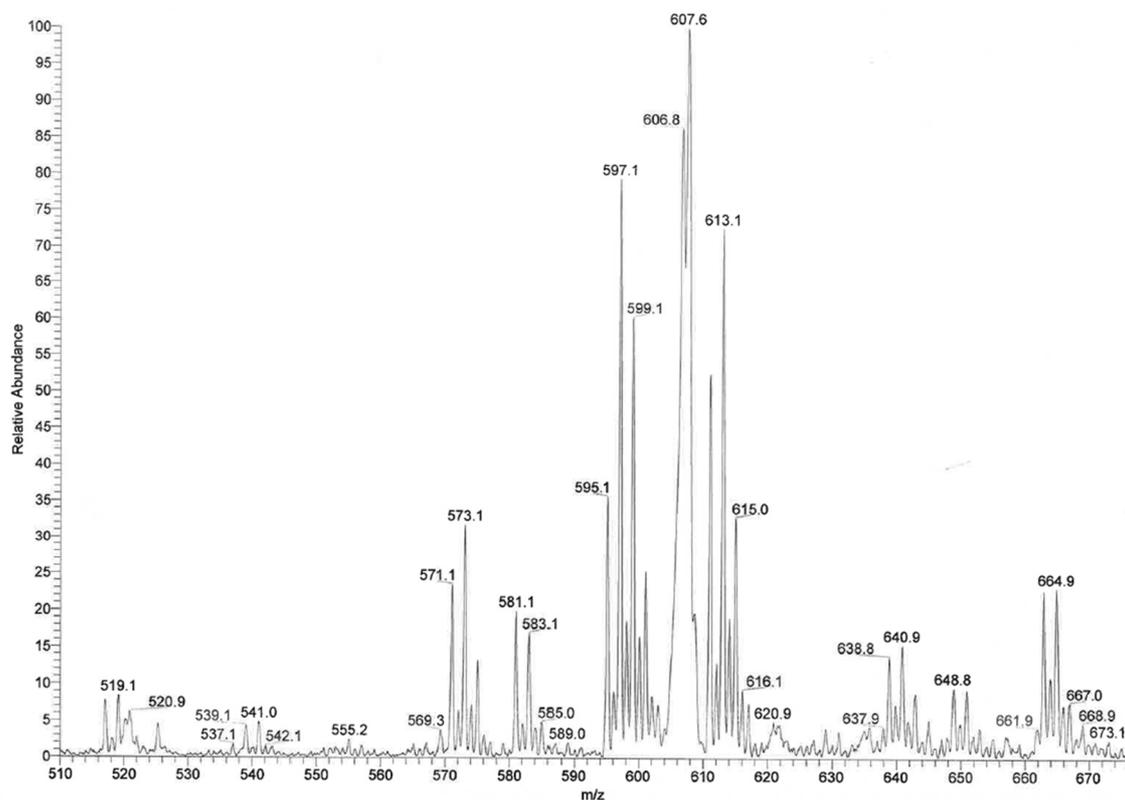


Figure S 21. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with (B) in acetone.

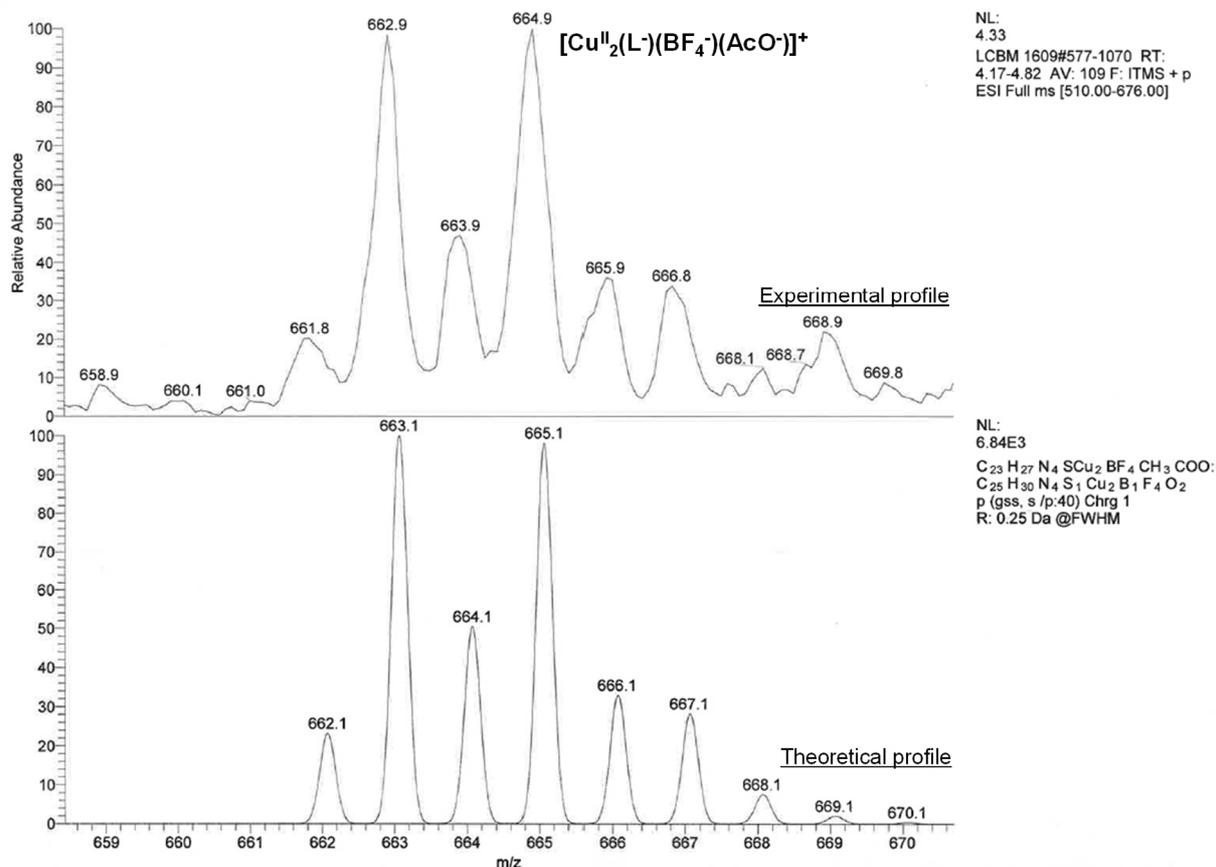


Figure S 22. Calculated ESI profile for an oxidized derivative of (B) with an acetate ligand after the catalysis.

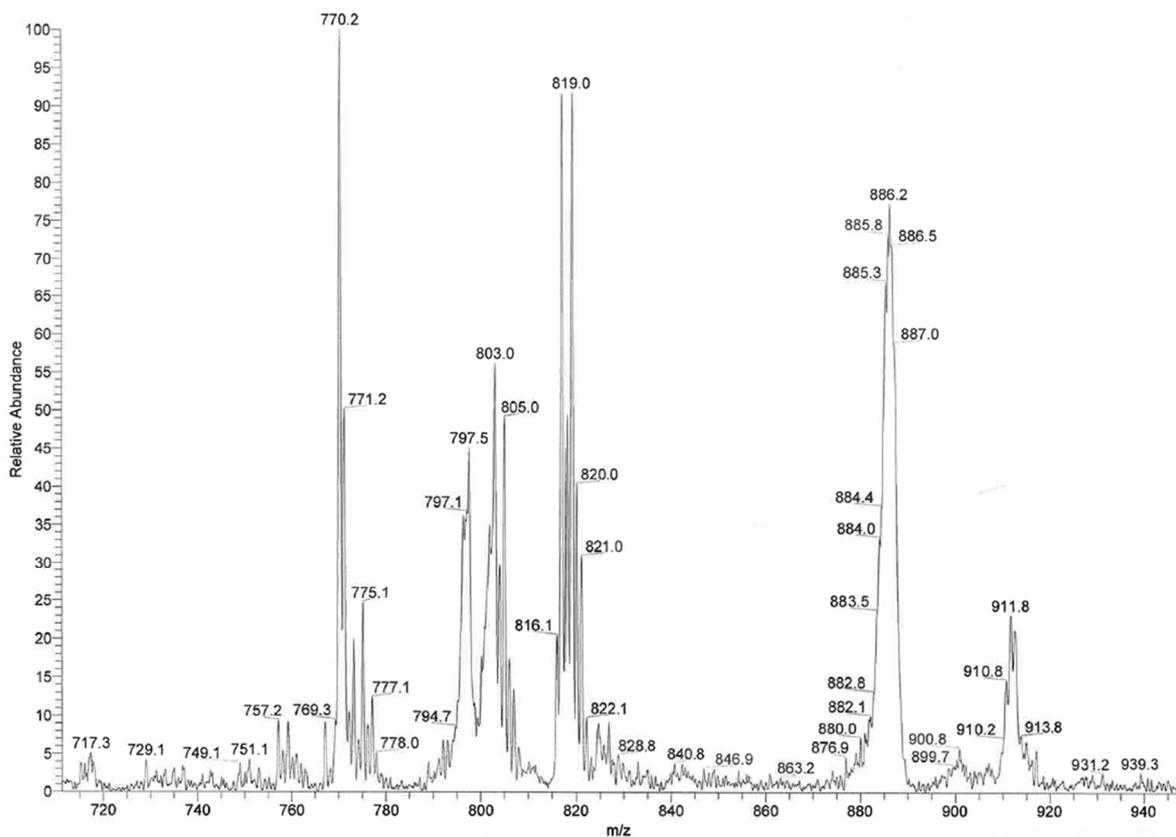


Figure S 23. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with (D) in acetone.

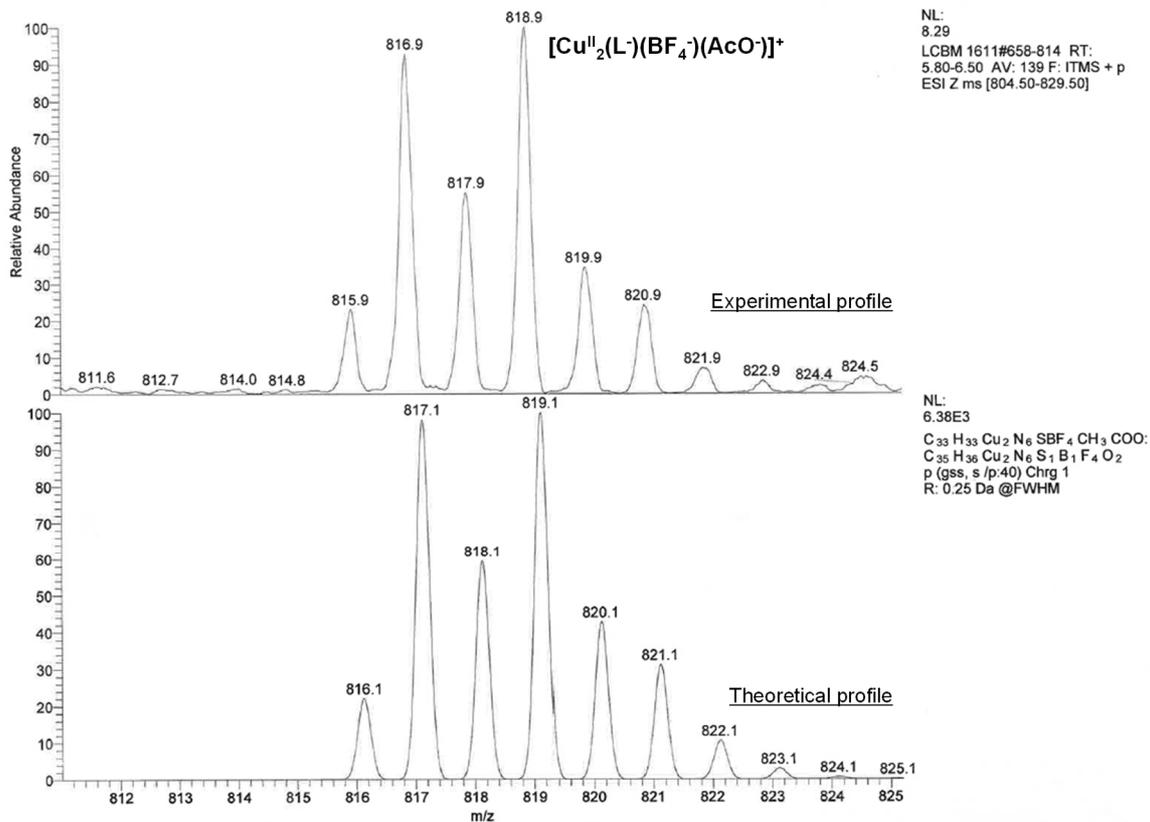


Figure S 24. Calculated ESI profile for an oxidized derivative of **(D)** with an acetate ligand after the catalysis.

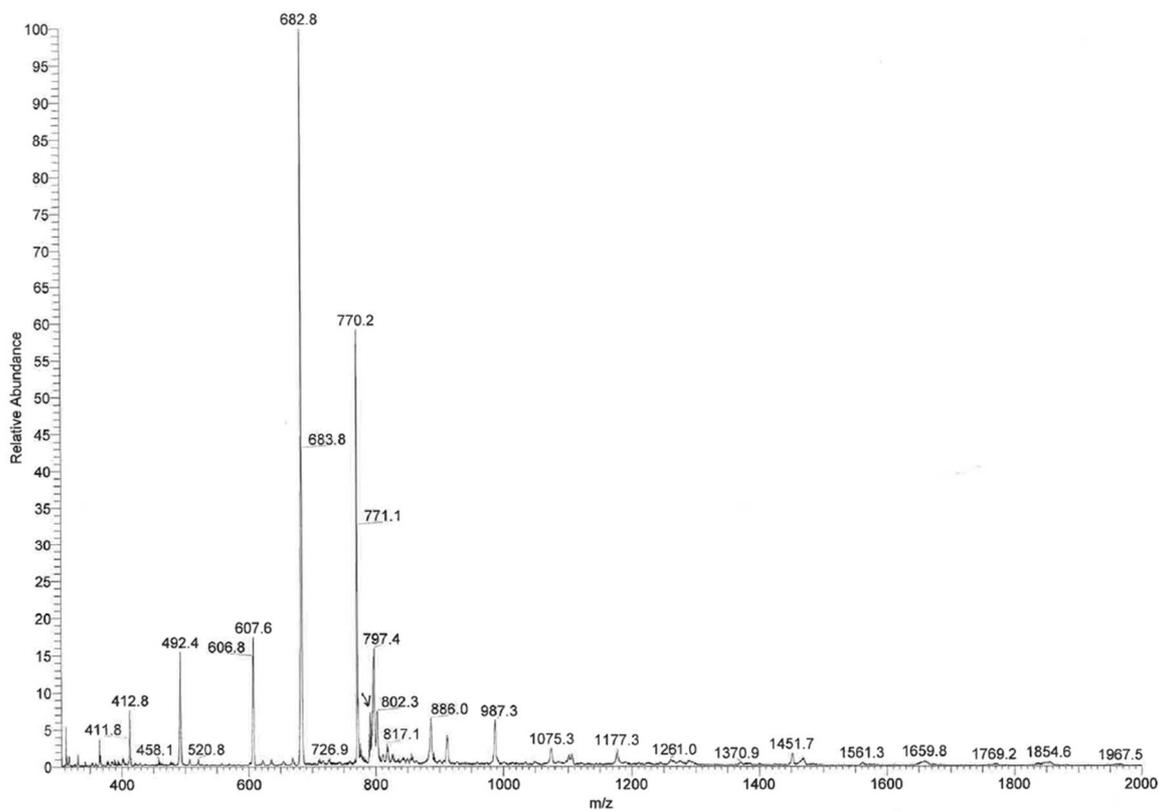


Figure S 25. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with **(A)** in acetonitrile.

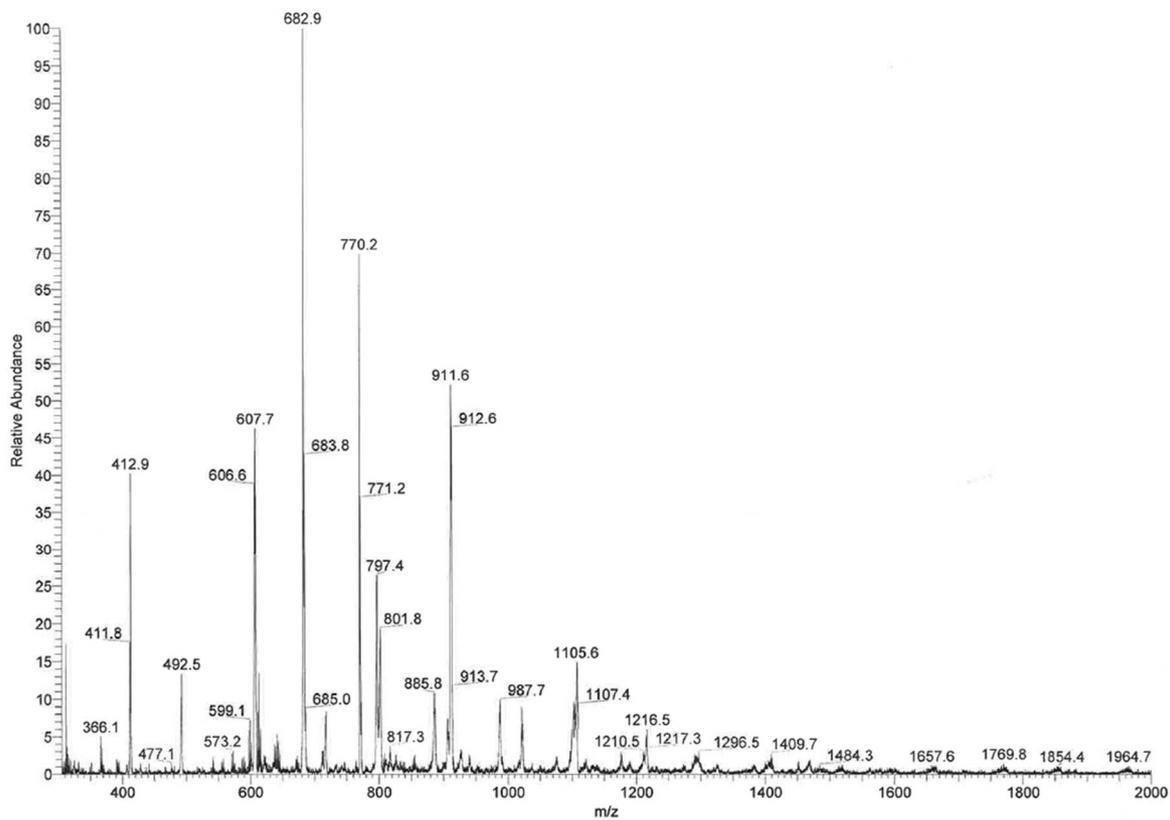


Figure S 26. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with **(D)** in acetonitrile.

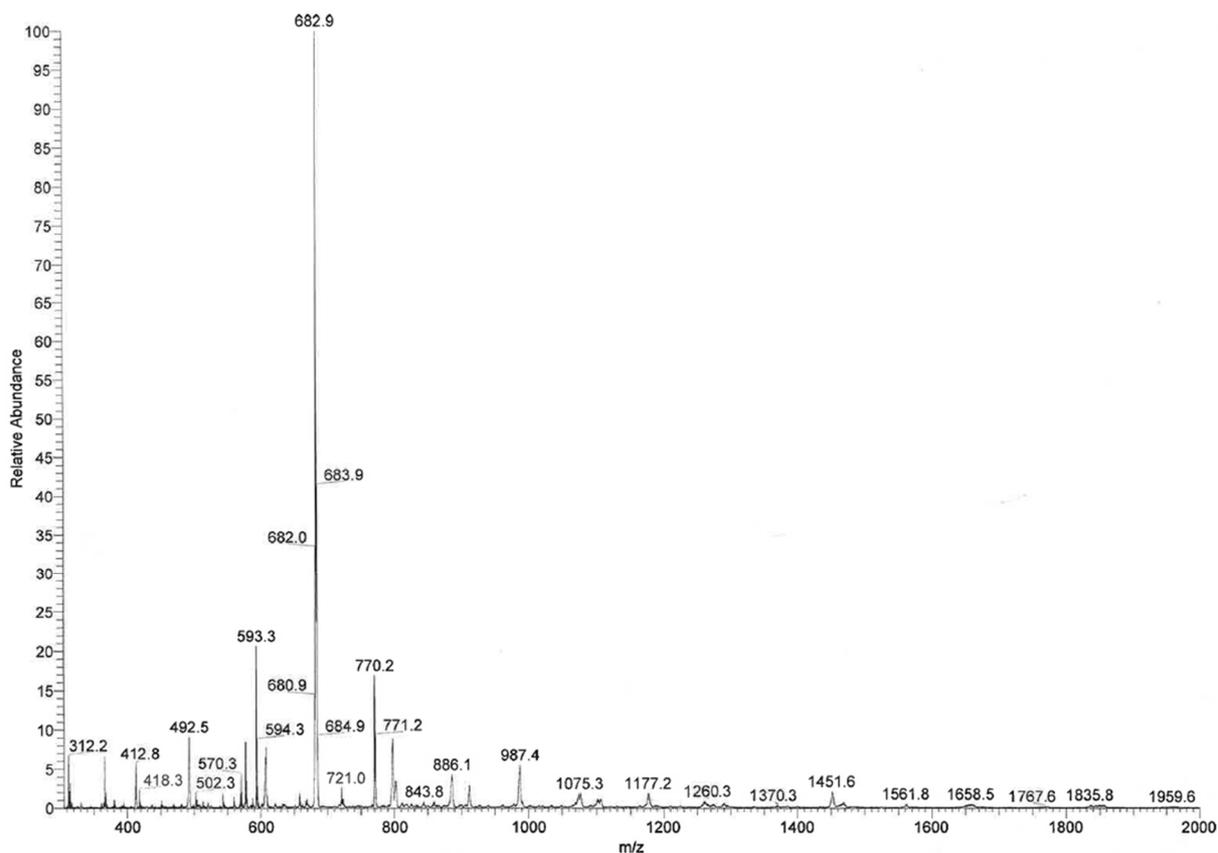


Figure S 27. ESI mass spectrum at the end of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with (B) in acetonitrile.

**Kinetic order determination for catalytic O<sub>2</sub> reduction:**

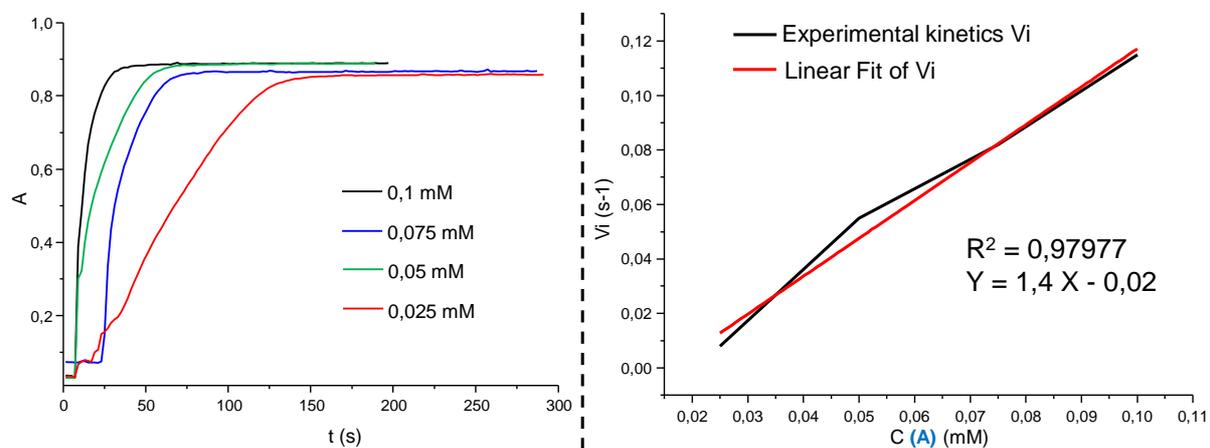


Figure S 28. Kinetic profiles at 750 nm for catalytic O<sub>2</sub> reduction at 0°C using various concentrations of (A) in acetonitrile with [Me<sub>3</sub>Fc] = 2,0 mM, [LutHBF<sub>4</sub>] = 20 mM and kinetic order determination using starting kinetic datas (Vi).

Catalytic O<sub>2</sub> reduction too fast to be characterized:

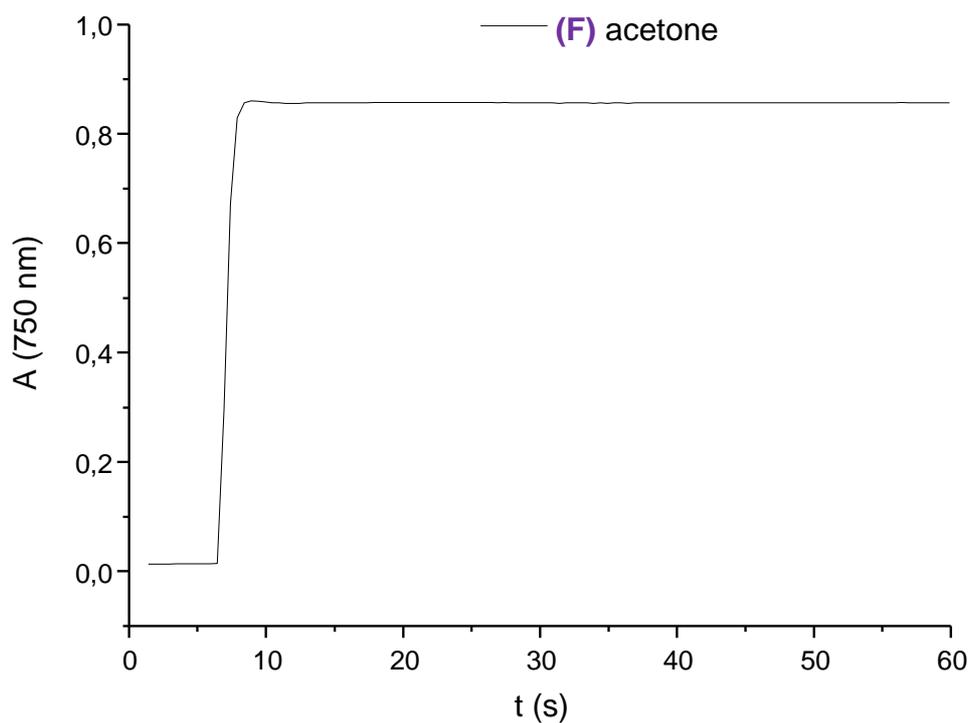


Figure S 29. Time profile at 750 nm of the catalytic O<sub>2</sub> reduction with 20 mM LutHBF<sub>4</sub>, 2.0 mM Me<sub>3</sub>Fc and 0,05 mM of (F) in acetone.

Cyclic voltammetry of a (A):

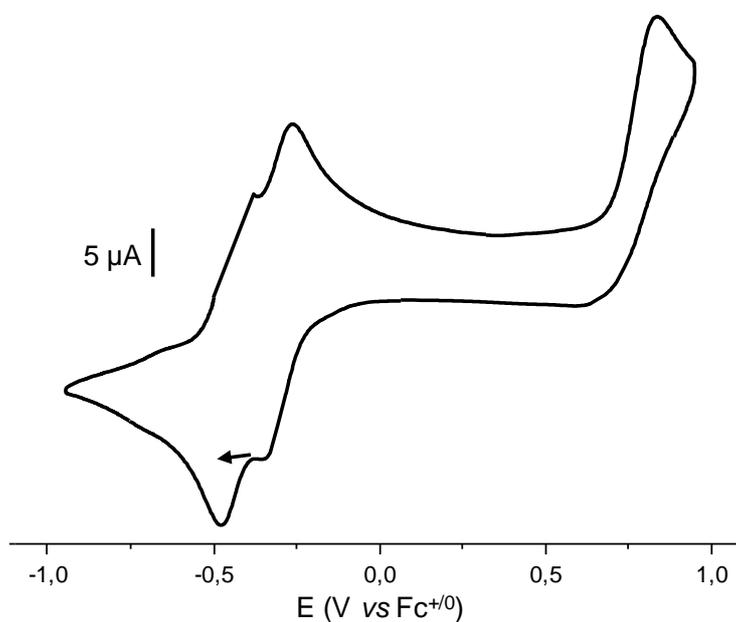


Figure S 30. Cyclic voltammetry of (A) (1,0 mM) in acetonitrile with 0,1 M TBABF<sub>4</sub> as supporting electrolyte and a scan rate of 100 mV.s<sup>-1</sup>.

## X-Ray crystallography data

Table 1: crystallographic data for (E), (E)<sub>ox</sub> and (E)<sub>AcO-</sub>.

	(E)	(E) <sub>ox</sub>	(E) <sub>AcO-</sub>
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>41</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>41</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>40.34</sub> H <sub>41.52</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>4.5</sub> N <sub>4.17</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2.5</sub>
Formula weight	1027.03	1043.03	989.54
T [K]	150.1(5)	150.00(10)	150.00(10)
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1	I2/a	I2/a
a [Å]	11.0301(4)	23.9365(9)	28.1947(9)
b [Å]	13.4863(5)	13.9891(5)	14.4746(6)
c [Å]	15.6024(5)	28.2590(9)	23.4949(7)
α [deg]	71.825(3)	90	90
β [deg]	89.191(3)	101.086(4)	102.079(3)
γ [deg]	79.823(3)	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2168.37(14)	9286.0(6)	9376.1(6)
Z	2	8	8
Density (calculated) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.573	1.492	1.402
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.204	1.128	1.085
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.284 × 0.244 × 0.142	0.191 × 0.143 × 0.081	0.677 × 0.170 × 0.025
Reflections collected	26420	33148	41628
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026	1.039	1.089
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0574, wR <sub>2</sub> = 0.1308	R <sub>1</sub> = 0.0796, wR <sub>2</sub> = 0.2018	R <sub>1</sub> = 0.0859, wR <sub>2</sub> = 0.2487
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0863, wR <sub>2</sub> = 0.1463	R <sub>1</sub> = 0.1336, wR <sub>2</sub> = 0.2388	R <sub>1</sub> = 0.1229, wR <sub>2</sub> = 0.2758

**Table 2: crystallographic data for (C), (A)<sub>ox</sub> and (4).**

	(C)	(A) <sub>ox</sub>	(4)
Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>43</sub> B <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>7</sub> S	C <sub>35</sub> H <sub>34.38</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7.19</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	966.58	991.32	358.41
T [K]	154(8)	149.8(3)	90(1)
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
a [Å]	13.4399(16)	10.7865(2)	8.0729(3)
b [Å]	13.7214(17)	29.1069(6)	9.8805(4)
c [Å]	14.3328(15)	12.9216(3)	11.0153(4)
α [deg]	118.317(12)	90	96.363(3)
β [deg]	96.364(9)	90.469(3)	104.018(3)
γ [deg]	96.668(10)	90	108.327(3)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2269.1(5)	4056.74(16)	792.37(5)
Z	2	4	2
Density (calculated) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.415	1.623	1.502
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.054	1.286	0.356
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.282 × 0.172 × 0.117	0.197 × 0.176 × 0.019	0.422 × 0.263 × 0.059
Reflections collected	26667	36148	19291
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.722	1.019	1.143
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1078, wR <sub>2</sub> = 0.2423	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sub>2</sub> = 0.1029	R <sub>1</sub> = 0.0317, wR <sub>2</sub> = 0.0809
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.2736, wR <sub>2</sub> = 0.2745	R <sub>1</sub> = 0.0965, wR <sub>2</sub> = 0.1177	R <sub>1</sub> = 0.0367, wR <sub>2</sub> = 0.0830

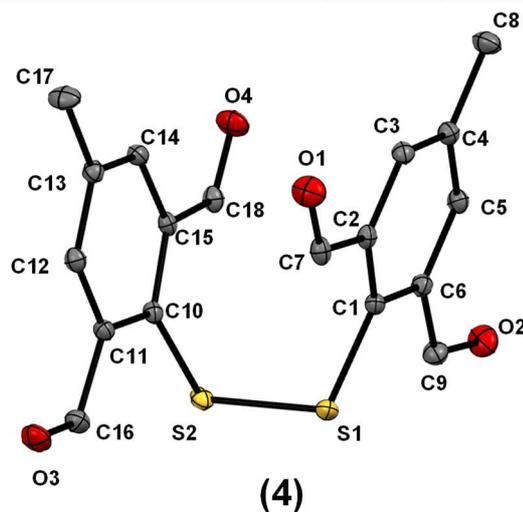
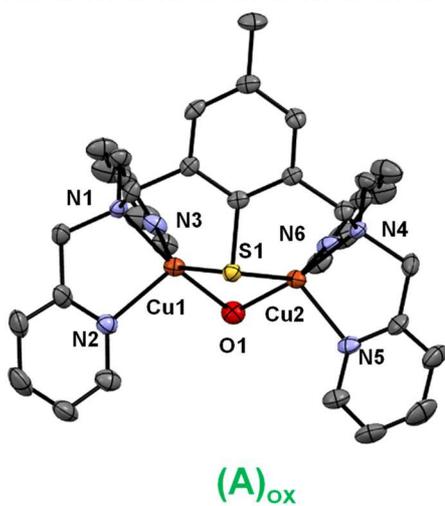
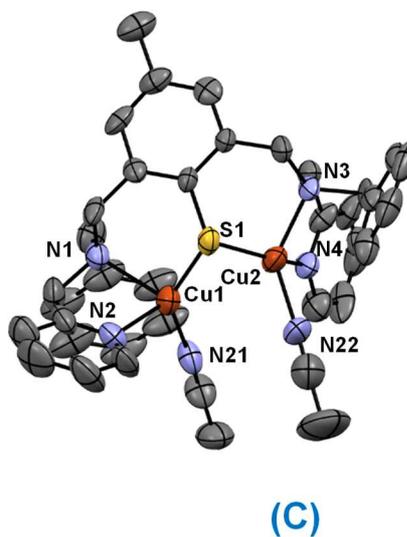
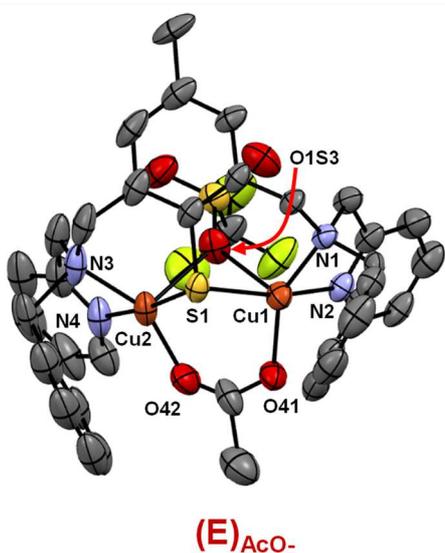
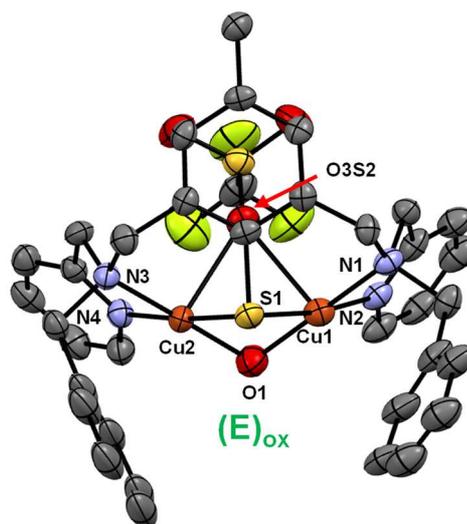
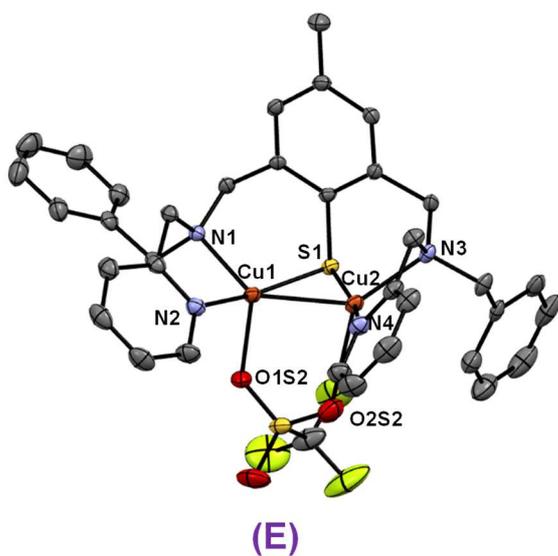


Tableau 24. ORTEP diagram of (E), (E)<sub>ox</sub>, (E)<sub>AcO-</sub>, (C), (A)<sub>ox</sub> and (4) with all non-hydrogen atoms shown as 50 % thermal ellipsoids.

**Table 3: selected bond lengths for (E).****Atom Atom Length/Å**

Cu1	Cu2	2.5475(5)
Cu1	S1	2.1798(8)
Cu1	O1S2	2.176(2)
Cu1	N1	2.043(2)
Cu1	N2	1.959(3)
Cu2	S1	2.1611(8)
Cu2	N3	2.114(3)
Cu2	N4	1.945(3)
S1	C1	1.799(3)
S2	O1S2	1.450(2)
S2	O2S2	1.437(3)
S2	O3S2	1.427(3)
S2	C2S	1.825(4)
F1S2	C2S	1.312(5)
F2S2	C2S	1.317(6)
F3S2	C2S	1.321(5)
N1	C8	1.492(4)
N1	C10	1.484(4)
N1	C16	1.508(4)
N2	C11	1.353(4)
N2	C15	1.341(4)
N3	C9	1.482(4)
N3	C23	1.482(4)
N3	C29	1.494(4)
N4	C24	1.352(4)
N4	C28	1.341(4)

**Table 4: selected bond angles for (E).**

<b>Atom Atom Atom Angle/°</b>	<b>Atom Atom Atom Angle/°</b>		
S1	Cu1	Cu2	53.72(2)
O1S2	Cu1	Cu2	99.82(6)
O1S2	Cu1	S1	100.90(7)
N1	Cu1	Cu2	139.15(7)
N1	Cu1	S1	99.32(7)
N1	Cu1	O1S2	116.63(10)
N2	Cu1	Cu2	111.60(8)
N2	Cu1	S1	160.22(9)
N2	Cu1	O1S2	94.50(10)
N2	Cu1	N1	84.55(10)
S1	Cu2	Cu1	54.41(2)
N2	C15	C14	121.9(3)
N1	C16	C17	114.8(3)
N3	C23	C24	109.8(3)
N4	C24	C23	115.2(3)
N4	C24	C25	122.3(3)
N4	C28	C27	122.4(4)
N3	C29	C30	113.2(3)
N4	C28	C27	122.4(4)
N3	C29	C30	113.2(3)
N4	C28	C27	122.4(4)
N3	C29	C30	113.2(3)

N3	Cu2	Cu1	140.85(7)	N3	C29	C30	113.2(3)
N3	Cu2	S1	99.66(7)	N4	C28	C27	122.4(4)
N4	Cu2	Cu1	114.01(8)	N3	C29	C30	113.2(3)
N4	Cu2	S1	164.67(8)	N3	C29	C30	113.2(3)
N4	Cu2	N3	84.24(11)	N4	C28	C27	122.4(4)
Cu2	S1	Cu1	71.87(3)	N3	C29	C30	113.2(3)
C1	S1	Cu1	95.54(9)	N4	C28	C27	122.4(4)
C1	S1	Cu2	94.69(10)	N3	C29	C30	113.2(3)
C8	N1	Cu1	112.53(17)	N3	C29	C30	113.2(3)
C8	N1	C16	110.3(2)	N4	C28	C27	122.4(4)
C10	N1	Cu1	102.89(18)	N3	C29	C30	113.2(3)
C10	N1	C8	111.4(2)	C15	N2	C11	119.3(3)
C10	N1	C16	111.8(2)	C9	N3	Cu2	111.36(18)
C16	N1	Cu1	107.63(18)	C9	N3	C29	109.5(2)
C11	N2	Cu1	112.0(2)	C23	N3	Cu2	99.17(19)
C15	N2	Cu1	128.1(2)	C15	N2	C11	119.3(3)

**Table 5: selected bond lengths for (E)<sub>ox</sub>.**

**Atom Atom Length/Å**

Cu1	Cu2	2.8506(11)
Cu1	S1	2.3040(19)
Cu1	O1	1.960(5)
Cu1	N1	2.021(5)
Cu1	N2	2.003(5)
Cu2	S1	2.3051(19)
Cu2	O1	1.935(5)
Cu2	N3	2.023(5)
Cu2	N4	1.986(5)
S1	C1	1.769(6)
N1	C7	1.503(8)
N1	C10	1.492(8)
N1	C16	1.514(8)
N2	C11	1.318(9)
N2	C15	1.343(9)
N3	C9	1.493(8)
N3	C23	1.475(8)
N3	C29	1.512(8)
N4	C24	1.340(8)
N4	C28	1.336(9)

**Table 6: selected bond angles for (E)<sub>ox</sub>.**

<b>Atom Atom Atom Angle/°</b>	<b>Atom Atom Atom Angle/°</b>
S1 Cu1 Cu2 51.81(5)	N3 C23 C24 108.4(5)

O1	Cu1	Cu2	42.61(14)	N4	C24	C23	114.0(5)
O1	Cu1	S1	85.20(16)	N4	C24	C25	121.0(6)
O1	Cu1	N1	179.6(2)	N3	C29	C30B	115(2)
O1	Cu1	N2	97.9(2)	C30	C29	N3	113.2(10)
N1	Cu1	Cu2	137.59(15)	C9	N3	C29	108.7(5)
N1	Cu1	S1	95.15(16)	C23	N3	Cu2	103.7(4)
N2	Cu1	Cu2	126.92(16)	C23	N3	C9	110.7(5)
N2	Cu1	S1	172.01(16)	C23	N3	C29	107.8(5)
N2	Cu1	N1	81.8(2)	C29	N3	Cu2	110.2(4)
S1	Cu2	Cu1	51.78(5)	C24	N4	Cu2	113.2(4)
O1	Cu2	Cu1	43.30(15)	C28	N4	Cu2	127.3(5)
O1	Cu2	S1	85.74(16)	C28	N4	C24	119.5(6)
O1	Cu2	N3	179.3(2)	N1	C7	C2	114.6(5)
O1	Cu2	N4	98.1(2)	N3	C9	C6	116.8(5)
N3	Cu2	Cu1	137.21(15)	N1	C10	C11	108.0(5)
N3	Cu2	S1	94.40(15)	N2	C11	C10	115.4(6)
N4	Cu2	Cu1	129.66(15)	N2	C11	C12	121.9(6)
N4	Cu2	S1	174.72(16)	N2	C15	C14	121.0(7)
N4	Cu2	N3	81.8(2)	C17	C16	N1	113.9(6)
Cu1	S1	Cu2	76.41(6)	C11	N2	Cu1	112.0(4)
C1	S1	Cu1	95.8(2)	C11	N2	C15	119.7(6)
C1	S1	Cu2	96.2(2)	C15	N2	Cu1	128.2(5)
Cu2	O1	Cu1	94.1(2)	C9	N3	Cu2	115.6(4)
C7	N1	Cu1	115.4(4)	C10	N1	C16	108.5(5)
C7	N1	C16	108.5(5)	C16	N1	Cu1	111.9(4)
C10	N1	Cu1	102.5(4)	C10	N1	C7	109.7(5)

**Table 7: selected bond lengths for (E)<sub>AcO</sub>.**

**Atom Atom Length/Å**

Cu1	S1	2.2854(12)
Cu1	O41	1.930(4)
Cu1	N1	2.009(4)
Cu1	N2	1.997(3)
Cu1	N41	2.366(16)
Cu2	S1	2.3111(13)
Cu2	O42	1.967(5)
Cu2	N3	2.024(4)
Cu2	N4	2.013(5)
Cu2	N41	2.133(13)
S1	C1	1.777(5)
O41	C41	1.242(7)
O42	C41	1.143(8)
N1	C7	1.488(5)
N1	C10	1.500(6)
N1	C16	1.504(6)

N2	C11	1.337(7)
N2	C15	1.334(6)
N3	C8	1.491(8)
N3	C23	1.474(7)
N3	C29	1.667(11)
N3	C29B	1.376(12)
N4	C24	1.325(8)
N4	C28	1.320(7)
N41	C41	0.883(14)

**Table 8:** selected bond angles for (E)<sub>AcO</sub>..

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
S1	Cu1	N41	77.3(4)	N1	C7	C2	115.0(4)
O41	Cu1	S1	97.55(12)	N3	C8	C6	117.1(4)
O41	Cu1	N1	144.60(17)	C11	C10	N1	108.7(4)
O41	Cu1	N2	90.94(17)	N2	C11	C10	115.0(4)
N1	Cu1	S1	96.95(10)	N2	C11	C12	121.1(5)
N1	Cu1	N41	174.2(4)	C17	C16	N1	115.0(3)
N2	Cu1	S1	165.25(12)	N3	C23	C24	108.5(5)
N2	Cu1	N1	82.71(15)	N4	C24	C23	115.5(5)
N2	Cu1	N41	102.7(4)	N4	C24	C25	121.2(6)
O42	Cu2	S1	98.14(14)	N4	C28	C27	122.0(7)
O42	Cu2	N3	152.82(19)	C30	C29	N3	113.5(7)
O42	Cu2	N4	87.7(2)	N3	C29B	C30B	113.4(9)
N3	Cu2	S1	94.73(13)	C29	N3	Cu2	104.8(5)
N3	Cu2	N41	172.1(5)	C29B	N3	Cu2	113.9(7)
N4	Cu2	S1	173.06(15)	C29B	N3	C8	105.8(6)
N4	Cu2	N3	81.49(18)	C29B	N3	C23	106.0(7)
N4	Cu2	N41	102.9(5)	C24	N4	Cu2	111.9(4)
N41	Cu2	S1	81.6(5)	C28	N4	Cu2	128.8(4)
Cu1	S1	Cu2	88.71(4)	C28	N4	C24	119.3(5)
C1	S1	Cu1	99.05(14)	C2	C1	S1	120.6(3)
C1	S1	Cu2	99.26(16)	C6	C1	S1	119.8(4)
C41	O41	Cu1	122.8(4)	C29	N3	Cu2	104.8(5)
C41	O42	Cu2	132.6(4)	C29B	N3	Cu2	113.9(7)
C7	N1	Cu1	115.7(3)	C29	N3	Cu2	104.8(5)
C7	N1	C10	110.8(3)	C29B	N3	Cu2	113.9(7)
C7	N1	C16	108.7(3)	C29B	N3	C8	105.8(6)
C10	N1	Cu1	103.1(3)	C29B	N3	C23	106.0(7)
C10	N1	C16	108.4(3)	C24	N4	Cu2	111.9(4)
C16	N1	Cu1	109.8(3)	C28	N4	Cu2	128.8(4)
C11	N2	Cu1	112.1(3)	C28	N4	C24	119.3(5)
C15	N2	Cu1	128.5(4)	C2	C1	S1	120.6(3)
C15	N2	C11	119.3(4)	C6	C1	S1	119.8(4)
C8	N3	Cu2	115.8(3)	C29	N3	Cu2	104.8(5)

C8	N3	C29	111.4(5)	C29B	N3	Cu2	113.9(7)
C23	N3	Cu2	103.7(3)	C29B	N3	C8	105.8(6)
C23	N3	C8	111.4(5)	C29B	N3	C23	106.0(7)
C23	N3	C29	109.1(5)				

**Table 9: selected bond lengths for (C).**

**Atom Atom Length/Å**

Cu1	Cu2	2.892(2)
Cu1	S1	2.183(3)
Cu1	N1	2.019(9)
Cu1	N2	1.979(11)
Cu1	N41	2.039(12)
Cu2	S1	2.220(4)
Cu2	N3	2.193(10)
Cu2	N4	2.127(11)
Cu2	N42	1.930(12)
S1	C1	1.785(12)
N1	C7	1.480(13)
N1	C10	1.486(14)
N1	C16	1.513(13)
N2	C11	1.367(15)
N2	C15	1.313(15)
N3	C8	1.493(14)
N3	C23	1.499(15)
N3	C29	1.496(15)
N4	C24	1.336(16)
N4	C28	1.309(16)
N41	C41	1.108(18)
N42	C43	1.112(15)

**Table 10: selected bond angles for (C).**

Atom Atom Atom Angle/°				Atom Atom Atom Angle/°			
S1	Cu1	Cu2	49.48(10)	C24	C23	N3	109.4(11)
N1	Cu1	Cu2	136.8(3)	N4	C24	C23	118.3(13)
N1	Cu1	S1	97.3(3)	N4	C24	C25	116.6(15)
N1	Cu1	N41	133.2(4)	N4	C28	C27	122.5(15)
N2	Cu1	Cu2	112.4(3)	N3	C29	C30B	115.0(19)
N2	Cu1	S1	152.2(3)	N41	C41	C42	179(2)
N2	Cu1	N1	84.5(4)	N42	C43	C44	177.3(18)
N2	Cu1	N41	96.7(5)	N43	C45	C46	167.0
N41	Cu1	Cu2	85.9(3)	N43A	C45A	C46A	167.0
N41	Cu1	S1	101.9(4)	N43A	C45A	C46A	167.0
S1	Cu2	Cu1	48.39(8)	N41	C41	C42	179(2)
N3	Cu2	Cu1	124.8(3)	N42	C43	C44	177.3(18)

N3	Cu2	S1	99.8(3)	N43	C45	C46	167.0
N4	Cu2	Cu1	141.7(4)	N43A	C45A	C46A	167.0
N4	Cu2	S1	104.6(3)	N43A	C45A	C46A	167.0
N4	Cu2	N3	80.8(5)	N41	C41	C42	179(2)
N42	Cu2	Cu1	89.5(3)	N42	C43	C44	177.3(18)
N42	Cu2	S1	135.7(3)	N43	C45	C46	167.0
N42	Cu2	N3	118.6(4)	N43A	C45A	C46A	167.0
N42	Cu2	N4	102.7(4)	N43A	C45A	C46A	167.0
Cu1	S1	Cu2	82.13(13)	N43	C45	C46	167.0
C1	S1	Cu1	101.2(4)	N43A	C45A	C46A	167.0
C1	S1	Cu2	104.9(4)	N43A	C45A	C46A	167.0
C7	N1	Cu1	114.6(7)	N43	C45	C46	167.0
C7	N1	C10	111.5(10)	N43A	C45A	C46A	167.0
C7	N1	C16	109.6(9)	N43A	C45A	C46A	167.0
C10	N1	Cu1	102.6(7)	N43A	C45A	C46A	167.0
C10	N1	C16	108.4(9)	N43A	C45A	C46A	167.0
C16	N1	Cu1	109.8(7)	N43A	C45A	C46A	167.0
C11	N2	Cu1	111.3(9)	N43A	C45A	C46A	167.0
C15	N2	Cu1	133.0(11)	N43	C45	C46	167.0
C15	N2	C11	115.6(12)	N43A	C45A	C46A	167.0
C8	N3	Cu2	106.3(7)	N43A	C45A	C46A	167.0
C8	N3	C23	109.4(9)	N43A	C45A	C46A	167.0
C8	N3	C29	109.2(10)	N43A	C45A	C46A	167.0
C23	N3	Cu2	102.2(7)	N43A	C45A	C46A	167.0
C29	N3	Cu2	119.6(7)	C43	N42	Cu2	176.7(12)
C29	N3	C23	109.7(11)	N1	C7	C2	114.9(11)
C24	N4	Cu2	110.4(11)	C11	C10	N1	111.3(10)
C28	N4	Cu2	125.2(11)	N2	C11	C10	114.9(11)
C28	N4	C24	122.7(13)	N2	C11	C12	122.5(13)
C41	N41	Cu1	175.4(16)	N2	C15	C14	125.3(15)

**Table 11: selected bond lengths for (A)<sub>ox</sub>.**

Atom	Atom	Length/Å
Cu1	Cu2	2.8864(7)
Cu1	S1	2.3431(10)
Cu1	O1	1.941(3)
Cu1	N4	2.055(3)
Cu1	N5	2.152(4)
Cu1	N6	2.016(3)
Cu2	S1	2.3380(11)
Cu2	O1	1.955(3)
Cu2	N1	2.065(3)
Cu2	N2	2.025(3)
Cu2	N3	2.164(3)
S1	C1	1.774(4)

N1	C7	1.492(4)
N1	C10	1.498(5)
N1	C16	1.496(4)
N2	C11	1.323(5)
N2	C15	1.348(5)
N3	C17	1.332(5)
N3	C21	1.332(5)
N4	C8	1.499(5)
N4	C22	1.491(5)
N4	C28	1.492(5)
N5	C23	1.342(5)
N5	C27	1.345(5)
N6	C29	1.345(5)
N6	C33	1.338(5)

**Table 12: selected bond angles for (A)<sub>ox</sub>.**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
S1	Cu1	Cu2	51.85(3)	N1	C7	C2	113.1(3)
O1	Cu1	Cu2	42.37(8)	C6	C8	N4	112.9(3)
O1	Cu1	S1	84.90(8)	N1	C10	C11	108.6(3)
O1	Cu1	N4	169.35(13)	N2	C11	C10	114.9(4)
O1	Cu1	N5	109.09(12)	N2	C11	C12	122.4(4)
O1	Cu1	N6	92.14(12)	N2	C15	C14	121.0(5)
N4	Cu1	Cu2	131.55(9)	N1	C16	C17	112.1(3)
N4	Cu1	S1	95.82(9)	N3	C17	C16	116.1(4)
N4	Cu1	N5	81.35(13)	N3	C17	C18	121.9(4)
N5	Cu1	Cu2	131.82(9)	N3	C21	C20	123.3(5)
N5	Cu1	S1	98.46(9)	C23	C22	N4	111.8(3)
N6	Cu1	Cu2	107.13(10)	N5	C23	C22	115.0(4)
N6	Cu1	S1	147.95(10)	N5	C23	C24	121.7(4)
N6	Cu1	N4	81.59(13)	N5	C27	C26	123.3(4)
N6	Cu1	N5	112.55(13)	N4	C28	C29	109.8(3)
S1	Cu2	Cu1	52.01(3)	N6	C29	C28	115.3(3)
O1	Cu2	Cu1	42.02(7)	N6	C29	C30	121.4(4)
O1	Cu2	S1	84.75(8)	C29	N6	Cu1	114.4(3)
O1	Cu2	N1	171.63(12)	C33	N6	Cu1	126.5(3)
O1	Cu2	N2	94.15(13)	C33	N6	C29	119.0(4)
O1	Cu2	N3	106.03(13)	C2	C1	S1	120.0(3)
N1	Cu2	Cu1	133.19(8)	C6	C1	S1	119.8(3)
N1	Cu2	S1	95.70(9)	C28	N4	Cu1	106.4(2)
N1	Cu2	N3	82.12(13)	C28	N4	C8	110.8(3)
N2	Cu2	Cu1	108.03(10)	C23	N5	Cu1	111.2(3)
N2	Cu2	S1	147.40(9)	C23	N5	C27	117.9(4)
N2	Cu2	N1	80.95(14)	C27	N5	Cu1	129.5(3)
N2	Cu2	N3	110.58(12)	C21	N3	Cu2	129.4(3)

N3	Cu2	Cu1	131.10(10)	C8	N4	Cu1	114.3(2)
N3	Cu2	S1	100.94(9)	C22	N4	Cu1	106.0(2)
Cu2	S1	Cu1	76.14(3)	C22	N4	C8	109.5(3)
C1	S1	Cu1	99.18(12)	C22	N4	C28	109.6(3)
C1	S1	Cu2	98.60(13)	C11	N2	Cu2	115.7(3)
Cu1	O1	Cu2	95.61(12)	C11	N2	C15	119.5(4)
C7	N1	Cu2	114.2(2)	C15	N2	Cu2	124.3(3)
C7	N1	C10	110.4(3)	C17	N3	Cu2	110.7(3)
C7	N1	C16	108.7(3)	C17	N3	C21	118.7(4)
C10	N1	Cu2	107.2(2)	C16	N1	C10	109.2(3)
C16	N1	Cu2	106.9(2)				

**Table 13: bond lengths for (4).**

Atom Atom Length/Å			Atom Atom Length/Å		
S1	S2	2.0814(5)	C4	C8	1.4993(17)
S1	C1	1.7823(12)	C5	C6	1.3932(17)
S2	C10	1.7826(12)	C6	C9	1.4871(17)
O1	C7	1.2087(16)	C10	C11	1.4062(16)
O2	C9	1.2116(16)	C10	C15	1.4053(16)
O3	C16	1.2059(16)	C11	C12	1.3931(17)
O4	C18	1.2126(15)	C11	C16	1.4894(17)
C1	C2	1.4020(17)	C12	C13	1.3965(17)
C1	C6	1.4094(17)	C13	C14	1.3913(17)
C2	C3	1.3980(16)	C13	C17	1.5020(17)
C2	C7	1.4917(17)	C14	C15	1.3959(17)
C3	C4	1.3891(17)	C15	C18	1.4890(16)
C4	C5	1.3947(17)			

**Table 14: bond angles for (4).**

Atom Atom Atom Angle/°				Atom Atom Atom Angle/°			
C1	S1	S2	102.09(4)	O2	C9	C6	123.01(12)
C10	S2	S1	100.68(4)	C11	C10	S2	122.00(9)
C2	C1	S1	119.49(9)	C15	C10	S2	119.06(9)
C2	C1	C6	118.73(11)	C15	C10	C11	118.86(11)
C6	C1	S1	121.78(9)	C10	C11	C16	122.34(11)
C1	C2	C7	122.71(11)	C12	C11	C10	119.74(11)
C3	C2	C1	119.93(11)	C12	C11	C16	117.87(11)
C3	C2	C7	117.36(11)	C11	C12	C13	121.85(11)
C4	C3	C2	121.93(11)	C12	C13	C17	120.66(11)
C3	C4	C5	117.62(11)	C14	C13	C12	117.79(11)
C3	C4	C8	121.47(11)	C14	C13	C17	121.55(11)
C5	C4	C8	120.91(11)	C13	C14	C15	121.69(11)
C6	C5	C4	121.98(11)	C10	C15	C18	122.32(11)

C1	C6	C9	122.18(11)	C14	C15	C10	119.91(11)
C5	C6	C1	119.79(11)	C14	C15	C18	117.77(11)
C5	C6	C9	118.02(11)	O3	C16	C11	123.22(12)
O1	C7	C2	122.54(12)	O4	C18	C15	122.64(12)

## **Published articles**

Organic & Supramolecular Chemistry

# Unexpected Migration and O to S Benzylic Shift of Thiocarbamate-containing Salicylaldehyde Derivatives.

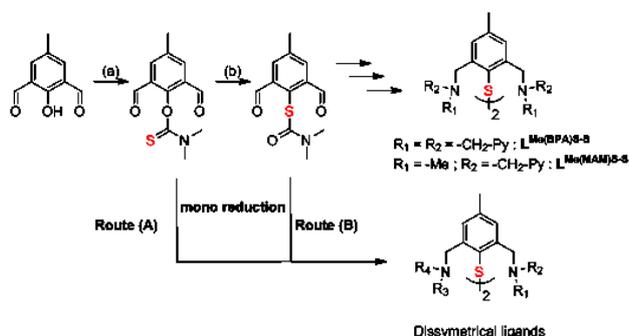
Jordan Mangué,<sup>[a]</sup> Quentin Dubreucq,<sup>[a]</sup> Jacques Pécaut,<sup>[b]</sup> Stéphane Ménage,<sup>[a]</sup> and Stéphane Torelli<sup>\*,[a]</sup>

**Abstract:** An unexpected reactivity of the *O*-dimethylthiocarbamate function has been evidenced concomitantly with the reduction of an aldehyde function presents at its *ortho* (*o*-) position. A systematic study using various substrates showed the exclusive formation of the rearranged compounds after 24 h and confirmed that the only-reduced compounds are reaction intermediates. However, electronic/steric contributions

of the aromatic ring substituents on the composition of the reaction mixture (reduction of the aldehyde vs. migration) were observed at the early stage of the reaction (2 h). These new benzyl *S*-thiocarbamates compounds could be of particular interest as precursors for not trivial and functionalized free methylthiobenzyl alcohols.

## Introduction

Thiophenolate-containing complexes are interesting compounds in bio-inspired chemistry since several metalloenzymes contain  $MxSy$  motifs ( $M=Cu, Fe, Ni; x=1-4$  and  $y=1-2$ ).<sup>[1]</sup> Spurred by a desire of preparing copper-containing thiophenolate species, we succeeded in isolating symmetrical disulfide ligands with the methodology described Scheme 1.<sup>[2]</sup> Masked



**Scheme 1.** Preparation of  $L^{Me(BPA)S-S}$ ,  $L^{Me(MAM)S-S}$  and targeted dissymmetrical ligands. (a) DABCO,  $CICSN(Me)_2$ , DMF, 12 h; (b)  $BF_3 \cdot Et_2O$ ,  $(CICH_2)_2$ , reflux,

thiophenolates are usually prepared from readily available (either commercially or easily prepared) phenol precursors. The

[a] J. Mangué, Q. Dubreucq, Dr. S. Ménage, Dr. S. Torelli  
Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux,  
Univ. Grenoble Alpes, CNRS UMR 5249, CEA, 17 rue des martyrs,  
F-38054, Grenoble Cedex 9, France  
E-mail: Stephane.torelli@cea.fr

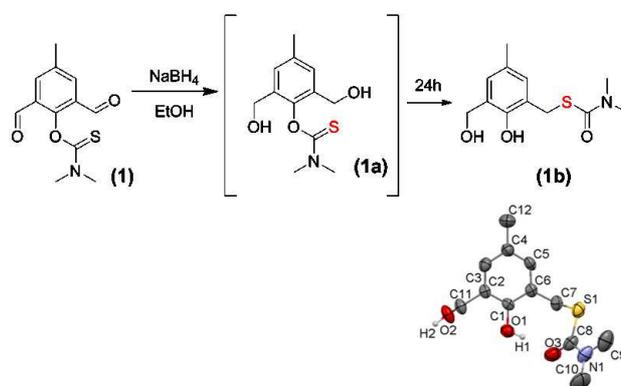
[b] Dr. J. Pécaut  
CEA, INAC, LCIB (UMR-E 3 CEA, Univ. Grenoble Alpes), 17 rue des Martyrs,  
F-38054 Grenoble Cedex 9, France.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201601374>

general methodology consists in phenol deprotonation, followed by nucleophilic attack on dimethylthiocarbamoyl chloride and Newman-Kwart rearrangement (NKR, Scheme 1, steps (a) and (b)). NKR has been intensively investigated over the past decade<sup>[3]</sup> and several methodologies are reported. One can cite thermal,<sup>[4]</sup> microwave,<sup>[5]</sup> metal,<sup>[6]</sup> Lewis<sup>[7]</sup> or light-assisted.<sup>[8]</sup> Finally, the free thiophenol is obtained using  $LiAlH_4$  or bases such as NaOH, KOH, MeONa or  $tBuOK$ .<sup>[9]</sup> It is further oxidized into its disulfide analog to be easier to handle and subjected to chlorination and nucleophilic substitution with the desired secondary amine to give the targeted ligands.

We then envisaged to prepare dissymmetrical units (achieved through routes (A) and (B), Scheme 1) and investigated route (A) that involves the mono-reduction of the *O*-(2,6-diformyl-4-methylphenyl) dimethylthiocarbamate synthon (1).

$NaBH_4$  was used as typical reducing agent of the aldehyde function.<sup>[10]</sup> Interestingly, upon two hours of reaction time, the di-reduced benzyl alcohol compound (1a, Figure 1) was



**Figure 1.** Conversion of (1) into (1a) and formation of (1b) via tandem reduction /migration of the thiocarbamate moiety.

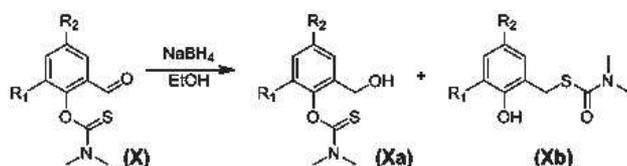
obtained, but in presence of a new product **1 b** resulting from a transposition of the dimethylthiocarbamate moiety.

## Results and Discussion

The formation of **1 b** (also attested by X-Ray crystallography) in addition to **1 a** (Figure 1) then raised questions about the effect of the substituents on the reactivity.

We first determined that **1 a** (isolated after hydrolysis) was a reaction intermediate since *i)* **1 b** was the unique product after 24 h and *ii)* isolated **1 a** was completely converted into **1 b** also within 24 h only in presence of NaBH<sub>4</sub> (no reaction under strict basic conditions).

In order to evaluate the effect of the aromatic ring substituents on the kinetics of the dimethylthiocarbamate shift, substrates bearing electron-withdrawing (EWG), electron-donating (EDG) or bulky groups were prepared (Scheme 2, Table 1).



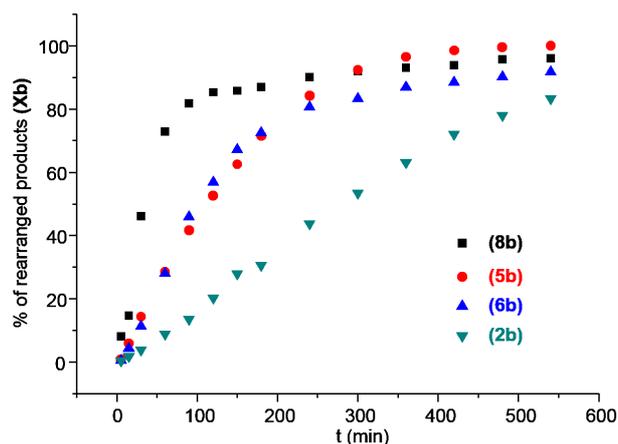
**Scheme 2.** Reduction and dimethylthiocarbamate shift occurring at functionalized salicylaldehyde derivatives.

In all cases, no starting material was detected after 5 min of reaction time. All the compounds were characterized by mass spectroscopy, elemental analysis, NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) and are described in the Supporting Information. In particular, we noticed representative variations for the chemical shifts of the N(Me)<sub>2</sub> protons and Csp<sup>2</sup> of the thiocarbamate function before and after migration (3.34–3.49 ppm and 184.5–188.6 ppm for the only-reduced intermediates **(Xa)** compared to 2.97–3.09 ppm and 167.7–171.4 ppm for the rearranged/reduced products **(Xb)**, respectively, Table S1). Additionally, **1 b**, **2 a**, **2 b**, **3 a**, **3 b**, **4 a**, **4 b**, **6 a**, **6 b** and **9 b** were crystallographically characterized.

The steric effect was unambiguously evidenced to be preponderant. 100% of the rearranged product was indeed obtained upon 2 h for **(9b)** compared to 59% and 34% for **(7b)** and **(3b)**, respectively (*o*-*t*Bu **(9b)** > *o*-*i*Pr **(7b)** > *o*-Me **(3b)**, Table 1). In that case, we propose that the steric hindrance of the *o*-*t*Bu group, compared to *o*-*i*Pr and *o*-Me somehow orientates the *O*-thiocarbamate function to favor the rearrangement.

Electronic effects were also investigated at two stages. First, considering a given position (*o*- or *p*-) and different substituents, the rearrangement proceeds faster with EWG compared to EDG (*o*-NO<sub>2</sub> **(6b)** > *o*-Cl **(4b)** > *o*-OMe **(2b)** and *p*-NO<sub>2</sub> **(8b)** > *p*-OMe **(5b)**).

Second, *ortho* and *para* effects (considering the same substituent) on the migration were also probed using representative -NO<sub>2</sub> and -OMe derivatives. As illustrated Figure 2, a



**Figure 2.** Selected kinetics for the formation of re-arranged products.

plateau is reached at 150 min for *p*-NO<sub>2</sub> **(8b)** while around 300 min are required for *o*-NO<sub>2</sub> **(6b)** and *p*-OMe **(5b)**.

Analysis of the mixture after 2 h (Table 1) highlights a higher enrichment in re-arranged compounds with *p*-substituted substrate compared to *o*-derivatives (*p*-OMe **(5b)** > *o*-OMe **(2b)** and *p*-NO<sub>2</sub> **(8b)** > *o*-NO<sub>2</sub> **(6b)**).

These results tend to indicate that, within 2 h of reaction time, the steric effect at the *o*-position or the presence of *p*-EWG mainly orientates towards the thiocarbamate shift, whereas *o*-EDG favor the only-reduced compounds.

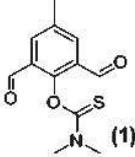
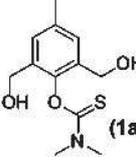
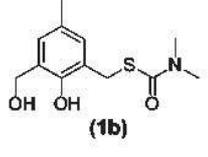
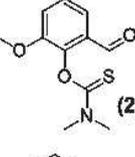
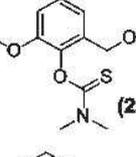
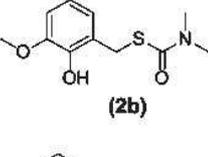
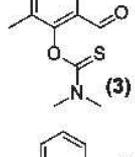
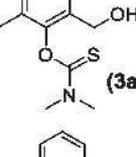
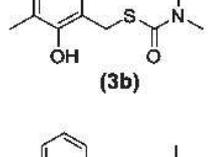
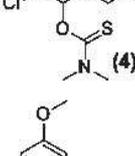
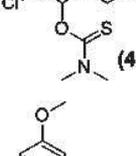
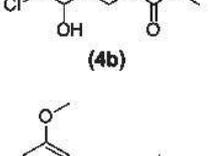
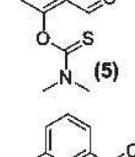
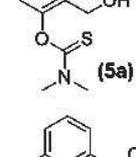
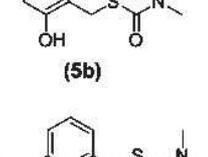
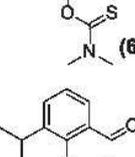
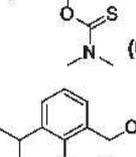
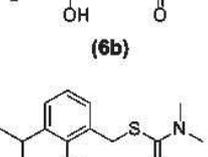
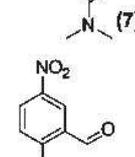
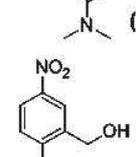
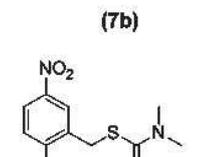
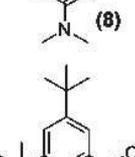
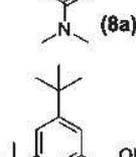
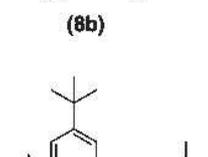
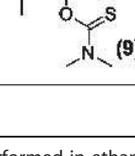
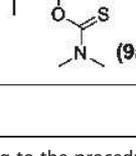
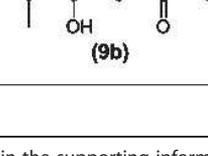
## Conclusions

In conclusion, an unexpected tandem reduction-acyl migration-*O* to *S* benzylic shift starting from *o*-salicylaldehyde derivatives containing a thiocarbamate function has been evidenced using NaBH<sub>4</sub> in ethanol. The reduction of the aldehyde was indeed demonstrated to be the first step in all cases and extremely fast (less than 5 minutes). The rearrangement then cleanly proceeded (total within 24 h) under mild conditions. However, if the only-reduced products are targeted, special care has to be made on the choice of the aromatic ring substituent and on the reaction time. Ideally, *o*-EDG and short reaction time have to be considered. These benzylthiocarbamate derivatives could serve as starting synthons for the preparation of benzylthiol analogs (involved for example in the preparation of sweeteners<sup>[11]</sup>) or for sulfur-containing ligands for bioinorganic chemistry purposes.

## Supporting Information

Full experimental details and characterizations for all compounds, including NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C), mass spectra and elemental analyses as well as kinetics procedure and crystallographic data are available in the Supporting Information.

Table 1. Composition of the mixture after 2 h of reaction time using various disubstituted *O*-dimethylthiocarbamates.<sup>a</sup>

Entry	Compound	Products	Xa/Xb 2 h - 24h
1		 + 	38/62 - 0/100
2		 + 	80/20 - 0/100
3		 + 	66/34 - 0/100
4		 + 	56/44 - 0/100
5		 + 	47/53 - 0/100
6		 + 	43/57 - 0/100
7		 + 	41/59 - 0/100
8		 + 	15/85 - 0/100
9		 + 	0/100 -

<sup>a</sup> Reactions were performed in ethanol, according to the procedure described in the supporting information. The total conversion was attested by <sup>1</sup>H NMR.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Labex ARCANÉ ANR-11-LABX-0003-01, the CNRS, CEA and the University of Grenoble-Alpes for supporting this work. We thank Colette Lebrun for assistance in recording mass spectra and Dr O. Hamelin for fruitful discussions and careful reading of the manuscript.

**Keywords:** Rearrangement · salicylaldehyde derivatives · sulfur chemistry · tandem reaction · thiocarbamate migration

- [1] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659–3853.
- [2] a) C. Esmieu, M. Orio, S. Torelli, L. Le Pape, J. Pecaut, C. Lebrun, S. Menage, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4774–4784; b) S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Ménage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8249–8252.
- [3] a) G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *Synthesis-Stuttgart* **2008**, 661–689; b) M. Burns, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6347–6353; c) M. Alajarin, M. Marin-Luna, M.-M. Ortin, P. Sanchez-Andrada, A. Vidal, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2579–2590; d) C. Zonta, O. De Lucchi, R. Volpicelli, L. Cotarca, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *275*, 131–161.
- [4] a) S. Brooker, P. D. Croucher, F. M. Roxburgh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3031–3037; b) Y.-H. Cho, A. Kina, T. Shimada, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3811–3823; c) J. Ballmann, M. G. G. Fuchs, S. Dechert, M. John, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 90–99; d) V. Novakova, M. Miletin, T. Filandrová, J. Lenčo, A. Růžička, P. Zimcik, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2082–2093; e) B. Gjoka, F. Romano, C. Zonta, G. Licini, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5636–5640; f) A. Mondragón, I. Monsalvo, I. Regla, M. Flores-Alamo, I. Castillo, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9499–9506; g) A. Mondragón, M. Flores-Alamo, P. R. Martínez-Alanis, G. Aullón, V. M. Ugalde-Saldívar, I. Castillo, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 619–627.
- [5] a) J. D. Moseley, P. Lenden, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4120–4125; b) J. P. Gilday, P. Lenden, J. D. Moseley, B. G. Cox, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3130–3134.
- [6] J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7612–7615.
- [7] a) S. Brooker, G. B. Caygill, P. D. Croucher, T. C. Davidson, D. L. J. Clive, S. R. Magnuson, S. P. Cramer, C. Y. Ralston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3113–3121; b) S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 33–56.
- [8] A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684–15687.
- [9] a) W. Huang, G. Masuda, S. Maeda, H. Tanaka, T. Hino, T. Ogawa, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 468–480; b) K. Nishide, T. Miyamoto, K. Kumar, S.-i. Ohsugi, M. Node, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8569–8573; c) Y. Yoshida, D. Barrett, H. Azami, C. Morinaga, S. Matsumoto, Y. Matsumoto, H. Takasugi, *Biorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 2647–2666; d) Y. Chen, Q. Zhang, B. Zhang, P. Xia, Y. Xia, Z.-Y. Yang, N. Kilgore, C. Wild, S. L. Morris-Natschke, K.-H. Lee, *Biorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 6383–6387; e) C. N. Njiojob, E. A. Owens, L. Narayana, H. Hyun, H. S. Choi, M. Henary, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 2845–2854; f) R. D. Dillard, N. J. Bach, S. E. Draheim, D. R. Berry, D. G. Carlson, N. Y. Chirgadze, D. K. Clawson, L. W. Hartley, L. M. Johnson, N. D. Jones, E. R. McKinney, E. D. Mihelich, J. L. Olkowski, R. W. Schevitz, A. C. Smith, D. W. Snyder, C. D. Sommers, J. P. Wery, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 5136.
- [10] M. Ono, H. Kawashima, A. Nonaka, T. Kawai, M. Haratake, H. Mori, M.-P. Kung, H. F. Kung, H. Saji, M. Nakayama, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2725–2730.
- [11] A. Arnoldi, A. Bassoli, L. Merlini, E. Ragg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1359–1366.

Submitted: September 22, 2016

Accepted: November 16, 2016

# CHEMISTRY

## A European Journal

A Journal of



### Accepted Article

**Title:** Valence localization at a bio-inspired mixed-valent  $\{Cu_2S\}_2^+$  motif upon solvation. Effect on  $N_2O_r$  activity

**Authors:** Stéphane Torelli, Charène Esmieu, Maylis Orio, Jordan Mangue, Jacques Pécaut, and Stéphane Ménage

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

**To be cited as:** *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.201704737

**Link to VoR:** <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201704737>

Supported by  
**ACES**

WILEY-VCH

## COMMUNICATION

# Valence localization at a bio-inspired mixed-valent $\{\text{Cu}_2\text{S}\}^{2+}$ motif upon solvation in acetonitrile. Effect on $\text{N}_2\text{O}$ activity.

Charlène Esmieu,<sup>[a]</sup> Maylis Orio,<sup>[b]</sup> Jordan Mangué,<sup>[a]</sup> Jacques Pécaut,<sup>[c]</sup> Stéphane Ménage<sup>[a]</sup> and Stéphane Torelli\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** We demonstrate, based on experimental and theoretical evidences, that the isolated  $[\mathbf{2}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  complex prepared in  $\text{CH}_3\text{CN}$  and containing a mixed-valent  $\{\text{Cu}_2^{\text{II,I}}\text{S}\}$  core evolves towards a new  $[\mathbf{2}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  species upon solvation in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Unlike its type III structural analog  $[\mathbf{2}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  active toward  $\text{N}_2\text{O}$  reduction, this new type I compound is inactive. This outcome opens new perspectives for a rational for  $\text{N}_2\text{O}$  activation using bio-inspired Cu/S complexes, especially on the role of the valence localization/delocalization and the Cu-Cu bond on the reactivity.

Mixed-valent (MV) centers are of particular interest in biochemistry,<sup>[1]</sup> molecular electronics<sup>[2]</sup> and modeling intramolecular electron transfers.<sup>[3]</sup> Among them, copper/sulfur-containing edifices contribute to the activity of various biological systems. For example, in the dinuclear  $\text{Cu}_A$  sites involved in electron transfer processes, the metal ions are bridged by two thiolate sulfur atoms from cysteine residues. The two reported bio-inspired synthetic models<sup>[3]</sup> are of type III according to the Robin and Day classification.<sup>[4]</sup> In this case, the unpaired electron is equally shared by the two copper centers (the electronic coupling,  $2H_{ab}$ , being higher than the Marcus reorganization energy  $\lambda$ ). The symmetry of the compounds, together with the presence of two sulfido bridges contribute to the fully delocalized state. A marginal MV state is also found at the peculiar nitrous oxide reductase ( $\text{N}_2\text{O}$ r) active site (resting state) and consists of tetranuclear  $\{\text{Cu}_4(\text{S})_2\}$  (denoted  $\text{Cu}_2$ ) or  $\{\text{Cu}_4(\text{S})(\text{X})\}$  architectures ( $\text{X} = \text{OH}^-$  or  $\text{H}_2\text{O}$ , denoted  $\text{Cu}_2^*$ ).<sup>[5]</sup> In our group, we succeeded in isolating two MV dicopper species with  $\{\text{Cu}_2\text{S}\}$  cores and Cu-Cu bonds (Chart 1).<sup>[6]</sup> The

spectroscopic properties of  $[\mathbf{1}]^{2+}$  and  $[\mathbf{2}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  (OTf = trifluoromethanesulfonate anion) are in agreement with a type III behavior. While this result was anticipated for symmetrical  $[\mathbf{1}]^{2+}$ , the dissymmetrical structure of  $[\mathbf{2}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  was not, *a priori*, consistent with type III. In this case, the Cu-Cu bond and the bridging thiophenolate seem to overcome symmetry considerations and govern the delocalization process.

In this study, we address this key point by reporting the characterization of a new bio-inspired dicopper MV complex  $[\mathbf{2}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  (generated upon solvation of crystalline  $[\mathbf{2}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  in acetonitrile) featuring dissymmetric coordination spheres at the metal center and a thiophenolate bridge, but lacking the Cu-Cu bond. We show that, compared to  $[\mathbf{2}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ ,  $[\mathbf{2}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  belongs to type I, the valence localization being temperature independent. This complex represents to the best of our knowledge the first  $\{\text{Cu}_2^{\text{II,I}}\text{S}\}$ -containing system exhibiting such properties and highlights the role of the Cu-Cu bond in the delocalization process in such synthetic cores. Its behavior in presence of  $\text{N}_2\text{O}$  is also analyzed.

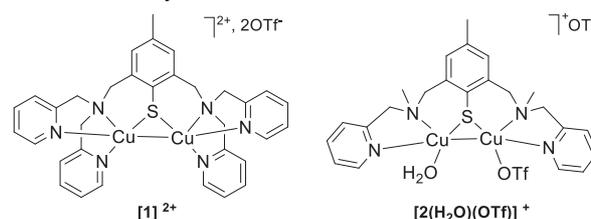


Chart 1.

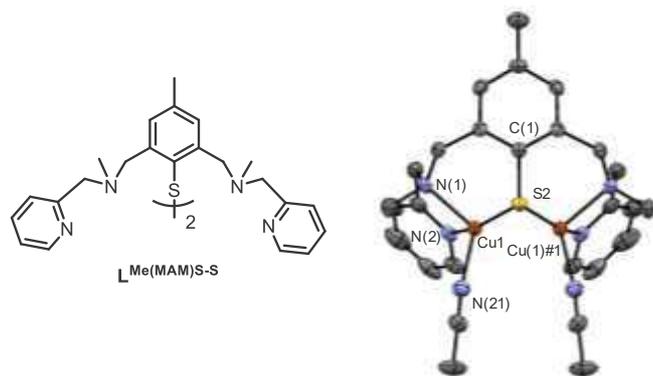
Reaction of  $\text{L}^{\text{Me}}(\text{MAM})\text{S-S}$ ,<sup>[6b]</sup> with  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  under anaerobic conditions lead to the isolation of  $[\mathbf{2}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  as an analytically pure dark blue powder (80 % yield). Electrospray ionization mass spectrometry revealed the presence of a reduced  $\{\text{Cu}_2\text{S}\}^+$  core, without indication about the nature of the exogenous coordinated ligands (Figure S1 in the Supporting Information). The X-ray crystal structure (Figure 1 for the dicationic unit) is indicative of a formal MV state. Each copper ion is tetracoordinated, bound by one sulfur and two N atoms from the ligand and by an exogenous acetonitrile molecule.

[a] Dr C. Esmieu, J. Mangué, Dr S. Ménage, Dr S. Torelli  
Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, BIG-LCBM, 38000 Grenoble,  
France  
E-mail: [stephane.torelli@cea.fr](mailto:stephane.torelli@cea.fr)

[b] Dr M. Orio  
Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, Aix Marseille  
Université, CNRS, Centrale Marseille, ISM2 UMR 7313, 13097,  
Marseille, France.

[c] Dr J. Pécaut  
Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, INAC-SyMMES, 38000  
Grenoble, France

## COMMUNICATION

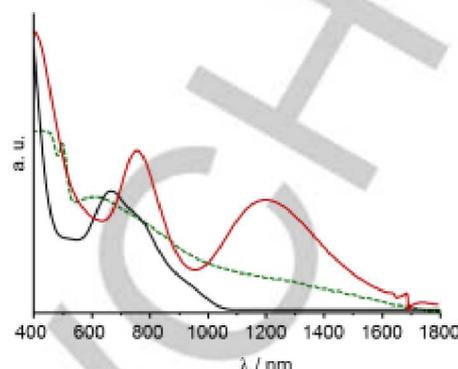


**Figure 1.** Structure of  $L^{\text{Me(MAM)S-S}}$  (left) and ORTEP diagram of  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  (right) with all non-H atoms shown as 50% thermal ellipsoids. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg): Cu1-Cu(1)#1, 2.6605(11); Cu1-S1, 2.1772(14); Cu1-N1, 2.074(4); Cu1-N2, 1.987(4); Cu1-N21, 2.072(4); N1-Cu1-N2, 83.71(17); N1-Cu1-N21, 114.23(17); N2-Cu1-N21, 97.86(17); Cu1-S1-Cu(1)#1, 75.33(6). See Tables S1 and S2 in the Supporting Information for additional details.

The Cu-Cu distance of 2.6605(11) Å is larger compared to the ones determined for  $[2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  and  $[1]^{2+}$  (2.5674(4) Å and 2.5762(13) Å, respectively) and is not compatible in that case with a Cu-Cu bond, as further confirmed by Natural Bond Order (NBO) analysis (absence of relevant molecular orbitals with electron density between the two Cu centers). The electronic structure of  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  was then investigated by theoretical calculations based on DFT. The SOMO (Single Occupied Molecular Orbital, Figure S2) displays 46 % ligand contribution and 54 % metal character. The Mulliken spin population analysis indicates an equally distributed spin density between the copper and sulfur atoms, with positive spin populations found at Cu1 (0.24), Cu2 (0.24) and S (0.26) atoms (Figure S2). Additionally, the UV-Vis-NIR spectrum recorded in solid state (Figure 2) displays broad bands at 1250 nm, 810 nm, 610 nm and 500 nm. These values for crystalline  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  compare well with the DFT-calculated ones at 1222 nm, 763 nm and 576 nm (Table S3) and with the ones obtained in non-coordinating dichloromethane (Figure 2 and Figure S3) with bands at 1223 nm, 758 nm and 588 nm. In particular, the near infrared (NIR) band assigned to (M)(M)CT transitions (Figure S4) indicates a delocalized valence at room temperature.<sup>[6-7]</sup>

A totally different spectrum is obtained in acetonitrile (Figure 2 and Figure S5) with features at 920 nm (sh), 765 nm (sh), 650 nm and 515 nm with no effect of the concentration (Figure S6) that could have tentatively suggested association effects and changes in the electronic properties. This result strongly suggests modifications of the initial molecular structure upon solvation in coordinating acetonitrile. Consequently, three other structures derived from the title complex but having different numbers of coordinated acetonitrile ligands (1 for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_1]^{2+}$ , 3 for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  and 4 for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ ) were envisaged and DFT-optimized. While the instability of  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$

precluded any further investigations, stable DFT-optimized structures were obtained for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_1]^{2+}$  and  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  (Figure 3, Tables S4 and S5).

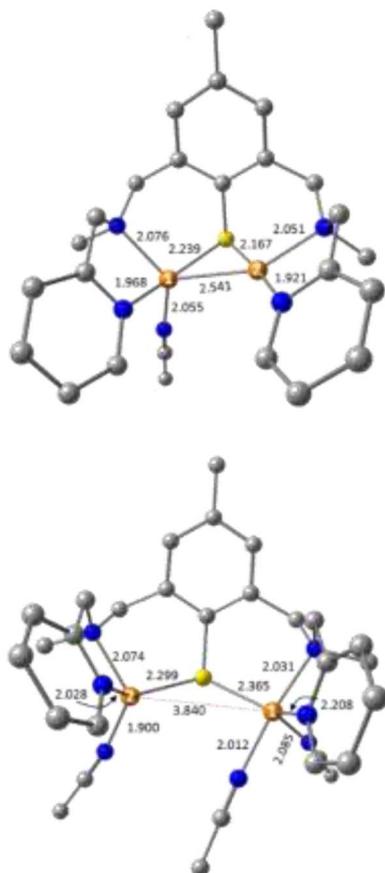


**Figure 2.** UV-Vis spectra for crystalline  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (black), solid state (green) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (red) at 298 K. Absorbance in a.u. for comparison. See figures S3 and S5 for additional data in  $\epsilon$  for samples in solution and multi-peaks analysis.

To evaluate their relative stability, the total electronic energies of the species were shifted by subtracting the electronic energy of the corresponding optimized acetonitrile ligand and the basis set superposition error was accounted for in the calculation of the final energies.  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  appears to be favored over  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_1]^{2+}$  by 5 kcal.mol<sup>-1</sup> (Figure S7). The calculated electronic excitations on  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  comparing well with the experimental ones (920 nm<sub>exp</sub>/993 nm<sub>calc</sub> ((M)(ML)CT), 765 nm<sub>exp</sub>/773 nm<sub>calc</sub> ((ML)(ML)CT) and 650 nm<sub>exp</sub>/663 nm<sub>calc</sub> ((L)(ML)CT), Figure S8 and Table S6), the formation of  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  upon solvation of  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  in acetonitrile is reinforced. The lack of (M)(M)CT transitions compared to that observed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  indicates a localized MV electronic ground state at room temperature (compatible with the large calculated Cu-Cu distance of 3.84 Å). This was confirmed by Mulliken spin population analysis (Figure S9) as most of the spin density is localized on one copper center with positive spin populations found at pentacoordinated Cu1 (0.50, Cu<sup>II</sup>), tetracoordinated Cu2 (0.04, Cu<sup>I</sup>) and S (0.16) atoms.

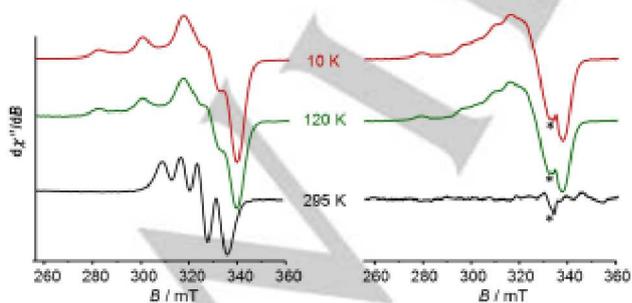
The EPR spectra recorded for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  also confirm differences in the solvated structures (Figure 4). In  $\text{CH}_3\text{CN}$  and at low temperature, the signal is indicative of a mononuclear rhombic Cu<sup>II</sup> center with  $g_{\text{iso}} = 2.098$  and  $A_{\text{iso}} = 230/25$  MHz values (Figure S10) for Cu1 and Cu2 that are similar to the ones determined at room temperature ( $g_{\text{iso}} = 2.092$  and  $A_{\text{iso}} = 220$  MHz, Figure S10). These values also compare well with the DFT-computed ones of  $g_{\text{iso}} = 2.098$  and  $A_{\text{iso}} = 230$  MHz / 7MHz for Cu1 and Cu2 in  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  and argue for a localized valence over the temperature range. Such a localized character has already been reported.<sup>[7a]</sup>

## COMMUNICATION



**Figure 3.** Optimized structures of  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_1]^{2+}$  (bottom) and  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  (top). **1** and **2** respectively refer to Cu1 and Cu2. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

For comparison, a more complicated pattern is observed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at low temperature (that resembles the one reported for fully delocalized  $[2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  in particular with the features at 280 mT and 295 mT) while no signal is detected at room temperature. These results thus confirm different magnetic and consequently different structures in solution.



**Figure 4.** X-band EPR spectra (0.5 mM) recorded for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.5 mM) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.45 mM) at 10 K (red), 120 K (green) and 295 K (black). Microwave freq. 9.39 GHz; power 0.25 mW; mod. ampl. 1 mT; freq. 100 kHz. \* denotes the residual signal from the cavity.

Finally, electrochemical investigations in both solvents also evidenced shifts in redox potentials and different signal shapes, reasonably in agreement with structure changes. Scanning from the open circuit potential (OCP) indicates in all case the presence of the thermodynamically stable MV state. The CV curve recorded for  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  in acetonitrile (starting at the OCP, Figure S11) at  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  displays an irreversible oxidation wave at  $E_{\text{pa}1} = 165 \text{ mV}$  vs  $\text{Fc}^{0/+}$  corresponding to a  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  redox process and a quasi-reversible system at  $E_{1/2} = -250 \text{ mV}$  vs  $\text{Fc}^{0/+}$  ( $E_{\text{pc}2} = -220 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{pa}2} = -280 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_{\text{p}} = 60 \text{ mV}$ ) assigned to  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ . The irreversibility of the oxidative signal is independent of the rate independent (from  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  up to  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) and indicates the involvement of  $\text{CH}_3\text{CN}$  at that stage. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a different behavior is observed with two irreversible cathodic processes at  $E_{\text{pc}1} = -340 \text{ mV}$  vs  $\text{Fc}^{0/+}$  and  $E_{\text{pc}2} = -205 \text{ mV}$  vs  $\text{Fc}^{0/+}$  and an anodic event at  $E_{\text{pa}1} = +30 \text{ mV}$  vs  $\text{Fc}^{0/+}$  (Figure S12), strongly influenced by the potential scan range.

With the solution structure established, reactivity studies in  $\text{CH}_3\text{CN}$  were undertaken in order to test the influence of the absence of the Cu-Cu bond and the valence localization in  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  toward  $\text{N}_2\text{O}$  reduction compared to the active parent  $[2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ .<sup>[6b]</sup> No EPR and UV-Vis changes were detected upon  $\text{N}_2\text{O}$  bubbling, indicating no activity and presumably no  $\text{N}_2\text{O}$  coordination. Given our previously reported findings about the presence of exchangeable ligands as a prerequisite for  $\text{N}_2\text{O}$  activity for  $\text{MV}\{\text{Cu}_2\text{S}\}$  cores. The redox potentials being compatible with  $\text{N}_2\text{O}$  reduction, the main differences between active  $[2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  and inactive  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  lie in (i) the nature of the exchangeable ligands and (ii) in the valence localization/delocalization states (somehow connected with the absence/presence of a Cu-Cu bond).

In this work, we shown that the structure of the crystalline dinuclear MV copper complex  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  is modified upon solvation in acetonitrile to accommodate a  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  formulation that favors a localized valence character (type I). The latter was confirmed experimentally by EPR and UV-Vis spectroscopic techniques (comparison with solid state and dichloromethane solution) and theoretically by DFT/TD-DFT approaches. The possible influence of the Cu-Cu bond in the delocalization process in such synthetic  $\{\text{Cu}_2\text{S}\}$  cores is thus highlighted. On the other hand, the role of the valence localization/delocalization on the reactivity was also evidenced. Indeed, while both  $[2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  and  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  exhibit dissymmetrical environments at the copper centers, one is active (type III) whereas the other one is not (type I). Work is in progress in our group to prepare new dicopper MV species derived from  $[2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$  and  $[2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  to deeply investigate structure/reactivity correlations for  $\text{N}_2\text{O}$  activation by bio-

## COMMUNICATION

inspired MV {Cu<sub>2</sub>S}-based systems and establish a structure/reactivity correlation.

## Experimental Section

The synthesis of [2(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> complex, X-ray collecting data, CIF number, UV-Vis-NIR spectra, CV curves, EPR simulations, DFT and TDDFT calculations are described in details in the Supporting Information.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Labex ARCANE ANR-11-LABX-0003-01, the COST Action CM1305 ECOSTBio (Explicit Control Over Spin-state in Technology and Biochemistry), the CNRS, CEA, and the University of Grenoble-Alpes for supporting this work. We also thank Colette Lebrun for her technical assistance in recording ESI-mass spectra and F. Molton and L. Dubois for their help in recording UV-Vis-NIR spectra.

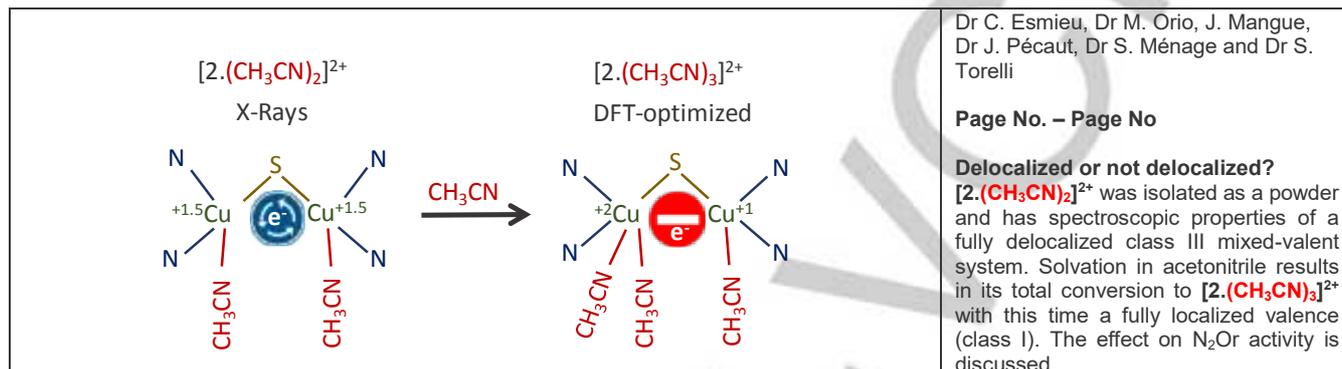
**Keywords:** Bioinorganic chemistry • Cu/S assemblies • mixed valence • spectroscopy •

- [1] a) G. Blondin, J. J. Girerd, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1359-1376; b) K. Prassides, *Nato Adv Sci I C-Mat* **1991**, *343*, 201-222; c) W. Kaim, W. Bruns, J. Poppe, V. Kasack, *J. Mol. Struct.* **1993**, *292*, 221-228; d) E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S. K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y. S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235-349; e) E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623-638; f) A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9191-9194; g) E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853.
- [2] a) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121-134; b) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383-391; c) J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842-851.
- [3] a) R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101-2102; b) M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5662-5666.
- [4] a) K. Brown, K. Djinic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. J. G. Moura, I. Moura, M. Tegoni, C. Cambillau, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 41133-41136; b) K. Brown, M. Tegoni, M. Prudencio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nat Struct Mol Biol* **2000**, *7*, 191-195; c) T. Haltia, K. Brown, M. Tegoni, C. Cambillau, M. Saraste, K. Mattila, K. Djinic-Carugo, *Biochem. J.* **2003**, *369*, 77-88; d) A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Acta Crystallographica Section F* **2011**, *66*, 1541-1543; e) A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Nature* **2011**, *477*, 234-237.
- [5] a) M. Robin, D. Peter, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem* **1967**, *10*, 247-422; b) P. Day, N. S. Hush, R. J. H. Clark, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 5-14.
- [6] a) S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Ménage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8249-8252; b) C. Esmieu, M. Orio, S. Torelli, L. Le Pape, J. Pécaut, C. Lebrun, S. Ménage, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4774-4784.
- [7] a) J. Kuzelka, S. Mukhopadhyay, B. Spingler, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1751-1761; b) J. R. Hagadorn, T. I. Zahn, L. Que, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2003**, 1790-1794; c) D. D. LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6810-6811; d) D. D. LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6814-6826.

## COMMUNICATION

## Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 2:



- [1] (a)G. Blondin, J. J. Girerd, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1359-1376; (b)K. Prassides, *Nato Adv Sci I C-Mat* **1991**, *343*, 201-222; (c)W. Kaim, W. Bruns, J. Poppe, V. Kasack, *J. Mol. Struct.* **1993**, *292*, 221-228; (d)E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S. K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y. S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235-349; (e) E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623-638; (f)A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9191-9194; (g)E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853.
- [2] (a)M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121-134; (b)D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383-391; (c)J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842-851.
- [3] (a)R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101-2102; (b)M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5662-5666.
- [4] (a)M. Robin, D. Peter, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem* **1967**, *10*, 247-422; (b)P. Day, N. S. Hush, R. J. H. Clark, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 5-14.
- [5] (a)K. Brown, K. Djinovic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. J. G. Moura, I. Moura, M. Tegoni, C. Cambillau, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 41133-41136; (b)K. Brown, M. Tegoni, M. Prudencio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nat Struct Mol Biol* **2000**, *7*, 191-195; (c)T. Haltia, K. Brown, M. Tegoni, C. Cambillau, M. Saraste, K. Mattila, K. Djinovic-Carugo, *Biochem. J.* **2003**, *369*, 77-88; (d)A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Acta Crystallographica Section F* **2011**, *66*, 1541-1543; (e)A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Nature* **2011**, *477*, 234-237.
- [6] (a)S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Ménage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8249-8252; (b)C. Esmieu, M. Orio, S. Torelli, L. Le Pape, J. Pécaut, C. Lebrun, S. Ménage, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4774-4784.
- [7] (a)J. Kuzelka, S. Mukhopadhyay, B. Spingler, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1751-1761; (b)J. R. Hagadorn, T. I. Zahn, L. Que, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2003**, 1790-1794; (c)D. D.

## COMMUNICATION

---

LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6810-6811; (d)D. D. LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6814-6826.

WILEY-VCH

Accepted Manuscript

## Synthèse de complexes de cuivre bio-inspirés pour la réduction catalytique de l'oxyde nitreux et du dioxygène

**Mots clés.** Chimie bio-inorganique, bio-inspiration, catalyse, dioxygène, oxyde nitreux, cuivre.

**Résumé.** N<sub>2</sub>O est le troisième plus important gaz à effet de serre ainsi qu'un des principaux gaz responsables de la dégradation de la couche d'ozone. Une approche bio-inspirée de la N<sub>2</sub>O réductase (N<sub>2</sub>O<sub>r</sub>), enzyme réduisant N<sub>2</sub>O *via* un site actif comportant quatre ions cuivre pontés par un atome de soufre, aide au design de nouveaux systèmes. Six complexes à valences mixtes comportant un motif Cu<sub>2</sub>(μ-S) considéré comme minimum pour avoir une activité ont alors été synthétisés. Il a été démontré que la structure de ces centres métalliques est affectée par le solvant utilisé. Dans un solvant non coordonnant comme l'acétone, tous les complexes possèdent une liaison intermétallique et une valence délocalisée à température ambiante. En revanche en solvant coordonnant, la coordination de molécules d'acétonitrile rend impossible la formation de liaison intermétallique et localise la valence.

Pour tester l'activité N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> de ces complexes, un prototype permettant un bullage constant en cuve UV a été conçu. L'objectif est de mettre au point une réduction catalytique de N<sub>2</sub>O en utilisant un réducteur sacrificiel et une source de proton. Le gaz utilisé lors des tests semble cependant contenir une faible quantité de O<sub>2</sub> empêchant la caractérisation des activités. Une optimisation visant à purifier N<sub>2</sub>O avant les tests est en cours.

Par ailleurs, les réductions de O<sub>2</sub> à deux électrons pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (un oxydant doux) et à quatre électrons pour former H<sub>2</sub>O (réaction utilisée dans les piles à combustibles) en font un domaine attractif. Il a été démontré que tous les complexes synthétisés lors de ces travaux sont capables de réduire catalytiquement O<sub>2</sub> en utilisant des réducteurs sacrificiels dans l'acétone et que seulement une entité sans position échangeable est active dans l'acétonitrile. Cette dernière a de plus montré une capacité à changer de sélectivité (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *vs* H<sub>2</sub>O) en fonction de la concentration en réducteur sacrificiel utilisé.

---

### Bio-inspired copper complexes syntheses for catalytic nitrous oxide and dioxygen reduction

**Keywords.** Bio-inorganic chemistry, bio-inspiration, catalysis, dioxygen, nitrous oxide, copper.

**Abstract.** N<sub>2</sub>O is the third most important global warming gas and one of the most aggressive gas against ozone layer. A bio-inspired approach from N<sub>2</sub>O reductase (N<sub>2</sub>O<sub>r</sub>), enzyme catalysing the two electron reduction of N<sub>2</sub>O with a four sulfur-bridged copper ions centre, helps for the design of new systems. Six mixed valent copper complexes containing the minimum Cu<sub>2</sub>(μ-S) core were then synthesized. It has been shown that these structures are affected by solvents in solution. Indeed, in a non-coordinating solvent like acetone, all these complexes have an intermetallic bond and a delocalized valence at room temperature. However in a coordinating solvent, the acetonitrile coordination makes it impossible to form a Cu-Cu bond and localize the valences.

To test the N<sub>2</sub>O<sub>r</sub> activity, a prototype allowing a constant N<sub>2</sub>O bubbling in a UV cuve using a closed system was designed. The aim is to develop a catalytic reduction using sacrificial reductant and proton source. However, the gas bottle used for activity tests seems to contain a small amounts of O<sub>2</sub> preventing results interpretation. The aim is now to optimize the prototype by adding a system that can purify N<sub>2</sub>O before activity tests.

In a second time, the O<sub>2</sub> reduction using two electrons to produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a soft oxidant) or four electron to produce H<sub>2</sub>O (useful in fuel cells) are of interest. It has been shown that all these new complexes are capable of catalytically reducing O<sub>2</sub> in acetone using sacrificial electron donors and that only the one without exchangeable position can do it in acetonitrile. The latter has also demonstrate its ability to change its selectivity to produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O by changing the sacrificial reductant concentration. These results bring interesting insights for O<sub>2</sub> activation with bio-inspired copper complexes.

---