



HAL
open science

Réactivité biomimétique du dioxygène au sein de complexes du fer et du cuivre en vue de l'activation des liaisons C-H

Massinissa Ayad

► **To cite this version:**

Massinissa Ayad. Réactivité biomimétique du dioxygène au sein de complexes du fer et du cuivre en vue de l'activation des liaisons C-H. Chimie inorganique. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2017. Français. NNT : 2017BRES0054 . tel-02917954

HAL Id: tel-02917954

<https://theses.hal.science/tel-02917954>

Submitted on 20 Aug 2020

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

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



université de bretagne
occidentale

UNIVERSITE
BRETAGNE
LOIRE

THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Chimie fine

École Doctorale SICMA

présentée par

Massinissa AYAD

Préparée au CEMCA, UMR CNRS 6521

Réactivité biomimétique du
dioxygène au sein de
complexes du fer et du
cuivre en vue de l'activation
des liaisons C-H.

Thèse soutenue le 02 juin 2017

devant le jury composé de :

Jean-Pierre MAHY

Professeur, Université de Paris 11 / *Rapporteur*

Bernard BOITREL

Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *Rapporteur*

Dominique LORCY

Professeur, Université de Rennes 1 / *Examineur*

Philippe SCHOLLHAMMER

Professeur, Université de Brest / *Examineur*

Yves LE MEST

Directeur de recherche CNRS, Université de Brest / *Directeur de thèse*

Nicolas LE POUL

Chargé de recherche CNRS, Université de Brest / *Co-directeur de thèse.*

Remerciements

*Aucune œuvre ne peut se réaliser sans la contribution
De gens généreux, disponibles et éclairés.
Malheureusement au final les mots ne sont jamais assez forts,
Pour remercier tous ceux qui m'ont aidé.
Essayons...*

Bien entendu mes premiers mots iront à la mémoire d'un être exceptionnel, mon directeur de thèse le Dr. Dominique Mandon, « mon chef ! », Directeur de recherche au CNRS, après le concours de l'école doctorale, nous étions partis pour une aventure de 3 ans, mais hélas ! Nous n'avions fait avec vous Dominique, que la moitié du chemin et voilà que vous nous avez quittés. Il y a tant de choses que nous aurions voulu faire ensemble, mais la mort nous a séparés. Comme le souffle du vent qui balaie les obstacles, vous n'êtes pas mort. Il n'y a pas de mort, il n'y a qu'une métamorphose. Vous ne nous avez pas quittés, vous êtes simplement allé dans un monde mystérieux, là où l'on se retrouvera un jour. Chef, je vous envoie toute mon affection, vous étiez une personne formidable et vous resterez dans ma mémoire pour toujours. Je voudrais vous remercier de m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire, pour la confiance que vous m'avez accordée et la motivation que vous m'avez insufflée. Je garderai un bon souvenir des discussions et des échanges scientifiques autour d'un bon thé, les dîners au restaurant et les barbecues bavards. Merci pour tous ces moments partagés, j'aimerais savoir dire l'indicible mais les mots me manquent. Dominique, que votre sourire continue à nous illuminer et à nous pacifier, votre famille, moi-même et la communauté scientifique (Chimie) brestoise. Vous serez toujours dans mes pensées.

Je souhaite également remercier le Dr. Yves Le MEST, Directeur de recherche CNRS, qui a accepté de prendre le relais de Dominique MANDON, en devenant mon deuxième directeur de thèse, durant cette dernière année. Il n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et son soutien pour faire aboutir les travaux initiés par Dominique. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son équipe.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide efficace du Professeur émérite François PETILLON, dit "grand chef", et du Dr. Nicolas LE POUL, Chargé de Recherche au CNRS et co-directeur de thèse, dit "sous-chef". Leur disponibilité, leur écoute, leur aide généreuse dans les corrections ont permis de mener à son terme la rédaction de ce mémoire de thèse. Je tiens à leur exprimer mes remerciements les plus sincères pour leurs nombreux conseils, leur bonne humeur et leur humour bienveillant, leur soutien quotidien depuis plus d'un an, ainsi que pour la grande sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée. Le stylo-bille rouge, usé par mon "grand chef", et les touches du clavier de l'ordinateur de mon "sous-chef", actionnées comme celles du piano, sont les témoins des larges corrections qu'ils m'ont fait faire. Ce stylo-rouge, qui a agoni par

épuisement sous la tâche, je le garderai comme souvenir précieux! Je m'inspirerai toujours de leurs corrections. Merci infiniment.

Je tiens à exprimer aussi ma profonde gratitude au Professeur Bert KLEIN GEBBINK de l'Université d'Utrecht au Pays-Bas pour m'avoir accueilli de son laboratoire OCC "Organic Chemistry & Catalysis" pour un stage en catalyse d'oxydation pendant deux mois. Je lui suis très reconnaissant pour sa disponibilité et ses conseils. Merci également à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer pendant mon séjour, en particulier Jianming, pour leur sympathie et leur soutien.

Je voudrais remercier le Professeur Jean-Pierre MAHY de l'Université Paris 11 et le Dr. Bernard BOITRELL, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1 pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, votre présence fera un grand plaisir à Dominique, ainsi que les autres membres du jury le Pr. Dominique LORCY de l'Université de Rennes 1, et le Pr. Philippe SCHOLLEHAMMER de l'Université de Bretagne Occidentale.

À notre nouveau directeur de l'UMR, le Pr. Philippe SCHOLLEHAMMER, je souhaite le remercier plus solennellement, pour les enseignements qu'il nous a dispensés durant le master 2 et de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour le stage de M2. Je lui suis reconnaissant pour sa confiance et pour la motivation qu'il m'a insufflées. Merci aussi pour son soutien moral et financier, pour sa disponibilité et pour les solutions qu'il m'a proposées à chaque obstacle et situation difficile que j'ai rencontrés durant le M2 et la thèse, merci pour tous ces encouragements!

Je remercie l'école doctorale EDSICMA, pour le financement qu'elle m'a accordé pendant ces trois années de thèse, et l'UBL "Université de Bretagne Pays de Loire" pour l'aide financière qu'elle a pu apporter pour mon séjour au Pays-Bas.

Un grand merci à Laurianne WOJCIK, pour les spectres RPE et leurs simulations. Merci de m'avoir appris à manipuler correctement en électrochimie, merci pour les conseils ainsi que les discussions autour d'un bon thé à la menthe sans sucre (tu as raison !!!). Chaque chose a sa finalité.

Je tiens à remercier également le Pr. Smail TRIKI, pour tous les conseils et son soutien, le Pr Françoise CONAN pour les discussions scientifiques et les enseignements en M2, merci également à Bénédicte DOUZIECH, Nathalie COSQUER et Sylvie HOUILLE, pour les explications et leurs soutiens pendant mes vacances, sans oublier "Franki", merci pour les longues discussions et le soutien moral (accroche-toi Massi !!), merci !

Je tiens à remercier également les personnes du service RMN: Stéphane CERANTOLA, Nelly KERVADEC et Gaëlle SIMON pour leurs conseils en RMN et leur disponibilité. Merci également à Medhi

TAIYAB pour les spectres de masse, et je n'oublierai pas François MICHAUD (DRX), merci beaucoup pour les conseils et sa patience pour expliquer et m'avoir appris à lancer les collectes et traiter les données cristallographiques.

Un grand merci à "Cathou" pour le bon café et le thé à cinq fruits. Merci pour le bilan de la météo chaque jour et les tempêtes prévues à Brest toute en regardant la mer par les fenêtres de notre laboratoire, tu as raison, en voyant la mer chaque jour, les gens du troisième ont de la chance, surtout quand le soleil s'esclaffe sur la rade de Brest, courage et bonne chance pour ta vie professionnelle !

Je remercie aussi mes collègues Dr Martina SANDRONI, Dr Suchil KUMAR, Dr Pierre-Yves ORAIN, et les stagiaires de M2 qui ont travaillé avec nous, aklila HAMDANE, Wissam KERBIB, merci pour tous les moments partagés au labo et les présentations (WD) chaque vendredi (ah oui !!! c'était fatigant mais cela m'a manqué), et tous les amis que j'ai croisés ces cinq dernières années, avec qui j'ai partagé des bons moments. J'ai vécu une ambiance du tonnerre à Brest, merci à tous d'avoir été là : Isidoro, Federica (merci pour les pratiques de l'anglais, et je suis sûr qu'un jour on parlera bien anglais, tout s'apprend dans la vie, it's possible !!!). Merci pour le tiramisu et les deux kilos de pizza italienne que j'ai ratés !!!, et bon courage pour ta rédaction, Mame, Salma, Bouabdella, clé. Merci pour votre amitié, qui se mesure par nos confidences échangées, nos nombreux fous rires et les aides reçues l'un de l'autre le long de ce chemin qu'on a partagé ensemble, merci pour les plats traditionnels.... Je vous souhaite une très bonne continuation : Solène, Sabrina, Fatima, Narsima, Taous, Kahina, Merzouk, Raouf, Nicolas, Ahmed, Andréa, Soulayman, Anas, Bachir, Samy, Omar, Rabah, merci à tous !

Je remercie encore tous les doctorants de l'UMR qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre et je n'oublierai pas Isabelle et Maryline pour leurs démarches administratives.

Enfin, Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille, qui a été d'un soutien sans faille de l'autre côté de la Méditerranée : À mes chers parents Sadia BADJA et Akli AYAD, pour leur confiance indéfectible dans mes choix durant ce long parcours universitaire et leurs invocations. À ma grand-mère Ourdia AISSANI (à qui je souhaite une longue vie), mes tantes Farida et Dahbia, mon oncle Hocine et Fariel et leurs enfants Nabil, Rayan et Anaïs, et mon cousin Amercouche, pour m'avoir soutenu et pour m'aimer autant. Merci aussi à mes sœurs Fatima et mon beau-frère Arezki pour les appels téléphoniques, Sabrina et mon beau-frère Kamel, et bienvenue à ma nièce Ritaj dans ce monde, merci à Soraya et Ghania pour les skypes (bonne chance pour ton Bac, accroche-toi !!!), un grand merci à mon frère Abdel, malgré la distance on a pu partager de bons moments et je n'ai jamais senti ma solitude (Alhamdulillah !!).

Merci à tous,,,,,à bientôt

Je dédie ce manuscrit à la mémoire de mon directeur de thèse le Dr. Dominique MANDON.

Liste des abréviations

AMOs	l'alkene monooxygénase	i	courant
ADN	acide désoxyribonucléique	KOH	hydroxyde de potassium
Asp	l'acide aspartique	K ₂ CO ₃	carbonate de potassium
AcOH	Acide acétique	KDa	kilo dalton
Ar	argon	LiAlH ₄	tétrahydure de lithium
Å	angstrom	LMCT	transfert de charge du métal vers le ligand
Br	brome	m	mètre
cm	centimètre	m-	métha
CYP	cytochrome	MLCT	transfert de charge du métal vers le ligand
CycOH	cyclohexanol	MMOH	hydroxylase méthanemonooxygénase
CycO	cyclohexanone	MMOR	réductase du méthanemonooxygénase
CF ₃	trifluorométhyle	MMOB	régulation du méthanemonooxygénase
CF ₃ Cl	chlorotrifluorométhane	MMOH _{ox}	la forme oxydée de la MMOs
Cl ⁻	ion chlorure	MMOH _{red}	la forme réduite de la MMOs
C	carbone	MCD	"mast cell degranulating peptide"
DβM	la dopamine β-monooxygénase	Met	méthionine
DPA	di-picolyl amine	Me ₃ NTB	tris((N-méthyl-benzimidazol-2-yl)méthyl)amine)
DCM	dichlorométhane	MeCN	acétonitrile
équiv.	équivalent	m-CPBA	acide m-chloroperoxybenzoïque
ESEEM	"electron spin-echo envelope modulation"	NADPH	nicotinamide adénine dinucléotide phosphate
EXAFS	"spectroscopy extended x-ray absorption fine structure"	NaBH(OAc) ₃	Triacétoxyborohydrure de sodium
Et ₂ O	éther éthylique	NBu ₄ PF ₆	tétrabutylammonium hexafluorophosphate
E ⁰	Potentiel formel	NBu ₄ Cl	tétrabutylammonium chlorure
E _c	potentiel cathodique	NaCl	chlorure de sodium
E _a	potentiel anodique	N ₂	diazote
E _{1/2}	potentiel de demi-vague	o-	ortho
FAD	la flavine adénine dinucléotide	O	oxo
Fc	ferrocène	OAT	"oxygen atom transfer"
Fc ⁺	ferrocénium	ol (A)	alcool
glu	glutamate	one (C)	cétone
G	Gauss	OTf	ion triflate (CF ₃ SO ₃ ⁻)
HAT	"hydrogen atom transfer"	P	peroxo
His	histidine	PHs	phénol hydroxylase
HDX-MS	"hydrogen/deuterium exchange mass spectrometry"	phen	phénanthroline
HCHO	formaldéhyde (méthanal)	PhIO	iodosobenzène
HCl	acide chlorhydrique	ppm	partie par million
H _{peroxo}	hydroperoxo	PHM	peptidylglycine-α-hydroxylation mono-oxygénase
HCO ₂ H	acide méthanoïque	PMO	polysaccharide monooxygénases
HPA	hexapyridylamine	pMMO	la méthanemonooxygénase membranaire
H ₂ O ₂	peroxyde d'hydrogène	PydCA	pyridinedicarboxamide

Pt	platine
RPE	résonance paramagnétique nucléaire
RFQ	"rapid freeze-quench"
RMN	résonance magnétique nucléaire
Rdt (R)	rendement
S	superoxo
sMMO	la soluble méthanemonooxygénase
TβM	tyramine β-monooxygénase
TON	"turnover number" (nombre du cycle)
TPA	tris((2-pyridyl)méthyl)amine
TACN	triazacyclononane
TMC	n-tétraméthyle cyclam
TAML	tétraamido macrocyclique

THF	tétrahydrofurane
TEA	Tris-éthylamine
T _{amb}	température ambiante
uma	unité par million
UV	ultra-violet
V	volt
v	vitesse
μA	micro-ampère
%	pour-cent
α	alpha
β	bêta
γ	gamma

Table des matières

Introduction Générale	3
-----------------------------	---

Chapitre I : Les systèmes biologiques impliquant les métaux de transition-Modèles non hémiques

1. Enzymes à fer hémique	11
1.1 Cytochrome P450	11
1.2 Cycle catalytique du cytochrome P-450	13
2. Enzymes à fer non hémique.....	15
2.1 Enzymes mononucléaires du fer non hémique	15
2.1.1 Dioxygénase de Rieske.....	17
2.1.2 Cycle catalytique de la naphthalène 1,2 dioxygénase	18
2.2 Enzymes binucléaires à fer non hémique	19
2.2.1 Monooxygénase tris-composantes, à fer non hémique	19
2.2.2 Méthane Monooxygénase	19
2.2.3 Cycle catalytique de la méthane monooxygénase soluble	22
3. Enzymes à cuivre non hémique.....	24
3.1 pMMO	26
3.2 PHM et D β M	27
3.4 Tyrosinase.....	28
4. Modèles d'enzymes pour l'activation du dioxygène moléculaire.....	29
4.1 Ligands tripodaux de type TPA et leurs complexes du fer et du cuivre	30
4.2 Ligands macrocycliques de type cyclam et TACN, et leurs complexes du fer et du cuivre	31
5. Nouveaux ligands ditopiques et complexes développés dans ce travail.....	36
Références	40

Chapitre II : Étude de la coordination du Fe (II) et Cu(II) par des ligands macrocycliques azotés

Introduction	45
1. Synthèse, caractérisation des ligands macrocycliques et de leurs dérivés	49
1.1 Synthèse des précurseurs	49
1.2 Synthèse des ligands macrocycliques L ⁵ et L ¹⁰	51
1.3 Caractérisation des ligands L ⁵ et L ¹⁰	51
2. Synthèse et caractérisation de complexes mononucléaires du Fe(II)	55
2.1 Synthèse des complexes 1-5	55
2.2 Caractérisations physicochimiques des complexes 1-5	56
2.2.1 Caractérisation spectroscopique de complexes 1 et 2.....	56
2.2.2 Caractérisation du complexe 3	63

2.2.3	<i>Caractérisations des complexes 4 et 5</i>	65
2.3	Récapitulatif sur les caractérisations des complexes 1-5	74
3.	Réactivité des complexes du fer (1-5) vis-à-vis d'oxydants chimiques	75
3.1	Réactivité des complexes 1-5 vis-à-vis du dioxygène	75
3.1.1	<i>Réactivité des complexes 1-2 vis-à-vis du dioxygène</i>	75
3.1.2	<i>Réactivité du complexe 3 vis-à-vis du dioxygène</i>	77
3.1.3	<i>Réactivité des complexes 4 et 5 vis-à-vis du dioxygène O₂</i>	77
3.2	Réactivité des complexes 1-5 vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène	78
3.2.1	<i>Réactivité du complexe 1 vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène</i>	78
3.2.2	<i>Réactivité du complexe 3 vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène</i>	80
3.2.3	<i>Réactivité du complexe 4 vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène H₂O₂</i>	81
3.3	Réactivité des complexes 2 et 4 vis-à-vis du m-CPBA	87
3.3.1	<i>Réactivité du complexe 2 vis-à-vis du m-CPBA</i>	87
3.3.2	<i>Réactivité du complexe 4 vis-à-vis du m-CPBA en présence de ET₃N</i>	89
3.4	Récapitulatif des résultats obtenus sur la réactivité des complexes 1-5 vis-à-vis d'oxydants chimiques	89
4.	Synthèse et caractérisations de complexes mononucléaires du Cu(II)	91
4.1	Synthèse des complexes 6 et 7	91
4.2	Synthèse du complexe 8	91
4.3	Caractérisations des complexes 6, 7 et 8	92
4.3.1	<i>Caractérisations du complexe 6</i>	92
4.3.2	<i>Caractérisations du complexe 7</i>	98
4.3.3	<i>Caractérisations du complexe 8</i>	101
4.4	Récapitulatif sur les caractérisations des complexes 6-8	106
5.	Réactivité des complexes du cuivre (6) et (8) vis-à-vis d'oxydants chimiques	107
5.1.	Réactivité des complexes 6 et 8 vis-à-vis de H ₂ O ₂	107
5.1.1	<i>Réactivité du complexe 6 vis-à-vis de H₂O₂, à température ambiante</i>	107
5.1.2	<i>Réactivité du complexe 8 vis-à-vis de H₂O₂, à température ambiante</i>	108
5.2.	Réactivité du complexe 6 vis-à-vis de O ₂ à -80°C	108
6.	Vers des complexes bimétalliques du fer et du cuivre	110
6.1	Déprotonation du ligand macrocyclique L ⁵	110
6.2	Déprotonation du complexe mononucléaire et bis-méallation	112
	Conclusions et perspectives	115
	Références	118

Chapitre III : Complexes du fer et du cuivre porteurs de ligands ditopiques "Cyclam-DPA"

Introduction	123
1. Synthèse et caractérisations des ligands L¹², L¹⁴ et L¹⁵	127
1.1 Synthèse des ligands L ¹² , L ¹⁴ et L ¹⁵	127
1.2 Caractérisation des ligands L ¹² , L ¹⁴ et L ¹⁵	129

1.3 Étude par voltammétrie cyclique des ligands L^{12} et L^{14}	132
2. Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes mononucléaires du fer porteurs des ligands L^{12}, L^{14}	134
2.1. Synthèse et caractérisation des complexes 9 et 10 porteurs du ligand L^{12}	134
2.1.1 Synthèse des complexes du fer 9 et 10	134
2.1.2 Caractérisations des complexes 9 et 10	135
2.2 Synthèse et caractérisation des complexes du fer(II) porteur du ligand L^{14}	147
2.2.1 Synthèse des complexes du fer(II) avec L^{14}	147
2.2.2. Caractérisation des complexes de Fe(II) 11 et 11'	148
2.3 Réactivité des complexes 9 , 10 et 11 vis-à-vis d'oxydants chimiques	156
2.3.1 Réactivité des complexes 9 et 10 ; caractérisation des espèces intermédiaires μ -oxo difer (III)	156
2.3.2 Réactivité du complexe 11 vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène.....	163
2.4 Conclusions sur les complexes du fer 9 , 10 et 11	164
3. Synthèse, caractérisation et réactivité des complexes du cuivre porteurs des ligands L^{12}, L^{14} et L^{15}	166
3.1. Synthèse et caractérisation du complexe 12	166
3.1.1 Synthèse de 12	166
3.1.2 Caractérisations spectroscopiques du complexe 12	166
3.1.3 Suivi par spectrophotométrie du dosage du ligand L^{12} par $CuCl_2$	169
3.1.4 Étude par voltammétrie cyclique du complexe 12	171
3.2 Synthèse et caractérisation du complexe dinucléaire du cuivre 13	174
3.2.1 Synthèse du complexe 13	174
3.2.2 Caractérisation spectroscopique du complexe 13	174
3.2.3 Suivi par spectrophotométrie du dosage du ligand L^{14} par $CuCl_2$	176
3.2.4 Titrage voltammétrique du ligand L^{14} par $CuCl_2$	177
3.3 Synthèse et caractérisation du complexe dinucléaire du cuivre (II) 14	179
3.3.1 Titrage spectrophotométrique du ligand L^{14} par $Cu(OTf)_2$	179
3.3.2 Titrage voltammétrique du ligand L^{14} par $Cu(OTf)_2$	180
3.4 Synthèse et caractérisation du complexe de cuivre $[Cu_2(L^{15})](OTf)_2$ (X).....	181
3.5 Conclusions sur les complexes du cuivre 12 , 13 , 14 et X'	183
Conclusions et perspectives	184
Références	187

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de complexes du Cobalt (II)

Introduction	191
1. Synthèse et caractérisation du complexe 14 porteur du ligand L^3	193
1.1 Synthèse du complexe 15	193
1.2 Caractérisation spectroscopique et structurale du complexe 15 et de ses dérivés	194
1.3 Réaction du complexe 15 avec H_2O_2 et m-CPBA	202
2. Synthèse et caractérisation du complexe 16 porteur du ligand L^5	204
2.1 Synthèse du complexe 16	204

2.2 Caractérisation spectroscopique et structurale du complexe 16	205
3. Synthèse et caractérisation du complexe 17 porteur du ligand L¹²	210
3.1 Synthèse du complexe 17	210
3.2 Caractérisation spectroscopique de 17 et 17'	211
3.3 Étude électrochimique du complexe 17 dans l'acétonitrile	214
Conclusion.....	215
Références	216

Chapitre V : Activité catalytique des complexes : Oxydation du cyclohexane

Introduction	219
1. Catalyse d'oxydation du cyclohexane par H₂O₂	222
2. Oxydation par m-CPBA	225
3. Mécanismes catalytiques	228
Conclusion.....	232
Références	233
Conclusion générale	237
Partie Expérimentale	245
Annexe A	273
Annexe B.....	303
Annexe C	319

Introduction générale

L'oxygène moléculaire "O₂" est considéré comme étant une alternative écologique pour des réactions d'oxydation chimique. Dans notre monde l'oxygène est partout, indispensable à la vie aérobie. On le retrouve dans la croûte terrestre, dont il est quantitativement le premier élément, dans les océans où il est soluble, ainsi que dans l'air que nous respirons. Il joue un rôle primordial dans le monde biologique, car il intervient dans de nombreuses réactions fondamentales telles la respiration, la synthèse d'hormones, le stress oxydatif... [1] [2]

Le dioxygène moléculaire dans son état fondamental est dans un état triplet. Il est paramagnétique et ne peut réagir avec les molécules diamagnétiques sans lever l'interdiction de spin. Ainsi, il est peu actif comme oxydant vis-à-vis de substrats organiques (ce qui permet la vie aérobie).^[3] Une grande énergie d'activation (23,4 kJ/mol) est requise pour passer de l'état triplet (³O₂) à l'état singulet (¹O₂). Cet état excité n'est pas soumis à l'interdiction de spin et est, de ce fait, beaucoup plus réactif (Figure a).

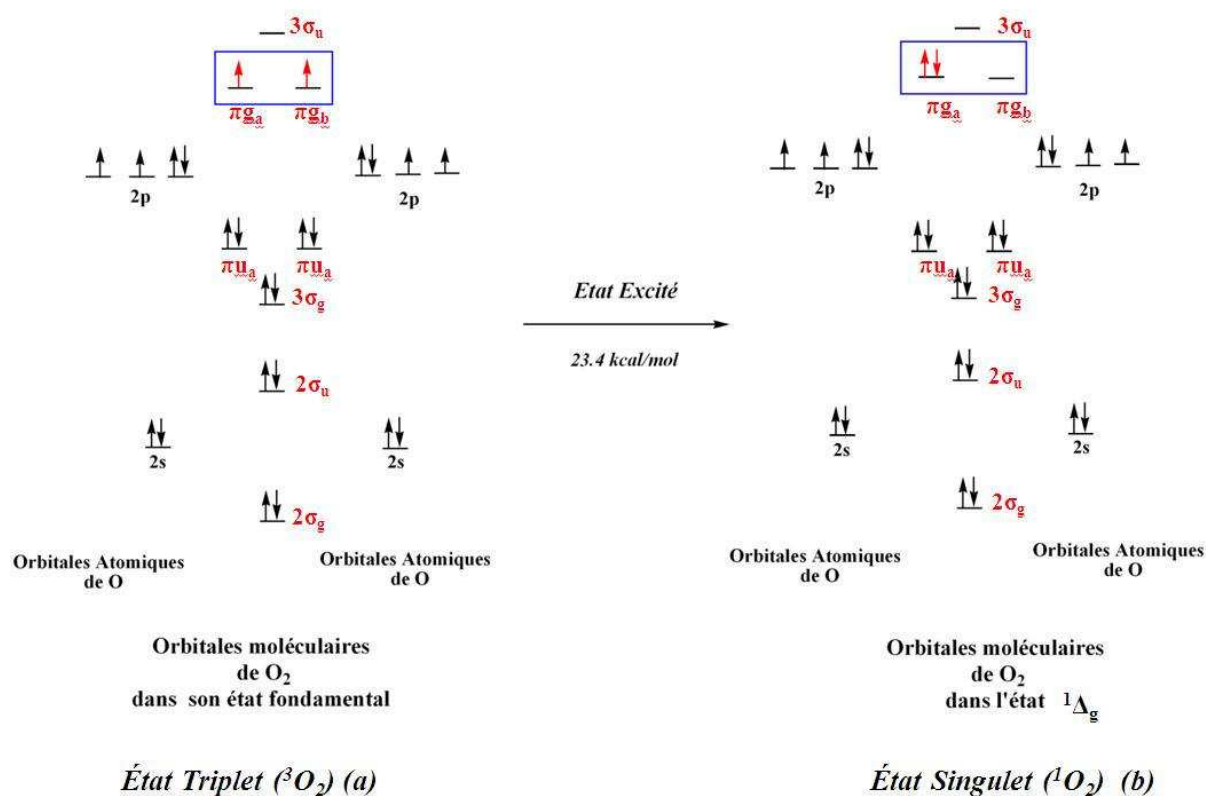


Figure a. OM de la molécule d'oxygène O₂ : (a) dans son état triplet (indice de liaison : 2, Longueur de liaison = 1,21 Å, ν_{O-O} = 1556 cm⁻¹, et (b) dans son état singulet après excitation.

Introduction générale

La nature a développé, au cours de millions d'années d'évolution, des systèmes complexes capables d'activer le dioxygène à température ambiante et pression atmosphérique en milieu physiologique. En effet, par le biais de métalloenzymes (oxygénases et oxydases), la réaction entre le dioxygène et un métal de transition (réducteur), permet d'engendrer une polarisation de la liaison O-O. Il en découle la formation d'espèces réduites du dioxygène de type superoxo, peroxy, oxo ou hydroperoxy (Schéma a). Ces espèces réactives sont les espèces oxydantes qui réalisent la transformation des biomolécules au sein de processus complexes autorégulés. La caractérisation de ces espèces actives à haut degré d'oxydation du métal (Fe, Cu...), associée à la compréhension des mécanismes associés, est devenu un enjeu important non seulement d'un point de vue fondamental mais aussi appliqué.

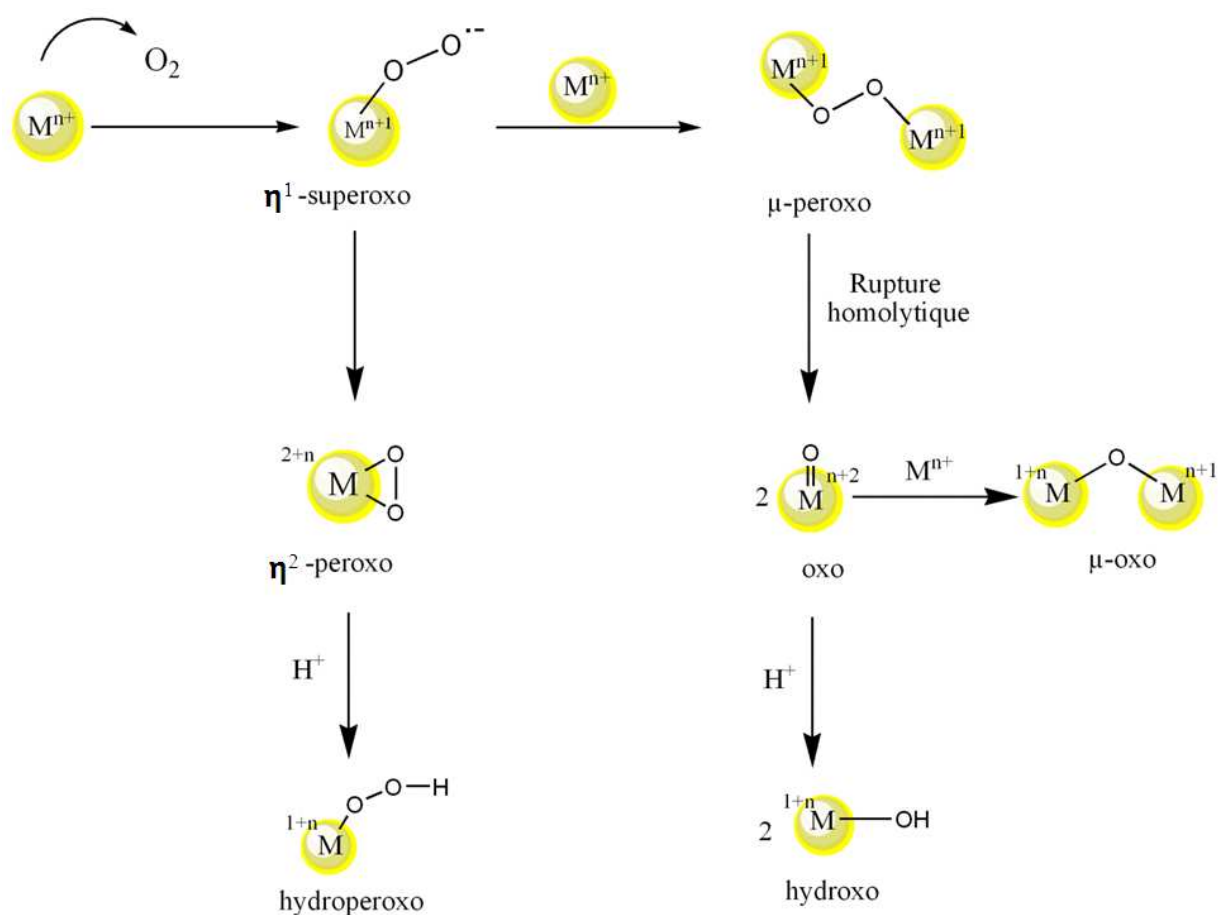


Schéma a. Différentes espèces actives issues de l'interaction d'un métal de transition avec l'oxygène ($M : Fe^{II} ; Cu^I$).

En effet, les enjeux écologiques et économiques actuels requièrent le développement de réactions et procédés d'oxydation sélectifs respectueux de l'environnement. À l'échelle

Introduction générale

industrielle, les transformations chimiques produisent de grands volumes de déchets hautement polluants, tout en utilisant des oxydants forts dans des conditions gourmandes en énergie (hautes températures et fortes pressions), ne satisfaisant pas les principes éco-compatibles. Les enzymes sont difficilement utilisables en milieu industriel. Une approche alternative, qui s'inspire du fonctionnement des métalloenzymes, a été développée depuis un certain nombre d'années. Ainsi, la chimie biomimétique ou bio-inspirée (terme variant selon le degré de mimétisme) a pour objectif de générer des catalyseurs efficaces et écologiques. Dans ce cadre, de nombreux complexes métalliques (Fe, Cu, Co), modèles des sites actifs des enzymes, ont été développés pour l'activation des liaisons C-H. La recherche de nouveaux systèmes toujours plus performants reste un défi permanent pour les chimistes, biochimistes impliqués dans cette thématique de recherche.

L'objectif de la thèse a été de développer de nouveaux complexes biomimétiques inspirés de monooxygénases à fer et à cuivre. Ces études ont nécessité la synthèse de nouveaux ligands / complexes, et des caractérisations physicochimiques à l'état solide et en solution. La réactivité de ces systèmes vis-à-vis du dioxygène a également été étudiée.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le chapitre I fait référence aux connaissances bibliographiques sur quelques systèmes naturels des métalloprotéines à fer et à cuivre, ainsi que leurs principaux systèmes modèles, ayant la propriété d'activer l'oxygène moléculaire.

Dans le deuxième chapitre, la synthèse de ligands macrocycliques ditopiques à motif TPA, inspirés du site actif de la méthane monooxygénase soluble, est décrite. Les complexes du fer et du cuivre, porteurs de ces ligands, ont été synthétisés et caractérisés par voies spectroscopiques et électrochimiques. La réactivité de ces complexes vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène et l'oxygène en l'absence d'un substrat organique, à température ambiante a également été réalisée.

Dans le but de développer une nouvelle famille de ligands capables de générer et de stabiliser de hauts degrés d'oxydation du fer ou du cuivre, nous présenterons dans le chapitre III la synthèse de ligands ditopiques à squelette cyclam (tétradente) couplé au motif bipyridine (tridente). De manière analogue à celle du chapitre II, la chimie de coordination de ces ligands est traitée.

Introduction générale

Le chapitre IV est consacré à la chimie de coordination de complexes du cobalt avec les différents ligands synthétisés préalablement, à leurs caractérisations spectroscopiques et à quelques études préliminaires sur la réactivité de ces composés vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène.

Enfin, les travaux portant sur l'activité catalytique des complexes du fer (II) dans des réactions d'oxydation du cyclohexane en présence du peroxyde d'hydrogène, à température ambiante, sont décrits dans le chapitre V.

Références

- [1] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 465-465.
- [2] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2415-2423.
- [3] M. Fontecave, J. L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 505-520.

Chapitre I

Les systèmes biologiques impliquant les métaux de transition-Modèles non hémiques

La synthèse industrielle de produits de consommation de base par des réactions d'oxydation (méthanol, éthanol, oléfine, essence, gasoil, kérosène, etc...) nécessite des conditions drastiques (hautes températures et fortes pressions) qui ne s'inscrivent pas dans les principes éco-compatibles. On peut ainsi citer comme exemple l'oxydation du méthane en « gaz de synthèse » (CO , H_2 , CO_2) par reformage à la vapeur. Dans ce procédé, le gaz naturel, mélangé à la vapeur, réagit sur un catalyseur (nickel et oxyde de nickel) à $950\text{ }^\circ\text{C}$ et 20 bars, afin de produire le gaz de synthèse. Dans un second temps, la séparation des gaz est réalisée et l'hydrogène est purifié par la technique d'adsorption modulée en pression (PSA). Cette voie de synthèse est très coûteuse en énergie (faible efficacité) et peu respectueuse de l'environnement (production de gaz à effet de serre NO_x et CO_2 , production de gaz toxique CO). Elle souligne combien le développement de nouvelles approches, où les réactions chimiques sont adaptées aux contraintes écologiques, devient essentiel pour nos sociétés actuelles.

En revanche, la nature a mis en place, au cours de millions d'années, des processus enzymatiques permettant de réaliser des réactions similaires dans des conditions douces, c'est-à-dire à température ambiante et pression atmosphérique en milieu physiologique. Pour ces réactions, l'oxygène est activé par des métaux de transition (Fe, Cu) au sein du site actif des protéines, ces métalloenzymes servent ainsi de catalyseurs chimiques pour les réactions d'oxydation.^{[1],[2],[3],[4],[5],[6],[7]} Elles sont essentiellement regroupées en deux catégories : **i)** les enzymes dont l'ion métallique est complexé par un site porphyrinique (hémique)^[8], telle que le cytochrome P-450, et **ii)** les enzymes non hémiques, dont le site actif est constitué par un métal lié à des ligands provenant de résidus d'acides aminés, telles que les monooxygénases à fer et à cuivre. Il existe également des métalloprotéines pouvant activer le dioxygène en associant ces deux types de sites, comme par exemple la cytochrome c oxydase (Fe, Cu) qui permet la réduction à quatre électrons du dioxygène. L'étude de ces systèmes s'est considérablement développée au cours de ces trente dernières années depuis les progrès récents obtenus pour la résolution structurale des protéines.^{[9],[10]}

De manière générale, le dioxygène sert, pour les réactions d'oxydation, à la fois de piège à électrons, "oxydant", permettant l'abstraction d'un atome d'hydrogène "Hydrogen Atom Transfer" (HAT), comme source d'atomes d'oxygène pour des réactions d'insertion d'atome d'oxygène dans les biomolécules "Oxygen Atom Transfer" (OAT). En l'absence de catalyseur, les réactions d'oxydation par O_2 sont lentes, malgré le fait qu'elles soient favorables d'un point de vue thermodynamique. Cet aspect cinétique limitant provient du

dioxygène moléculaire de configuration triplet ($^3\text{O}_2$) dans l'état fondamental. En effet, les molécules organiques oxydables sont typiquement dans un état fondamental singulet, ainsi que les produits finaux. En conséquence, la réaction d'oxydation nécessite un inversement de spin électronique pour être effective. Cette opération triplet-singulet sur O_2 requiert une énergie d'activation non négligeable ($>23,4$ kcal/mol), qui inhibe le processus global d'oxydation. Une voie alternative consiste à utiliser des radicaux libres permettant de générer des réactions d'auto-oxydation qui ne sont pas contraintes par la multiplicité de spin (pas de substrat en spin singulet). Cependant, ce type d'approche, utilisée en synthèse organique, aboutit le plus souvent à une multitude de sous-produits, car le processus est non sélectif. Il apparaît ainsi que la seule voie possible pour générer et contrôler de manière sélective des réactions d'oxydation est celle mise en place par la nature au cours de millions d'années, utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition. Les mécanismes complexes impliquant ces catalyseurs commencent à être élucidés sur la base des nombreux résultats obtenus sur les enzymes et sur leurs systèmes modèles, mais des points essentiels restent à éclaircir afin d'aboutir à l'obtention de catalyseurs efficaces. Les ions métalliques, tels que le Fe(II) et le Cu(I), sont reconnus comme étant très réactifs vis-à-vis du dioxygène moléculaire. L'une des raisons provient de leur capacité à réduire O_2 , de manière mono et/ou multiélectronique, sous certaines conditions tout en maintenant le substrat à proximité de l'oxygène « activé ». La combinaison d'effets électroniques et structuraux dans la sphère de coordination du métal conduit à la formation d'espèces réduites du dioxygène (superoxyde, peroxyde, hydroperoxyde...) permettant de diminuer la barrière énergétique pour l'oxydation de substrats organiques. Ces deux aspects, proximité du substrat et génération d'oxydes métalliques réactifs, sont des éléments essentiels dans l'activité des métalloenzymes. La Figure I.1 illustre par exemple les différentes espèces Fe- O_2 générées lors de la réaction de O_2 avec le fer (II).^[11] L'oxygène moléculaire est tout d'abord réduit en une espèce superoxo L-Fe^{II} O_2 ou L-Fe^{III}- $\text{O}_2^{\bullet-}$ (intermédiaire A). En présence de protons conduit à la formation d'une espèce hydroperoxo "end-on" (L-Fe^{III}OOH) (**B**, réaction (1)). Alternativement, cette espèce peut-être générée via la formation initiale de l'espèce **E** (peroxo "side-on"), suivie d'une protonation. Les calculs théoriques ont montré que cette espèce est activée par protonation et se transforme en hydroperoxo (**B**, réaction (3)). Les intermédiaires **A** ou **E** sont les seuls à pouvoir intervenir dans les réactions de type dioxygénase, processus par lequel les deux atomes d'oxygène sont incorporés au substrat. L'intermédiaire **B** est proposé comme l'espèce oxydante dans certains systèmes. L'interaction d'un proton avec l'entité hydroperoxo **B** induit la formation d'espèces à haut degré d'oxydation. La polarisation, sous l'effet de protons, peut

accélérer la rupture hétérolytique de la liaison O-O, conduisant à une espèce Fe^V-oxo (**C**, réaction (4)). La rupture homolytique de la liaison O-O permet de générer une espèce Fe^{IV}-oxo (**D**, réaction (5)).

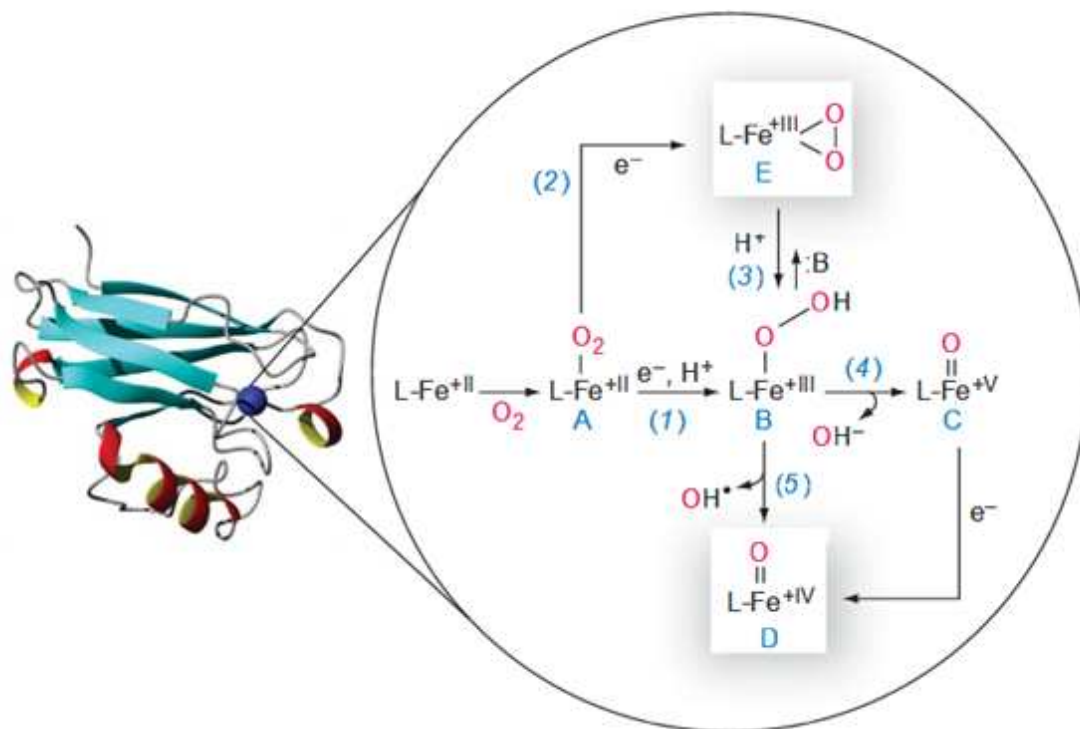


Figure I.1 Mécanisme de la réaction de l'oxygène avec le fer (II), proposé par Kovacs.^[11]

Dans ce cadre, en s'inspirant des structures des sites actifs des enzymes (approche biomimétique) connues dans la littérature,^{[12],[13],[14],[15]} l'objectif de cette thèse a été d'étudier des systèmes-modèles impliquant les métaux de transition "Fe(II), Cu(II) et Co(II)". Nous avons aussi eu pour visée de développer des catalyseurs capables de reproduire l'activité des systèmes biologiques, *via* les réactions d'oxydation de substrats organiques, en présence d'oxydants chimiques, à température ambiante. Une attention particulière a été portée pour les systèmes porteurs du fer, en raison de l'abondance de cet élément sur terre.

1. Enzymes à fer hémique

1.1 Cytochrome P450

Les métalloenzymes utilisent généralement des métaux de transition de la première ligne pour les catalyses biologiques.^[16] Le cytochrome P-450 est un exemple bien connu dans la

famille de métalloenzymes hémiques, dont la première description d'un P-450 bactérien, capable d'oxyder les alcanes, remonte à 1970. Il est considéré comme étant à l'origine de la chimie biomimétique d'oxydation depuis une trentaine d'années.^{[9], [10], [17]} Le cytochrome P-450 est une monooxygénase ubiquitaire chez les organismes vivants, qui peut être impliqué dans une multitude de voies métaboliques. C'est une enzyme capable de réaliser des réactions de transfert d'oxygène par activation de l'oxygène moléculaire, pour incorporer un de ces atomes dans une large variété de substrats.^{[18], [19], [20], [21]} Chez l'homme, le cytochrome est principalement localisé dans le foie et les reins, où il participe à la biosynthèse d'hormones. Il se présente aussi dans de multiples organismes tels les bactéries, les plantes, les mammifères. Son rôle consiste à intervenir dans la dégradation des métabolites ou des xénobiotiques (polluants, toxines, drogues, médicaments, etc...). Le terme « P-450 » a été attribué en raison de sa propriété d'absorption maximale à 450 nm dans le spectre UV-visible, pour le pigment absorbant à 450 nm.

Les études portant sur la structure et l'activité biologique des cytochromes « P-450 » sont nombreuses.^{[22], [23]} Une des structures publiées est celle du « P-450 » camphre, résolue par Poulos et al.^[24] (Figure I.2). La chimie des modèles synthétiques de ces enzymes a donné lieu à de nombreuses publications et revues.^[18-19]

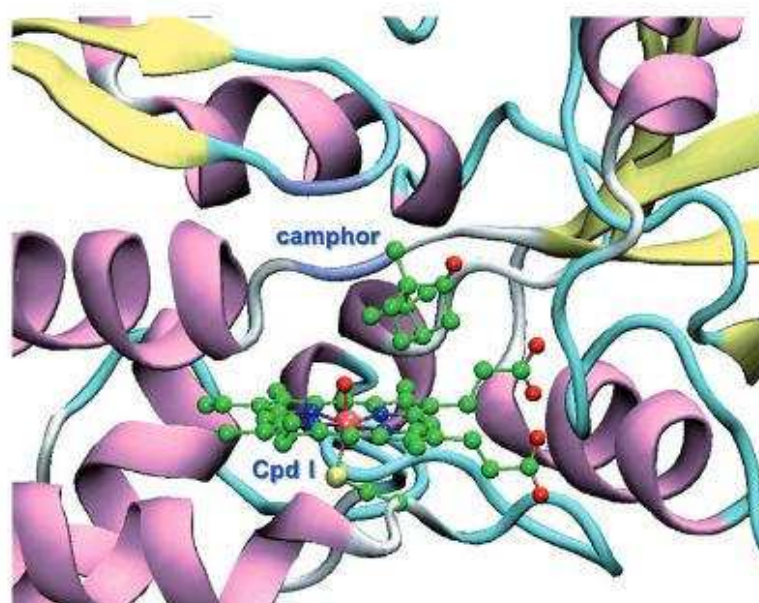


Figure I.2 Structure du site actif, modèle "Ball & Stick" du complexe ternaire P450-cam (PDB code : 1DZ9) (En vert : carbone ; en bleu : azote ; en rouge : oxygène ; en orange : fer).

Le site actif est composé d'un centre métallique du fer (III), coordonné à quatre atomes d'azote d'une protoporphyrine IX, lié au soufre de la cystéine axiale (Figure I.3).^[25] Ce

cytochrome est capable d'activer l'oxygène moléculaire pour générer des réactions d'hydroxylation régio- et stéréosélectives. Plusieurs modifications ont été rapportées sur les porphyrines modèles des cytochromes P-450, dans le but d'améliorer leur réactivité. En effet, nous pouvons les classer selon trois générations : (i) la première est consacrée à l'étude des complexes de la tétraphénylporphyrine (TPP) (ii) la deuxième génération porte sur des groupements substitués tels les groupements alkyle, aryle ou halogène, en position ortho, méta, et/ou para, (iii) la troisième génération concerne les positions β substituées par des groupements halogène ou nitro.

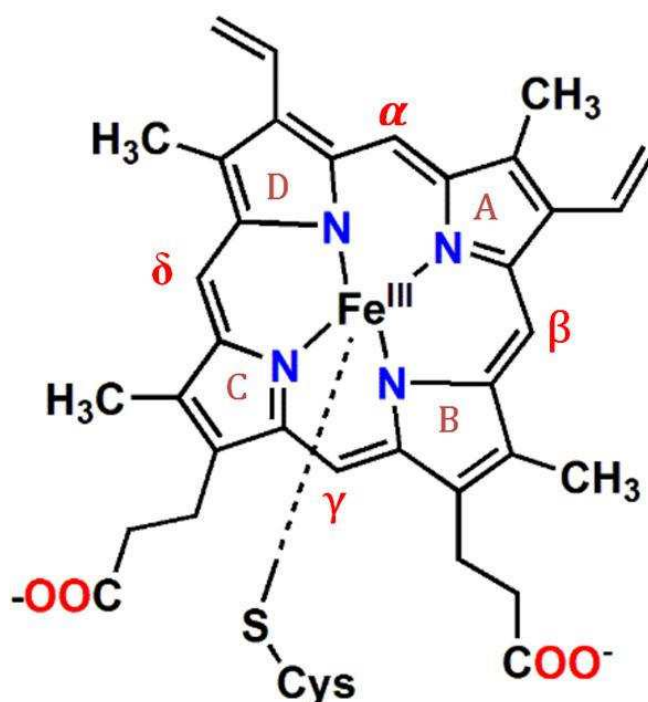


Figure I.3 Structure cristallographique du cytochrome P-450 de la protoporphyrine IX de Fe^{III} , avec le ligand cystéinate coordonné à l'ion Fe^{III} . Les lettres A, B, C et D, représentent les quatre noyaux pyrroliques, les symboles α , β , γ et δ représentent les positions *méso*.

1.2 Cycle catalytique du cytochrome P-450

De façon très générale, lors des mécanismes d'activation du dioxygène avec les complexes métalliques, un atome d'oxygène est incorporé dans le substrat *via* une espèce activée ($\text{M}^{\text{IV}}=\text{O} \leftrightarrow \text{M}^{\text{V}}=\text{O}$), le second oxygène est, quant à lui, réduit en eau. Suite à des études sur des modèles du site actif du cytochrome P-450, les mécanismes d'oxydation enzymatique, *via* divers états intermédiaires, ont pu être identifiés et/ou proposés.^[17, 22, 26] Le cycle catalytique du site actif présenté sur le Schéma I.1, englobe les différents états redox de la protéine. Le cytochrome dans son état natif est de bas spin ($S = 1/2$), dans lequel l'atome de fer (Fe^{III}) est

lié aux quatre atomes d'azote de la porphyrine, tandis que les deux sommets de l'octaèdre sont occupés par l'atome proximal de la cystéine et une molécule d'eau (1). L'approche du substrat du centre métallique, suggère le départ de la molécule d'eau, ce qui induit un changement de spin du fer vers un état haut-spin ($S=5/2$) (2). La réduction du centre métallique par un électron conduit à la formation d'un complexe ferreux (Fe^{II}) de haut spin (3).

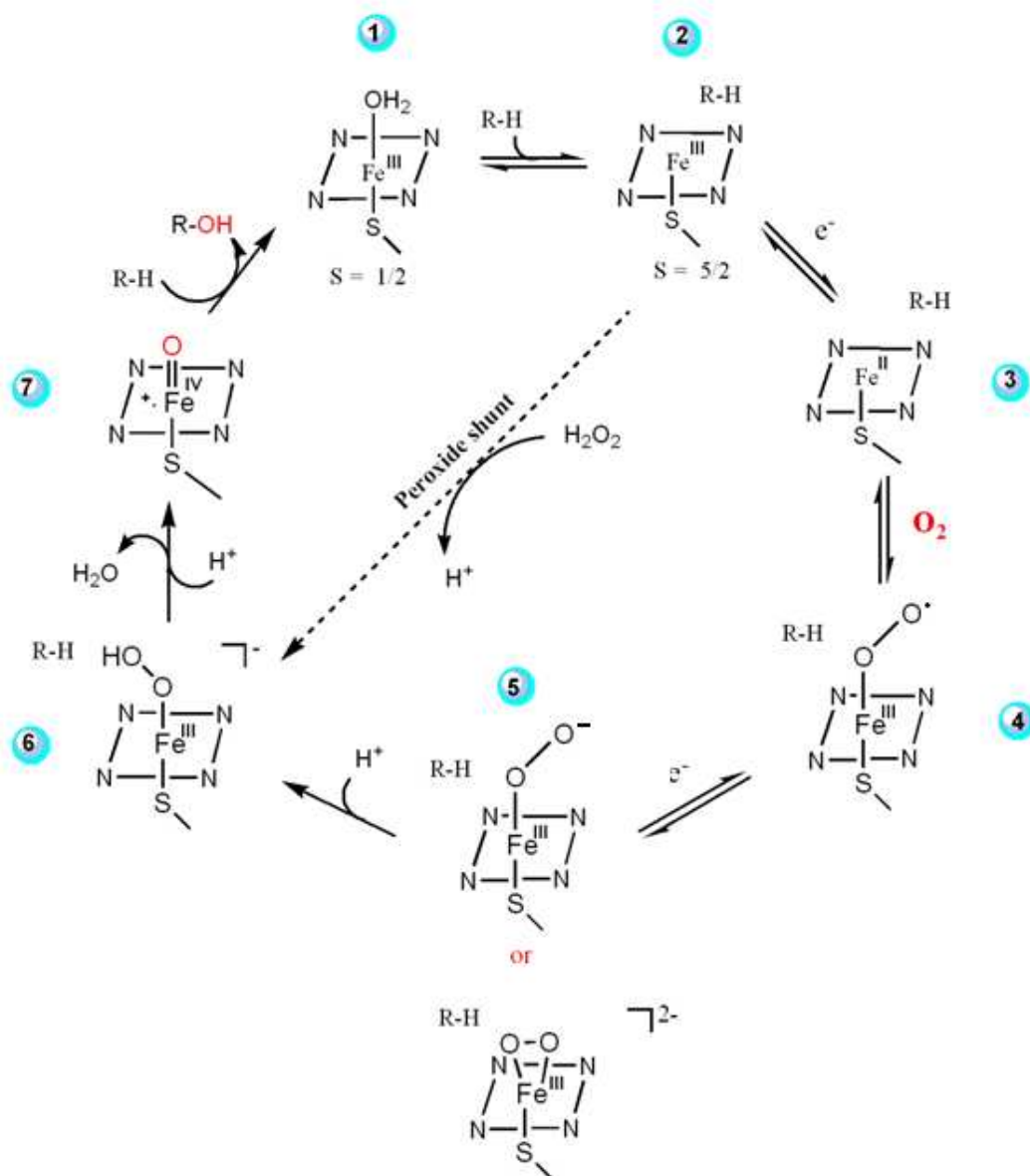


Schéma I.1 Cycle catalytique du cytochrome "P-450cam".^[26]

L'oxygénation de l'espèce 3, permet de générer une espèce superoxo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OO}^\bullet$ (4), cette dernière est considérée comme étant une étape d'initiation-clé dans ce cycle catalytique et

l'activation de l'oxygène. La réduction de l'espèce **4** par un électron provenant de la protéine partenaire suivant une chaîne de transfert d'électrons, induit la formation d'un intermédiaire Fe(III)-peroxo [$\text{Fe}^{\text{III}}\text{OO}^-$] (**5**), dont l'oxygène peut se présenter sous deux formes possibles. Ce dernier est ensuite protoné pour former l'entité $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ (**6**). L'espèce **6** peut aussi être générée selon un "raccourci", connu sous le nom de «shunt peroxyde», qui consiste à faire réagir l'espèce **2** avec du peroxyde d'hydrogène. Ensuite, l'espèce Fe(IV)-oxo radicalaire (**7**) est formée par une deuxième protonation, suivie d'une coupure hétérolytique de la liaison O-O, cet intermédiaire constitue l'espèce réactive, responsable de la réaction d'oxydation du substrat ^{[27],[28]}. Enfin, l'espèce de départ Fe(III) bas-spin est régénérée, une fois que le produit d'oxydation est formé.

2. Enzymes à fer non hémique

2.1 Enzymes mononucléaires du fer non hémique

Les enzymes à fer non-hémique possèdent une multitude de fonctions biologiques.^[29] Elles sont impliquées dans la deméthylation de l'ADN, la production d'antibiotiques, la biosynthèse, ainsi que dans des systèmes de dépollution. Ces métalloenzymes réagissent avec différents substrats organiques en présence de l'oxygène moléculaire, selon une multitude de réactions, telles que la substitution aromatique électrophile, l'abstraction d'atome d'hydrogène, hydroxylation, l'époxydation (Figure I.4). Comme indiqué sur le Tableau I.1, les enzymes mononucléaires du fer non-hémique sont classées en deux catégories selon le degré d'oxydation de l'ion métallique (Fe^{II} ou Fe^{III}) dans l'état haut-spin pour l'oxydation de différents substrats organiques; ce tableau regroupe quelques exemples parmi les plus connus dans la littérature.^[30] En général, les métalloprotéines à fer non hémique, présentent toutes un environnement similaire autour du métal, qui est constitué de deux histidines et de trois molécules d'eau, la sphère de coordination étant complétée soit par un groupement aspartate ou glutamate, connu sous le nom de "Triade 2-His-1-Carboxylate". Nous décrirons ci-dessous un exemple d'une métalloprotéine à fer bien connue, impliquant la coordination du dioxygène au métal : la dioxygénase de Rieske.

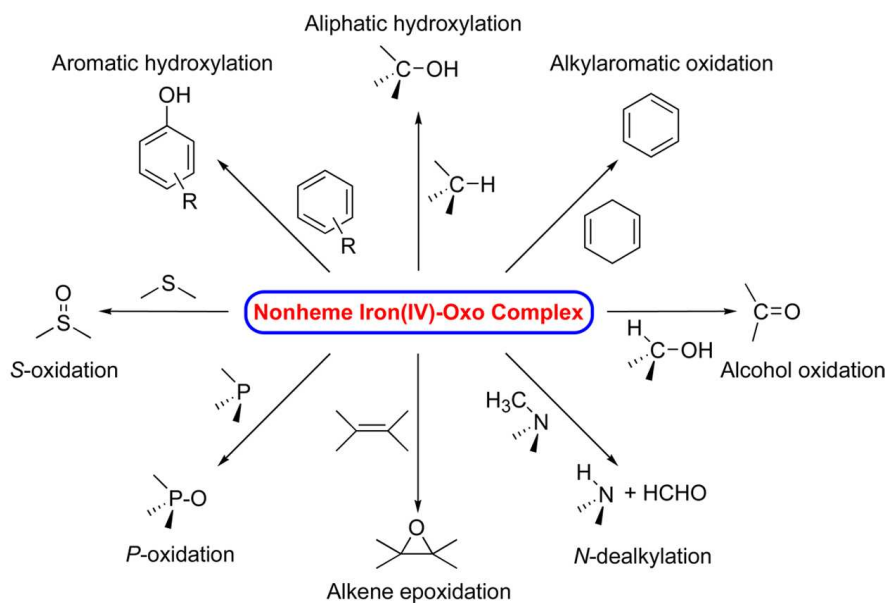
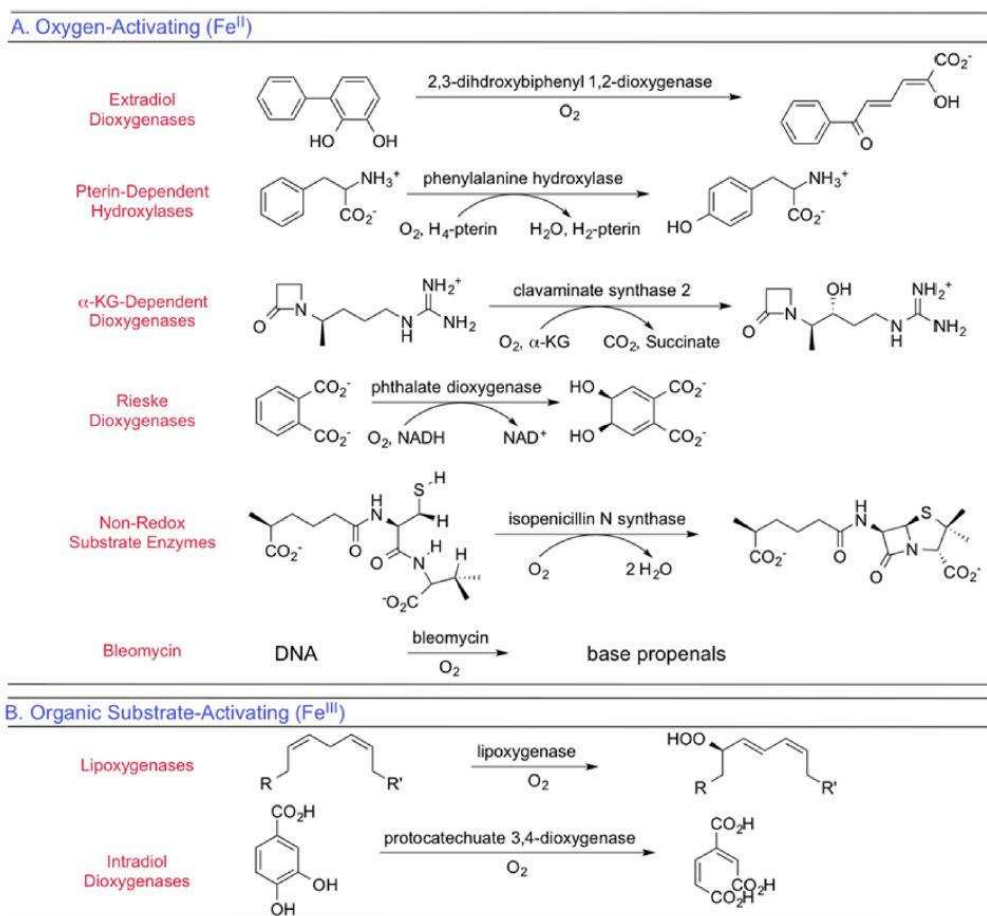


Figure I.4 Différentes réactions impliquant des complexes mononucléaires non-hémiques du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$.^[31]

Tableau I.1 Classes d'enzymes mononucléaires non hémiques, impliqués dans l'oxydation de substrats organiques par l'oxygène.^[30]



2.1.1 Dioxygénase de Rieske

La dioxygénase de Rieske la plus étudiée est la naphthalène 1,2-dioxygénase de la *Pseudomonas Putida*, qui catalyse la cis-dihydroxylation du naphthalène en présence de O_2 pour former le cis-dihydrodiol. Cette famille d'enzymes est constituée de trois composantes protéiques (Figure I.5). La première composante est la réductase qui assure l'oxydation du NADPH, H^+ en $NADP^+$, les électrons générés par l'oxydation sont stockés sur une flavine. La deuxième composante est la ferredoxine contenant un cluster $[4Fe-4S]$, qui permet un transfert des électrons vers le site actif de l'enzyme. La troisième partie est l'oxygénase de Rieske, qui se présente sous la forme d'un hexamère ($\alpha_3\beta_3$), ayant un site actif dans chaque sous-unité α , constituée d'un atome de fer lié à deux résidus histidines (*His208*, *His213*) et un aspartate (*Asp362*), ce dernier se comportant en ligand bidentate.

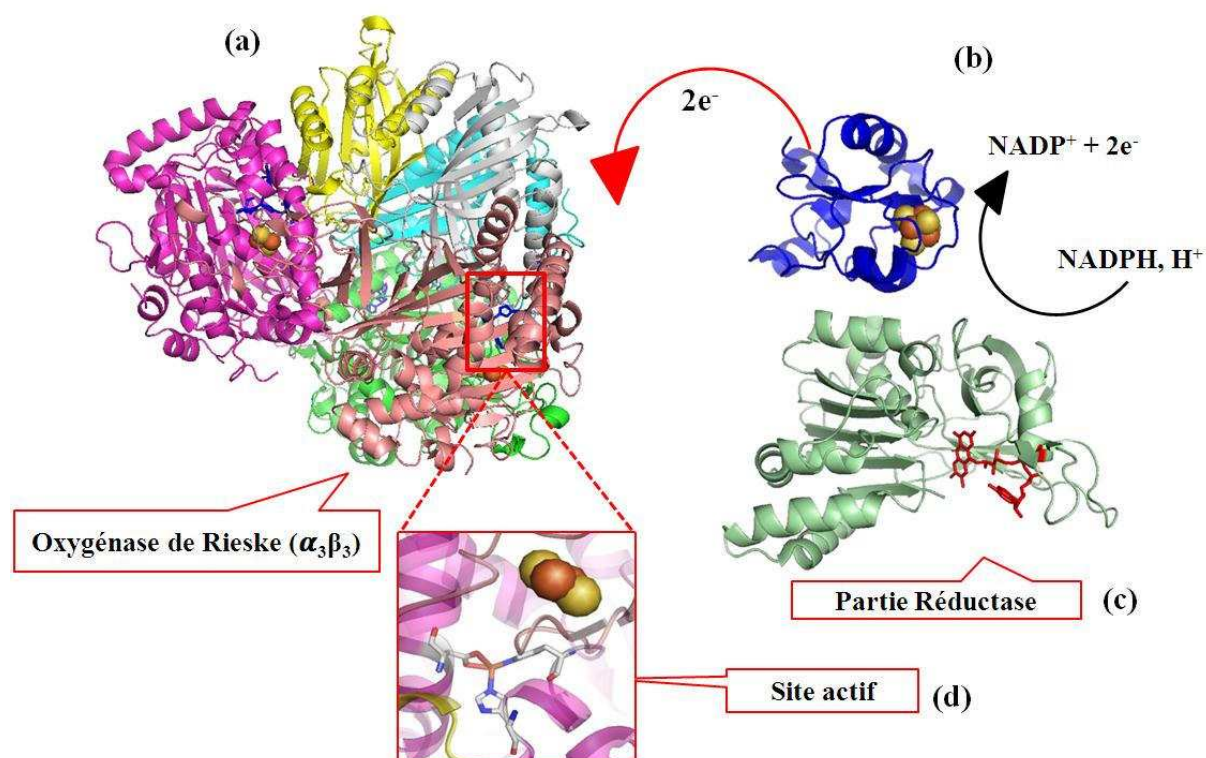


Figure I.5 Structure cristallographique des trois composantes protéiques de la naphthalène 1,2-dioxygénase (*a*, *b* et *c*), indiquant le chemin suivi pour le transfert d'électrons, à partir de la composante réductase (*c*). Le cluster $[2S-2F]$ est représenté par des sphères orange et jaune, (*d*) Site actif de l'oxygénase de Rieske (*PDB* : 1 NDO). Issu de Ferraro et al.^[32]

2.1.2 Cycle catalytique de la naphthalène 1,2 dioxygénase

Le mécanisme proposé pour l'activation du dioxygène par les dioxygénases de Rieske est présenté sur la Figure I.6.^[33] Lors de l'interaction avec le substrat, l'ion métallique possède une coordinence 5 et adopte une géométrie pyramide à base carrée (Figure I.6-B), après décoordination d'une molécule d'eau. L'oxygène moléculaire est ensuite coordonné au fer sous sa forme réduite Fe(II), conduisant après protonation à une espèce ferrique hydroperoxyde. Cette espèce serait responsable de l'hydroxylation du naphthalène. Il est à noter que cette réaction est stéréospécifique par rapport à la cis-dihydroxylation.

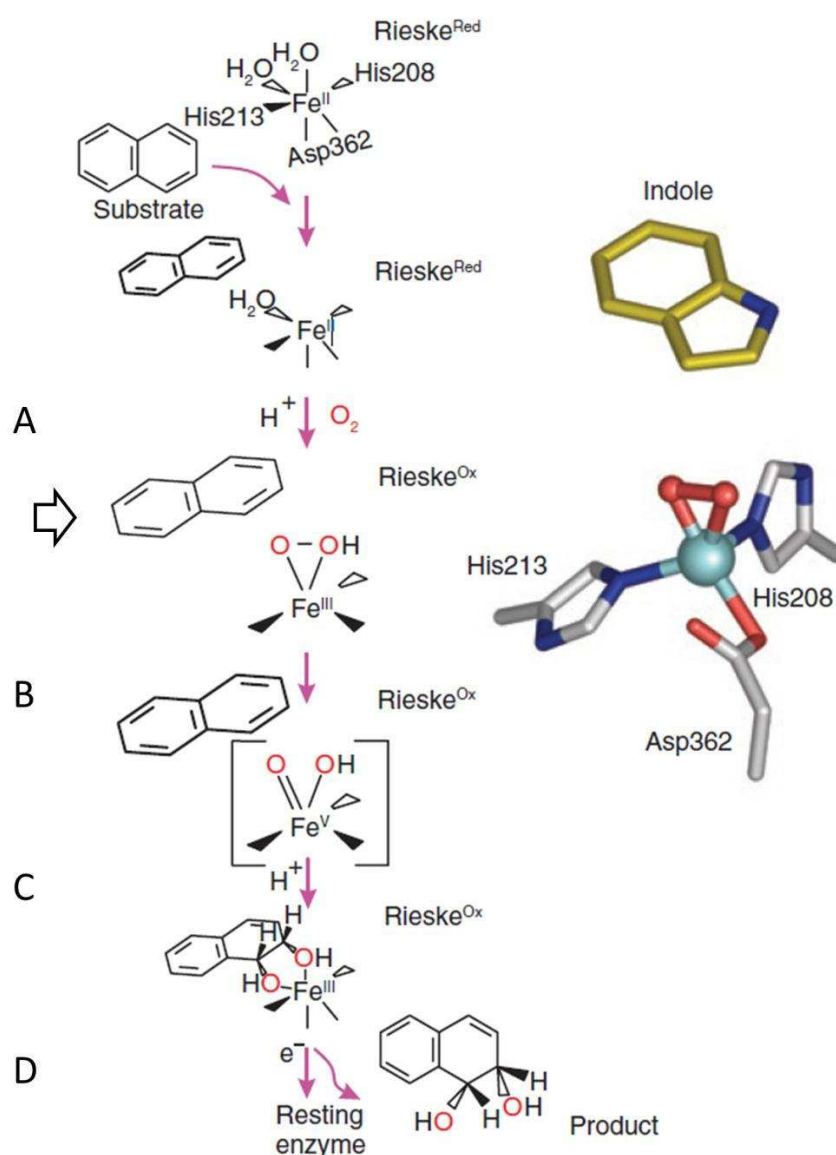


Figure I.6 Mécanisme proposé pour l'activation du dioxygène par la dioxygénase de Rieske, la naphthalène 1,2 dioxygénase.^[33]

2.2 Enzymes binucléaires à fer non hémique

2.2.1 Monooxygénase tris-composantes, à fer non hémique

Une grande quantité de méthane est dégagée dans l'environnement lors du métabolisme anaérobie des bactéries méthanogènes. Cette pollution atmosphérique est limitée grâce à l'action de certains microorganismes tel que la méthanotrophe ; ces organismes appartiennent à la famille des bactéries multi-composantes monooxygénase (BMMO).^{[34],[35]} Elles sont capables de réaliser des réactions d'oxydation, tout en impliquant quatre intervenants, à savoir l'oxygène, un proton, des électrons et un hydrocarbure (R-H). Cette famille est composée de quatre classes d'enzymes: la méthane monooxygénase (MMO), la phénol hydroxylase (PH), l'alkene monooxygénase (AMO) et l'alkene/arène monooxygénase (TMO).^{[36],[37]} La méthane monooxygénase réalise la rupture d'une liaison C-H du méthane (104 kcal/mol) selon des conditions douces. Il en résulte que cette enzyme doit fournir une énergie suffisante lors des étapes du métabolisme, qui régénère l'espèce active, et qui assure la conversion du méthane en méthanol (voir le cycle catalytique).

Grâce à la synthèse de composés modèles de ces enzymes, des progrès importants ont été réalisés dans la compréhension du fonctionnement du site actif de la MMO qui utilise le méthane comme source du carbone, l'oxygène moléculaire comme oxydant et donneur d'oxygène, le deuxième atome étant, quant à lui, réduit en eau. Ce processus s'opère par l'action d'électrons, qui sont apportés par l'oxydation du cofacteur nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate) NADPH, H⁺ en NADP⁺, comme le montre le Schéma I.2 du cycle catalytique de la transformation de l'alcane en alcool.

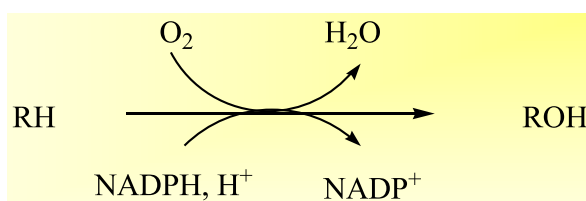


Schéma I.2 Réaction catalysée par une monooxygénase soluble.

2.2.2 Méthane Monooxygénase

La Méthane Monooxygénase (MMO) est une enzyme capable d'oxyder le méthane en méthanol dans des conditions douces. Cette réaction nécessite l'activation réductrice du dioxygène induisant la formation d'intermédiaires très oxydants, de type Fe^{III}-(hydro)peroxo et Fe-oxo (Fe^{IV}=O ou Fe^V=O). Il existe deux formes de méthane monooxygénase (Schéma

I.3). La MMO particulière est liée à la forme membranaire pMMO, elle est produite par l'ensemble des méthanotrophes. La forme soluble sMMO est plus stable et plus facile à purifier du fait de sa solubilité. Le site actif de la pMMO contient un complexe bimétallique du cuivre,^{[38],[39]} tandis que celui de la sMMO est constitué d'un complexe bimétallique du fer.^[40]

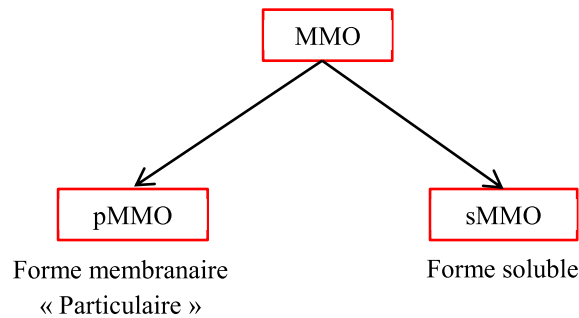


Schéma I.3 Les deux classes de la Méthane Monooxygénase.

Les MMOs les plus étudiées sont celles du *Mythosinus trichosporium* OB3b et du *Methylococcus capsulatus* (Bath). Elles sont formées de trois composantes protéiques comprenant : i) une hydroxylase MMOH qui est un dimère de 251 kDa, composé de deux protomères $(\alpha\beta\gamma)_2$, contenant chacun trois sous-unités (α , β et γ)^[41] ($1\text{KD} = 1,66 \cdot 10^{-18} \text{ g}$) (Figure I.7-a), ii) une réductase MMOR de 38,5 kDa qui est constituée d'un cluster $[2\text{Fe-2S}]$ et d'un cofacteur FAD, qui assure le transfert d'électrons du NADH vers la MMOH (Figure I.7-b), enfin iii) une petite sous-unité de régulation appelée MMOB de 15,9 kDa, qui contient ni métal, ni cofacteur, indispensable au fonctionnement de l'enzyme^[42] (Figure I.7-c).

Chacune des trois protéines joue un rôle particulier au cours d'un cycle catalytique. Le centre, où l'oxygène est activé ou le substrat hydroxylé, se situe au cœur de la composante MMOH, hébergé dans la sous-unité α . Il est constitué de deux atomes de fer, coordonnés à la chaîne peptidique par les résidus E114, E144, H147 d'une part, et E144, H246, E243 et E209, d'autre part.^[12]

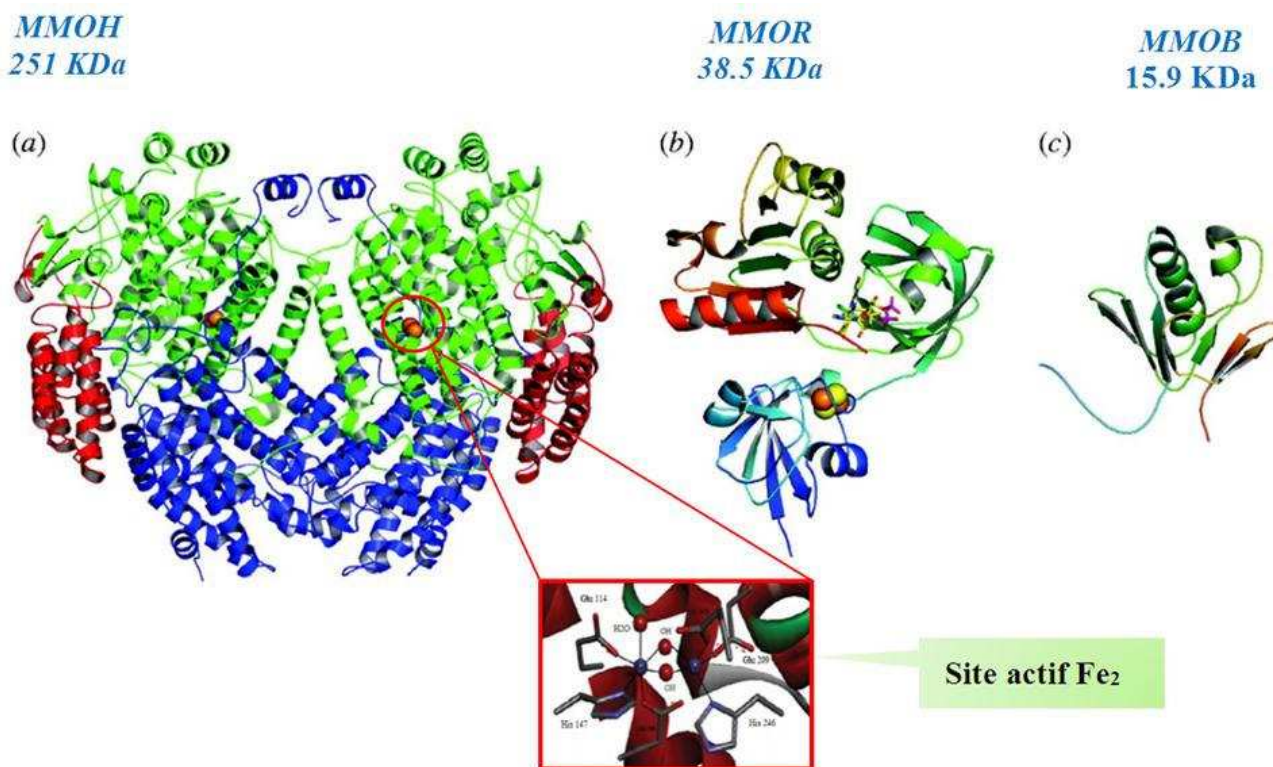


Figure I.7 Structure cristallographique des trois composantes protéiques : (a) Partie hydroxylase MMOH. (b) Composante réductase MMOR à FAD (Flavine Adénine Dinucléotides). Le cluster [2S-2F] est représenté par des sphères orange et jaune. (c) Sous unité de régulation MMOB. Selon Lippard et *al.*, 2005.^[43]

Les structures cristallographiques des formes oxydées et réduites de l'enzyme *Methylococcus capsulatus*, de la partie hydroxylase ont été résolues par le groupe de Lippard.^[34] On distingue deux formes redox pour lesquelles les deux atomes de fer sont coordonnés par deux histidines et quatre glutamates (carboxylates). Des molécules d'eau complètent les sphères de coordination selon une géométrie pseudo-octaédrique (Figure I.8). La forme oxydée (MMOH_{ox}) est constituée de deux atomes de fer (III) distants de 3,1 Å, pontés par deux groupements hydroxyle (Figure I.8-a)^[41]; notons que dans la forme réduite (MMOH_{red}), le glutamate "E243" est flexible. En effet, il se décoordine de l'atome de fer (Fe₍₂₎) pour se positionner en pont entre les deux centres métalliques. Le carboxylate du glutamate "E144" se rapproche de l'atome de Fe₍₂₎ pour ponter les deux atomes de fer. Une molécule d'eau est coordonnée au Fe₍₁₎ pour compléter la sphère de coordination. Ce réarrangement dans la sphère de coordination conduit à l'augmentation de la distance entre les deux centres ferreux (Figure I.8-b).^[44] Les sites de coordination échangeables sont présents dans la première sphère de coordination, ce qui favorise le fonctionnement de ce site actif.

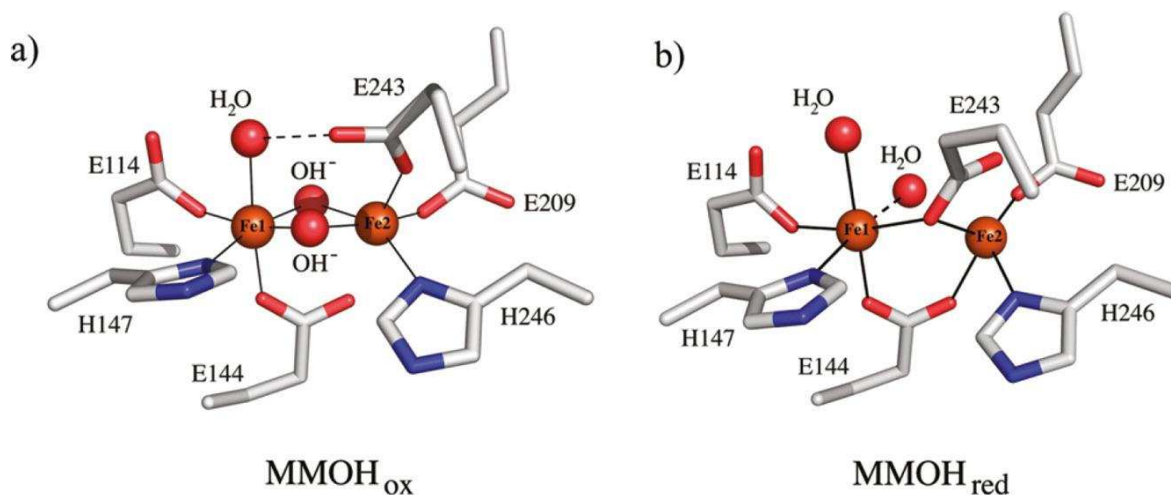


Figure I.8 Structures cristallographiques des sites actifs des deux formes redox, issues de *Methylococcus capsulatus* (Bath), (a) *Mc MMOHox* (PDB ID 1MTY), (b) *Mc MMOHred* (PDB ID 1FYZ).^[34]

Les deux formes redox ont été caractérisées par différentes méthodes spectroscopiques : EXAFS, EPR, ENDOR/ESEEM, MCD et Mössbauer; les ions Fe(III) de la forme oxydée (MMOH_{ox}) sont couplés de manière antiferromagnétique (diamagnétique). En revanche, les atomes de Fe(II) de la forme réduite (MMOH_{red}) sont à haut-spin et sont ferromagnétiques en étant faiblement couplés.^[41]

2.2.3 Cycle catalytique de la méthane monooxygénase soluble

Plusieurs études ont été menées sur cette enzyme afin de comprendre le processus d'oxydation des hydrocarbures. Les études récentes ont montré l'importance de la sous-unité de régulation MMOB dans le fonctionnement de l'enzyme. Un des cycles catalytiques proposé est le suivant : l'espèce diferrique ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$) de la MMOH_{ox} (forme oxydée) subit une réduction à deux électrons *via* la ferredoxine reductase pour conduire à une espèce diferreuse (MMOH_{red}). Ce transfert d'électron a été caractérisé par spectroscopie de masse, échangeur deutérium/hydrogène (HDX-MS). La distance entre la ferredoxine réductase (réducteur) et le centre bimétallique est d'environ de 12 Å, une distance favorable pour le transfert d'électron.^[45] L'interface entre le complexe bimétallique et le cluster fer-soufre est appelé un 'canyon' (Figure I.9). Une fois ce transfert d'électron opéré, la sous-unité MMOB déplace le centre Fe_2S_2 en s'amarrant (« docking ») sur la MMOH réduite. Cette réaction séquencée permet d'induire des changements conformationnels au niveau des pores qui assurent la régulation du transfert de protons, et la connection des cavités hydrophobes de l'hydroxylase pour favoriser l'accès des substrats (méthane, O_2) au centre difer. Il a également

été démontré que la sous-unité MMOB inhibe le transfert potentiel d'électrons supplémentaires par la ferredoxine sur le complexe Fe_2O_2 activé. Ce type de processus est différent de celui de la famille des cytochromes P-450, où le transfert d'électron est favorisé par l'accroche du substrat.

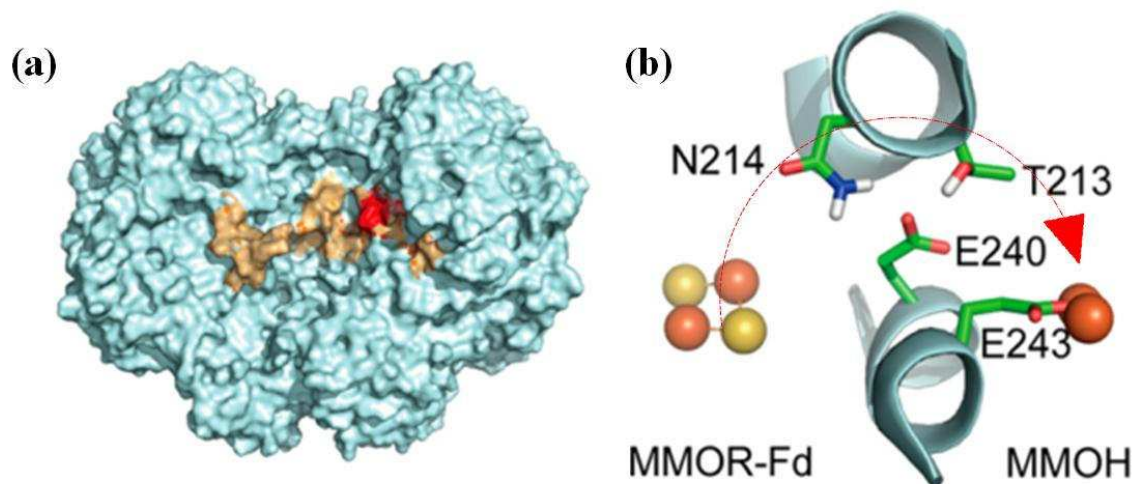


Figure I.9 (a) Modèle informatique de la sMMO hydroxylase (docking). (b) Structure cristallographique de la partie hydroxylase de sMMO (PDB ID 1MTY), montrant une distance de 12 Å entre le centre difer (rouge) et le cluster fer-soufre (orange/jaune).^[45]

La première étape du cycle catalytique de sMMO, partant de l'unité H_{red} , est l'activation réductrice du dioxygène par les deux centres ferreux (II), de la forme réduite MMOH_{red} en présence de 2 équivalents de la protéine régulatrice. Bien que le site actif diferreux soit encombré par l'environnement protéique hydrophobe MMOH, le dioxygène moléculaire peut y accéder facilement. Dans ce contexte, les investigations cristallographiques de MMOH ont révélé plusieurs cavités hydrophobes adjacentes dans la protomère α qui indiquent une voie qui va de l'extérieur de la protéine jusqu'au site actif.^[45] Les différentes étapes du mécanisme sont représentées sur la Figure I.10. La forme réduite MMOH_{red} , active le dioxygène par une réduction à deux électrons, pour conduire à une espèce $\text{P}^* \ ^1\eta\text{-}^1\eta$ ($\text{MMOH}_{\text{peroxo}}$). La constante de vitesse pour la réaction de MMOH_{red} , avec O_2 a été mesurée comme étant égale à $t = 24 \text{ s}^{-1}$ à pH 7,0 et 4°C et $t = 22 \text{ s}^{-1}$ à pH 7,7 et 4°C , mesurée par RFQ (Rapid Freeze-Quench) dans *Mc* MMOH,^[46] et par spectroscopie RPE dans le cas du *Mt* sMMO.^[47] Ce processus est indépendant du pH pour des concentrations en dioxygène situées entre 0,3 et 0,7 mM.

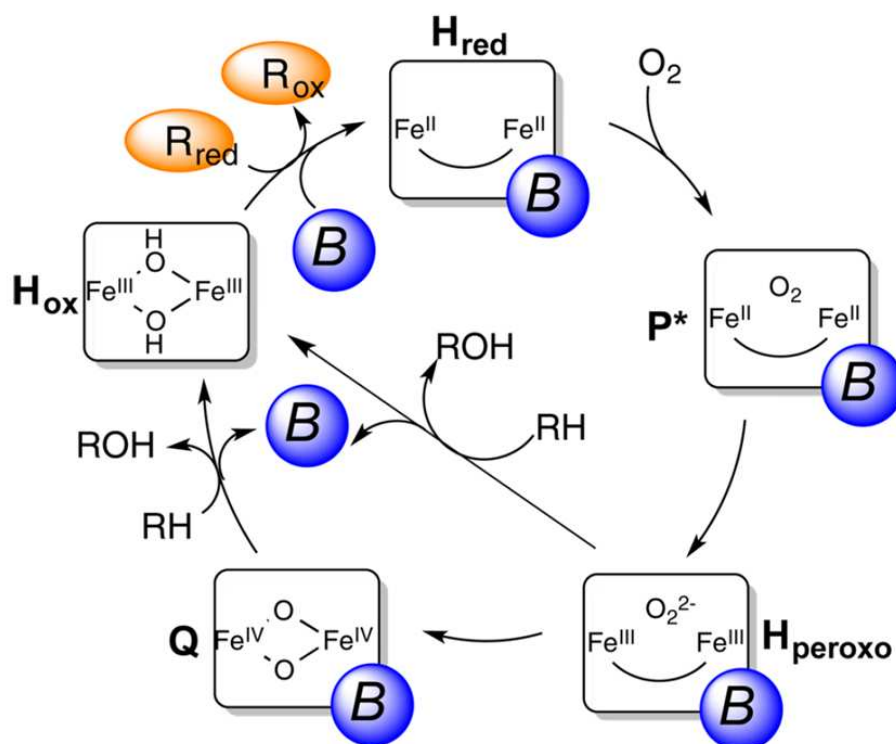


Figure I.10 Cycle catalytique de la méthane monooxygénase, proposé pour la formation de l'intermédiaire MMOH_Q . (B : sous-unité régulatrice MMOB).^[43]

Ce composé P^* évolue rapidement en une espèce H_{peroxo} qui se caractérise par deux bandes d'absorption UV-visible centrées vers 420 et 750 nm. Elle se présente sous forme d'une géométrie de type gauche μ -1,2 peroxo ou non planaire (μ - η^2 : η^2) peroxo diferrique(III).^[48] Elle évolue vers l'espèce Q , MMOH_Q , qui se caractérise par une bande d'absorption centrée à 420 nm. Cet intermédiaire difer(IV) est diamagnétique à cause du couplage antiferromagnétique entre les atomes de fer. Les études par spectroscopie EXAFS suggèrent que la distance entre les deux atomes de fer est de l'ordre de 2,46 Å.^[49] Les études de réactivité réalisées semblent montrer que l'espèce Q est l'espèce responsable de l'oxydation du méthane en méthanol.

3. Enzymes à cuivre non hémique

L'activation du dioxygène moléculaire est également réalisée dans la nature par le biais d'oxydoréductases à cuivre. Parmi celles-ci, les oxygénases catalysent l'insertion d'un ou de deux atomes d'oxygène dans le substrat (mono-/di-oxygénases selon le nombre d'atomes incorporés), tandis que les oxydases (amide oxydase, galactose oxydase...) catalysent le transfert d'électron vers O_2 , aboutissant à la formation de peroxyde d'hydrogène.^[6, 50]

A l'instar du système Fe(II)-O₂ discuté auparavant, la fonctionnalité des oxygénases et oxydases repose sur l'interaction Cu(I)-O₂ permettant de générer des adduits où l'oxygène est partiellement réduit, et donc réactif vis-à-vis de substrats organiques. Ces adduits "Cu_n-O₂" peuvent être mono ou polynucléaires, et de différentes conformations selon le mode de coordination de l'oxygène au métal. A cela s'ajoute l'interaction éventuelle de protons pouvant donner lieu à des espèces réactives. La Figure I.11 décrit les adduits typiquement observés dans la chimie cuivre-oxygène, pour les oxydases et oxygénases. La réaction d'un ion cuivreux Cu(I) avec l'oxygène conduit à la formation d'un adduit « cuivre superoxo », l'oxygène pouvant être lié de manière monodentate (« *end-on* superoxo » ^ES) ou bidentate (« *side-on* superoxo », ^SS). La réaction avec un second Cu(I) aboutit à la formation d'espèces « peroxy » ou « oxo », pour lesquelles O₂ est lié aux atomes de cuivre selon un mode spécifique de coordination.^{[51],[52]} De même, une espèce « cuivre-hydroperoxy » peut être générée par protonation d'une espèce superoxo.^{[53],[54],[55]} Pour l'ensemble de ces adduits, un point important concerne la force de la liaison O-O qui définit la réactivité spécifique vis-à-vis de substrats et le type de réaction réalisée (OAT, HAT...).

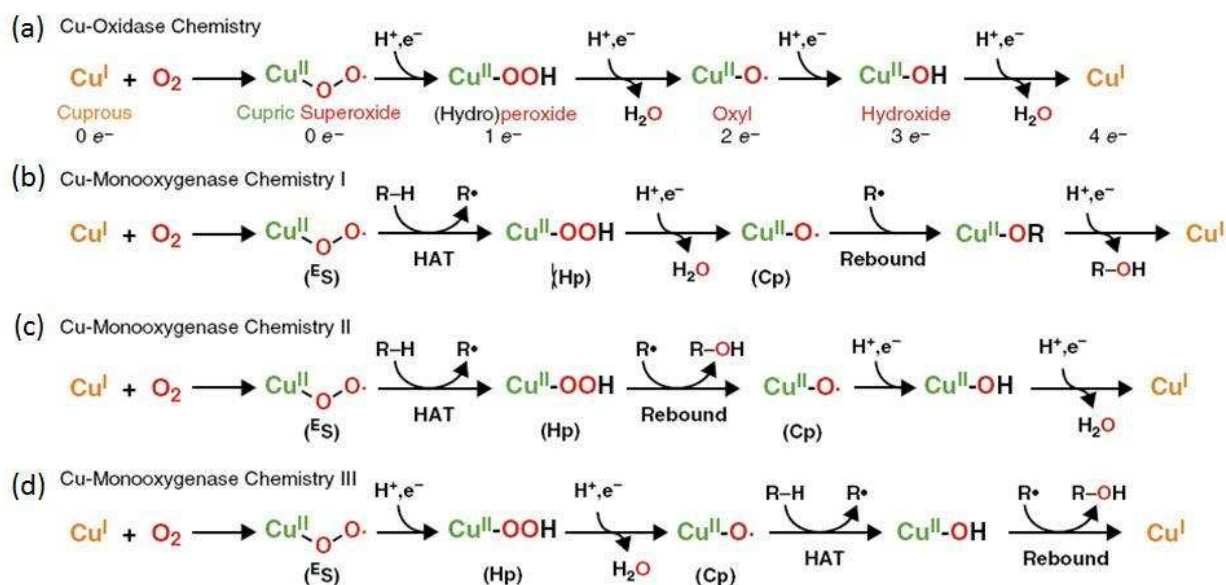


Figure I.11 (a) Mécanisme proposé lors de la réaction de Cu(I) avec O₂, dans le cas des oxydases à cuivre; (b, c, et d) Différents intermédiaires formés dans le cas des monooxygénase à cuivre: "E S" Superoxo, "Hp" Hydroperoxy.^[56]

Malgré les progrès importants obtenus dans les résolutions structurales des protéines à cuivre, les processus d'oxydation de biomolécules par activation de l'oxygène moléculaire restent pour une grande majorité non élucidés. Ceci tient au fait que les nombreuses espèces intermédiaires potentiellement réactives sont difficilement caractérisables. La Figure I.12

regroupe les différents intermédiaires clés postulés pour les principales familles d'enzymes activant le dioxygène (oxygénases et oxydases).

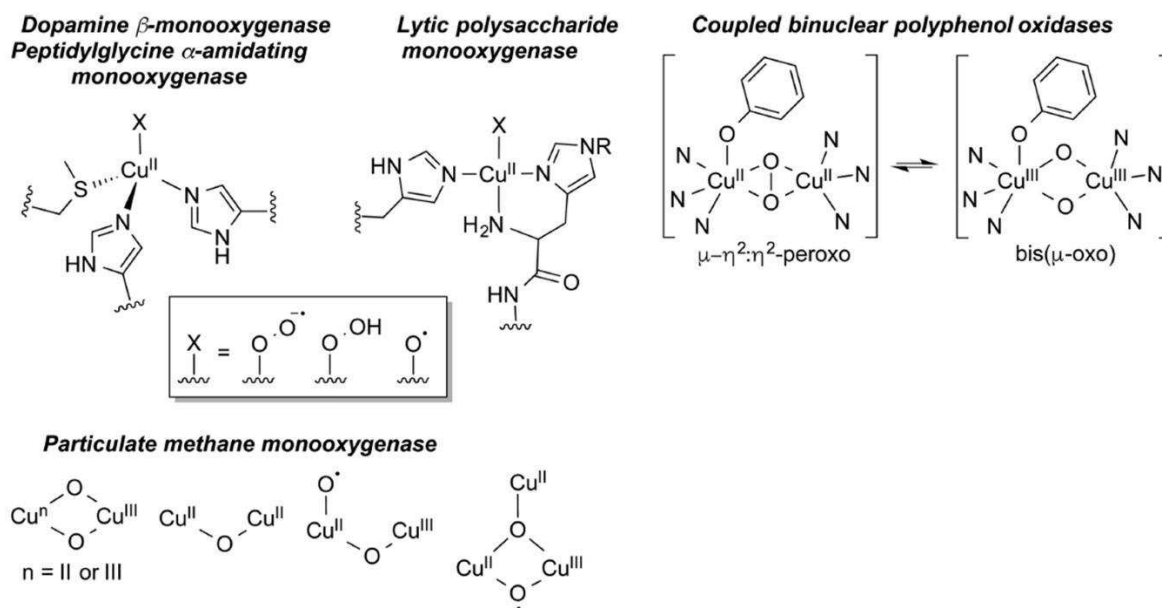


Figure I.12 Espèces intermédiaires proposées pour l'activation du dioxygène pour des oxygénases et oxydases. Adapté de la référence ^[57].

Les monooxygénases à cuivre ont fait tout particulièrement l'objet d'intenses recherches au cours de ces dernières années du fait de leur implication dans de nombreuses réactions fondamentales. On compte parmi celles-ci la méthane monooxygénase membranaire (pMMO) qui présente un intérêt d'un point de vue applicatif pour la conversion du méthane. Les enzymes dites de «type 2» (centres cuivre non couplés) telles que la monooxygénase peptidylglycine- α -hydroxylante (PHM), la dopamine β -monooxygénase (DBM), la tyramine β -monooxygénase (TBM) sont également très étudiées car elles sont impliquées dans des processus biologiques essentiels pour l'hydroxylation de biomolécules. Enfin, les monooxygénases de «type 3» (centres cuivre couplés) telle que la tyrosinase présente un intérêt d'un point de vue médical. ^{[54-55],[56]}

3.1 pMMO

En 2005, Lieberman et Rosenzweig ^[58] ont résolu la structure cristallographique de la méthane monooxygénase membranaire pMMO, présente dans des bactéries de type *Methylococcus capsulatus* (Bath) (Figure I.13). Ces enzymes sont constituées de trois sous-unités protéiques $\alpha_3\beta_3\gamma_3$, pmoA (~ 47 KDa), pmoB (~ 47 KDa) et pmoC (~ 22 KDa). Chaque

protomère est composé de trois complexes, le premier est un complexe du zinc, le deuxième un bimétallique du cuivre, et le troisième un mononucléaire du cuivre. Les composés du cuivre sont situés dans la partie pmoB, séparés par une distance de 21 Å, tandis que ceux du zinc sont logés dans deux sous unités pmoA et pmoC, séparés par une distance de 19 Å du complexe bimétallique du cuivre, et 32 Å du dérivé mononucléaire du cuivre. A ce jour, il existe une controverse sur la nature du site actif de la forme pMMO. Trois types de sites actifs sont proposés : un site composé d'un mélange de trinucéaire et mononucléaire du Cu^(II) [59] [60], un mélange de dinucléaires Cu^(II)Cu^(III) [61], et un site actif constitué d'un mélange de Cu et Fe [62] [63].

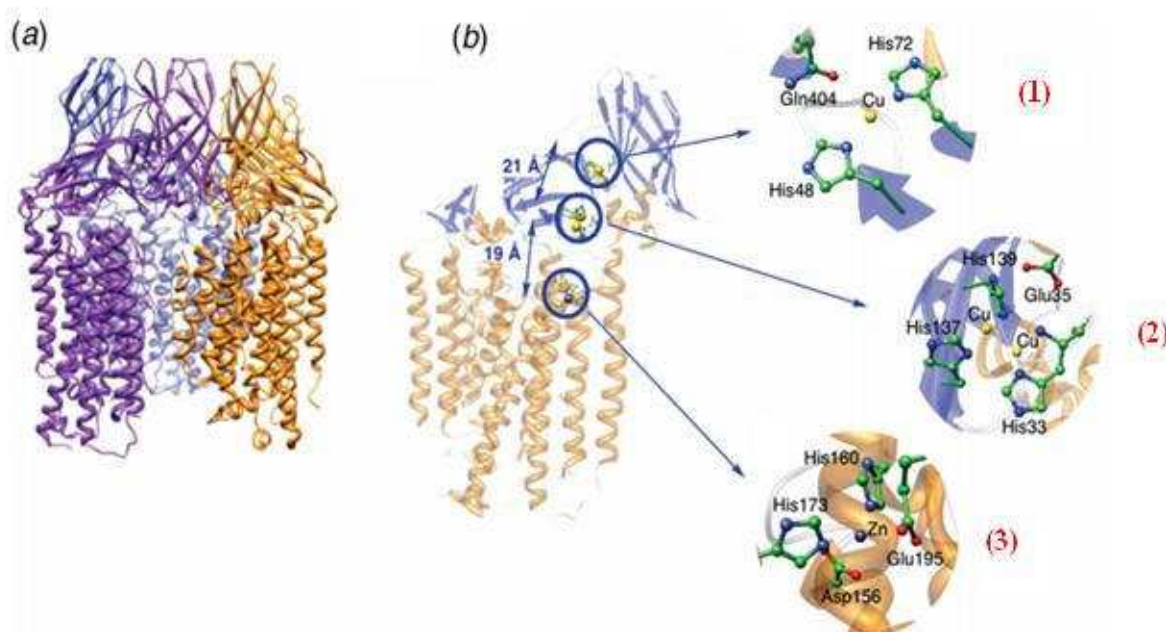


Figure I.13 (a) Structure de la forme pMMO trimère, composée de trois protomères (Violet orange et bleu). (b) Structure du protomère pMMO, composé de trois sous-unités pmoA, pmoB et pmoC, contenant des complexes mononucléaire du cuivre (1), bimétallique du cuivre (2) et du zinc (3) [64].

3.2 PHM et DβM

La dopamine β-monooxygénase (DβM) et la monooxygénase peptidylglycine α-hydroxylante (PHM) sont des enzymes qui catalysent la transformation de la dopamine en norepinephrine (DβM), et de la peptide C-terminaux en leurs produits α-hydroxylés (PHM). Bien que leurs cibles soient foncièrement différentes, ces deux enzymes présentent des caractéristiques communes du point de vue du mécanisme de l'hydroxylation. Le site actif de la DβM associe deux centres cuivre non couplés distants de 11 Å. Klinman *et al.* ont ainsi proposé un mécanisme réactionnel où l'espèce superoxo, formée par réaction avec O₂, abstrait

un atome d'hydrogène sur le substrat. La rupture de la liaison O-O de l'espèce hydroperoxo, formée par transfert électronique, conduit à l'insertion, dans une seconde étape, d'un atome d'oxygène sur le substrat.^[55] Ce mécanisme reste toujours controversé. En parallèle, Amzel et *al.*^[65] ont déterminé la structure de l'espèce oxydée du PHM où l'oxygène est lié au centre cuivreux selon le mode "end-on η^1 ", avec un angle $\alpha(\text{Cu-O-O})$ de l'ordre de 110° et une distance O-O de 1,23 Å environ (Figure I.14). Le centre métallique du cuivre est tétracoordiné, et le métal est lié à deux atomes d'azote des histidines (His^{242} et His^{244}) et à un atome de soufre de la méthionine (Met^{314}).

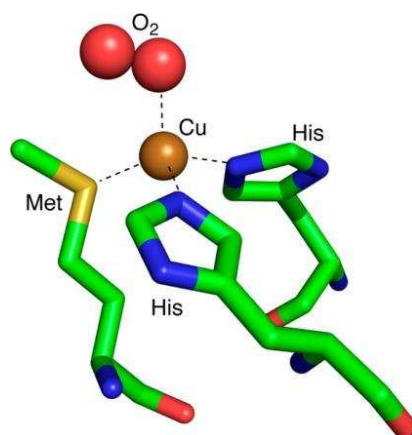


Figure I.14 Structure du site actif de la forme oxydée de PHM

3.4 Tyrosinase

La tyrosinase est l'une des enzymes qui a été la plus mimée pour la synthèse de modèles bio-inorganiques, utilisés en catalyse d'hydroxylation régio- et stéréosélective^[49] (Figure I.15). En effet, cette enzyme est capable d'activer l'oxygène moléculaire pour réaliser des réactions d'hydroxylation hautement régio-sélectives en position ortho, notamment celle du phénol en catéchol. Le site actif de la tyrosinase est composé d'un complexe bimétallique du cuivre, dont chaque atome est lié à trois groupements histidine.^[66] Les centres cuivreux se trouvent dans un état d'oxydation (+1). Lors d'un cycle catalytique (Figure I.15.b), l'oxygène moléculaire réagit avec le complexe bimétallique, pour former une espèce $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-peroxo}$ ($^{\text{S}}\text{P}$). Au cours des étapes ultérieures, le substrat phénolique se coordine au cluster Cu_2O_2 , avec formation ultérieure de plusieurs intermédiaires. L'attaque électrophile du peroxyde sur le cycle aromatique en position ortho, conduit à la formation du catéchol. Tolman et *al.*^[67] ont pu montrer à l'aide de différents systèmes modèles, que la liaison O-O est clivée de manière réversible entre deux espèces bis ($\mu\text{-oxo}$) "O" et $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ " $^{\text{S}}\text{P}$ " (Figure I.15.c).^[66]

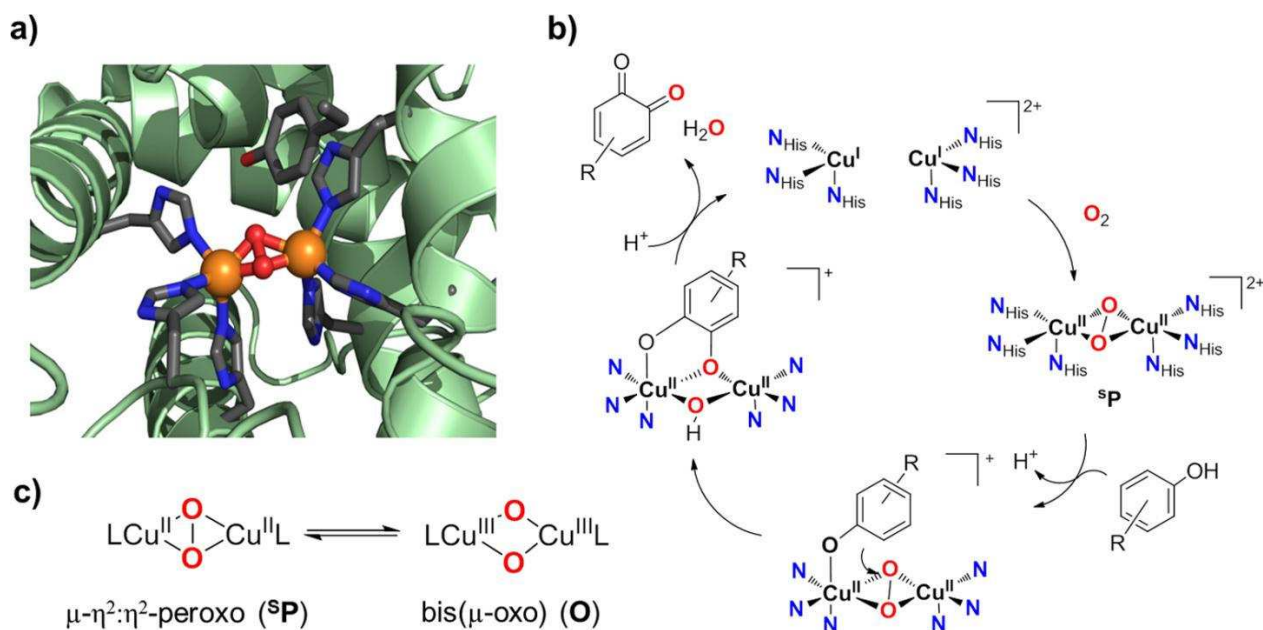


Figure I.15 (a) Structure du site actif de la tyrosinase (1WX2.pdb)^[68]; (b) mécanisme d'hydroxylation monophénolique de la tyrosinase; (c) équilibre entre les deux espèces bis(μ-oxo) (O) et μ-η²:η²-peroxo (SP).^[66]

4. Modèles d'enzymes pour l'activation du dioxygène moléculaire

De nombreux catalyseurs biomimétiques capables d'activer le dioxygène ont été développés depuis près de quarante ans. L'objectif est de reproduire la fonctionnalité des oxygénases et oxydases dont l'utilisation hors milieu physiologique est restreinte. Ces systèmes catalytiques ont été essentiellement élaborés en se basant sur les caractéristiques structurales des sites actifs. Ainsi, de nombreux ligands azotés, oxygénés et soufrés ont été synthétisés afin de reproduire la première sphère de coordination du métal dans l'enzyme (histidine, méthionine, asparagine...). Différents modes de classification de ces ligands peuvent être considérés. Typiquement, les ligands synthétiques sont classés selon le nombre d'atomes d'azote donneurs ($n > 2$), en combinaison ou non avec d'autres atomes (S, O). L'aspect mono- ou multitopique (nombre de sites de coordination) peut être également considéré. L'ensemble des ligands synthétisés pour des modèles d'enzymes à fer ou à cuivre, a été traité par un certain nombre de revues.^[14, 51, 57, 69] En particulier, l'impact de la topologie sur les espèces intermédiaires métal-oxygène formées et sur la réactivité vis-à-vis de substrats organiques a été rationalisé. Etant donné la difficulté de présenter de manière succincte l'ensemble de ces systèmes, nous ne donnerons dans la suite que quelques exemples de ligands et complexes qui présentent un intérêt particulier d'un point de vue structural et ou de

la réactivité vis-à-vis de O₂. Nous évoquerons également le mécanisme d'activation du dioxygène moléculaire et les différentes espèces actives, modèles de sMMO.

4.1 Ligands tripodaux de type TPA et leurs complexes du fer et du cuivre

De nombreux complexes modèles d'oxygénases et oxydases à fer et à cuivre sont basés sur des ligands tripodaux tétradentates, pentadentates ou hexadentates (Figure I.16). Les ligands typiques de cette famille sont le TPA (tris(2-pyridylméthyl)amine) et le Me₃NTB (tris((N-méthyl-benzimidazol-2-yl)méthyl)amine), porteurs d'une amine tertiaire et de trois groupements pyridyles ou benzimidazoles (Figure I.16). De nombreux dérivés de ces ligands ont été synthétisés par modification de la longueur de l'espaceur entre l'amine et les groupements coordinants, ou par variation de la nature des groupements coordinants (Figure I.16).

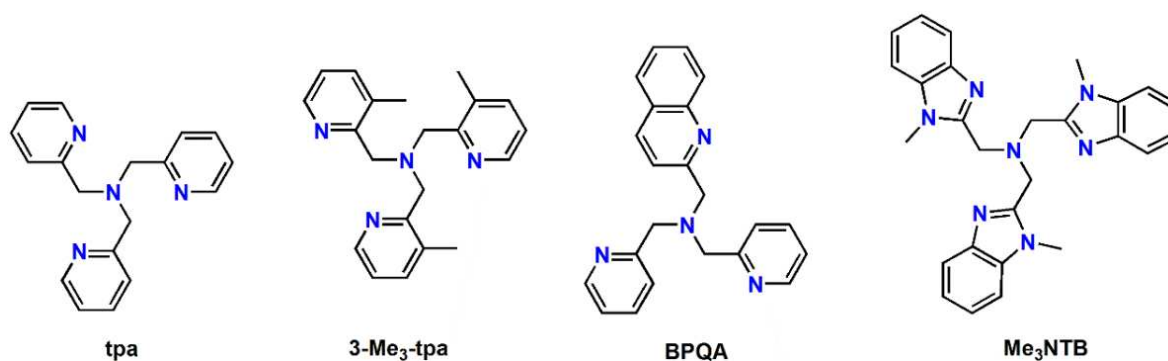


Figure I.16 Ligand TPA et dérivés

Les complexes Fe(II)-TPA et dérivés ont été largement étudiés.^[70] Que *et al.* ont notamment rapporté la première structure cristallographique d'une espèce Fe(IV)-oxo, capable de réaliser des réactions d'oxydation.^[71] Ce complexe, de formulation [Fe^{III}Fe^{IV}(μ-O)₂(5-Et₃-TPA)₂](ClO₄)₃, se présente sous la forme d'un cluster Fe₂(μ-O)₂ reproduisant le site actif de la sMMO. Des résultats intéressants ont également été obtenus avec le ligand MeO-TPA. La présence du substituant méthoxy a ainsi permis de stabiliser une espèce Fe^{IV}₂(μ-O)₂ par oxydation monoélectronique de valence mixte (III, IV) (espèce D, Figure I.17).^[72] Des ligands ditopiques, dérivés du TPA, ont également été développés pour modéliser le site actif de la sMMO. Une espèce (S=2) difer (IV)-oxo à haut spin a été caractérisée; elle a montré des propriétés intéressantes pour l'oxydation d'alcènes.^{[73],[74]} Toujours dans la chimie du fer, on peut noter que le complexe [(Me₃NTB)Fe^{IV}(O)]²⁺ est l'espèce la plus réactive signalée jusqu'à présent dans l'activation des liaisons C-H.^[75]

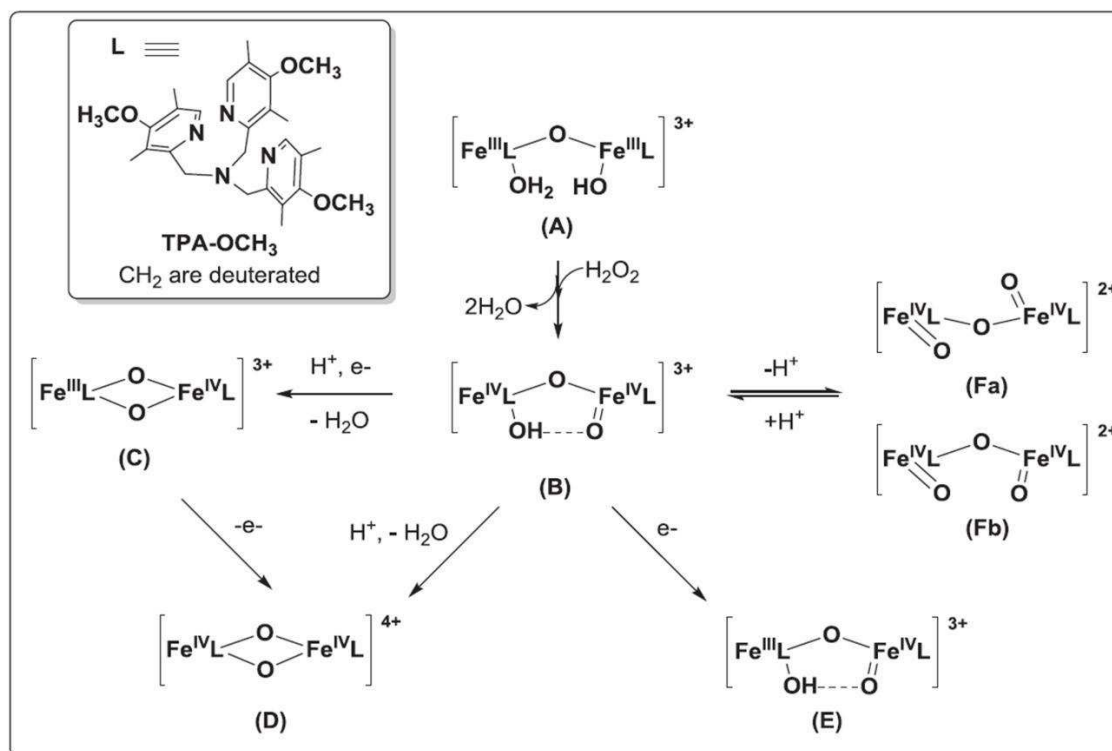


Figure I.17 Espèces Fe-oxo dinucléaires, dérivées du ligand OMe-TPA.

Le ligand TPA et ses dérivés ont également été largement mis à contribution pour ce qui concerne la chimie "cuivre-oxygène".^[50] Le groupe de Karlin a notamment développé des études systématiques sur les effets des substituants et des longueurs de chaînes sur les propriétés des espèces $\text{Cu}_n\text{-O}_2$ formées.^{[56], [76]} On peut notamment souligner la caractérisation d'espèces "cuivre-superoxo" de type « *end-on* » (^ES) pour les complexes porteurs de ligands $\text{R}_3\text{-TPA}$ ($\text{R}=\text{NMe}_2, \text{OMe}$).^{[77], [71]} Ces espèces, qui sont proposées comme étant actives pour la PHM et D β M, sont capables de réaliser des réactions d'oxydation de phénols de type HAT.

4.2 Ligands macrocycliques de type cyclam et TACN, et leurs complexes du fer et du cuivre

Les ligands macrocycliques tri- ou tétraazotés ont fait l'objet de nombreuses études dans la chimie du fer et du cuivre avec l'objectif d'activer le dioxygène moléculaire. La principale propriété recherchée est l'effet chélate de ces ligands qui permet de stabiliser l'ion métallique et le complexe résultant. On distingue deux grandes familles de ligands : les « cyclam » (tetraazacylotetradecane) et les « TACN » (tetraazacyclononane) (Figure I.18)^{[50], [78], [79], [80]}.

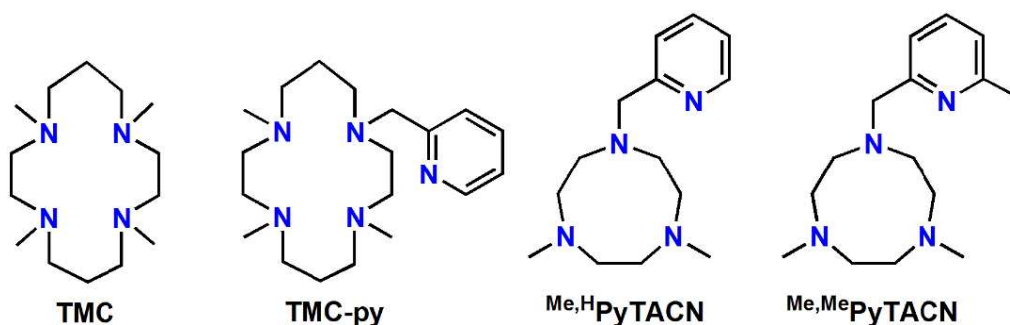


Figure I.18 Structures de ligands macrocycliques.

▪ *Cyclam et dérivés*

Le groupe de Nam s'est particulièrement intéressé à la chimie des complexes Fe-cyclam avec des macrocycles N-substitués, comme par exemple le tétraméthyle-cyclam (TMC) (Figure I.18). Il a ainsi été mis en évidence que le ligand axial et le solvant sont les principaux facteurs de la stabilité des espèces Fe(IV)-oxo. En particulier, le complexe $[(\text{TMC})\text{Fe}(\text{O})]^{2+}$ est stable à température ambiante, mais il présente une faible réactivité vis-à-vis des "OAT" et "HAT". La substitution d'un groupement méthyle par un motif benzyle dans le cyclam permet de générer un catalyseur plus efficace pour l'activation de liaisons C-H.^{[81] [82]} Costas et Que ont conclu que le pouvoir oxydant des espèces Fe(IV)-oxo est proportionnel à leurs potentiels redox.^[83] De même, Que et *al.* ont synthétisé le complexe $[(\text{TMC-py})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$, porteur du ligand cyclam avec un groupement N-pyridyle (Figure I.18). Un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, de couleur vert-pâle, a été obtenu par réaction de ce complexe avec PhIO, à température ambiante dans l'acétonitrile (Figure I.19.a). L'espèce formée est caractérisée par une bande d'absorption à 834 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cet intermédiaire a aussi été généré par la réaction du complexe $[(\text{TMC-py})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ avec de l'oxygène, en présence d'un réducteur chimique $[\text{BPh}_4]^-$ et de protons $[\text{HClO}_4]$, qui favoriseraient la rupture de la liaison O-O (Figure I.19.b).^[84] Récemment, Nam et *al.* ont synthésé et caractérisé des complexes du fer de haute valence, en utilisant des ligands cyclam TMC et TAML (Figure I.20). Différents intermédiaires mononucléaires fer-oxygène (Fe(III)-superoxo, Fe(III)-peroxo, et Fe(IV)-oxo) ont ainsi été isolés et leurs structures analysées par diffraction des rayons X (Figure I.20).^[78]

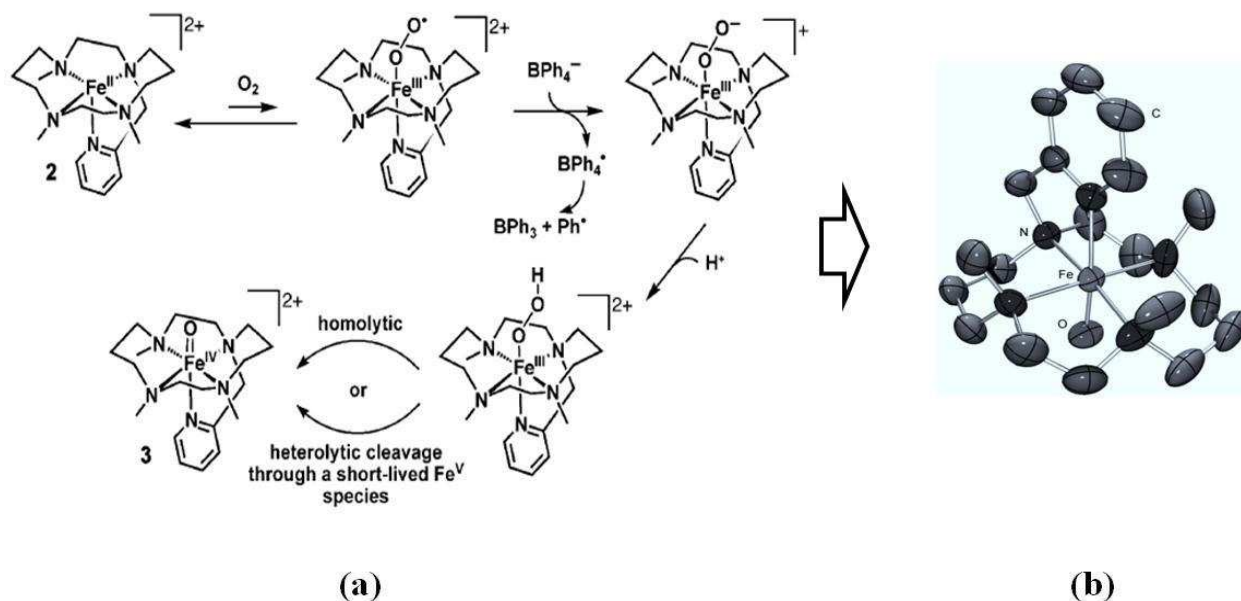


Figure I.19 (a) Mécanisme proposé pour l'activation du dioxygène^[84]. (b) Structure de l'espèce "Fe(IV)-oxo" [(TMC-py)OFe^{IV}](OTf)₂, les contre-ions et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

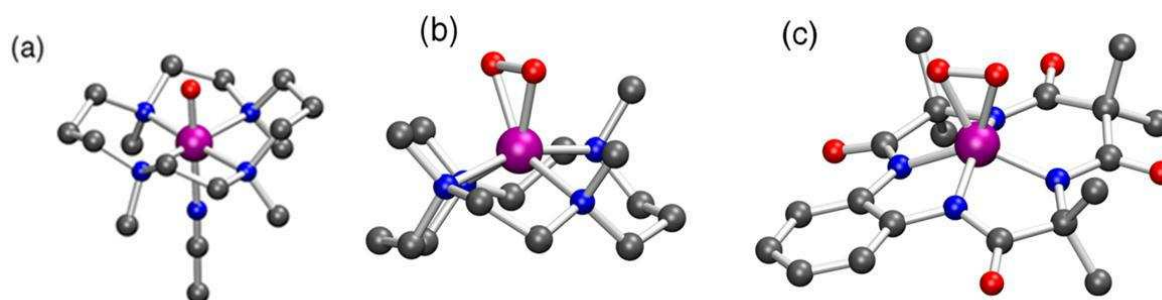


Figure I.20 Structures de complexes mononucléaires: (a) "Fe^{IV}-oxo", [(14-TMC)Fe^{IV}(O)]²⁺^[85]; (b) "Fe^{III}-peroxo", [(14-TMC)-Fe^{III}(O₂)]⁺^[86]; (c) "Fe^{III}-superoxo", [(TAML)Fe^{III}(O₂)]²⁻^[87]. Couleurs des atomes: violet = Fe, gris-foncé = C, bleu = N, rouge = O.

De manière plus générale, les différentes espèces transitoires générées par réaction d'un complexe mononucléaire Fe(II) (haut spin) avec le dioxygène moléculaire sont maintenant bien établies. L'étape initiale avec O₂ (réaction **a**, Schéma I.5) aboutit à la formation d'une espèce Fe(III)-superoxo (**1**). La réduction de cette espèce mène à une espèce Fe(III)-peroxo (**2**) (réaction **b**, Schéma I.5), qui peut être protonée et évoluer vers une espèce Fe(III)-hydroperoxo (**3**) (réaction **c**). De même, **3** peut être généré directement à partir d'une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène (HAT) par le superoxo **1** (réaction **d**). Cette dernière réaction a été observée uniquement dans le cas du processus d'oxydation de modèles des sites actifs non-hémiques.^{[22],[88],[89]} Finalement, la rupture hétérolytique de la liaison O-O de

l'intermédiaire Fe(III)-hydroperoxo (**3**) conduit à l'obtention d'un intermédiaire à haut degré d'oxydation Fe(V)-oxo **4** (réaction e). Ce mécanisme est identique à celui étudié dans le cas des systèmes hémiques des CYP P-450^[88-89]. Par ailleurs, la rupture homolytique de la liaison O-O conduit à la formation d'une espèce Fe(IV)-oxo **5** (réaction f). Par comparaison au système hémique, l'espèce Fe(IV)-oxo **5** peut être générée à partir de la réduction de l'espèce Fe(II)-hydroperoxo **6** par rupture hétérolytique (réaction h).^{[90] [23]}

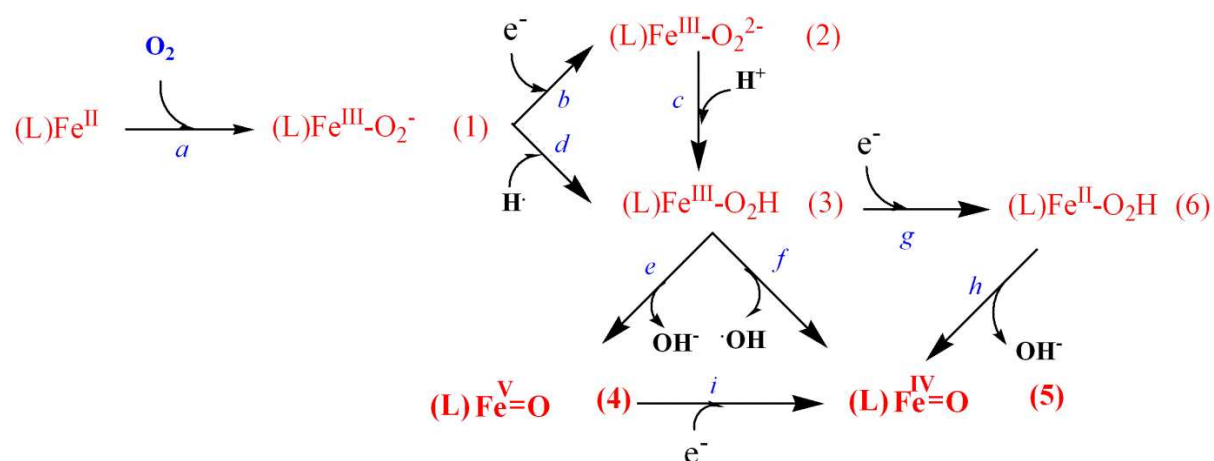


Schéma I.5 Différents intermédiaires formés lors du mécanisme d'oxydation dans les systèmes hémiques et non hémiques.^[78]

La première structure d'un complexe Fe(IV)=O a été obtenue par diffraction des rayons X par Rohde.^[85] Cette structure montre une liaison Fe-O de 1,646(3) Å, l'étude par spectroscopie Mössbauer indique un centre Fe(IV) bas spin (S=1). Par comparaison, la structure moléculaire du complexe [(TAML)Fe^{III}(O₂)²⁻] (Figure I.20.c),^[87] suggère que l'atome de fer est lié à la molécule de dioxygène selon le mode "side-on η²", avec une distance O-O de l'ordre de 1,32 Å. Ce complexe présente à la fois un caractère électrophile et nucléophile dans les réactions d'oxydation.

▪ TACN et dérivés

Costas *et al.* ont développé des ligands macrocycliques, dérivés du triazacyclononane (TACN).^[91] Le complexe du fer ([Me, MePyTACN)Fe^{II}(OTf)] porteur d'un ligand TACN, substitué par des groupements pycolyle et méthyle (Figure I.21), a montré des propriétés intéressantes quant à l'oxydation du cyclohexane en présence de peroxyde d'hydrogène. En effet, la réaction est quasi sélective en alcool (produit très majoritaire) avec un rendement de 65%.

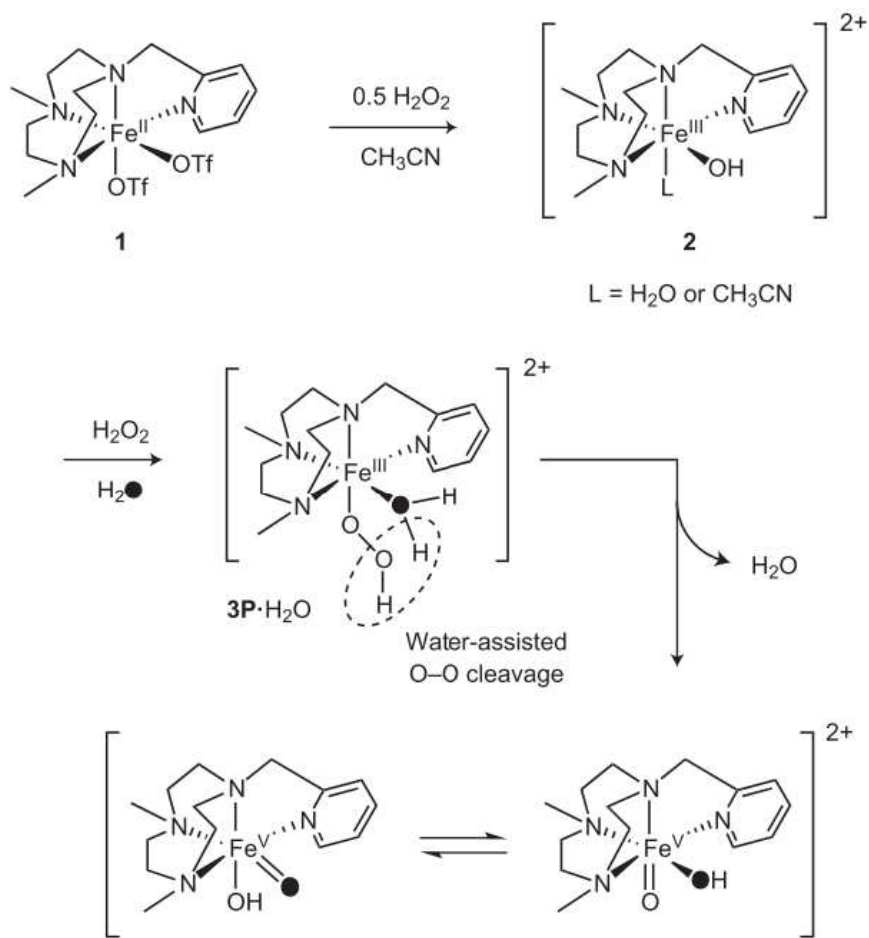


Figure I.21 Mécanisme proposé pour la formation du complexe $[(\text{Me, MePyTACN})\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})](\text{OTf})^+$.^[91]

Un mécanisme de formation d'une espèce à haute valence " $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ ", a été proposé par Prat *et al.*^[91]; elle est générée dans la réaction du complexe $[(\text{Me, MePy})\text{TACN}]\text{Fe}^{\text{II}}](\text{OTf})_2$ avec 0,5 équivalent de H_2O_2 (Figure I.21). Cette espèce " $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ " est fréquemment évoquée dans la littérature. Elle a été proposée pour la première fois en 2007 par Collins *et al.*^[92]

Les complexes du cuivre dérivés du ligand TACN ont été largement développés par le groupe de Tolman dans l'objectif de générer des espèces $\text{Cu}_n\text{-O}_2$ modèles du site actif de la tyrosinase.^[57, 93] Tout particulièrement, la réaction du complexe cuivreux $[\text{Cu}(\text{iPr}_3\text{-TACN})]^+$ avec O_2 aboutit à la formation de deux formes isomères, peroxy et bis- μ -oxo (Figure I.22).^[94] Ces deux espèces en équilibre ont été caractérisées à basse température (-80°C) par différentes techniques spectroscopiques (UV-vis, Raman,...). Des ligands ditopiques porteurs de deux motifs TACN et d'un espaceur aryle ont également été développés afin d'étudier

l'espèce active (peroxo ou bis- μ -oxo) capable de réaliser l'hydroxylation du phényle pontant dans des complexes du fer.^{[95],[96]}

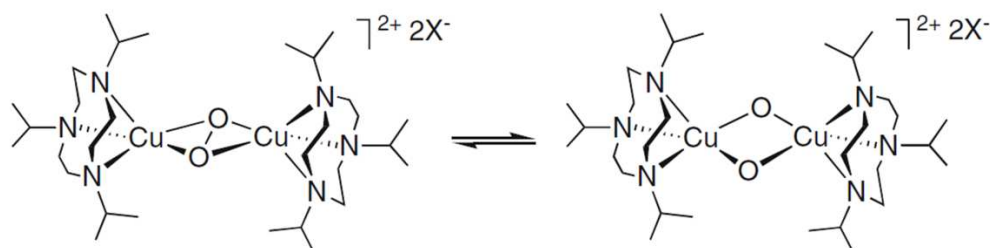


Figure I.22 Complexes dinucléaires peroxo (gauche) et bis- μ -oxoCu^{III}-oxo [Cu₂(iPr₃-TACN)(O₂)]²⁺

5. Nouveaux ligands ditopiques et complexes développés dans ce travail

L'équipe de D. Mandon, dans laquelle a été effectuée cette thèse, s'intéresse depuis un certain nombre d'années au développement de nouveaux complexes du fer, modèles d'oxygénases. Ces complexes sont élaborés à partir de ligands de type TPA diversement substitués en position α des groupements pyridine (Figure I.23).^{[97],[98],[99],[100]} Comme indiqué auparavant, cette famille de ligands tripodaux a été largement étudiée car elle permet d'accéder à des espèces fer-oxygène et cuivre-oxygène très réactives. Les différents complexes obtenus par le groupe de Mandon ont montré que les substituants électrodonneurs en position *ortho* des pyridines ont une influence significative sur le champ du ligand, ce qui affecte les propriétés magnétiques et redox des complexes. Cependant, les premières études d'oxydation catalytique d'alcane, d'alcènes et de composés aromatiques semblent montrer que l'insertion de ces substituants dans le motif TPA n'a finalement que peu d'impact sur le pouvoir oxydant des complexes formés en présence de H₂O₂ ou O₂.

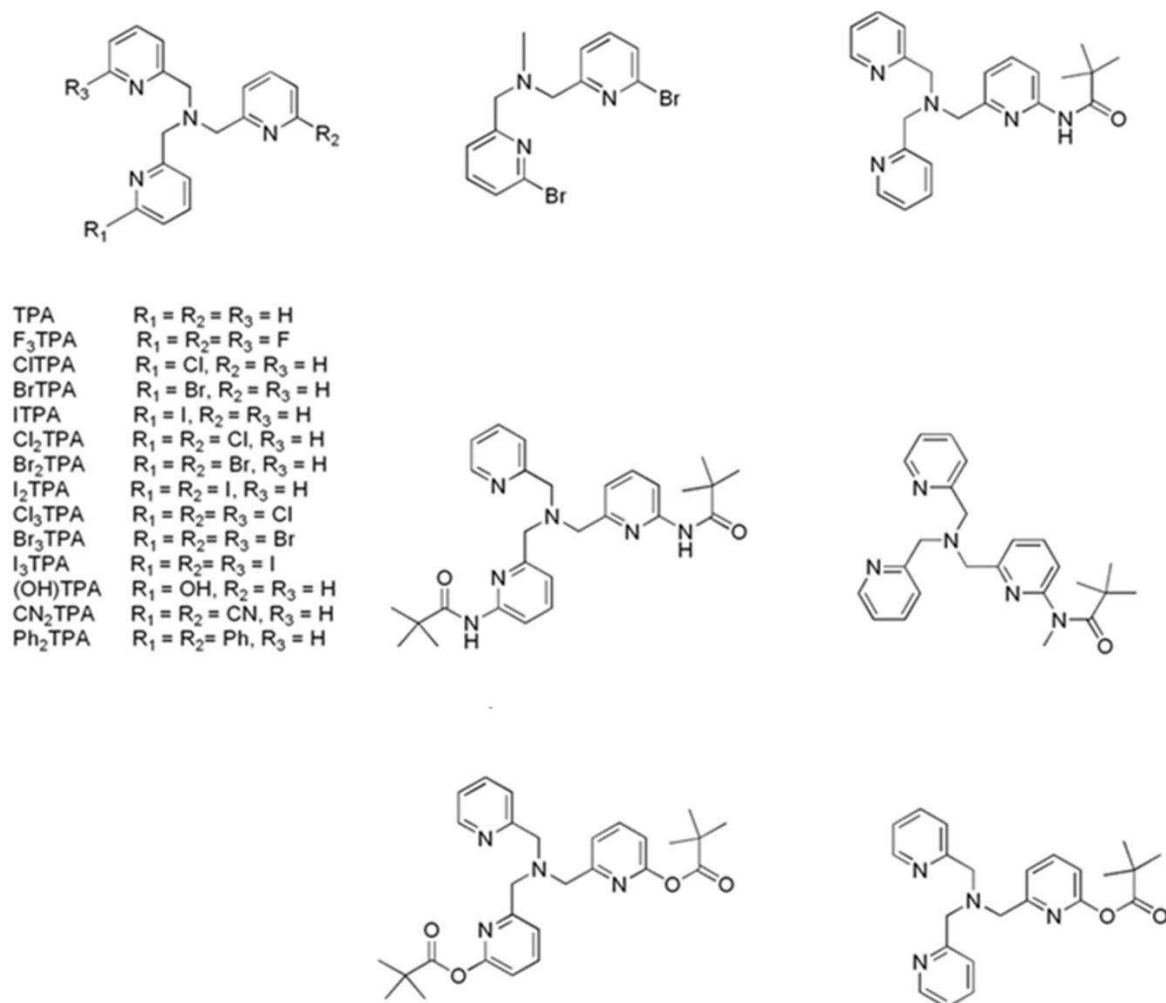


Figure I.23 Ligands dérivés du TPA développés par Mandon *et al.* [97],[98],[99],[100].

À partir de ces résultats et sur la base des expertises en chimie inorganique (synthèses et caractérisations) développées dans l'équipe, nous nous sommes intéressés au développement de deux nouvelles générations de ligands. L'objectif principal étant de modéliser le site actif de la sMMO et de la pMMO, deux familles de ligands ditopiques ont été synthétisés :

La première série de ligands est inspirée de systèmes ditopiques macrocycliques développés récemment par Holm *et coll.* [101],[102] pour des complexes dinucléaires Ni^{II}-M^{II} (M=Fe, Cu, Mn), et réutilisés par Tolman *et al.* pour des complexes dinucléaires Cu^{II}-M (M=Cu^{II}, Cu^I, Pd^{II}, Pt^{II}). [103] En effet, ces systèmes présentent la particularité de posséder deux sites de coordination (pyridine-dicarboxamide (PydCA) et tri- ou tétraamine) non équivalents et relativement proches. L'objectif est de coupler les propriétés des deux métaux au sein d'une même cavité, de manière analogue à ce qui est réalisé au sein de la pMMO. À partir de ces données, notre choix s'est porté sur un système dissymétrique TPA-PydCA (Ligands L³, L⁴,

L^5 et L^{10} , Figure II.24). En procédant à une première métallation du site TPA, un second métal dans le site PydCA est présumé exacerber les propriétés oxydantes des complexes à haut degré d'oxydation.

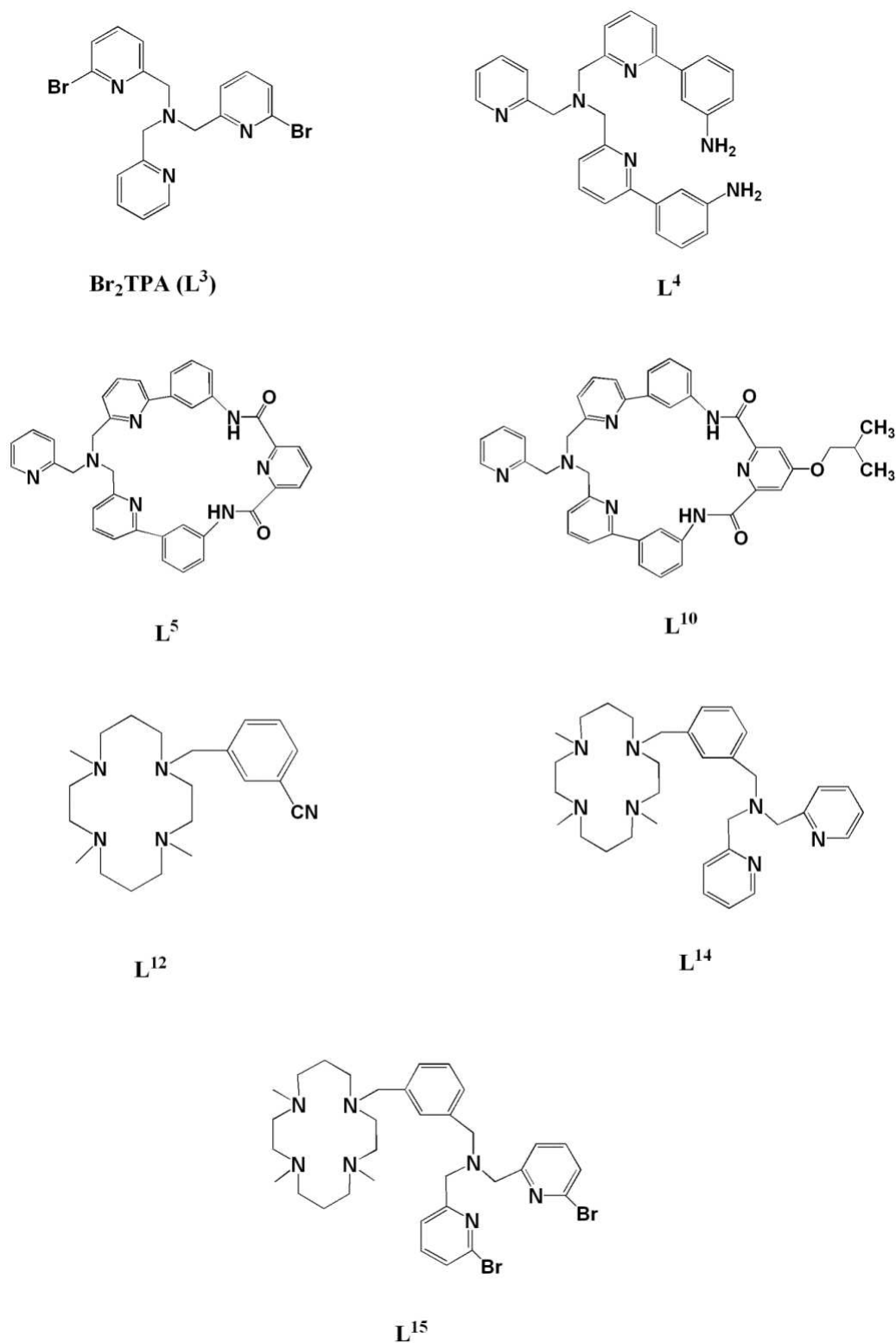


Figure I.24 Ligands développés dans ce travail.

La seconde série de ligands que nous avons développée concerne des systèmes ditopiques, dissymétriques et non macrocycliques. Les sites coordinants, cyclam et DPA (dipicolylamine) ont été sélectionnés sur la base d'études préliminaires sur des composés analogues Fe et Cu. En effet, le motif cyclam permet la génération d'espèces Fe(III)-superoxo, Fe(III)-peroxo, et Fe(IV)=O très réactives pour l'oxydation de substrats. Le motif DPA, similaire au TPA, permet aussi d'accéder à des espèces équivalentes. Les complexes du fer et du cuivre porteurs du ligand ditopique L^{14} et de son dérivé dibromé L^{15} ont ainsi été synthétisés et caractérisés (Figure II.24).

Ces nouveaux ligands, ainsi que quelques-uns des précurseurs synthétisés, ont été utilisés pour développer des complexes du cobalt, afin d'activer le dioxygène moléculaire. L'objectif étant de développer des catalyseurs efficaces pour des réactions d'oxydation de substrats organiques, une étude comparée de ces différents complexes a été réalisée et est présentée dans ce manuscrit.

Références

- [1] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 465-465.
- [2] K. Ray, F. F. Pfaff, B. Wang, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13942-13958.
- [3] S. Itoh, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 592-600.
- [4] I. V. Korendovych, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 510-521.
- [5] E. G. Kovaleva, M. B. Neibergall, S. Chakrabarty, J. D. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 475-483.
- [6] E. I. Solomon, R. Sarangi, J. S. Woertink, A. J. Augustine, J. Yoon, S. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 581-591.
- [7] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczec, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4077-4098.
- [8] J. K. Romary, R. D. Zachariasen, J. D. Barger, H. Schiesser, *J. Chem. Soc. C* **1968**, *23*, 2884-2887.
- [9] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [10] D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 129-141.
- [11] J. A. Kovacs, *Science* **2003**, *299*, 1024-1025.
- [12] S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2768-2779.
- [13] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.
- [14] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- [15] S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2175-2226.
- [16] C. E. Valdez, Q. A. Smith, M. R. Nechay, A. N. Alexandrova, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3110-3117.
- [17] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947-3980.
- [18] J. P. Collman, A. S. Chien, T. A. Eberspacher, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11098-11100.
- [19] J. L. J. L. McLain, J. T. Groves, *Biomimetic Oxidations Catalysed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press ed., **2000**.
- [20] M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2912-2932.
- [21] J. P. A. Felipe E. Zilly, Wojciech Augustyniak, Alfred Deege, Ulrich W. Häusig, M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2772-2776.
- [22] I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2253-2278.
- [23] S. P. de Visser, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 754-768.
- [24] R. Raag, T. L. Poulos, *Biochemistry* **1989**, *28*, 7586-7592.
- [25] O. Montellano, *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum Press ed., N-Y, **1995**.
- [26] I. Schlichting, *Science* **2000**, *287*, 1615-1622.
- [27] S. G. Sligar, *Science* **2010**, *330*, 924-925.
- [28] J. C. Schöneboom, H. Lin, N. Reuter, W. Thiel, S. Cohen, F. Ogliaro, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8142-8151.
- [29] E. I. Solomon, K. M. Light, L. V. Liu, M. Srncic, S. D. Wong, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2725-2739.
- [30] E. I. Solomon, S. Goudarzi, K. D. Sutherlin, *Biochemistry* **2016**, *55*, 6363-6374.
- [31] W. Nam, Y.-M. Lee, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1146-1154.
- [32] D. J. Ferraro, L. Gakhar, S. Ramaswamy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *338*, 175-190.
- [33] E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 186-193.
- [34] C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 280-288.
- [35] L. J. Murray, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 466-474.
- [36] J. G. Leahy, P. J. Batchelor, S. M. Morcomb, *FEMS Microbiol. Rev.* **2003**, *27*, 449-479.
- [37] E. Notomista, A. Lahm, A. Di Donato, A. Tramontano, *J. Mol. Evol.* **2003**, *56*, 435-445.

- [38] R. Balasubramanian, S. M. Smith, S. Rawat, L. A. Yatsunyk, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2010**, *465*, 115-119.
- [39] R. Balasubramanian, A. C. Rosenzweig, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 573-580.
- [40] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625-2658.
- [41] A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, *366*, 537-543.
- [42] D. L. N. Cardy, V. Laidler, G. P. C. Salmond, J. C. Murrell, *Mol. Microbiol.* **1991**, *5*, 335-342.
- [43] S. J. Lippard, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2005**, *363*, 861-877.
- [44] D. A. Whittington, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 827-838.
- [45] W. Wang, A. D. Liang, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2632-2639.
- [46] K. E. Liu, A. M. Valentine, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10174-10185.
- [47] S.-K. Lee, J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 21569-21577.
- [48] P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 27-45.
- [49] L. Shu, J. C. Nesheim, K. Kauffmann, E. Munck, J. D. Lipscomb, L. Que Jr., *Science* **1997**, *275*, 515-518.
- [50] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013-1046.
- [51] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047-1076.
- [52] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227-237.
- [53] T. Tano, Y. Okubo, A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10431-10437.
- [54] C. R. Hess, Z. Wu, A. Ng, E. E. Gray, M. A. McGuirl, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11939-11944.
- [55] J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2005**, *281*, 3013-3016.
- [56] J. Y. Lee, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, *25*, 184-193.
- [57] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059-2107.
- [58] R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2005**, *434*, 177-182.
- [59] H.-H. T. Nguyen, K. H. Nakagawa, B. Hedman, S. J. Elliott, M. E. Lidstrom, K. O. Hodgson, S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12766-12776.
- [60] P. Basu, B. Katterle, K. K. Andersson, H. Dalton, *Biochem. J.* **2003**, *369*, 417-427.
- [61] S. J. Elliott, M. Zhu, L. Tso, H. H. T. Nguyen, J. H. K. Yip, S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9949-9955.
- [62] J. A. Zahn, A. A. DiSpirito, *J. Bacteriol.* **1996**, *178*, 1018-1029.
- [63] H. J. Kim, D. W. Graham, A. A. DiSpirito, M. A. Alterman, N. Galeva, C. K. Larive, D. Asunskis, P. M. A. Sherwood, *Science* **2004**, *305*, 1612-1615.
- [64] D. Karlin, S. Itoh, *Copper oxygen chemistry*, Vol. Chp-6, **2011**.
- [65] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amze, *Science* **2004**, *304*, 864-867.
- [66] J. Serrano-Plana, I. Garcia-Bosch, A. Company, M. Costas, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2397-2406.
- [67] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227-237.
- [68] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8981-8990.
- [69] A. Trehoux, J.-P. Mahy, F. Avenier, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 142-158.
- [70] I. Gamba, Z. Codolà, J. Lloret-Fillol, M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 2-24.
- [71] D. Maiti, H. C. Fry, J. S. Woertink, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 264-265.
- [72] G. Xue, D. Wang, R. De Hont, A. T. Fiedler, X. Shan, E. Munck, L. Que Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 20713-20718.
- [73] M. Kodera, S. Ishiga, T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P. K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5924-5936.
- [74] M. Kodera, Y. Kawahara, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13236-13239.

- [75] M. S. Seo, N. H. Kim, K.-B. Cho, J. E. So, S. K. Park, M. Clémancey, R. Garcia-Serres, J.-M. Latour, S. Shaik, W. Nam, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1039-1045.
- [76] S. Fukuzumi, K. D. Karlin, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 187-195.
- [77] J. Y. Lee, R. L. Peterson, K. Ohkubo, I. Garcia-Bosch, R. A. Himes, J. Woertink, C. D. Moore, E. I. Solomon, S. Fukuzumi, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9925-9937.
- [78] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2415-2423.
- [79] M. P. Jensen, M. P. Mehn, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4357-4360.
- [80] M. Fontecave, J. L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 505-520.
- [81] S. Hong, H. So, H. Yoon, K.-B. Cho, Y.-M. Lee, S. Fukuzumi, W. Nam, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7842-7845.
- [82] S. A. Wilson, J. Chen, S. Hong, Y.-M. Lee, M. Clémancey, R. Garcia-Serres, T. Nomura, T. Ogura, J.-M. Latour, B. Hedman, K. O. Hodgson, W. Nam, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11791-11806.
- [83] D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, L. Gómez, T. A. Jackson, M. Kerscher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que Jr., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 282-291.
- [84] A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young, J. R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Münck, L. Que Jr., F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7064-7067.
- [85] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037-1039.
- [86] J. Cho, S. Jeon, S. A. Wilson, L. V. Liu, E. A. Kang, J. J. Braymer, M. H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, J. S. Valentine, E. I. Solomon, W. Nam, *Nature* **2011**, *478*, 502-505.
- [87] S. Hong, K. D. Sutherland, J. Park, E. Kwon, M. A. Siegler, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5440-5447.
- [88] P. R. Ortiz de Montellano, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 932-948.
- [89] W. A. van der Donk, C. Krebs, J. M. Bollinger, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2010**, *20*, 673-683.
- [90] M. M. Abu-Omar, A. Loaiza, N. Hontzeas, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2227-2252.
- [91] I. Prat, J. S. Mathieson, M. Güell, X. Ribas, J. M. Luis, L. Cronin, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 788-793.
- [92] F. T. de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que, E. L. Bominaar, E. Munck, T. J. Collins, *Science* **2007**, *315*, 835-838.
- [93] J. L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1114-1137.
- [94] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8865-8866.
- [95] S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.-M. Neuhold, T. Palanché, J. A. Halfen, V. G. Young, T. A. Kaden, L. Que, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6343-6356.
- [96] W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261-271.
- [97] H. Jaafar, R. Louis, D. Mandon, *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, *366*, 147-153.
- [98] N. K. Thallaj, P.-Y. Orain, A. Thibon, M. Sandroni, R. Welter, D. Mandon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7824-7836.
- [99] A. Machkour, D. Mandon, M. Lachkar, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1545-1550.
- [100] A. Machkour, D. Mandon, M. Lachkar, R. Welter, *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, *358*, 839-843.
- [101] D. Huang, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4693-4701.
- [102] X. Zhang, D. Huang, Y. S. Chen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11017-11029.
- [103] M. R. Halvagar, B. Neisen, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 793-799.

Chapitre II

Étude de la coordination du Fe (II) et Cu(II) par des ligands macrocycliques azotés

Introduction

La Méthane Monooxygénase soluble (sMMO) est une enzyme qui catalyse la conversion du méthane et de l'oxygène en méthanol et en eau. Elle est également capable de réaliser l'oxydation de nombreux substrats (alcanes (C8), alcènes et hydrocarbures aromatiques, hétérocycliques et halogénés). Dans son site actif, la sMMO présente un centre diférique (III) bis(μ -hydroxo), dans un environnement contenant des motifs carboxylate et imidazole. À l'état réduit (II,II), les centres ferreux réagissent avec l'oxygène et conduisent à la formation d'espèces transitoires peroxy " Fe^{III}_2 " et bis- μ -oxo " Fe^{IV}_2 ".^{[1], [2]} Cette dernière espèce est proposée comme étant l'espèce active permettant l'oxydation du méthane en méthanol. Le mécanisme exact reste cependant non élucidé.^{[2], [3]} Avec l'objectif de reproduire le site actif de la sMMO afin d'obtenir des catalyseurs synthétiques fonctionnels pour l'oxydation d'hydrocarbures, de nombreux complexes non hémiques binucléaires contenant des groupements carboxylates ont été étudiés ces dernières années.^{[2], [4]} Ces modèles ont été élaborés à partir de ligands monotopiques conduisant à des espèces dinucléaires intermoléculaires par le biais de ponts carboxylates.^[4] Selon une approche moins biomimétique, une grande variété de ligands mono- et ditopiques polyazotés bi, tri ou tétradentates conduisant à des espèces réactives mononucléaires^{[5], [6], [7]} et dinucléaires^[2] a été étudiée. Concernant les ligands monotopiques, la formation des espèces dinucléaires peut être réalisée par inclusion de ponts hydroxo, carboxylato ou oxo.^{[8], [9]}

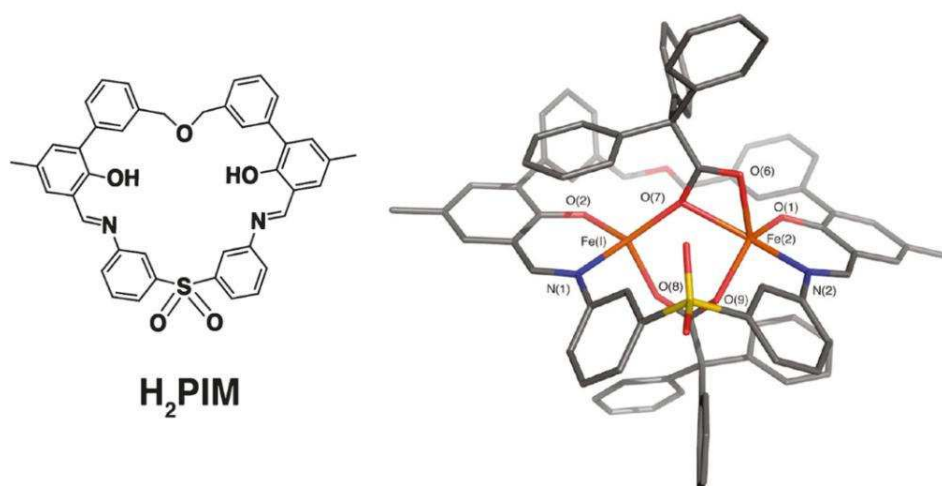


Schéma II.1. Chimie de ligands macrocycliques et de complexe diférique développée par Lippard et coll.^[10]

Pour les ligands ditopiques, une approche classique consiste à s'appuyer sur une structure de type « pince » afin de permettre l'ajustement de la distance Fe---Fe par un ou plusieurs groupements pontants (carboxylate, benzoate, oxo...).^{[2],[4],[11],[12],[13],[14],[15],[16],[17]} Par exemple, Kodera et *coll.* ont récemment utilisé un ligand bis-TPA (TPA = tris-(2-methylpyridine)amine) pour la synthèse d'un complexe difer μ -oxo. De manière intéressante, la réaction de ce dernier avec H_2O_2 aboutit à la formation d'un complexe bis-(Fe^{IV}-oxo) à haut spin d'une réactivité remarquable vis-à-vis des substrats organiques.^[13] Dans l'optique de mieux préorganiser le site de coordination des ions métalliques, Lippard et *coll.* ont récemment développé la chimie d'un complexe porteur d'un ligand macrocyclique (PIM) contenant deux groupements phenoxyimine coordinants (Schéma II.1).^{[10],[18]} Ainsi, le complexe difer obtenu $[Fe^II_2(\mu\text{-ArToI}CO_2)_2(PIM)]$ présente des caractéristiques structurales proches de celles du site actif de la sMMO à l'état réduit, comme par exemple la distance Fe--Fe (3,61 Å et 3,43 Å, respectivement). La réactivité vis-à-vis du dioxygène aboutit à la formation d'espèces difer(III) μ -oxo et μ -hydroxo évoluant vers des complexes tétranucléaires.

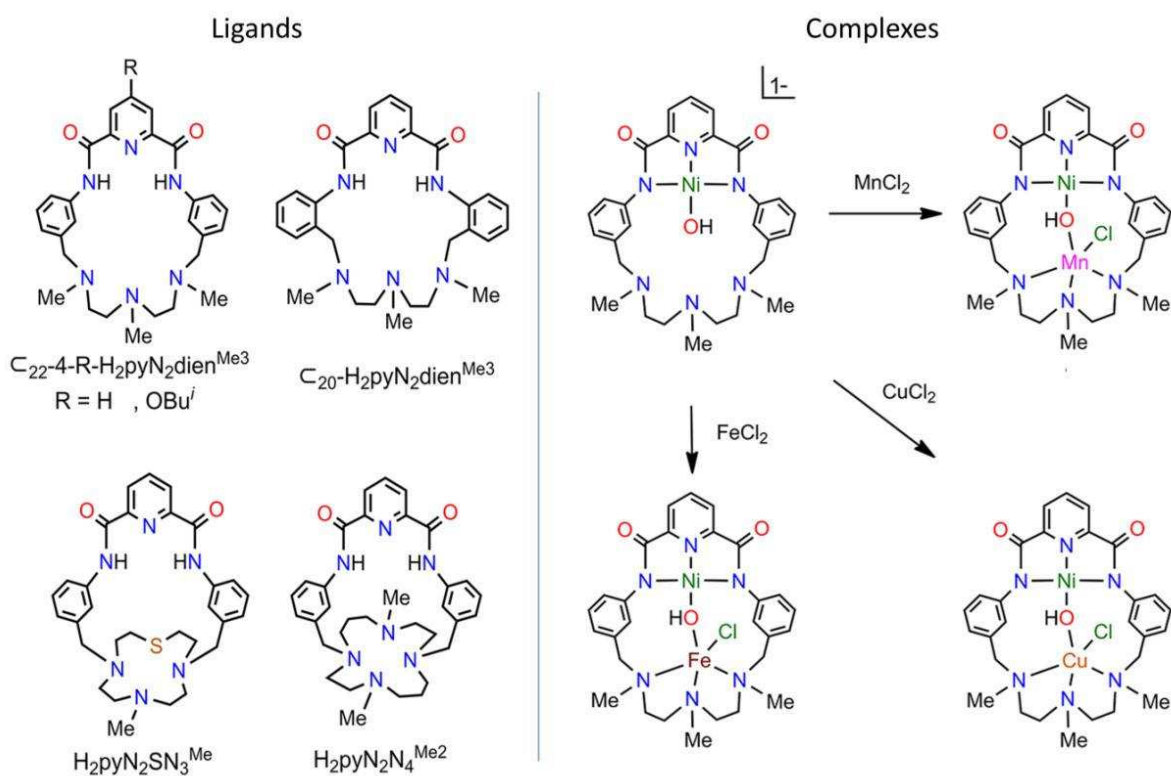


Schéma II.2 Chimie de Ligands et de complexes développés par Holm et *coll.*^{[19],[20]}

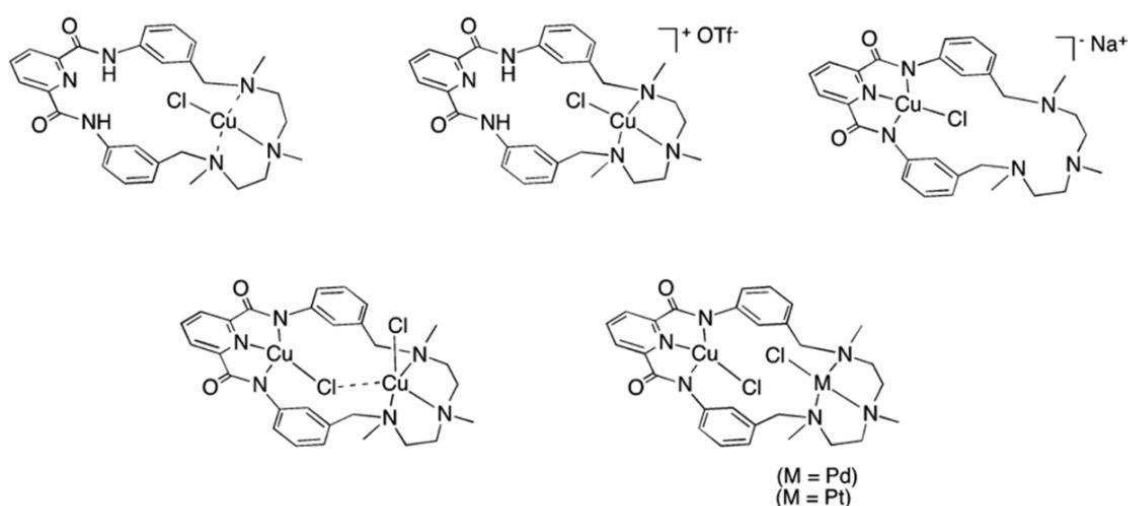


Schéma II.3 Complexes développés par Tolman et *coll.*^[21]

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux ligands macrocycliques susceptibles d'aboutir à la formation d'espèces difer réactives vis-à-vis d'O₂ et/ou de H₂O₂. Des études récentes réalisées par Holm et *coll.* sur une famille de ligands ditopiques macrocycliques porteurs de sites pyridine-dicarboxamide (PydCA) et tri- ou tétraamine ont particulièrement attiré notre attention (Schéma II.2).^{[19],[20]} En effet, différents complexes dinucléaires Ni^{II}-M^{II} (M=Fe, Cu, Mn) à pont μ -hydroxo ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les distances intermétalliques Ni-M obtenues se situent dans la gamme 3,69-3,87 Å. Tolman et *coll.* ont utilisé un de ces ligands pour préparer des complexes mononucléaires de cuivre (Cu^{II} et Cu^I) et dinucléaires Cu^{II}-M (M=Cu^{II}, Cu^I, Pd^{II}, Pt^{II}) (Schéma II.3), modèles de la méthane monooxygénase membranaire (pMMO).^[21] Les études réalisées ont notamment montré que le site de coordination préférentiel du Cu(II) est le motif trialkylétriamine, alors que celui du Cu(I) est le site PydCA. Un complexe bis-cuivre, à valence mixte, a été obtenu et est ponté par un ligand chlorure (Schéma II.3).

Sur la base de ces travaux, nous avons synthétisé un ligand analogue pouvant aboutir à la formation de complexes du fer et du cuivre homo- et hétérodinucléaires. Le choix des deux sites de coordination pour le ligand macrocyclique s'est porté sur un système dissymétrique "TPA-PydCA" (TPA = tris(2-méthylpyridine)amine) ; (PydCA = pyridinedicarboxamide). En effet, de nombreux complexes du fer et du cuivre porteurs de ligand TPA ont été synthétisés, et leur réactivité vis-à-vis d'oxydants chimiques est bien établie.^{[6],[13],[17],[18],[22],[23],[24],[25]} Dans notre cas, il est attendu ce que la fixation du premier ion

métallique (Fe^{II} ou Cu^{II}) ait lieu sur le site TPA, en l'absence de base. Le second site de coordination du PydCA nécessite une déprotonation afin d'accroître le pouvoir donneur des groupements azotés. La présence de ce second métal est censée exacerber les propriétés oxydantes des complexes à haut degré d'oxydation formés.

Deux ligands de cette famille, L⁵ et L¹⁰ ont ainsi été ciblés. Ils se différencient par la nature du groupement R (R=H pour L⁵ et R=ⁱOBu pour L¹⁰) situé en position para sur le groupement pyridyl du motif PydCA (Schéma II.4). L'introduction de ce substituant isobutyléther a été faite afin d'améliorer la solubilité des complexes neutres dans les solvants utilisés.

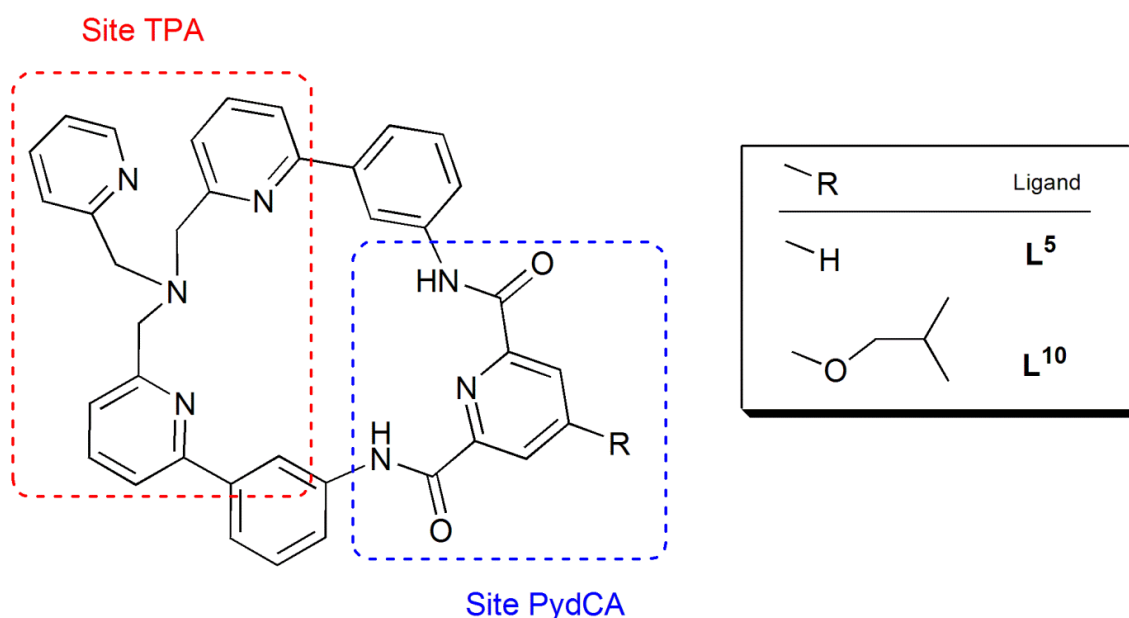


Schéma II.4 Ligands macrocycliques ditopiques L⁵ et L¹⁰ ciblés.

Ce chapitre décrit ainsi la synthèse et la caractérisation physico-chimique de ces nouveaux ligands macrocycliques, L⁵ et L¹⁰ ainsi que des complexes du Fe(II) et du Cu(II) correspondants. Les complexes obtenus ont été étudiés par différentes techniques, telles que la RMN (¹H, ¹³C), la spectrométrie de masse (MS), les spectroscopies IR et UV-visible, RPE, ainsi que par la diffraction des rayons X. Le comportement électrochimique des ligands et des complexes a été étudié par voltammétrie cyclique. La réactivité des complexes du Fe(II) et du Cu(II) vis-à-vis de différents oxydants a également été réalisée.

1. Synthèse, caractérisation des ligands macrocycliques et de leurs dérivés

Les synthèses de ces ligands se font en plusieurs étapes, suivies des purifications afférentes.

Ces différentes opérations sont résumées dans le schéma II.5.

1.1 Synthèse des précurseurs

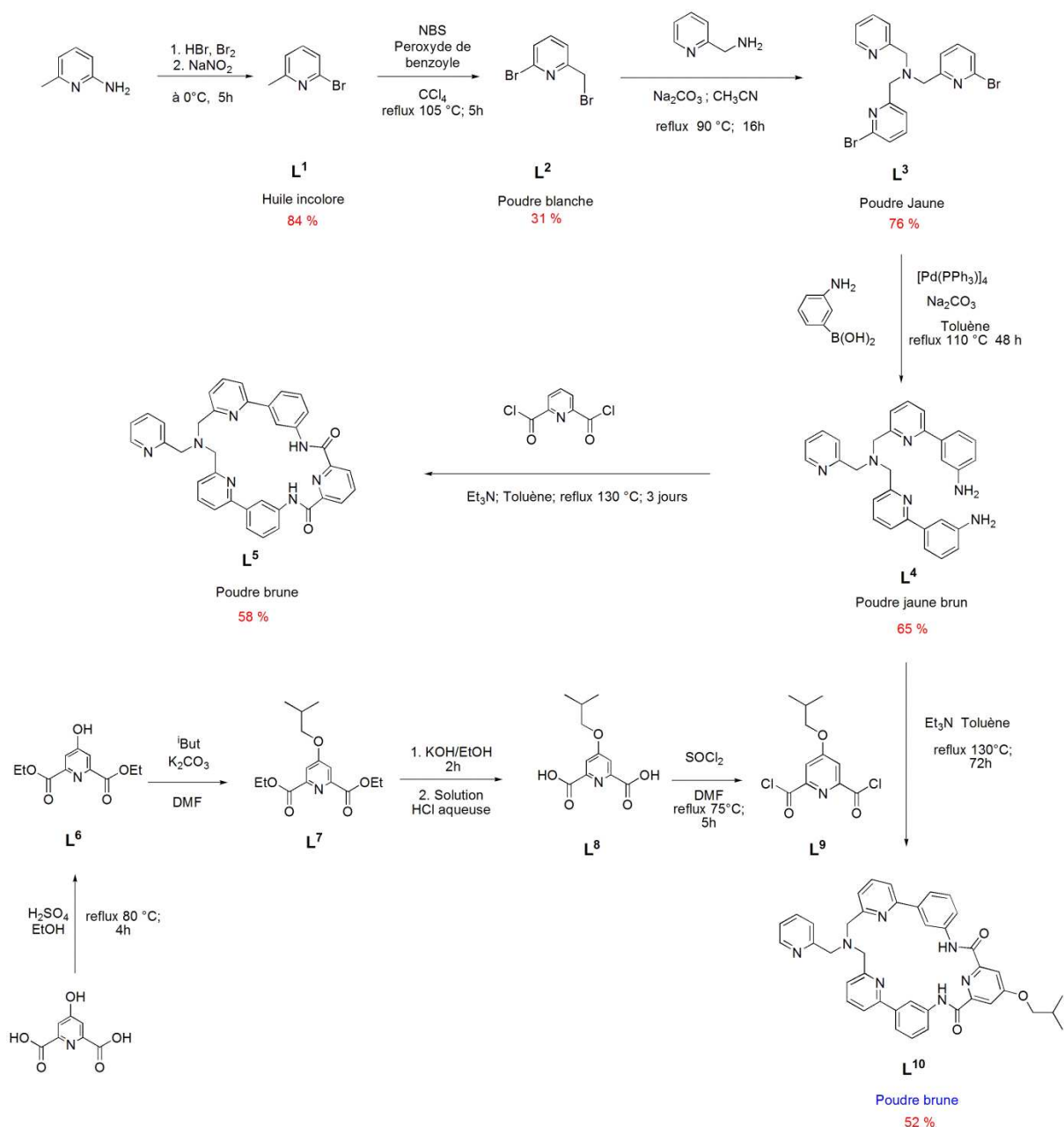


Schéma II.5 Voie de synthèse des ligands L⁵ et L¹⁰.

➤ *Le composé 6-bromo 2-méthylpyridine (L¹)* ¹⁷¹

Cette étape consiste à substituer la fonction amine primaire en position α de la pyridine par un brome. Cette opération est réalisée à 0°C avec des ajouts successifs de Br₂. La réaction étant exothermique, l'addition doit être effectuée lentement afin de maintenir la température du milieu inférieure à 5°C. Le composé L¹ est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 84% après distillation sous une pression de 15 mmHg, et le produit est recueilli entre 90-95°C.

➤ *Le composé 2-bromo 6-bromométhylpyridine (L²)* ^{18,91}

Le composé L¹ subit ensuite une réaction de bromation radicalaire, en présence de N-bromosuccinimide (NBS) et de peroxyde de benzoyle. Le composé L² est obtenu avec un rendement de 31% après purification sur colonne de gel de silice, le rendement est modeste car la réaction n'est pas sélective, en effet des dérivées di- et tri-bromés peuvent être obtenus lors de cette synthèse.

➤ *Le composé α -Br₂TPA (L³)* ^{14, 15,161}

Cette étape consiste à construire le premier site du ligand ciblé par l'insertion de 2 équivalents du composé L² avec 1 équivalent de 2-aminométhylpyridine, en présence d'une solution 2M de carbonate de potassium. La réaction conduit à la formation d'une huile orangée recristallisée dans un mélange de dichlorométhane/pentane (5/95). À l'issue de la cristallisation, le produit L³ est obtenu sous la forme d'une poudre jaune, avec un rendement de 76%.

➤ *Le composé L⁴* ¹⁵¹

La préparation de ce composé s'est faite suivant un couplage de Suzuki et a nécessité deux étapes de purification. Nous avons substitué le brome en position α par un groupement aminophényle, pour obtenir une fonction amide, second site réactionnel du macrocycle. Malgré la simplicité apparente de cette voie de synthèse, des difficultés peuvent être rencontrées du fait de la grande réactivité du catalyseur de Pd⁰ vis-à-vis du dioxygène. Le ligand L⁴ est obtenu sous la forme d'un solide marron-jaune avec 65% de rendement, après purification.

1.2 Synthèse des ligands macrocycliques L⁵ et L¹⁰

a) Synthèse du ligand L⁵

La dernière phase de la préparation du ligand L⁵ met en jeu une réaction d'amidation du composé L⁴ (Schéma II.5) par du 2,6 dichloropyridine carbonyle. Pour éviter la formation de polymères, le réactif cétonique doit être ajouté lentement, à l'aide d'une ampoule à brome, au composé L⁴ solubilisé dans un mélange acétonitrile-toluène (5/95), contenant 40 équivalents de triéthylamine. Les deux réactifs sont mélangés simultanément en milieu dilué. La présence d'Et₃N permet de neutraliser le chlorure d'hydrogène qui se forme au cours de la réaction qui se fait à chaud (~ 120°C). Différentes étapes de purifications, lavages et recristallisations dans un mélange CH₂Cl₂-pentane, permettent d'isoler le ligand L⁵ sous la forme d'une poudre cristalline marron avec un rendement de 51%.

b) Synthèse du ligand L¹⁰

Le ligand L¹⁰ a été synthétisé à partir du composé L⁴, selon le même protocole que celui utilisé pour L⁵. Le précurseur L⁹ a été généré *via* une succession de réactions décrites sur le schéma II.5, en partant du 2,6 dicarboxylato-4-hydroxy-pyridine carbonyle. La synthèse de L¹⁰ a nécessité l'utilisation du composé L⁸, dérivé carboxylique de L⁹, car ce dernier est instable à température ambiante (stockage à froid). L'étape de cyclisation a été réalisée à haute dilution afin d'éviter la formation des polymères. L¹⁰ a ainsi été isolé sous forme d'une poudre fine de couleur crème, avec un rendement de 62%.

1.3 Caractérisation des ligands L⁵ et L¹⁰

▪ Étude par spectroscopie RMN du ¹H et ¹³C

Les ligands macrocycliques L⁵ et L¹⁰ ont été caractérisés par spectroscopie RMN du proton et carbone 13, le détail des spectres est décrit dans la partie expérimentale.

▪ Étude par spectroscopie infrarouge des ligands L⁵ et L¹⁰

Les spectres IR des ligands L⁵ et L¹⁰ sont présentés sur la Figure II.1. Pour les deux ligands, une bande de faible intensité est détectée à 3313 cm⁻¹. Elle est attribuée à une vibration d'une liaison N-H non coordonné du groupement amide. Une bande fine et intense est également détectée à 1681 cm⁻¹ correspondant à une vibration d'un groupement C=O. Ces deux bandes

caractérisent les deux groupements amide présents dans le motif PydCA. Elles peuvent donc être indicatrices d'une éventuelle coordination d'un ion métallique sur ce site.

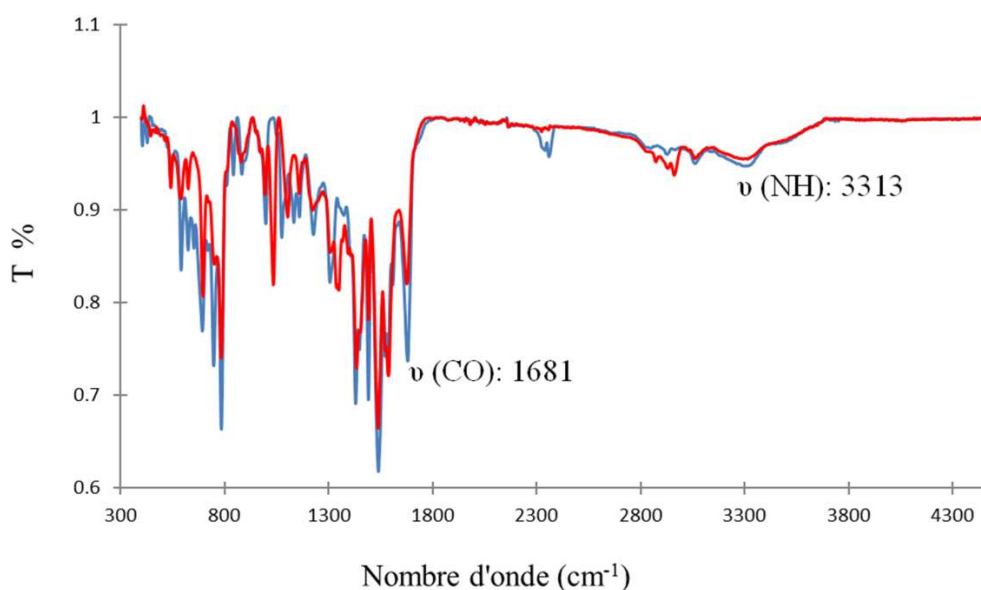


Figure II.1 Spectre infrarouge à l'état solide des ligands L^5 (—) et L^{10} (—).

▪ *Étude par spectrométrie de masse des ligands L^5 et L^{10}*

La spectrométrie de masse (MALDI en mode MS) a été réalisée sur ces ligands. Le spectre du ligand L^5 (voir Annexe A) présente des pics à 602,1 (35) (100%) (fragment $[L^5-H]^+$), 513,1 (13) (fragment $[L^5-(CH_2-py)]^+$) et 695,1 (81) (non attribué) (Tableau II.1). Le spectre MS du ligand L^{10} présente un pic de masse à 674,4 (04) correspondant au fragment $[L^{10}-H]^+$, dont le profil isotopique est en accord avec cette structure. Le spectre présente également des pics à 583,3 (50) (fragment $[L^{10}-(CH_2-py)]^+$) et 1350,8 (28) (dimère $[L^{10}-H]_2$).

Tableau II.1 Principaux pics relevés sur les spectres de masse des ligands L^5 et L^{10} .

	Ligand L^5			Ligand L^{10}		
m/z (%)	602,1 (35)	513,1(13)	695,1 (81)	674,4 (04)	583,3(50)	1350,8 (28)
Espèce	$[L^5-H]^+$	$[L^5-(CH_2-py)]^+$	^a	$[L^{10}-H]^+$	$[L^{10}-(CH_2-py)]^+$	$[L^{10}-H]_2$

^a Espèce non déterminée.

▪ *Étude par spectroscopie UV-visible des ligands L^5 et L^{10}*

Les spectres UV-visible des ligands L^5 et L^{10} ont été enregistrés dans l'acétonitrile et le dichlorométhane. La bande d'absorption située à 250 nm est associée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$

de la pyridine du ligand, tandis que celle détectée à 288 nm correspond à une transition des groupements phényle.^{[26],[27]} Les deux ligands présentent la même réponse spectroscopique quel que soit le solvant utilisé. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des deux ligands, sont reportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Valeurs des longueurs d'onde (nm) et les coefficients d'extinction molaire ($M^{-1}.cm^{-1}$) des ligands L^5 et L^{10} .

Solvant	λ (nm)	ϵ ($10^3 L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	
		L^5	L^{10}
CH ₃ CN	250	19,7	33,8
	288	18,5	29,4
CH ₂ Cl ₂	250	20,5	23,4
	288	21,1	23,2

▪ *Caractérisation par diffraction des rayons X des ligands L^5 et L^{10}*

Les structures des ligands L^5 et L^{10} ont été établies par une analyse aux rayons X de monocristaux de ces deux composés. La structure des deux molécules (Figure II.2) montre que la nature du substituant de la pyridine du motif PydCA n'induit que très peu de changement sur la géométrie de ces composés (Tableau II.3). La cavité formée par les groupements azotés ($N_{(1)}$, $N_{(2)}$, $N_{(3)}$, $N_{(4)}$, $N_{(5)}$, $N_{(6)}$) présente un diamètre de l'ordre de 7 Å, d'après les distances calculées $N_{(2)}-N_{(5)}$, $N_{(3)}-N_{(6)}$ et $N_{(1)}-N_{(4)}$ (Tableau II.3). Les deux structures montrent également que les liaisons N-H des motifs PydCA sont situées à l'intérieur de la cavité. D'autre part, le groupement pyridine du motif TPA contenant l'azote $N_{(7)}$, est localisé au-dessus du plan moyen de la cavité, et est orienté perpendiculairement à ce plan. On remarque également que l'atome $N_{(7)}$ n'est pas orienté vers l'intérieur de la cavité. Les structures des ligands L^5 et L^{10} sont proches de celles obtenues par Holm *et al.* avec le ligand macrocyclique **H₂pyN₂dien**.^[20] Comme indiqué dans le tableau II.3, les distances entre atomes d'azote sont légèrement plus grandes pour les deux ligands L^5 et L^{10} , c'est le cas notamment pour la distance $N_{(2)}-N_{(5)}$. Cet effet peut s'expliquer par la présence des deux espaceurs éthyle du motif tris-alkyltriamine qui engendre une meilleure flexibilité, comparée à celle du motif TPA.

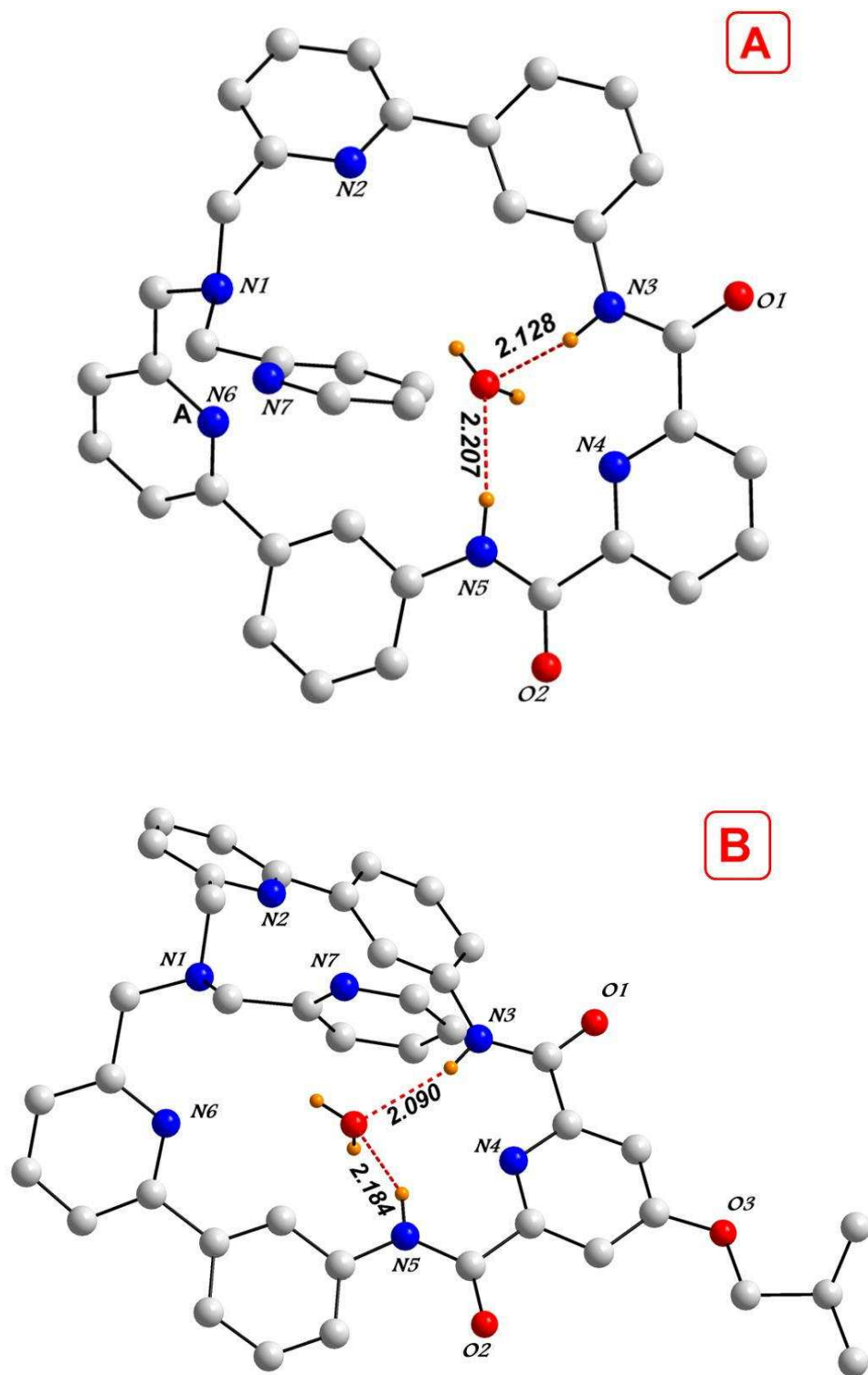


Figure II.2 Modèle "Ball and stick" des modèles structuraux des ligands L⁵ (A) et L¹⁰ (B). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté (Sauf les atomes d'hydrogène des molécules d'eau).

Tableau II.3 Rayon de la cavité (Å) des ligands L^5 , L^{10} et H_2pyN_2dien ^{[19],[20]} à partir des données RX.

	L^5	L^{10}	H_2PyN_2dien
N ₍₂₎ -N ₍₅₎	6,884	6,918	6,371
N ₍₃₎ -N ₍₆₎	7,013	6,943	6,961
N ₍₁₎ -N ₍₄₎	7,296	7,227	6,693

▪ Étude par voltammétrie cyclique des ligands L^5 et L^{10}

Les ligands L^5 et L^{10} présentent un système irréversible en oxydation sur électrode de platine dans CH_2Cl_2/NBu_4PF_6 (0,1M), à $E_{pa} = 0,70$ V et 0,76 V vs Fc, respectivement. La présence du groupement ¹OBut, en position para de la pyridine (L^{10}), déplace ainsi le potentiel d'oxydation vers des valeurs légèrement plus positives (+60 mV). Par comparaison, le ligand TPA (tris-(2-méthylpyridine)amine) non substitué présente un potentiel d'oxydation similaire ($E_{pa} = 1,18$ V vs ECS dans CH_3CN/NBu_4PF_6 , est 0,68 V vs Fc).^[28] Ceci suggère fortement que l'oxydation sur L^5 et L^{10} concerne le groupement TPA.

2. Synthèse et caractérisation de complexes mononucléaires du Fe(II)

Nous avons dans un premier temps, synthétisé les complexes mononucléaires de Fe(II) avec les ligands macrocycliques L^5 et L^{10} . Avec un objectif de comparaison, nous avons également préparé le complexe du Fe(II) avec le ligand L^4 porteur du motif "^{NH2}Ph₂TPA" (Schéma II.5).

2.1 Synthèse des complexes 1-5

Les synthèses ont été réalisées dans des tubes de Schlenk suivant un mélange équimolaire des ligands L^Y (Y = 4, 5, 10) et de sels métalliques $[Fe^{II}(X)_2]$ (X= Cl⁻ ; OTf) dans le THF ou l'acétonitrile, sous argon pendant 8h (L^4) ou 12 h (L^5 et L^{10}) (Schéma II.6 et Tableau II.4). Deux types de sels métalliques du Fe^{II} ont été utilisés, à savoir FeCl₂ et Fe(OTf)₂. Les anions chlorure sont fortement coordinants en milieu organique et peuvent permettre de manière indirecte l'activation de l'ion métallique lors des réactions avec H₂O₂ ou O₂. De leur côté, les anions triflate sont faiblement coordinants et facilement échangeables avec d'autres ligands tels que l'acétonitrile^[47], ils peuvent ainsi être intéressants quand il s'agit de libérer un site de coordination sur le métal pour l'action d'un substrat spécifique. Cette méthode de synthèse a permis d'obtenir 5 complexes du fer avec des rendements variables (cf Tableau II.4).

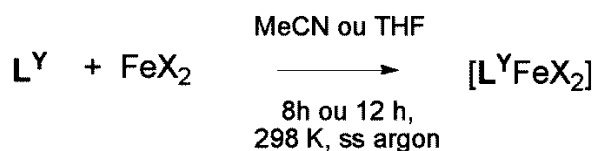


Schéma II.6 Schéma de synthèse des complexes $[\text{FeX}_2(\text{L}^{\text{Y}})]$ ($\text{Y}=4, 5, 10$).

Tableau II.4 Méthodes de synthèse et descriptif des complexes 1-5.

Complexe	L^{Y}	Sel de fer	Conditions	Rdt(%)	Couleur
1	L^4	FeCl_2	298K, 8h, Ar, MeCN	65	vert
2	L^4	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$	298K, 8h, Ar, MeCN	85	Marron-rouge
3	L^5	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	298K, 12h, Ar, THF	40	rouge
4	L^5	FeCl_2	298K, 12h, Ar, THF	62	jaune
5	L^{10}	FeCl_2	298K, 12h, Ar, THF	72	marron-jaune

2.2 Caractérisations physicochimiques des complexes 1-5

Les cinq complexes de fer(II) synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la voltammétrie cyclique ainsi que la diffraction des rayons X. Les sections qui suivent commencent par les caractérisations des deux complexes **1** et **2** porteurs du ligand L^4 non macrocyclique.

2.2.1 Caractérisation spectroscopique de complexes 1 et 2

- Étude cristallographique de **1** et **2**

Concernant le complexe **1** préparé à partir de FeCl_2 , plusieurs essais de cristallisation ont été réalisés par diffusion dans un mélange de CH_2Cl_2 /Éther et CH_3CN /Éther. Malgré le nombre significatif de tentatives, aucun résultat n'a été obtenu pour ce complexe.

Pour le complexe **2** préparé à partir de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, une cristallisation par diffusion d'une solution d'éther éthylique dans l'acétonitrile, à température ambiante nous a permis d'obtenir des monocristaux stables sous forme de fragments jaunes. L'analyse d'un cristal par diffraction des rayons X nous a permis d'obtenir sa structure moléculaire. Le complexe **2** cristallise dans le système triclinique. Une vue ORTEP de ce complexe est présentée sur la

Figure II.3 et quelques données cristallographiques sont rapportés dans le tableau II.5 (voir le reste en Annexe A).

L'atome de fer est pentacoordiné et est entouré par les atomes d'azote N₍₂₎, N₍₅₎ et N₍₆₎ des groupements pyridine, l'atome N₍₁₎ de l'amine tertiaire et l'azote N₍₇₎ d'une molécule d'acétonitrile. Le paramètre géométrique d'Addison^[29] ($\tau = 0,50$) indique une géométrie intermédiaire entre pyramide à base carrée ($\tau = 0$) et bipyramide trigonale ($\tau = 1$). Une des caractéristiques importantes de cette structure est la coordination d'une molécule d'acétonitrile au centre ferreux, issue d'un échange avec des ions triflates du sel métallique de la synthèse. Cette structure se différencie de celles obtenues pour les complexes analogues [Fe(CH₃CN)₂(TPA)]²⁺ et [Fe(CH₃CN)₂(6-Me₃TPA)]²⁺ où l'ion métallique est hexacoordiné, avec deux molécules de CH₃CN.^[30] Dans le cas du complexe **2**, la présence des deux groupements "NH₂Ph" contribue probablement à une moins grande flexibilité des pyridines et ne permet pas la coordination d'une seconde molécule d'acétonitrile.

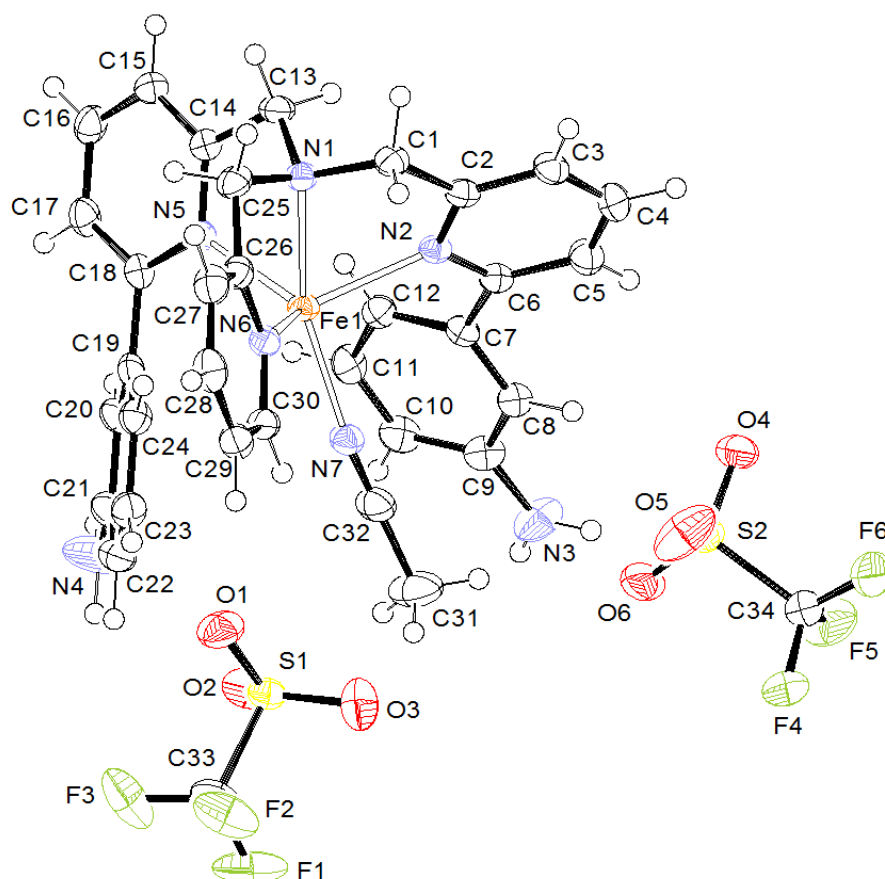


Figure II.3 Représentation ORTEP du complexe **2**. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Tableau II.5 Distances de liaison (Å) et valeur des angles (°) pour le complexe **2**.

Longueur de liaisons (Å)		Angles (deg)			
N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎	2,2147(17)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₅₎	126,54(7)	N ₍₆₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	119,17(6)
N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎	2,1819(18)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₆₎	93,04(7)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	156,83(7)
N ₍₅₎ -Fe ₍₁₎	2,1260(18)	N ₍₅₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₆₎	111,77(7)	N ₍₅₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	76,63(7)
N ₍₆₎ -Fe ₍₁₎	2,1555(18)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	93,55(7)	N ₍₆₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	76,07(6)
N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎	2,1159(19)	N ₍₅₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	111,66(7)	N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	74,89(6)

▪ RMN paramagnétique du proton des complexes **1** et **2**

Les spectres RMN paramagnétiques du proton des complexes **1** et **2** ont été enregistrés dans le dichlorométhane (**1** et **2**) et l'acétonitrile (**2**) deutérés afin de déterminer l'influence du solvant sur la substitution des ions triflates. L'analyse des spectres et l'attribution des pics est basée sur la mesure du temps de relaxation T₁ et la largeur à mi-hauteur des pics, ceci par analogie avec les travaux du complexe analogue [Fe^{II}Cl₂(Ph₂TPA)]²⁺.^[31] L'ensemble des pics et des largeurs à mi-hauteur sont regroupés dans le tableau II.6.

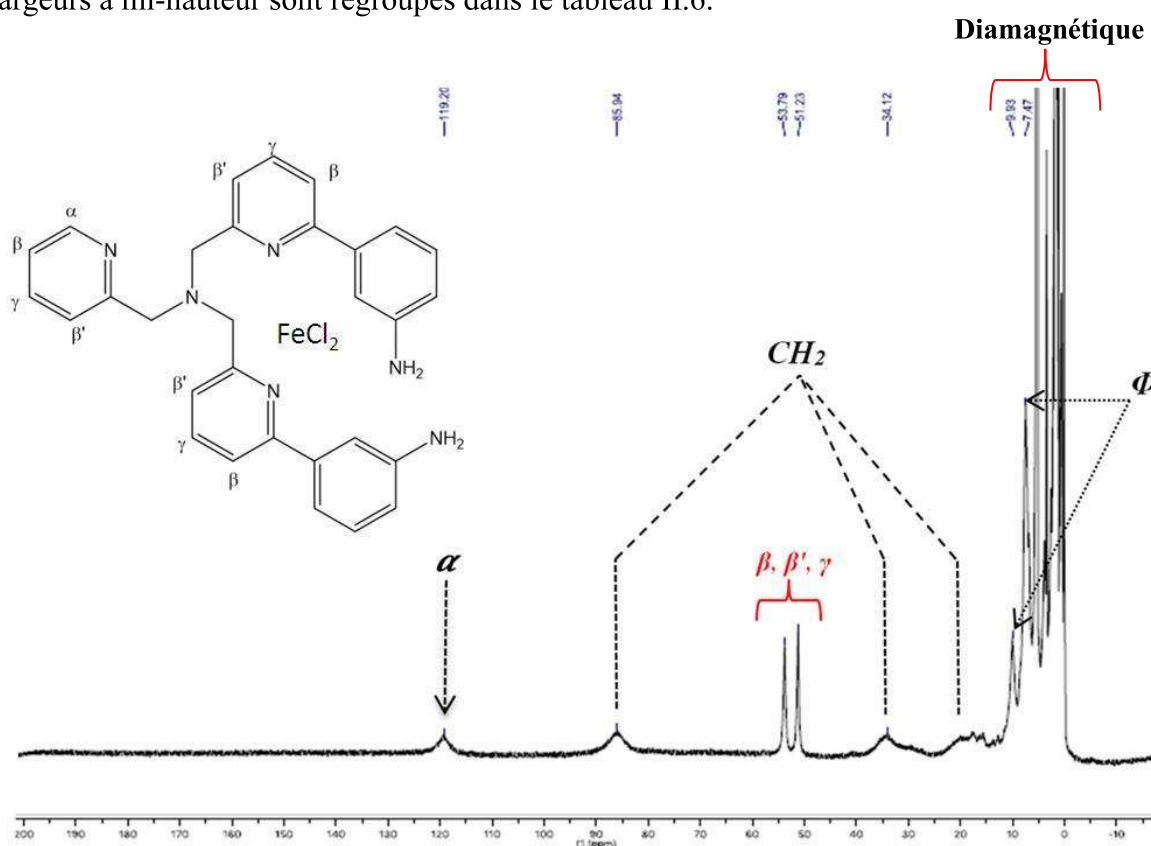


Figure II.4 Spectre RMN ¹H du complexe **1** enregistré dans CD₂Cl₂, à température ambiante.

Le spectre du complexe **1** enregistré dans CD₂Cl₂ (Figure II.4) présente des signaux entre 200 et -10 ppm. La résonance large à 119,2 ppm correspond au proton ortho (α) de la pyridine non substituée, tandis que les pics larges localisés à 85,9, 34,1 et 20,1 ppm, sont caractéristiques des protons des groupements méthylène (CH₂). Par ailleurs les protons β , β' et γ des pyridines liées au centre ferreux sont associés aux pics fins situés à 53,8 et 51,2 ppm. Dans la région diamagnétique, les signaux des protons de la pyridine non coordonnée, ainsi que ceux des groupements phényle sont notés à 9,9, 7,5 et 6,8 ppm, respectivement. Ces résultats suggèrent que le complexe [FeCl₂(L⁴)] (**1**) adopte dans le dichlorométhane une structure, où l'ion fer (II) est coordonné aux trois groupements pyridine, à l'amine tertiaire, et à un ion chlorure (Schéma II.7). Cette structure serait légèrement différente de celle indiquée pour l'analogue [Fe^{II}Cl₂(Ph₂-TPA)], puisque dans ce dernier la pyridine non substituée est dans le site de coordination à la place d'une des pyridines substituées.^[31]

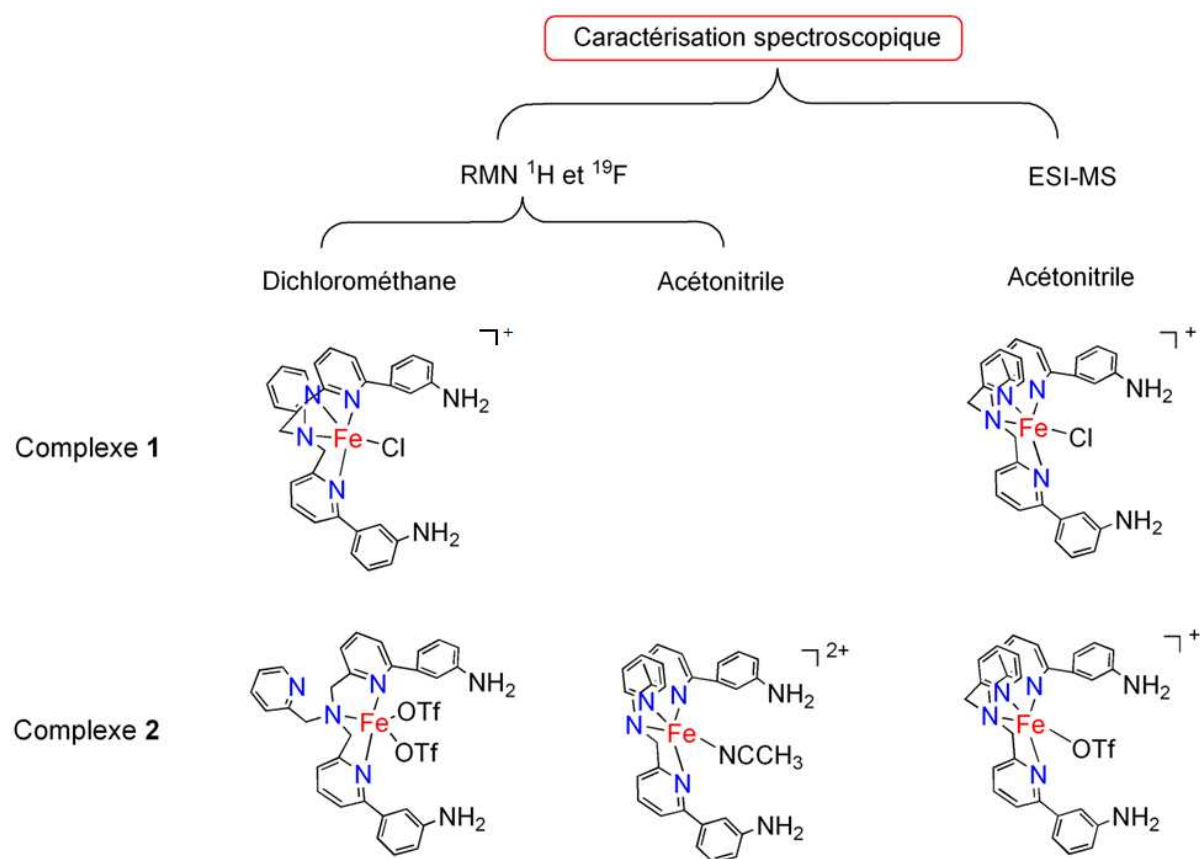


Schéma II.7 Structures proposées pour les complexes **1** et **2** en solution d'après les données RMN et ESI-MS.

Le spectre RMN ^1H du complexe **2** dans le dichlorométhane (Figure II.6), présente une signature différente de celle du complexe **1** (Figure II.5). En effet, le pic à 120 ppm n'est pas détecté, ce qui indique que la pyridine non substituée n'est pas coordonnée au fer dans ce solvant. Les pics à 40-60 ppm indiquent cependant la coordination des pyridines substituées (protons β , β'). En l'absence de solvant coordinant, la sphère de coordination est probablement complétée par des ions triflates, donnant le complexe $[\text{Fe}(\text{L}^4)(\text{OTf})_2]$ (Schéma II.7)

Dans CD_3CN , le complexe **2** présente une signature différente de celle obtenue dans CD_2Cl_2 . Tout particulièrement, on observe un pic à 120 ppm qui est caractéristique du proton α de la pyridine libre. Ce signal est un argument suffisant pour confirmer que la pyridine non substituée est coordonnée au fer dans ce solvant (Schéma II.6). Les pics caractéristiques des protons β , β' et γ des pyridines sont également détectés, ce qui suggère la formation probable du complexe $[\text{Fe}(\text{L}^4)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, par échange avec les ions triflate.

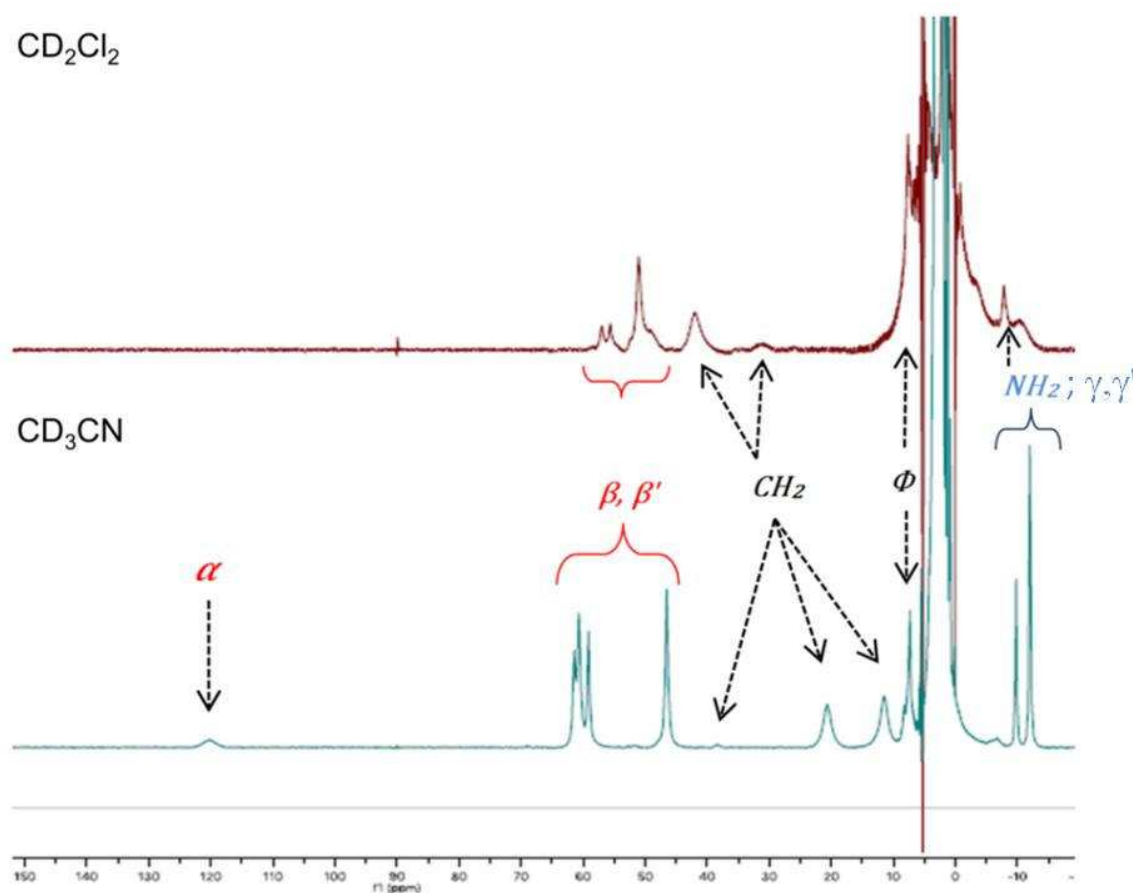


Figure II.5 Spectres RMN ^1H du complexe **2**, enregistrés dans CD_2Cl_2 (—) et CD_3CN (—), à température ambiante.

Tableau II.6 Données RMN du proton de complexes **1**, **2** et [FeCl₂(Ph₂TPA)].

	Complexe 1 ^a		Complexe 2 ^b		[Ph ₂ TPAFeCl ₂] ^c	
	δ (ppm)	Δv _{1/2} (Hz)	δ (ppm)	Δv _{1/2} (Hz)	δ (ppm)	Δv _{1/2} (Hz)
α	119,2	827	120,0	1516	120,0	large
β, β', γ	53,8	136	61,4	224	54,1	146
	51,2	205	60,7	259	52,9	244
			59,1	224		
			46,6	392		
CH₂	85,9	1830	38,4	830	88	1678
	34,1	1098	20,6	877	31	1007
	20,1	623	11,4	666	21	921
Φ	9,9	334	8,1	165	10,8	323
	7,5	59	7,4	33	7,0	52
	6,8	63			4,8	128
NH₂	-9,8	128	-2,5	33		
	-12,0	187	-8,3	30		

^a Déplacement chimique du complexe **1** enregistré dans CD₂Cl₂.

^b Déplacement chimique du complexe **2** enregistré dans CD₃CN.

^c Déplacement chimique du complexe [Ph₂TPAFeCl₂] dans CD₃CN.^[31]

▪ RMN ¹⁹F de complexe **2**

Les spectres RMN ¹⁹F du complexe **2** dans l'acétonitrile et le dichlorométhane deutérés ont été enregistrés à température ambiante afin de détecter la présence d'ion(s) triflate « libres » (non coordonnés au fer) en solution.^[32] Le spectre enregistré dans le dichlorométhane est silencieux alors que celui réalisé dans l'acétonitrile (Figure II.6) présente un singulet à -78,1 ppm (Δv_{1/2} = 90 Hz). Ces résultats suggèrent donc que les ions triflate sont coordonnés au fer dans le dichlorométhane alors qu'ils sont échangés par une ou plusieurs molécules d'acétonitrile dans CD₃CN. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par l'étude cristallographique et RMN ¹H.

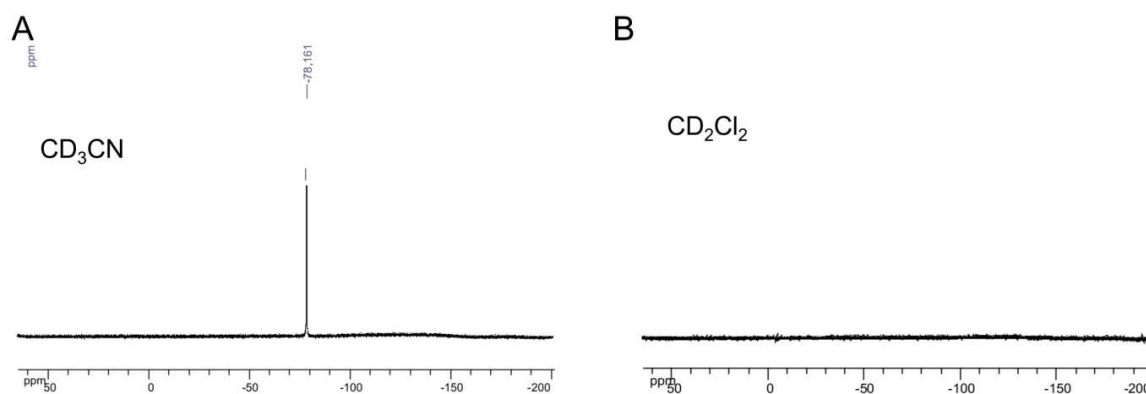


Figure II.6 Spectres RMN ^{19}F du complexe **2** enregistrés dans CD_3CN (A) et CD_2Cl_2 (B), à température ambiante.

▪ *Spectrométrie de masse des complexes 1 et 2*

L'analyse par spectrométrie de masse (ESI-MS), en mode d'ionisation positif, des complexes **1** et **2** a été effectuée à partir des solutions des complexes dans l'acétonitrile. Comme le montre la Figure II.7 pour le complexe **1**, le spectre révèle la présence du complexe monocationique $[\text{FeCl}(\text{L}^4)]^+$, caractérisé par le pic moléculaire à $m/z = 563,132$. Un deuxième pic est observé à $m/z = 1163,27$, et peut être attribué au dimère $[(\text{FeCl}(\text{L}^4))_2\mu\text{-Cl}]^+$ (Figure II.7-B). Le spectre de masse du complexe **2** enregistré dans les mêmes conditions montre un pic $m/z = 677,103$, correspondant à l'ion $[\text{Fe}(\text{L}^4)(\text{OTf})]^+$ (Figure II.7-C). Ces résultats conduisent à des espèces différentes que celle obtenue à l'état solide, et peuvent être associées aux conditions expérimentales utilisées. Par exemple, pour le complexe **1**, il est probable que les conditions de spectrométrie de masse ESI conduisent à la rupture d'une liaison Fe-Cl et à la coordination du bras pyridyle.

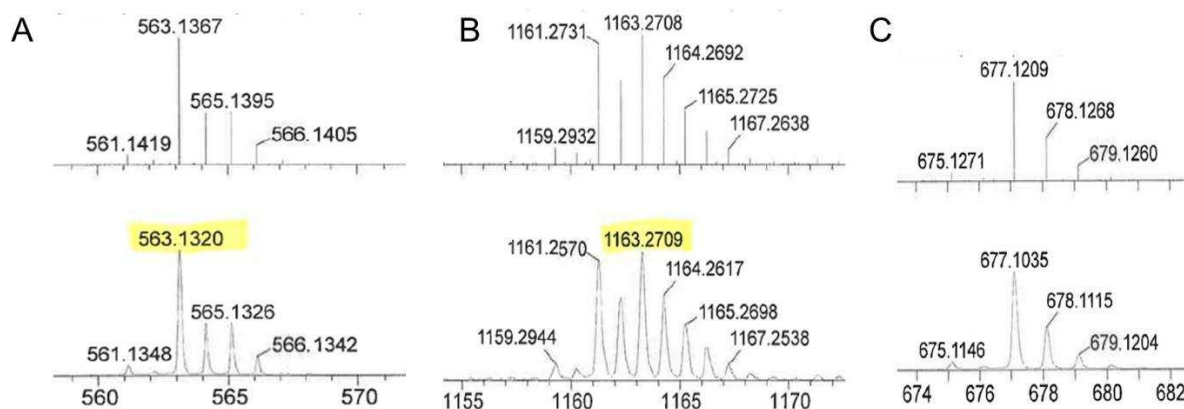


Figure II.7 Spectre de masse (ESI-MS) en mode positif des complexe **1** (A et B) et **2** (C) en solution et leurs simulations, dans CH_3CN ($T = 293 \text{ K}$).

▪ Spectroscopie UV-Visible des complexes **1** et **2**

Les spectres d'absorption UV-visible des deux complexes **1** et **2** ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile à température ambiante (Tableau II.7). Les bandes situées vers les plus hautes énergies à $\lambda_{\max} = 285$ nm et 283 nm, respectivement, correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, tandis que les bandes localisées à 324 et 335 nm, résultent vraisemblablement d'un transfert de charge de type MLCT (Metal Ligand Charge Transfer). De manière intéressante, A. Machkour et *al.* ont observé une bande centrée à 387 nm pour le complexe analogue $[\text{FeCl}_2(\text{Ph}_2\text{TPA})]$.^[32] Ceci montre que l'introduction d'amines primaires en positions ortho des groupements phényle entraîne un déplacement hypsochrome de la bande MLCT.

Tableau II.7 Données spectroscopiques λ_{\max}/nm ($\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour les complexes **1**, **2** et $[\text{FeCl}_2(\text{Ph}_2\text{TPA})]$, enregistrés dans CH_3CN .

	$\pi \rightarrow \pi^*$	$t_{2g}(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*$
1	285 (26550)	324 (1435)
2	283 (33918)	335 (1223)
$[\text{FeCl}_2(\text{Ph}_2\text{TPA})]$	283 (17030)	387 (6500)

2.2.2 Caractérisation du complexe **3**

Le complexe **3** a été synthétisé à partir de quantités stœchiométriques du ligand **L**⁵ et du sel $\text{Fe}(\text{OTf})_2$. Le solide rouge obtenu a été analysé en solution par RMN du fluor, par spectroscopie UV-Visible, et à l'état solide par IR.

▪ RMN ¹⁹F (CD_3CN et CD_2Cl_2)

Le spectre RMN du fluor 19 du complexe **3**, enregistré dans CD_2Cl_2 (Figure II.8-A), est caractérisé par deux résonances larges à -136,5 et -183,2 ppm, attribuées à deux groupements CF_3 non équivalents, typiques de celles d'anions trifluorométhylsulfonate coordonnés à un centre métallique (Fe(II)). Ceci suggère la formulation $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^5)]$ pour ce complexe dans CD_2Cl_2 . À contrario, le spectre du fluor 19 de **3**, enregistré dans CD_3CN , ne présente qu'un singulet à -79,6 ppm (Figure II.8-B). Une telle résonance, suggère que les atomes de fluor des anions CF_3SO_3^- sont équivalents en solution. Ce résultat indique que les deux ligands OTf

sont substitués par deux molécules d'acétonitrile, suggérant la formation du complexe ionique $[\text{Fe}(\text{CD}_3\text{CN})_2(\text{L}^5)]^{2+}$ dans CD_3CN .

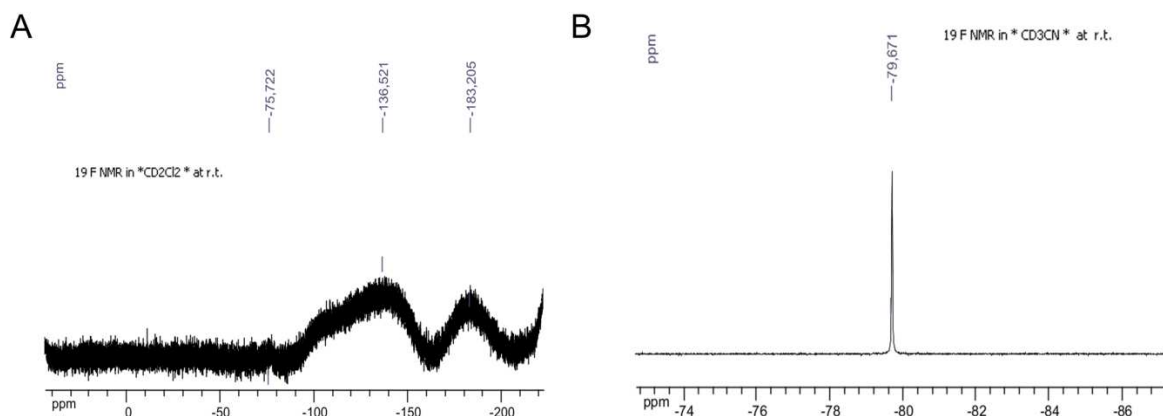


Figure II.8 Spectre ^{19}F du complexe **3** dans CD_2Cl_2 (A) et CD_3CN (B).

▪ *IR à l'état solide*

Le spectre IR du complexe **3** enregistré à l'état solide présente une bande forte située à 1029 cm^{-1} , caractéristique de l'énergie de vibration de la liaison C-F des ions trifluorométhylsulfonate.^[33] Le spectre est également caractérisé par des bandes à 1680 cm^{-1} (CO) et 3342 cm^{-1} (NH) qui sont des valeurs proches de celles trouvées pour le ligand L^5 libre (1681 cm^{-1} et 3313 cm^{-1}). Ces données semblent indiquer que le cation métallique est situé dans le site de coordination TPA du ligand macrocyclique.

▪ *Spectroscopie d'absorption UV-Visible*

Le spectre UV-visible, effectué avec une concentration de $20\text{ }\mu\text{M}$ et $50\text{ }\mu\text{M}$ du complexe **3** dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, respectivement, présente deux bandes d'absorption à 256 nm ($\epsilon=49491\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à 286 nm ($\epsilon=44597\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), caractéristiques des transitions $\pi\rightarrow\pi^*$ des groupements pyridine et phényle, respectivement.

2.2.3 Caractérisations des complexes 4 et 5

- Étude cristallographique des complexes 4 et 5

- a) Étude cristallographique de 4

La structure du complexe 4, établie par une analyse aux rayons X (Figures II.9 et II.10), montre que l'atome de fer est de coordinence cinq selon une pyramide pentagonale distordue avec un plan équatorial constitué par deux atomes de chlore (Cl₍₁₎ et Cl₍₂₎), et de deux atomes d'azote N₍₇₎ (pyridine) et N₍₁₎ (amine tertiaire). L'atome d'azote du noyau pyridine pontant N₍₂₎, occupe le plan apical. Ces 5 atomes du site TPA constituent la première sphère de coordination de l'ion ferreux. Il est à noter que l'azote N₍₆₎ n'est pas coordonné au Fe^{II} (Fe₍₁₎---N₍₆₎ = 3,447 Å) (Figure II.10). Une telle structure pyramide pentagonale distordue est intermédiaire entre les structures idéales, limites que sont la pyramide à base-carrée (C_{4v}) et bipyramide trigonale (D_{3h}). En effet, le calcul pour 4 du paramètre géométrique d'Addison,^[29] $\tau = 0,39$, indique une distorsion importante par rapport à la pyramide à base-carrée ($\tau = 0$) que d'une bipyramide trigonale ($\tau = 1$). Le paramètre τ est défini pour 4, comme suit :

$$\tau = \frac{[N(7) - Fe(1) - Cl(2)] - [N(1) - Fe(1) - Cl(1)]}{60} = \frac{167,9(2) - 144,7(19)}{60} = 0,39$$

Par ailleurs, l'anion chlorure Cl₍₁₎ est dans une position tripontée entre les atomes de fer, Fe₍₁₎, et d'hydrogène de groupements amide N₍₃₎H et N₍₅₎H (voir Figure II.10). Les distances 2,556 Å et 2,677 Å entre les atomes Cl₍₁₎ et H des groupements N₍₃₎H et N₍₅₎H, respectivement, indiquent que les interactions entre ces atomes, si elles existent, sont très faibles (Figure II.10).

Comme indiqué dans le tableau II.8 (cf aussi Annexe A pour les données cristallographiques), les longueurs des liaisons Fe-N pour la première sphère de coordination avoisinent 2,2 (+/- 0,1) Å. Ces valeurs sont caractéristiques d'un complexe du fer (II) dans un état haut spin (S=2).^[34] En comparaison, ces longueurs sont inférieures de 0,2 Å dans un complexe du fer(II) dans un état bas spin.^{[35],[36]} Un autre point intéressant concerne les liaisons entre atomes d'azote pour la cavité macrocyclique (Tableau II.9). L'introduction de l'ion fer (II) dans cette cavité génère quelques modifications des distances interatomiques. Par exemple, les atomes d'azote N₍₂₎ et N₍₅₎ voient leur distance passer de 6,88 Å à 7,21 Å. De même, la distance N₍₁₎-N₍₄₎ augmente de 0,5 Å. À contrario, la distance N₍₃₎---N₍₆₎ ne change pas. Ces modifications structurales montrent la flexibilité relative du ligand L⁴ permettant l'insertion de l'ion métallique dans le site TPA.

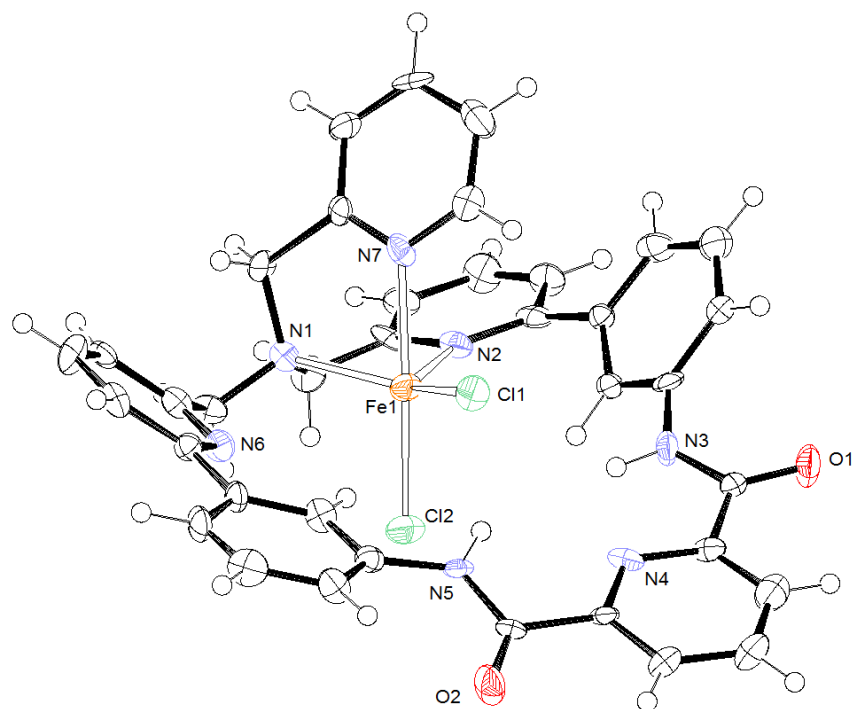


Figure II.9 Représentation ORTEP du complexe 4. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

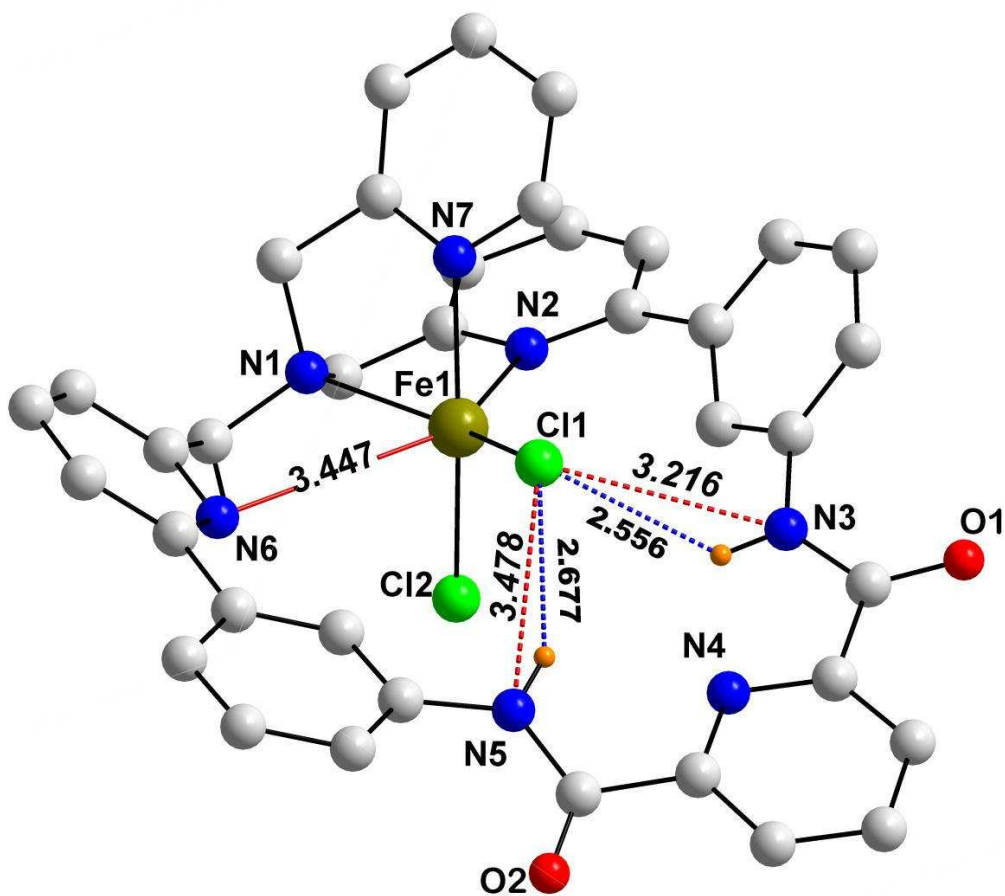


Figure II.10 Représentation "Ball & Stick" du complexe 4.

Tableau II.8 Quelques longueurs de liaison et des valeurs d'angle du complexe **4** à 170 K.

Longueur de liaison (Å)		Angle (°)	
N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎	2,240 (7)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	77,5 (3)
N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎	2,299 (8)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	76,9 (3)
N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎	2,154 (8)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	78,2 (3)
Fe ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	2,308 (3)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	167,9 (2)
Fe ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	2,366 (3)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	94,5 (2)
		N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	92,8 (2)
		N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	90,1 (2)
		N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	144,70 (19)
		N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	131,4 (2)
		Cl ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	101,54 (10)

Tableau II.9 Longueurs de liaisons (Å) pour L⁵ et [FeCl₂(L⁵)] (**4**) à partir des données des rayons X.

	L ⁵	[FeCl ₂ (L ⁵)]
N ₍₂₎ -N ₍₅₎	6,884	7,207
N ₍₃₎ -N ₍₆₎	7,013	7,012
N ₍₁₎ -N ₍₄₎	7,296	7,708

b) Étude cristallographique de **5**

La diffraction des rayons X n'a pas permis d'établir la structure du complexe **5**. En effet, les cristaux obtenus par diffusion dans un mélange de CH₂Cl₂/Ether sont instables et se fissurent rapidement à l'air dès qu'ils sont sortis des tubes scellés.

▪ Étude par spectroscopie RMN ¹H des complexes **4** et **5**

Les spectres RMN ¹H_{para} des complexes **4** et **5** sont représentés sur la Figure II.11. Ils ont été réalisés dans CD₂Cl₂ à température ambiante. Le moment magnétique des complexes a été déterminé par la méthode d'Evans.^[37] L'attribution des pics a été effectuée par analogie aux travaux portant sur les complexes de type [FeX₂(TPA)] décrits dans la littérature, en se basant sur les valeurs à mi-hauteur des largeurs des pics (Tableau II.10).^{[24],[38],[39]}

Tableau II.10 Données spectroscopiques (δ /ppm et $\Delta\nu_{1/2}$ /Hz) des protons paramagnétiques des complexes **4** et **5** dans CD_2Cl_2 .

	α	CH_2		$\beta, \beta', \gamma, \gamma'$				Φ			NH			
4	δ	101,8	80,1	53,3	36,9	44,9	62,1	41,9	29,0	11,1	10,7	9,4	-2,9	-8,8
	$\Delta\nu_{1/2}$	540	315	243	264	60	138	93	111	41	34	37	49	75
5	δ	101,8	80,1	53,3	36,9	44,9	62,1	41,9	29,0	11,1	10,7	9,4	-2,9	-8,8
	$\Delta\nu_{1/2}$				12	44	121	46	59	11	45	32	32	33

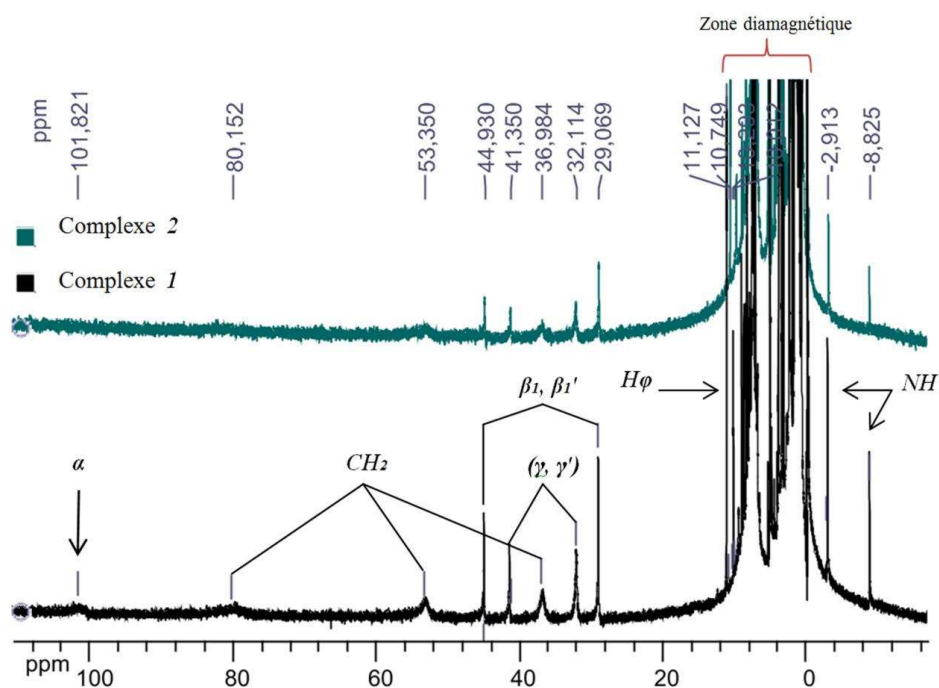


Figure II.11 Spectres RMN ^1H paramagnétique des complexes **4** (—) et **5** (—) dans CD_2Cl_2 , à température ambiante.

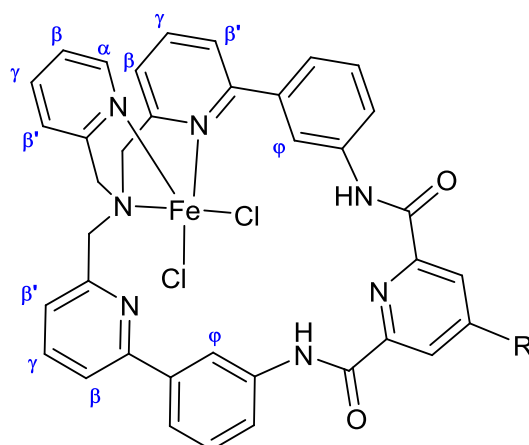


Figure II.12 Représentation schématique des complexes **4** (R=H) et **5** (R=ⁱOBu) avec la dénomination des protons situés autour du métal.

Concernant le complexe **4**, les déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}_{\text{para}}$ se situent entre -20 et 150 ppm, une distribution attestant d'un fer(II) haut spin ($S=2$),^[31] en accord avec les données structurales et spectroscopiques du complexe. Les signaux observés à $\delta = 29,0, 32,1, 41,3$ et $44,9$ ppm sont fins et intenses, attribués aux protons β β' et γ des groupements pyridine (Figure II.12). L'attribution de ces pics est associée aux largeurs des pics à mi-hauteur ($\Delta\nu_{1/2}$) qui sont classiquement comprises entre 40 Hz et 140 Hz. Les résonances situées à 36,9, 53,3 et 80,1 ppm sont larges. Elles correspondent aux protons des groupements méthylène (CH_2). Le proton ortho-pyridinique (en position α), proche du centre ferreux, résonne quant à lui à 102 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 540$ Hz). Les protons des groupements phényle correspondent aux signaux dans la zone diamagnétique. Par ailleurs, les signaux à -2,9 et -8,8 ppm peuvent être attribués aux fonctions amide.

La RMN $^1\text{H}_{\text{para}}$ du complexe **2** (Figure II.11, spectre vert), présente un spectre similaire à celui de **1** dans la zone comprise entre -20 et 60 ppm. Les protons résonnant dans la région à bas champs (entre 60 ppm et 150 ppm) ne sont pas visibles du fait du bruit du fond. L'allure des spectres RMN $^1\text{H}_{\text{para}}$ révèle que les deux complexes possèdent une géométrie similaire.

▪ *Spectrométrie IR à l'état solide des complexes 4 et 5*

Les spectres IR présentés sur la Figure II.13, révèlent que la vibration du groupement carbonyle dans les complexes **4** et **5** se situe à 1683 cm^{-1} , tandis que la bande large à $\nu = 3321\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'énergie de vibration de la liaison N-H non coordonné. Deux bandes larges à 3400 et 3470 cm^{-1} sont attribuées à la présence de molécules d'eau. D'autre part, la bande

localisée à 3062 cm^{-1} est attribuée aux liaisons C-H des aromatiques, tandis que les deux bandes situées à 2869 et 2956 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration symétrique et asymétrique C-H. Enfin, les vibrations des liaisons C=C des cycles aromatiques donnent lieu à des signaux à 1434 et 1541 cm^{-1} .^[33] De manière analogue au complexe **3**, ces valeurs montrent que le groupement amide n'est pas affecté par la coordination de l'ion métallique. Ces résultats suggèrent donc un mode de coordination impliquant le métal dans le site TPA, en accord avec les données cristallographiques.

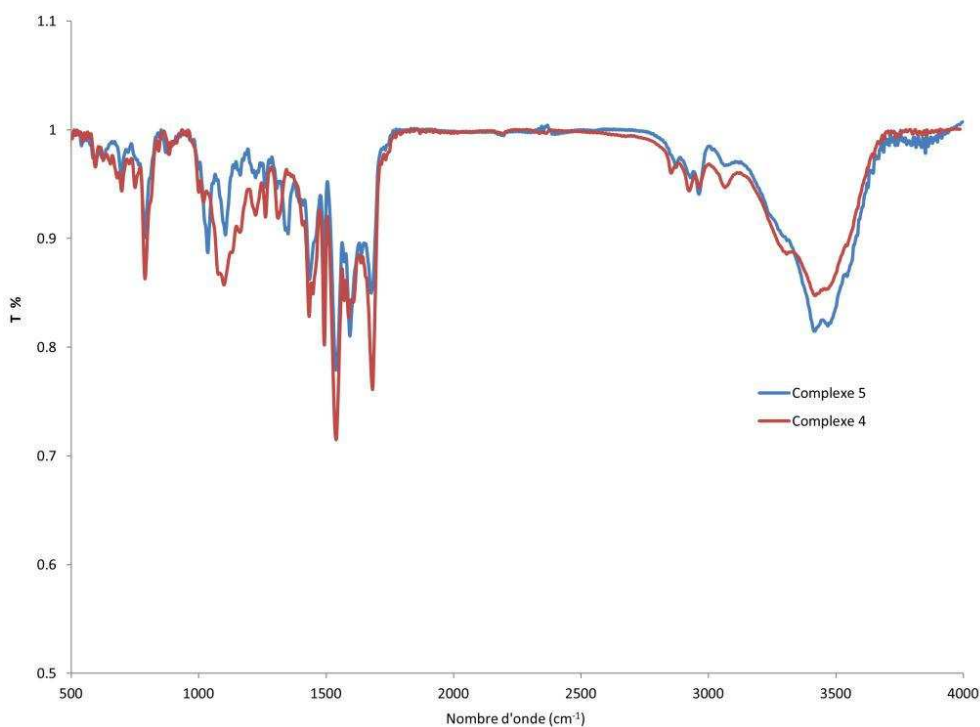


Figure II.13 Spectre IR des complexes **4** (—) et **5** (—) à l'état solide.

▪ Spectrométrie de masse des complexes **4** et **5**

L'analyse ESI-MS des complexes **4** et **5** a été effectuée à partir des solutions des complexes dans le chloroforme. Concernant le complexe **4**, le pic majoritaire à $m/z = 694,26$ est attribué à l'espèce $[\text{FeCl}(\text{L}^5)]^+$. De manière analogue au complexe **1**, ces résultats peuvent être dus aux conditions expérimentales utilisées qui peuvent conduire à la rupture d'une liaison Fe-Cl en mode d'ionisation positif du complexe neutre. Le complexe **5** présente un spectre de masse avec un pic $m/z = 767,40$, qui correspondrait à l'espèce $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{H})(\text{L}^{10})]^+$ (m/z (theor) = $767,20$). Des pics de plus haute masse n'ont pu être identifiés.

▪ Étude par spectroscopie UV-Visible des complexes 4 et 5

Dans le dichlorométhane et l'acétonitrile, les deux complexes 4 et 5 possèdent des bandes dans l'UV situées à 250 et 290 nm. Elles sont caractéristiques des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements pyridine et phényle, respectivement (Tableau II.11).

Tableau II.11 Données spectroscopiques λ_{\max} /nm (ϵ_{\max} /M⁻¹.cm⁻¹) pour les complexes 4 et 5 enregistrés dans CH₃CN ainsi que du complexe 1 et des ligands L⁴, L⁵ et L¹⁰ pour comparaison.

	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Pyr)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Phe)	$t_{2g}(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*$
4	258 (13100)	289 (12000)	366 (1485) ^a
5	257 (13200)	290 (11900)	b
1	c	285 (26649)	322 (1516) ^a
2	c	282 (34578)	332 (1278) ^a
L ⁵	250 (19700)	288 (18500)	c
L ¹⁰	250 (33800)	288 (29400)	c

^a Mesure réalisée dans MeCN,

^b Mesure non réalisée,

^c Bande non présente pour les ligands.

▪ Étude par voltammétrie cyclique du complexe 4

Les études voltammétriques ont été réalisées sous atmosphère inerte (boîte à gants) dans l'acétonitrile et le dichlorométhane en utilisant le sel NBu₄PF₆ (0,1 M) comme électrolyte support. Dans le dichlorométhane, le complexe 4 présente un pic d'oxydation irréversible à $E_{\text{pa}}(1) = 0,33$ V vs Fc à $\nu = 0,1$ V/s (Figure II.14-A) lorsqu'on balaye vers les potentiels positifs. Le balayage retour montre la présence d'un pic de réduction à $E_{\text{pc}}(2) = -0,50$ V. Lorsque le balayage est effectué initialement vers les potentiels négatifs (Figure II.14-B), on observe la quasi-disparition du pic à $E_{\text{pc}}(2)$. La variation de la vitesse de balayage ne modifie pas le comportement redox (pas d'apparition de nouveaux pics). La voltammétrie à l'électrode tournante présente une vague d'oxydation majoritaire à $E_{1/2} = 0,30$ V vs Fc, ainsi qu'une vague de réduction à $-0,45$ V de plus faible intensité (environ 7%) (Figure II.14-C). L'électrolyse exhaustive de la solution à 0,5 V suivie par chronocoulométrie donne une charge totale égale à $Q = 145$ mC, soit 1,5 μmole d'électrons. En considérant le nombre de moles de complexe introduites (1,7 μmole), le processus d'oxydation à + 0,30 V peut être considéré comme monoélectronique. La voltammétrie à l'électrode tournante après

électrolyse montre que toute l'espèce, qui s'oxyde à 0,30 V, a été transformée en une seule espèce qui se réduit à -0,50 V. La voltammétrie cyclique après électrolyse permet de retrouver un comportement similaire à celui d'avant électrolyse (réduction à $E_{pc}(2)$, oxydation sur le retour à $E_{pa}(1)$).

Les études dans l'acétonitrile montrent le même type de comportement. On note cependant que le rapport espèce réduite/espèce oxydée initial diminue (13% d'espèce oxydée au lieu de 7% dans le dichlorométhane). De plus, on observe une légère différence au niveau des valeurs des potentiels $E_{pa}(1)$ et $E_{pc}(2)$ (voir tableau II.12), qui peuvent être associées à des effets de polarité et/ou à la coordination d'une molécule de solvant.

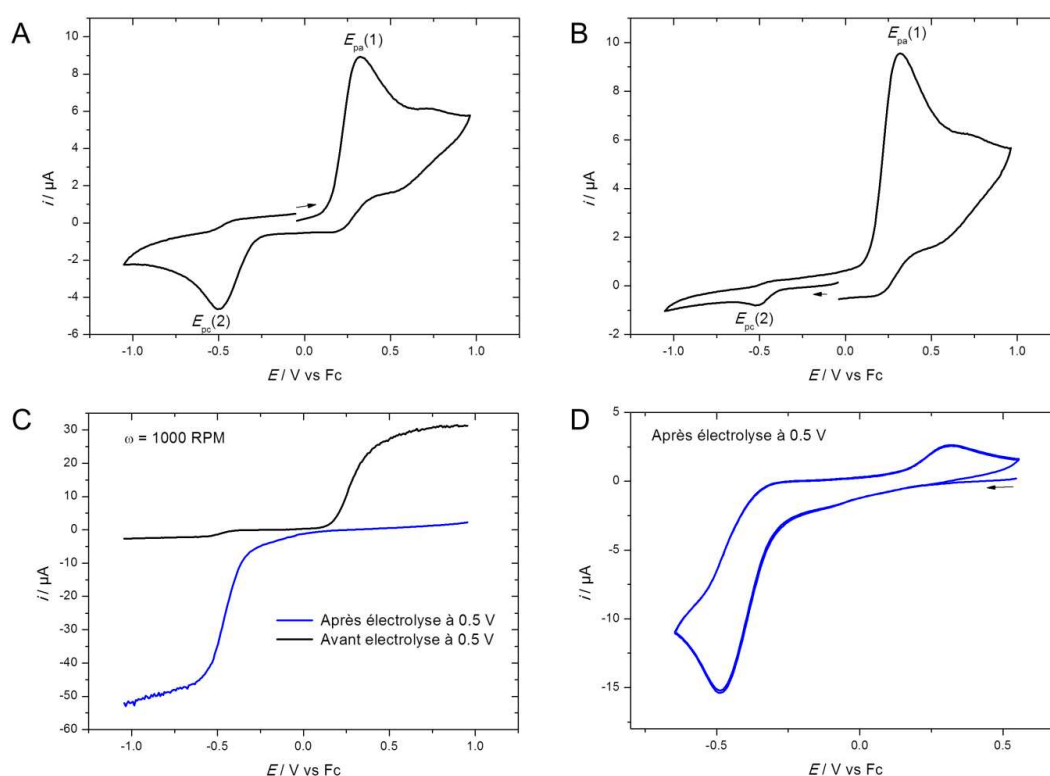


Figure II.14 Voltammétrie cyclique (E / V vs Fc) sur platine d'une solution 1 mM du complexe **4** dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ 0,1 M ($v=0,1$ v/s), en balayage vers les potentiels A) positifs B) négatives ; C) Voltammétrie à l'électrode tournante avant (noir) et après (bleu) électrolyse à 0,5 V ($\omega = 1000$ RPM) ; D) Voltammétrie cyclique après électrolyse à 0,5 V ($v = 0,1$ V/s).

De manière générale, ces résultats indiquent donc que :

- (i) la solution initiale du complexe est partiellement oxydée (7% dans CH_2Cl_2 , 20 % dans CH_3CN) malgré les précautions pour travailler sous atmosphère inerte ;
- (ii) le complexe s'oxyde à $E_{pa}(1)$ selon un processus monoélectronique irréversible ;
- (iii) l'oxydation conduit rapidement (échelle de temps de la voltammétrie cyclique) à la formation d'une espèce stable qui se réduit à $E_{pc}(2)$;

- (iv) la réduction de l'espèce oxydée à $E_{pc}(2)$ reconduit au complexe initial **1** ;
- (v) la large différence de potentiel entre $E_{pa}(1)$ et $E_{pc}(2)$ (800 mV) indique une forte réorganisation du complexe lors du transfert d'électron.

Ce comportement redox peut ainsi être représenté sous la forme d'un schéma carré, tel que l'on retrouve habituellement pour de nombreux complexes de métaux de transition. Dans ce cas précis, nous proposons que l'espèce transitoire pentacoordinée $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2(\text{L}^5)]^+$ évolue vers le complexe stable hexacoordiné $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2(\text{A})(\text{L}^5)]^+$ par incorporation d'une molécule de solvant coordinant résiduel ($\text{A} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$) dans la sphère de coordination du fer (Schéma II.7). À contrario, la réduction de cette espèce génère un complexe Fe(II) hexacoordiné instable qui évolue vers **4**.

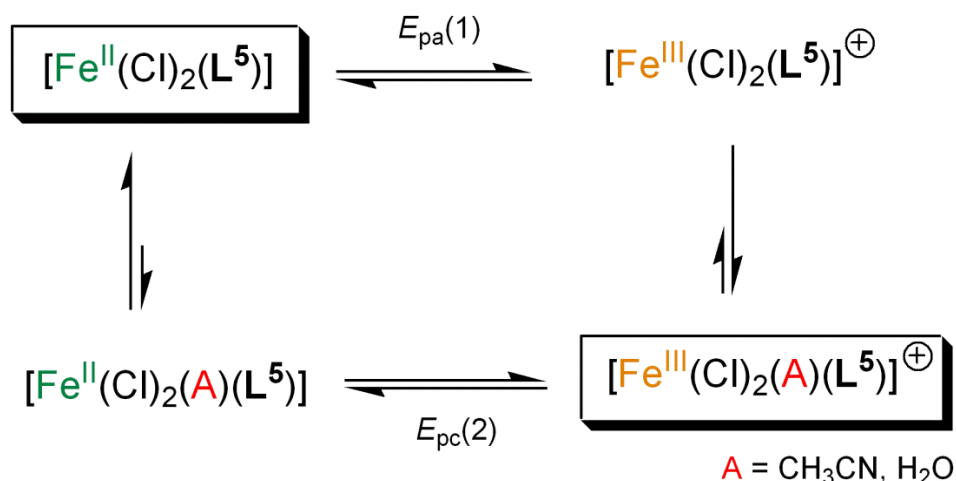


Schéma II.8 Schéma carré proposé pour décrire le comportement redox du complexe **4** dans CH_2Cl_2 . Les espèces encadrées sont celles qui sont détectées par électrochimie.

Le tableau II.12 rassemble les données électrochimiques du complexe **4** dans les deux solvants d'étude. Par comparaison aux données publiées pour des complexes analogues dans l'acétonitrile, on observe que le potentiel d'oxydation est relativement élevé. Si l'on assume une penta-coordination pour l'ion métallique dont deux provenant des ions chlorure, on peut associer la valeur du potentiel à un effet stérique lié à la topologie du ligand qui défavorise la stabilisation des plus hautes degrés d'oxydation (ici Fe(III)) par l'électrolyte. Cet effet a déjà été observé pour des complexes de cuivre de la famille TPA.^{[40],[41]}

Tableau II.12 Données électrochimiques (E/V vs Fc, $\nu = 0,1$ V/s) du complexe **4** dans CH_3CN et CH_2Cl_2 comparées à celles obtenues pour les complexes $[\text{Fe}(\text{L}^4)(\text{Cl})_2]$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}(\text{MeTPA})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{TPA})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TPA})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}(\text{OMe}^2\text{PhTPA})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}(\text{OMe}^2\text{Ph}_2\text{TPA})(\text{Cl})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{OMe}^2\text{Ph}_3\text{TPA})(\text{Cl})_2]$.

	CH_2Cl_2		CH_3CN		Nbre Coord.
	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	
$[\text{Fe}(\text{L}^5)(\text{Cl})_2]$ (4)	0,33 ^a	-0,50 ^a	0,26 ^a	-0,38 ^a	5 (2 Cl)
$[\text{Fe}(\text{L}^4)(\text{Cl})_2]$ (1)	b	b	0,13	-0,39	5 (2 Cl)
$[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{Cl})_2]^c$	b	b	-0,15	-0,23	6
$[\text{Fe}(\text{MeTPA})(\text{Cl})_2]^c$	b	b	-0,10	-0,19	5 (2 Cl)
$[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{TPA})(\text{Cl})_2]^c$	b	b	0,03	-0,08	5 (2 Cl)
$[\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TPA})(\text{Cl})_2]^c$	b	b	0,16	0,025	5 (2 Cl)
$[\text{Fe}(\text{OMe}^2\text{PhTPA})(\text{Cl})_2]^d$	b	b	-0,15	-0,24	6
$[\text{Fe}(\text{OMe}^2\text{Ph}_2\text{TPA})(\text{Cl})_2]^d$	b	b	-0,33	-0,41	5 (2 Cl)
$[\text{Fe}(\text{OMe}^2\text{Ph}_3\text{TPA})(\text{Cl})_2]^d$	b	b	0,00	-0,08	5 (Cl et MeCN)

^a Pic irréversible ; ^b Données non disponibles ^c Ref. ^[42]; ^d Ref. ^[43]

2.3 Récapitulatif sur les caractérisations des complexes 1-5

L'ensemble des données cristallographiques, spectroscopiques et électrochimiques à l'état solide et en solution ont permis de dégager un certain nombre de conclusions concernant les complexes mononucléaires du fer(II) étudiés:

- (i) Quelque soit le sel de fer(II) utilisé (FeCl_2 ou $\text{Fe}(\text{OTf})_2$), le cation métallique est penta-coordiné dans le site TPA à l'état solide, les contre-anions étant les ions chlorure ou triflate. On note que pour les complexes **3**, **4** et **5** porteurs de ligands macrocycliques, la complexation a lieu sur le site TPA, et non pas dans le motif PydCA.
- (ii) Les complexes porteurs des ligands L^5 et L^{10} présentent des caractéristiques structurales et des propriétés spectroscopiques similaires, montrant ainsi l'influence quasi-nulle du groupement ⁱOBut, en accord avec une métallation sur le site TPA.
- (iii) Les propriétés électrochimiques et spectroscopiques des complexes **3**, **4** et **5** sont similaires à celles obtenues pour les complexes Fe-TPA non macrocycliques, tels que **1** et **2**, ou encore $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{Cl})]^+$.

De manière plus générale, les études expérimentales montrent de manière intéressante que les ligands ditopiques L^5 et L^{10} présentent un site de coordination préférentiel (TPA) pour la

formation de complexes de Fe(II). On peut donc d'ores-et-déjà envisager une réactivité vis-à-vis d'oxydants chimiques proche de celle observée pour les complexes analogues Fe-TPA.

3. Réactivité des complexes du fer (1-5) vis-à-vis d'oxydants chimiques

Comme noté précédemment, l'un des objectifs de notre travail est de stabiliser des espèces à hauts degrés d'oxydation pour l'hydroxylation de composés organiques. Ces espèces sont supposées être les espèces clés intervenant dans le cycle catalytique de la sMMO.^[1] En effet, il a été démontré que les modèles mononucléaires de cette enzyme basés sur le motif TPA, sont réactifs vis-à-vis de O₂ et H₂O₂, et aboutissent à des espèces "Fe^{IV}-oxo" oxydantes.^{[5],[6]} Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la réactivité des complexes mononucléaires **1-5** vis-à-vis de différents oxydants (O₂, H₂O₂, m-CPBA), en l'absence de substrat organique. Les études en présence de substrats sont présentées dans le chapitre V.

3.1 Réactivité des complexes 1-5 vis-à-vis du dioxygène

3.1.1 Réactivité des complexes 1-2 vis-à-vis du dioxygène

Pour ces études, les complexes **1** et **2** ont été, dans un premier temps, solubilisés dans CD₂Cl₂ en atmosphère inerte (boîte à gants) afin de permettre l'enregistrement de spectres RMN du proton paramagnétique avant ajout d'oxygène. Dans une seconde étape, le dioxygène a été ajouté directement dans les tubes, permettant ainsi de suivre la cinétique de la réaction. Les Figures II.15 et II.16 illustrent la variation des signaux RMN pour les complexes **1** et **2**, respectivement. Pour les deux espèces, le bullage de l'oxygène induit une diminution de l'intensité des raies paramagnétiques :

Pour le complexe **1** (Figure II.15), on observe une disparition des pics des résonances larges, ainsi qu'une diminution des pics fins situés vers 50 ppm après 24 h. Pour le complexe **2**, la réaction avec l'oxygène est un peu plus lente. Les pics attribués aux protons paramagnétiques diminuent de manière progressive, pour finalement disparaître au bout de 40 heures (Figure II.16). Ces données montrent clairement qu'aucune nouvelle espèce transitoire n'apparaît lors de cette réaction, ce qui suggère la formation d'une espèce ferrique, dont l'état fondamental est diamagnétique. D'autre part, la différence de cinétique de réaction entre **1** et **2** peut s'expliquer par l'encombrement stérique engendré par les ions triflates, puisque ces derniers

sont coordonnés au centre métallique, comme démontré par RMN du ^{19}F enregistré dans CD_2Cl_2 .

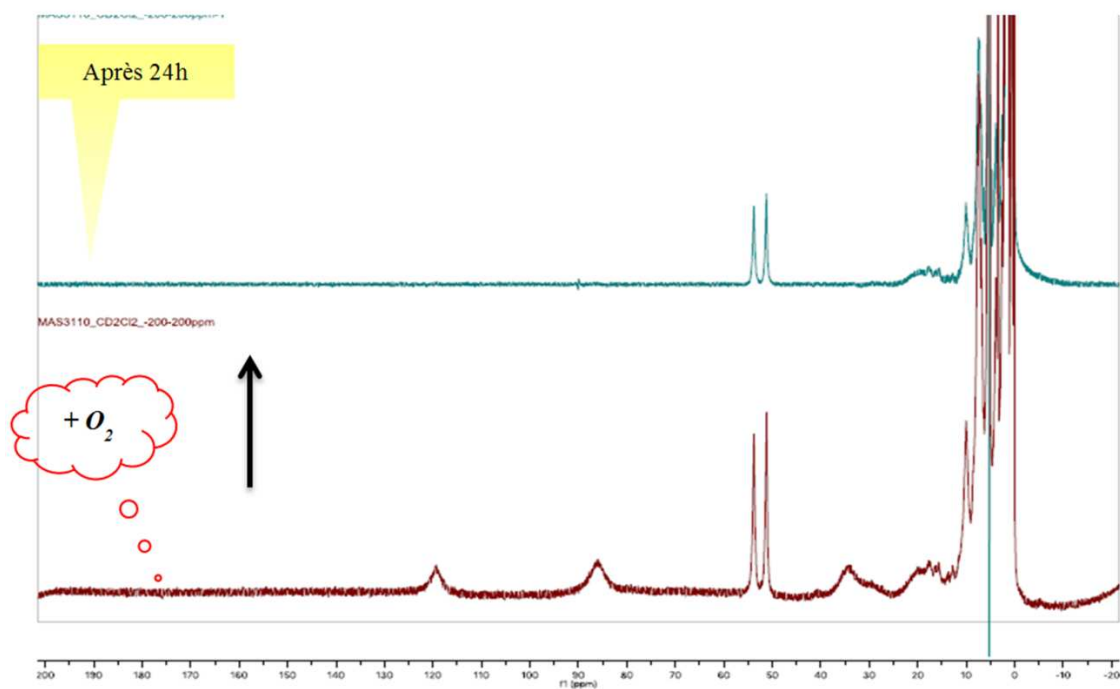


Figure II.15 Suivi par RMN ^1H de la réaction du complexe **1** avec de l'oxygène dans CD_2Cl_2 , à température ambiante.

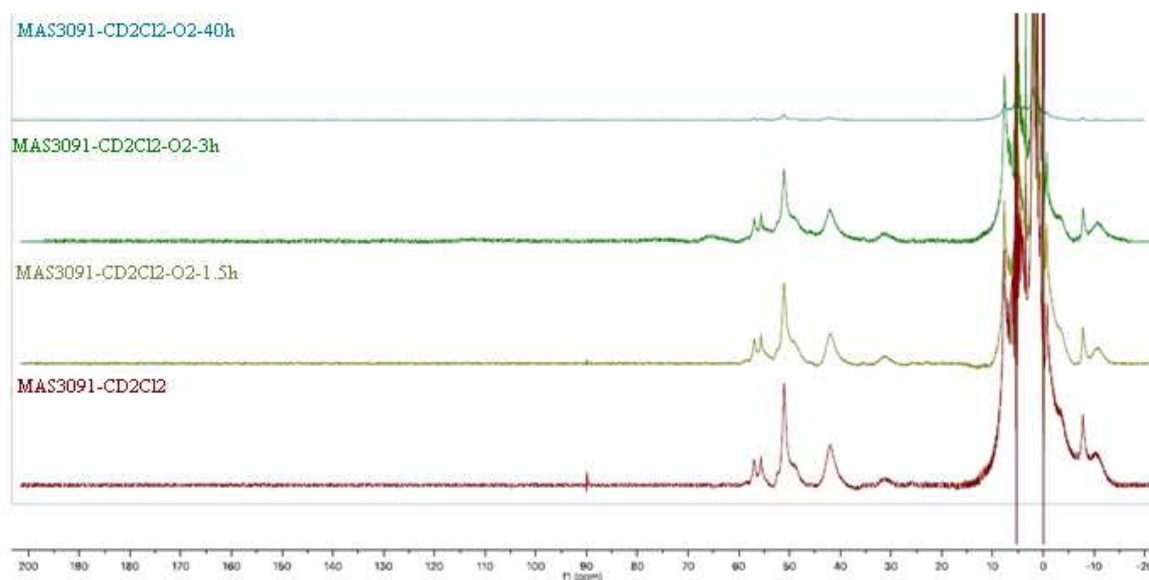


Figure II.16 Suivi par RMN ^1H de la réaction du complexe **2** avec de l'oxygène dans CD_2Cl_2 , à température ambiante.

3.1.2 Réactivité du complexe **3** vis-à-vis du dioxygène

Le bullage de l'oxygène dans une solution du complexe **3** dans l'acétonitrile à température ambiante, induit un changement de coloration de la solution (marron-rougeâtre à orange). Au cours de cette opération (10 min) une nouvelle bande apparaît sur le spectre UV-visible à 362 nm ($\epsilon = 11012 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure II.17). Cette bande est caractéristique d'un complexe di-fer(III) μ -oxo. En effet, Machkour et al. ont montré pour le complexe analogue $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{F}_3\text{TPA})]^+$ la formation d'une espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Cl})_4(\text{F}_3\text{TPA})\mu\text{-O}]^{2+}$ par ajout d'oxygène dans CH_3CN ($\lambda = 358 \text{ nm}$).^[27] La valeur élevée ($\sim 10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du coefficient d'extinction molaire de cette bande, suggère que le complexe ainsi formé est à bas spin.^[44]

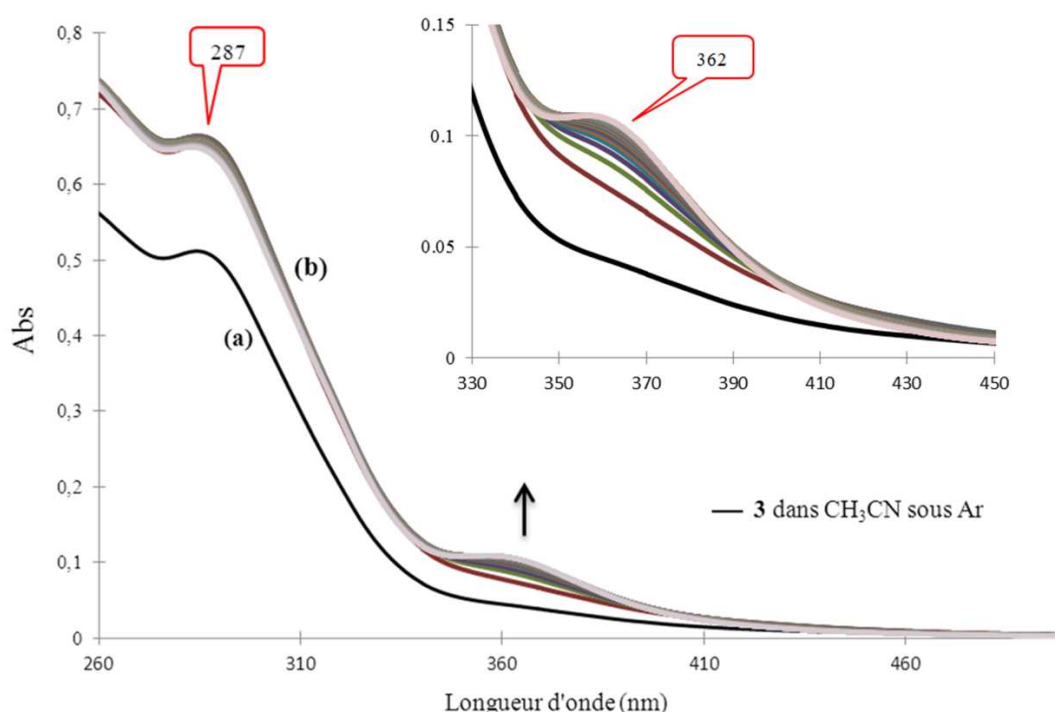


Figure II.17 Spectre UV-visible, (a) du complexe **3** (0,5 mM) dans CH_3CN (—), (b) après bullage de l'oxygène (un spectre toutes les 10 minutes), à température ambiante.

3.1.3 Réactivité des complexes **4** et **5** vis-à-vis du dioxygène O_2

L'ajout de dioxygène à une solution CH_3CN du complexe **4** préalablement dégazée par de l'argon ne modifie pas le spectre d'absorption à température ambiante, suggérant que le complexe **4** n'est pas réactif vis-à-vis d' O_2 dans les conditions expérimentales appliquées ici. Dans le même solvant, le complexe **5** présente un comportement différent. En effet, l'analyse par spectroscopie UV-visible de **5** (Figure II.18, spectre noir) sous argon dans l'acétonitrile,

présente deux bandes d'absorption, situées à 251 ($\epsilon = 29301 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 282 nm ($\epsilon = 12342 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), caractéristiques des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des pyridines du ligand. Le bullage de l'oxygène à l'aide d'une canule dans la cuve UV-vis (Figure II.21, spectre rouge), montre l'apparition d'une nouvelle bande située à 309 nm ($\epsilon = 1264 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une seconde bande à 291 nm ($\epsilon = 2333 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), est également détectée.

De manière intéressante, le complexe **5** ne semble pas réactif vis-à-vis de l'oxygène lorsque la réaction est réalisée dans le dichlorométhane. Ce résultat suggère que l'échange d'un chlorure par une molécule d'acétonitrile permet d'accroître la réactivité avec l'oxygène.

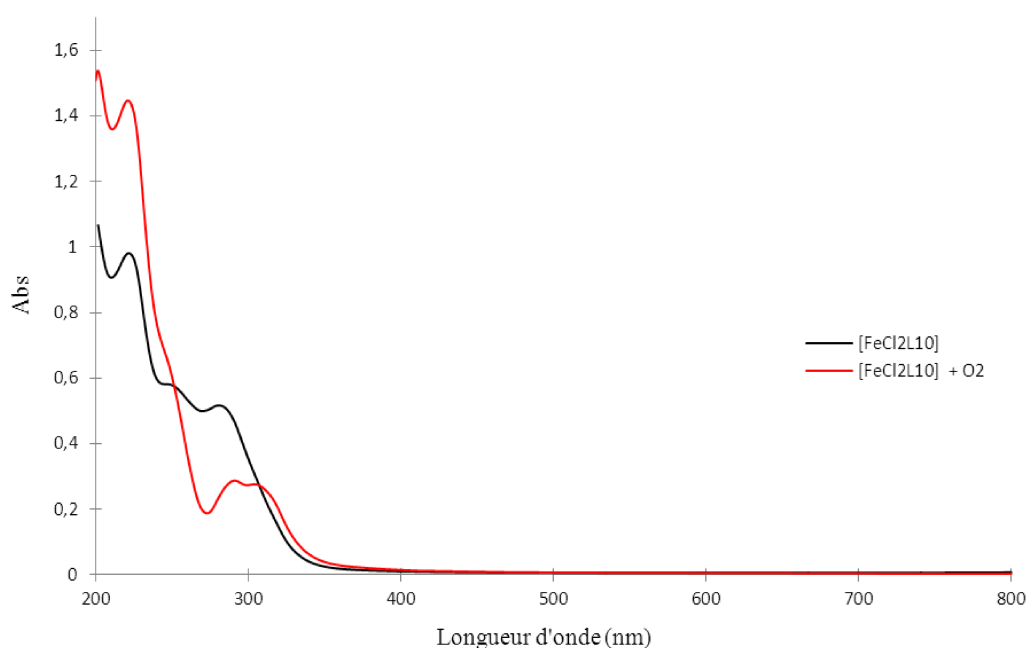


Figure II.18 Spectre UV-visible du complexe **5** (0,2 mM) dans CH_3CN avant (—) et après (—) bullage d'oxygène, à température ambiante.

3.2 Réactivité des complexes 1-5 vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène

3.2.1 Réactivité du complexe **1** vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène

Les études de réactivité vis-à-vis de H_2O_2 ont été faites dans CH_3CN , à température ambiante. Le suivi a été réalisé par spectroscopie UV-visible (Figure II.19). Le spectre du complexe **1** avant addition de H_2O_2 (spectre rouge) présente deux bandes principales, intenses à 285 et 324 nm. L'addition successive du peroxyde d'hydrogène de 0,5 jusqu'à 35 équivalents permet de générer une nouvelle espèce de couleur jaune-vert, caractérisée par deux bandes

d'absorption intense à 360 nm ($\epsilon = 1120 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 314 nm ($\epsilon = 1656 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, épaulement). De manière analogue, Thallaj *et al.*^[26] ont observé l'apparition de bandes à 358 et 316 nm dans le cas de la réaction d'oxygénation de complexes $[\text{FeCl}_2(\text{CN}_x\text{-TPA})]$ ($x=1, 2$ et 3). Ces bandes ont été attribuées à des espèces μ -oxo difer symétriques. Kurtz *et al.* ont proposé que ces bandes correspondent à des transitions de type $p_z(\text{oxo}) \rightarrow dz^2$ pour des espèces dimériques μ -oxo.^[45] Il est à noter l'apparition d'un point isobestique à 336 nm après ajout de 15 équivalents du peroxyde d'hydrogène. Ceci indique qu'aucune réaction secondaire ne se produit lors de la formation de l'espèce finale. Le spectre n'évolue plus après ajout d'environ 35 équivalents. L'absence d'une bande d'absorption dans le visible exclut l'obtention d'une espèce Fe^{III} -hydroperoxo, qui se caractérise généralement par une bande entre 500 et 600 nm.^[25]

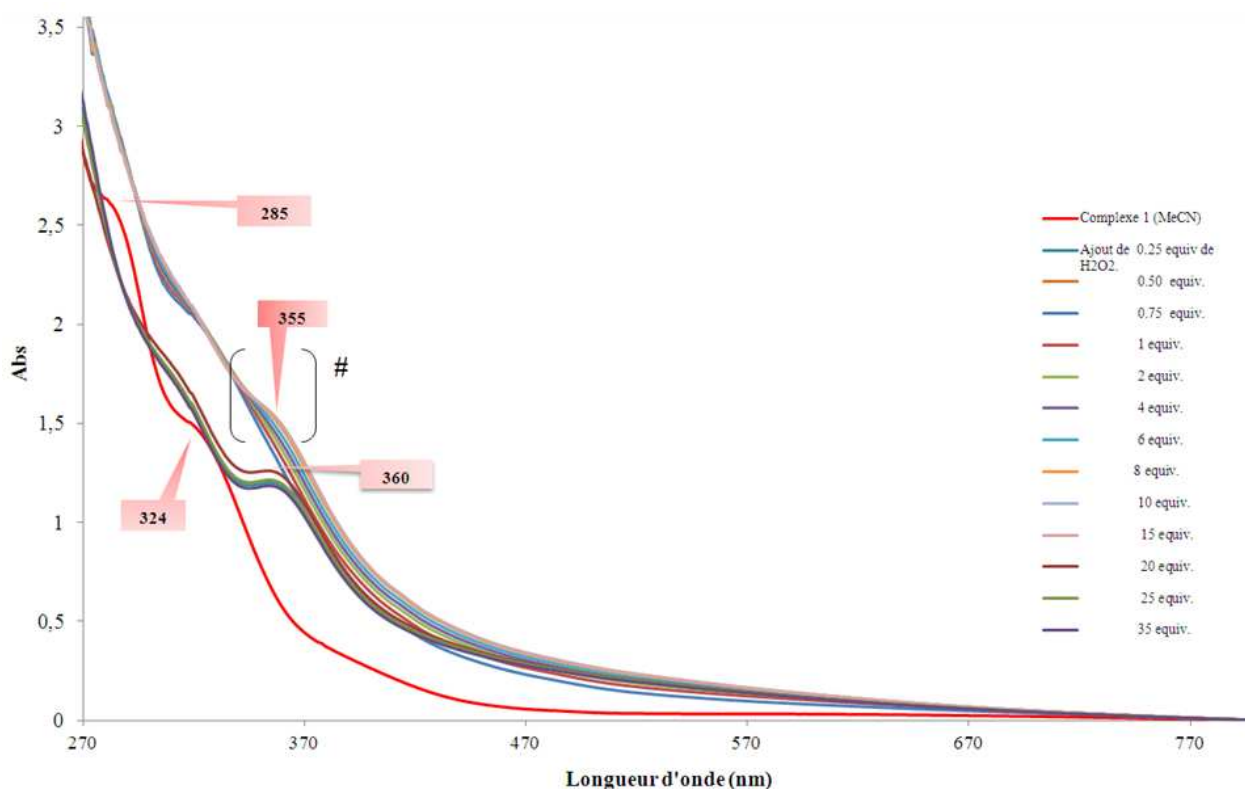


Figure II.19 Suivi par UV-visible de la réaction du complexe 1 (1,8 mM), avec une solution du peroxyde d'hydrogène dans l'acétonitrile, à température ambiante.

3.2.2 Réactivité du complexe **3** vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène

L'addition de 25 équivalents de peroxyde d'hydrogène à une solution dans l'acétonitrile du complexe **3** (0,5 mM) fait apparaître sur son spectre UV-visible deux nouvelles bandes à 362 nm ($\epsilon = 10864 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 587 nm ($\epsilon = 295 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure II.20). Le coefficient d'extinction molaire ($\sim 10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondant à la bande détectée à 362 nm, suggère la formation d'une espèce bas-spin,^[44] comme précédemment obtenue dans la réaction de **3** avec O_2 (espèce résultante: difer(III) μ -oxo). Quant à la bande détectée dans le visible ($\lambda=587$ nm), elle est caractérisée par un faible coefficient d'extinction molaire ($\epsilon=295 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), et pourrait être attribuée à un transfert de charge du groupement HOO^- vers le métal Fe(III) comme décrit par Simaan *et al.* pour des composés hydroperoxo similaires.^[25] Cette bande peut également provenir d'un transfert de charge d'un ligand phenoxo vers le Fe(III).^[11]

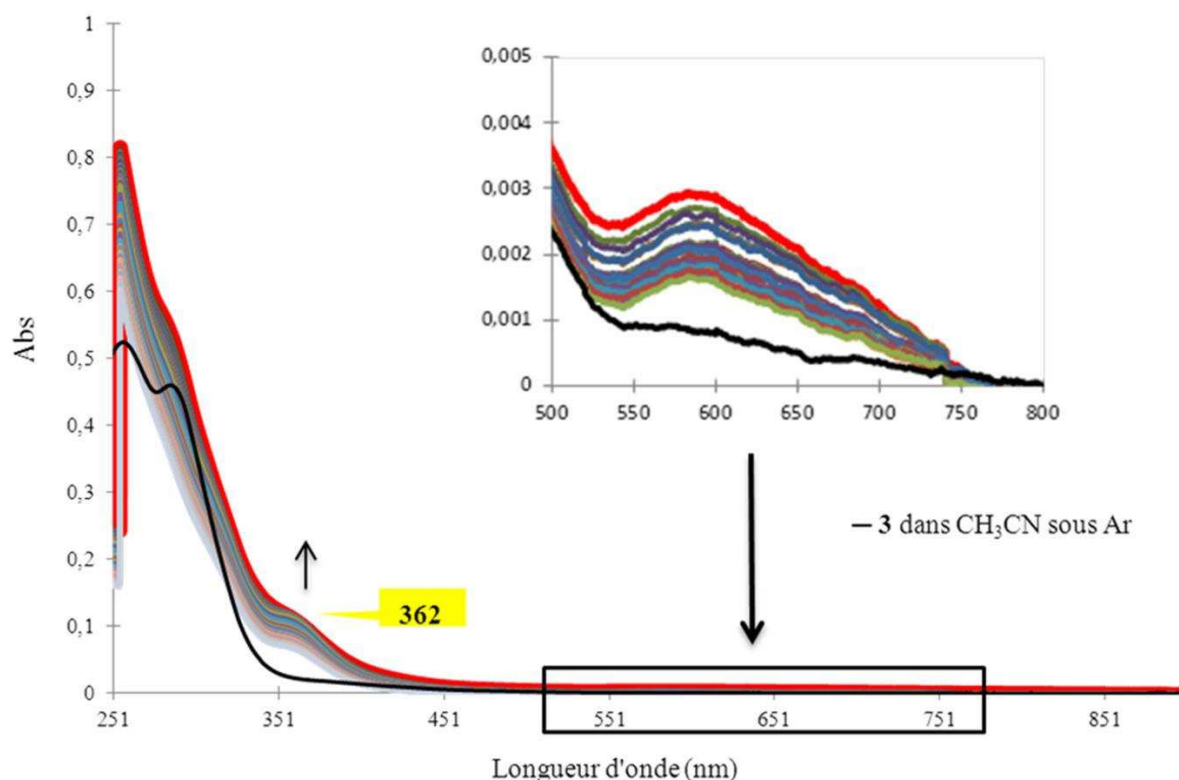


Figure II.20 Spectre UV-visible du complexe **3** (—) seul dans l'acétonitrile sous argon (0,5 mM), puis ajout de 25 équivalents de H_2O_2 dans la cuve (un spectre toute les 5 minutes), à température ambiante.

3.2.3 Réactivité du complexe **4** vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

a) Suivi par spectroscopie UV-Visible

L'addition de 10 équivalents de H_2O_2 dans une solution acétonitrile du complexe **4** (1 mM) dans la cuve de détection UV-vis, a été suivie à température ambiante (Figure II.21). Le complexe **4** évolue vers de nouvelles espèces, caractérisées par des bandes intenses, situées à 570 nm, 360 nm et un épaulement à 319 nm. Ces premiers résultats sont analogues à ceux obtenus pour le complexe **3** et suggèrent la présence de deux espèces principales en solution dont un difer(III) μ -oxo. Afin d'approfondir ces études, une analyse des produits de la réaction a été réalisée par diffraction des rayons X, sur des monocristaux rouges obtenus par évaporation lente de la solution. Un composé **4'**, d'une formulation $[(Fe^{III}(\mu-OH)(OL^{5'}))_2]^{2+}$ (où, $L^{5'} = L^5-H$) décrit ci-dessous, a ainsi été caractérisé.

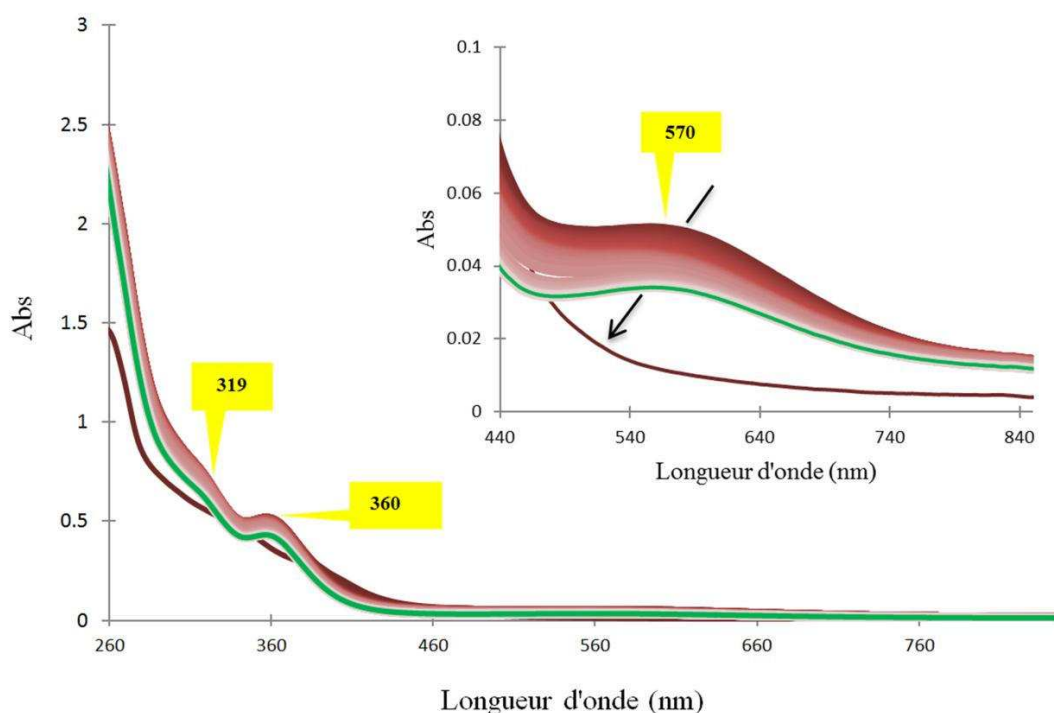


Figure II.21 Spectres UV-visible, montre l'évolution du complexe **4** (1,4 mM) après ajout de 10 équivalents de H_2O_2 dans l'acétonitrile, à température ambiante (un spectre toutes les 5 minutes).

b) Synthèse et caractérisation du composé **4'** résultant de la réaction entre le complexe **4** et H₂O₂

La réaction entre le complexe **4** et le peroxyde d'hydrogène a été effectuée dans l'acétonitrile. Après traitement, un solide rouge orangé **4'** a été obtenu en faible quantité (voir partie expérimentale). Le spectre UV-visible de **4'** est proche de celui obtenu lors du suivi de la réaction de **4** dans CH₃CN vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène (voir ci-dessus). Lors de la recristallisation de ce produit (cf. partie expérimentale) dans l'acétonitrile, nous avons obtenus des cristaux rouge-orangé qui ont permis, en l'absence de résultats fiables d'analyses élémentaires et de spectroscopie RMN, de déterminer la structure de **4'**, à l'état solide, par diffraction des rayons X (voir les données cristallographiques dans l'Annexe A).

b-1 Analyse structurale de **4'**

L'analyse des données structurales de ce composé (Figures II.22 et II.23 ; Tableaux II.13 et II.14) (voir aussi Annexe A), indique que **4'** est formé d'un dimère cationique obtenu par couplage de deux entités phénoxo du fer (III), [Fe(OH)(OL^{5'})]⁺, *via* deux ponts hydroxo, et d'un contre ion du fer (III) [(FeCl₃)₂(μ-O)]²⁻, cristallisant avec trois molécules d'acétonitrile. D'après ces données, le complexe **4'** peut être formulé comme suit : [Fe(OH)(OL^{5'})]₂[(FeCl₃)₂(μ-O)]²⁻, 3(CH₃CN) où, L^{5'} = L⁵-1H_φ. Le dication [{Fe^{III}(μ-OH)(OL^{5'})}₂]²⁺ de **4'** est constitué, comme indiqué ci-dessus, de deux entités parfaitement symétriques, pontées par deux groupements hydroxo ; il découle de ceci que nous ne discuterons ici que des données cristallographiques de l'une d'elles ("Fe₍₁₎"). Dans ce dication, chaque atome de fer possède un entourage pseudo-octaédrique avec aux sommets trois atomes d'azote (N₍₁₎, N₍₂₎ et N₍₇₎) et trois atomes d'oxygène (O₍₃₎, O₍₄₎ et O_{(4)ⁱ}). Les atomes N₍₁₎ et O₍₃₎ d'une part, et N₍₇₎ et O_{(4)ⁱ} d'autre part occupent des positions apicales avec des angles N-Fe₍₁₎-O ~ 163°. Par ailleurs, les autres angles autour de Fe₍₁₎ ont une valeur moyenne égale à 90,3°. L'ensemble de ces données indiquent que l'entourage octaédrique du fer (III) dans ce composé est très déformé. La distance Fe₍₁₎-O₍₃₎ de 1,886 (4) Å laisse présager une liaison fer-oxygène relativement forte. La réaction qui conduit à la formation de **4'** implique l'activation d'une liaison C-H du groupement phényle de L⁵ et l'oxydation concomitante de ce ligand *via* la perte de cet atome d'hydrogène et son remplacement par un oxygène (O₍₃₎), en formant une nouvelle liaison carbone-oxygène. Un tel processus de coordination est relativement rare. Les distance Fe₍₁₎-O(H) des groupements hydroxo-pontés (2,022(4) Å) dans **4'** sont comparables à celles obtenus (1,96-2,06 Å; 11 valeurs) dans des

complexes hexacoordinés du fer de la littérature, de divers degrés d'oxydation.^[45] L'angle $\text{Fe}_{(1)}\text{-O}_{(4)}\text{-Fe}_{(1)}$ [$101,60 (15)^\circ$] est de l'ordre de grandeur attendu pour ce type de composé ($\sim 104,70^\circ$ pour 6 valeurs). De même, la distance $\text{Fe}_{(1)}\text{-Fe}_{(1)}$ ($3,082 \text{ \AA}$) est proche de celles rapportées dans la littérature ($\sim 3,123 \text{ \AA}$);^[45] cette distance est suffisamment courte pour indiquer la présence d'une liaison fer-fer, d'ordre 1, pour ce composé **4'**. En effet, cette distance Fe---Fe dans le cas des espèces fer μ -oxo des complexes mononucléaires dérivées des ligands TPA est de l'ordre de $3,456 (2)$ et $3,411 (1) \text{ \AA}$.^{[46],[47]}

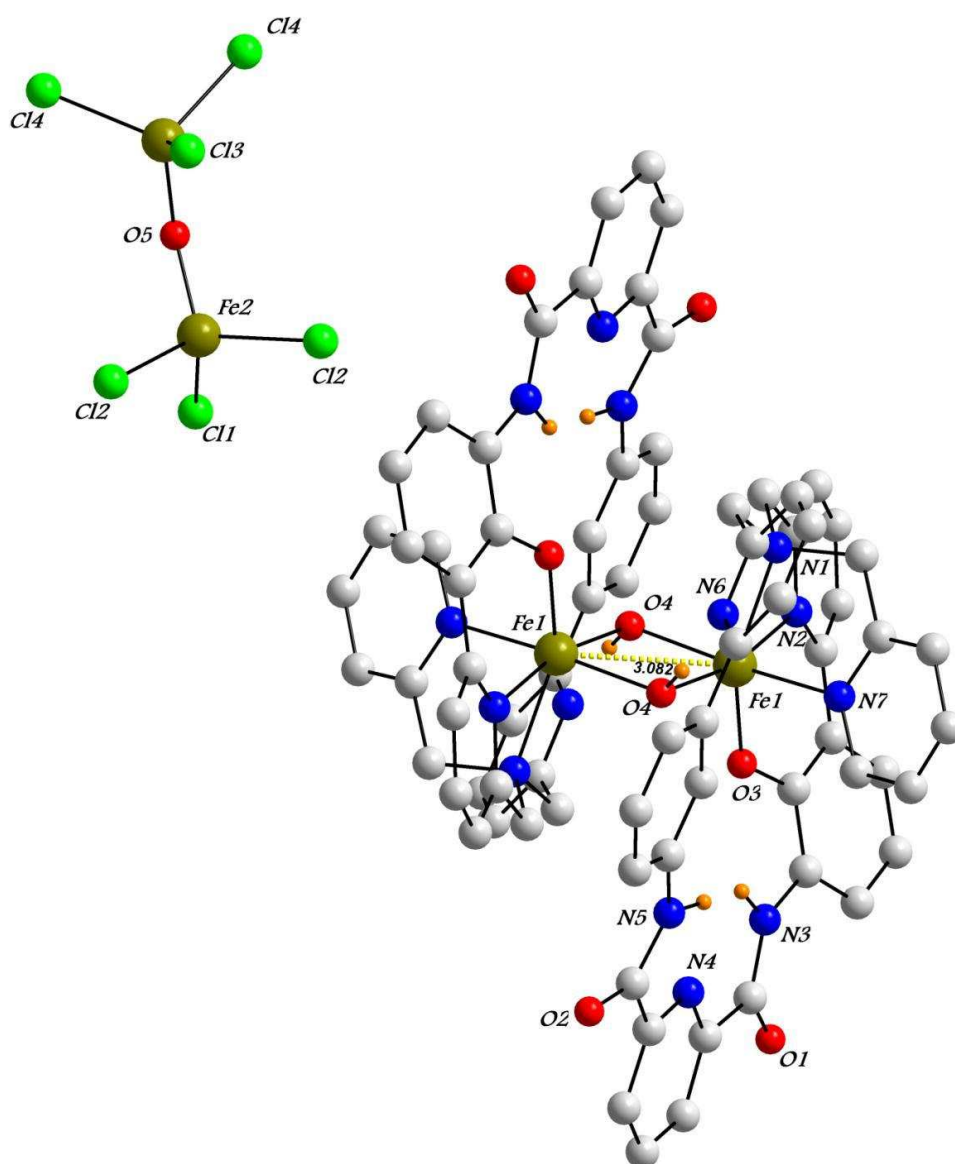


Figure II.22 Modèle "Ball & Stick" de **4'** et le contre-anion $[(\text{FeCl}_3)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis pour plus de clarté (Sauf les atomes d'hydrogène des hydroxyles et ceux des fonctions amide).

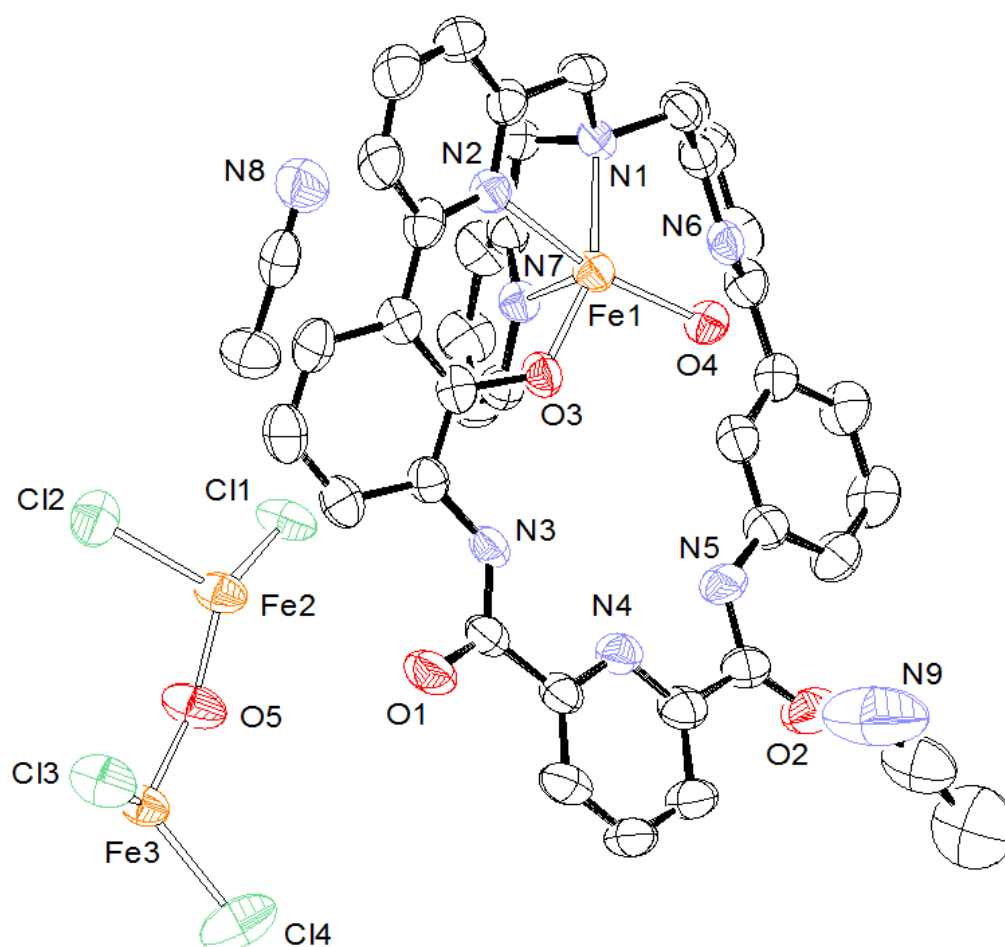


Figure II.23 Représentation ORTEP d'une unité du complexe **4'**, l'atome O₍₄₎ étant un atome pontant avec l'autre unité. Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Tableau II.13 Longueurs de liaisons (Å) et valeurs d'angles (°) dans le cation de **4'**

Longueurs de liaison (Å)		Angle (°)	
Fe ₍₁₎ -Fe _{(1)ⁱ}	3,082 (5)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	75,96 (17)
Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	1,955 (4)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₇₎	76,65 (17)
Fe ₍₁₎ -O _{(4)ⁱ}	2,022 (4)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₃₎	157,35 (17)
Fe ₍₁₎ -O ₍₃₎	1,886 (4)	O ₍₃₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	100,60 (16)
Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	2,241 (5)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	98,20 (16)
Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	2,142 (4)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -O _{(4)ⁱ}	96,66 (16)
Fe ₍₁₎ -N ₍₇₎	2,170 (4)	N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₇₎	97,20 (17)
N ₍₃₎ -H _(3N)	0,869 (18)	N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₃₎	88,13 (17)
N ₍₅₎ -H _(5N)	0,856 (18)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₃₎	89,73 (17)

O ₍₄₎ -H _(4w)	0,830 (2)	N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	93,30 (16)
		N ₍₇₎ -Fe ₍₁₎ -O _{(4)ⁱ}	168,63 (15)
		O ₍₃₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	100,60 (16)
		O ₍₃₎ -Fe ₍₁₎ -O _{(4)ⁱ}	99,37 (15)
		N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	166,38 (17)
		N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -O _{(4)ⁱ}	89,95 (16)
		Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎ -Fe _{(1)ⁱ}	101,60 (15)
		Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎ -H _(4w)	103,00 (4)
		Fe _{(1)ⁱ} -O ₍₄₎ -H _(4w)	121,00 (4)

Tableau II.14 Longueurs de liaisons (Å) et valeurs d'angles (°) pour l'anion [(FeCl₃)₂(μ-O)]²⁻ de **4'**

Longueurs de liaison (Å)		Angle (°)	
Fe ₍₂₎ -O ₍₅₎	1,790 (6)	Cl ₍₁₎ -Fe ₍₂₎ -Cl ₍₂₎	109,21 (6)
Fe ₍₂₎ -Cl ₍₁₎	2,232 (2)	Cl ₍₁₎ -Fe ₍₂₎ -Cl _{(2)ⁱⁱ}	109,21 (6)
Fe ₍₂₎ -Cl ₍₂₎	2,233 (18)	Cl ₍₁₎ -Fe ₍₂₎ -O ₍₅₎	108,59 (18)
Fe ₍₂₎ -Cl _{(2)ⁱⁱ}	2,233 (18)	Cl ₍₂₎ -Fe ₍₂₎ -Cl _{(2)ⁱⁱ}	108,59 (9)
Fe ₍₃₎ -O ₍₅₎	1,754 (5)	Cl ₍₂₎ -Fe ₍₂₎ -O ₍₅₎	110,61 (10)
Fe ₍₃₎ -Cl ₍₃₎	2,225 (2)	Cl _{(2)ⁱⁱ} -Fe ₍₃₎ -Cl ₍₄₎	110,14 (7)
Fe ₍₃₎ -Cl ₍₄₎	2,204 (2)	Cl ₍₃₎ -Fe ₍₃₎ -Cl _{(4)ⁱⁱ}	110,14 (7)
Fe ₍₃₎ -Cl _{(4)ⁱⁱ}	2,204 (2)	Cl ₍₃₎ -Fe ₍₃₎ -O ₍₅₎	107,80 (19)
		Cl ₍₄₎ -Fe ₍₃₎ -Cl _{(4)ⁱⁱ}	104,18 (13)
		Cl ₍₄₎ -Fe ₍₃₎ -O ₍₅₎	112,29 (12)
		Cl _{(4)ⁱⁱ} -Fe ₍₃₎ -O ₍₅₎	112,29 (12)
		Fe ₍₂₎ -O ₍₅₎ -Fe ₍₃₎	140,40 (3)

Le dianion [(FeCl₃)₂(μ-O)]²⁻ est présent dans **4'** comme contre-ion. Un tel ion a déjà été décrit récemment dans la littérature. Par exemple, il existe comme contre-ion dans des complexes du manganèse (II),^[48] [Mn(C₃H₇NO)₆][(FeCl₃)₂(μ-O)] avec (C₃H₇NO = diméthylformamide, ou du fer (II),^[49] [Fe(1,10-phen)₃][(FeCl₃)₂(μ-O)] où phen = phénanthroline. Dans le complexe du manganèse l'angle Fe-O-Fe est linéaire et l'anion adopte une configuration étoilée où l'ion Fe³⁺ possède un entourage tétraédrique déformé (Fe-O ~ 1,7758 (5) Å, et Fe-Cl ~ 2,2330 Å). Dans l'anion du complexe du fer (II) [Fe(1,10-phen)₃][Fe₂Cl₆O], les deux cations Fe³⁺ possèdent également un environnement pseudo-tétraédrique (Fe-O ~ 1,75 Å et Fe-Cl ~ 2,233 Å), mais dans ce composé l'angle Fe-O-Fe est coudé (158,4 (3)°).^[49] Nous retrouvons une

telle géométrie pour le dianion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ présent dans **4'**, c'est-à-dire avec un angle coudé Fe-O-Fe ($140,4 (3)^\circ$), mais plus coudé que dans le complexe $[\text{Fe}(1,10\text{-phen})_3][\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]$, et un environnement pseudo-tétraédrique pour les deux ions Fe^{3+} (Fe-O $\sim 1,772 \text{ \AA}$, et Fe-Cl $\sim 2,222 \text{ \AA}$) (Tableau II.13 et Figure II.23). Ce résultat et ceux de la littérature^{[48],[49]} montrent que la géométrie du dianion $[(\text{FeCl}_3)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ dépend de la nature du contre-ion.

Récemment Tinberg et Lippard ont démontré que la forme oxydée de la partie hydroxylase MMOHox de la méthane mono-oxygénase est constituée par deux atomes de fer (III) distants de $3,1 \text{ \AA}$, pontés par deux groupements hydroxyles (Figure II.24).^[50] Il est tentant de faire un parallèle entre ce composé dimère de la littérature et **4'** qui, lui aussi, résulte de l'interaction entre deux unités monomères, asymétriques du fer (III), pontées par deux groupements hydroxyles formant une espèce bis(μ -hydroxo) du fer(III). Dans cette entité dimérique, les deux atomes métalliques sont également séparés par une distance de $3,082 \text{ \AA}$ (Tableau II.13), indicatrice d'une forte interaction métal-métal voire d'une liaison simple, faible.

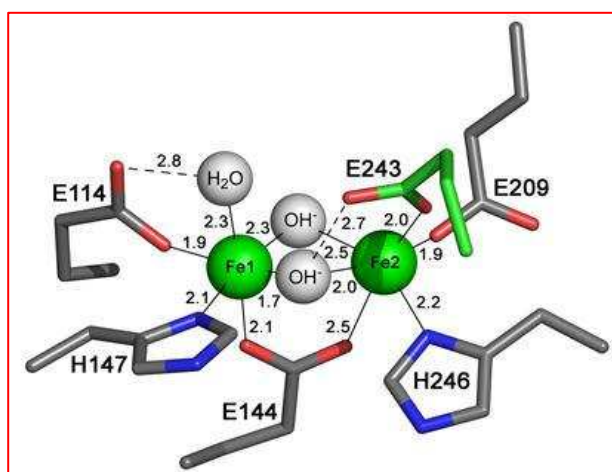


Figure II.24 Structure cristallographique du site actif de la MMOHox (PDB11MTY)

b-1 Analyse en solution de 4'

L'étude par spectroscopie UV-visible du complexe **4'** montre une signature analogue à celle obtenue lors des études préliminaires de la réaction du complexe **4** avec H_2O_2 (voir section 3.2.2.a). La bande d'adsorption centrée à 570 nm ($\epsilon = 370 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est attribuée à un transfert de charge du groupement phenoxo vers le fer (III).^[11] Les bandes à 360 nm ($\epsilon = 3670 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 319 nm ($\epsilon = 5250 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), épaulement) correspondent à une transition du groupement μ -oxo vers les orbitales du fer (III). Elles caractérisent ainsi l'anion $[(\text{FeCl}_3)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$.^{[39],[23]}

La spectrométrie de masse de **4'** enregistré en MALDI-TOF dans CDCl_3 ne permet pas d'observer le pic moléculaire du dication. Parmi les pics présents sur le spectre de ce composé ceux notés à 674,342 et 658,346 ont pu être attribués aux ions $[\text{Fe}(\text{OL}^{5'})]^+$ et $[\text{Fe}(\text{L}^{5'})]^+$, respectivement. Des pics de plus hautes masses ont été observés (1304,705) mais n'ont pu être attribués.

Le spectre RPE, à 170 K dans l'acétonitrile, de cristaux de l'espèce dimère ne présente aucun signal (spectre silencieux). Ceci suggère que les deux atomes de fer sont antiferromagnétiques et couplent pour donner un complexe diamagnétique. D'après les travaux de Lippard sur les enzymes MMOHox (Figure II.24) et MMOHred, les spectroscopies RPE et Mössbauer révèlent que le fer (III) est à haut spin, dans un état fondamental diamagnétique dans la forme oxydée, mais avec deux atomes métalliques ferromagnétiques dans une forme réduite.^{[50],[51]} Les longueurs de liaisons Fe-N présente une liaison faible entre l'amine tertiaire du ligand et le fer ($\sim 2,241 \text{ \AA}$), hybridation sp^3 . Quant aux groupements pyridine, ce sont des ligands pour lesquels les liaisons Fe-N sont les plus fortes, avec une distance moyenne fer-azote de $2,156 \text{ \AA}$ ($\text{Fe}_{(1)}\text{-N}_{(2)}$ et $\text{Fe}_{(1)}\text{-N}_{(7)}$), hybridation sp^2 .

3.3 Réactivité des complexes **2** et **4** vis-à-vis du m-CPBA

3.3.1 Réactivité du complexe **2** vis-à-vis du m-CPBA

Dans le cas du complexe **2**, l'ajout de 1,2 équivalent de m-CPBA (acide m-chloroperoxybenzoïque) à une solution rouge-orangé (2,5 mM) de **2** dans l'acétonitrile, à température ambiante aboutit à un changement de coloration (vert foncé). Cependant, le suivi par spectroscopie UV-visible ne permet pas de détecter d'intermédiaires dans ces conditions expérimentales. Ce résultat nous a amené à utiliser une cellule de mesures à basse température, basée sur une sonde à immersion placée dans un tube de Schlenk et terminée par une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique. Ainsi, à $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, une bande centrée à $\lambda_{\text{max}} = 712 \text{ nm}$ ($\epsilon = 497 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) apparaît dès l'ajout de l'oxydant. Cette bande diminue progressivement au bout de quelques minutes ($t_{1/2} = 13 \text{ min}$). L'évolution des spectres enregistrés au cours du temps est présentée sur la Figure II.25.

De manière analogue, Nam et coll.^[52] ont isolé une espèce $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{TPA})]^{2+}$ par réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$ en présence d'un équivalent du m-CPBA à $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, l'espèce verte formée étant caractérisée par une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 724 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 300 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). De même Costas et coll.^[71] ont caractérisé par UV-visible les complexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$

et $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1)]^{2+}$ ($\text{L}^1 = [\text{N}-(1\text{-méthyl-2-benzimidazolyl)méthyl-N}-(2\text{-pyridyl})\text{-méthyl-N}-(\text{bis-2-pyridylmethyl})\text{amine}]$). Ces complexes Fe(IV)-oxo présentent un maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 693 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^{[53],[54]} et $\lambda_{\text{max}} = 708 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), respectivement. Cette bande est en général attribuée à une transition de type d-d.^{[53],[54]} Sur cette base, la réaction du complexe **2** $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^4)](\text{OTf})_2$ vis-à-vis du m-CPBA, conduit à la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}^4)]^{2+}$, tel que présenté sur le Schéma II.9.

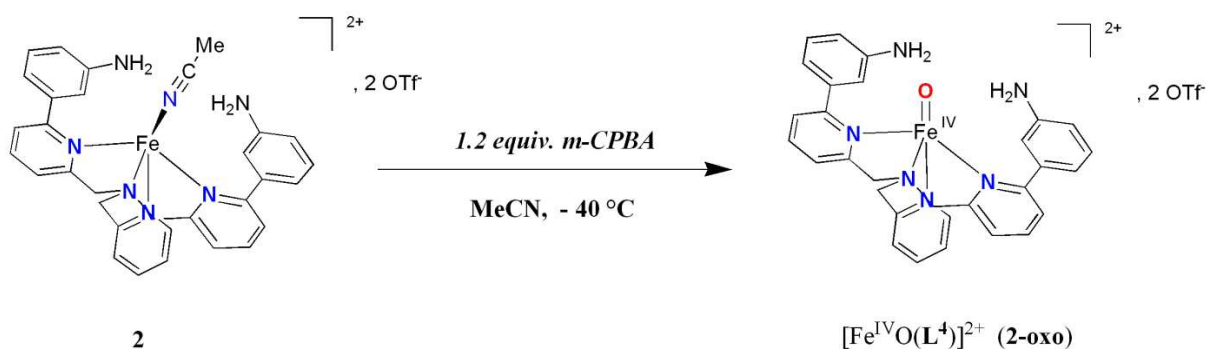


Schéma II.9 Génération d'une espèce Fe^{IV}-oxo à partir du précurseur **2** avec m-CPBA.

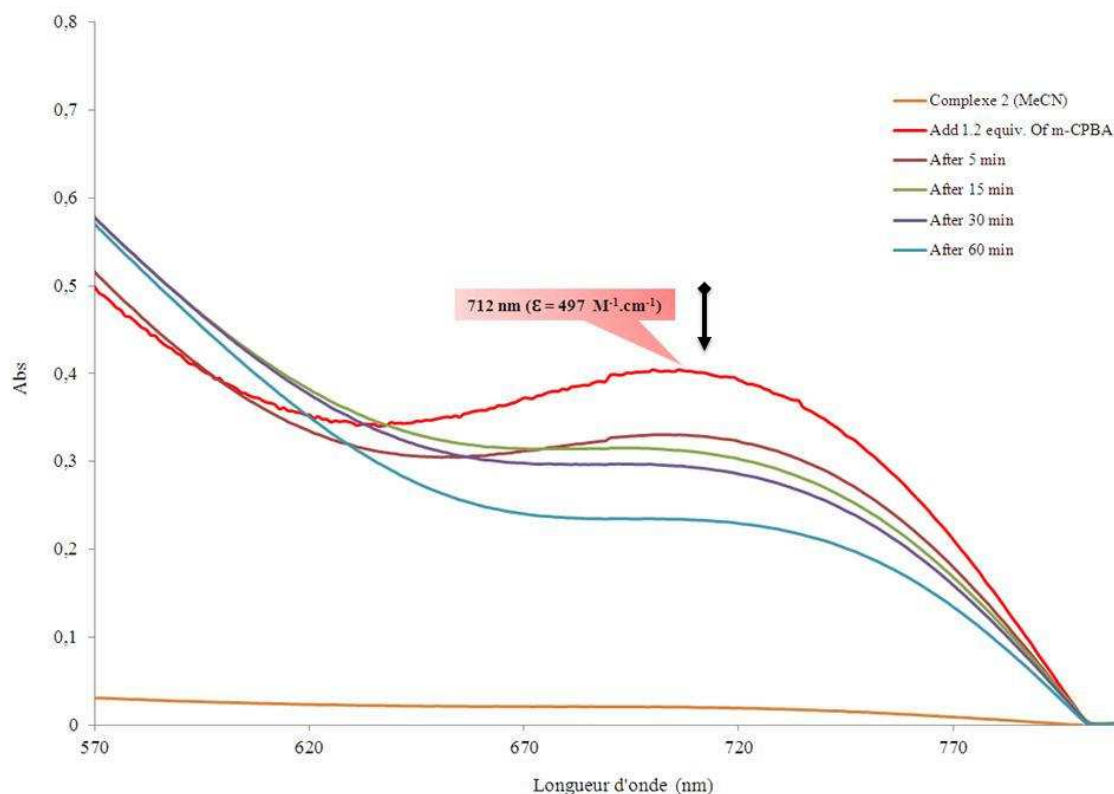


Figure II.25 Suivi par spectroscopie UV-visible la réaction du complexe **2** (2,5 mM) avec 1,2 équiv. du m-CPBA, dans l'acétonitrile à -40 °C.

3.3.2 Réactivité du complexe **4** vis-à-vis du *m*-CPBA en présence de triéthylamine

Comme le montre la Figure II.26, l'ajout de 5 équivalents de *m*-CPBA à une solution du complexe **4** dans l'acétonitrile ne modifie pas la réponse spectroscopique UV-visible du complexe. Cependant, après ajout de 1 équivalent de triéthylamine (Et₃N), nous observons l'apparition d'une bande à 530 nm ($\epsilon_{\max} = 333 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) qui diminue rapidement à température ambiante (80 minutes). Cette bande est typique d'un transfert de charge d'un groupement hydroperoxo (OOH-) vers un fer (III) (LMCT).^[25] Il peut s'agir également d'un transfert d'un phenoxo vers l'ion métallique.^[11]

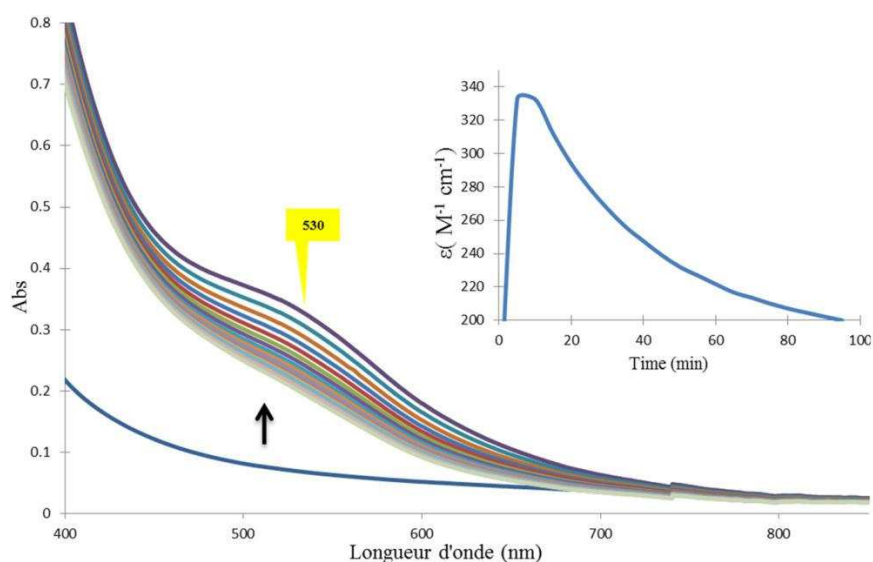


Figure II.26 Spectres UV-visible de la réaction du complexe **4** (—) avec du *m*-CPBA (5 équiv.) et de la triéthylamine (1 équiv.), à température ambiante (un spectre toute les 2 minutes). **Insert** (—): suivi cinétique de la formation et la dégradation de l'espèce à 530 nm.

3.4 Récapitulatif des résultats obtenus sur la réactivité des complexes 1-5 vis-à-vis d'oxydants chimiques

L'étude de la réactivité des complexes du fer **1-5** vis-à-vis d'oxydants chimiques aboutit aux conclusions suivantes :

- (i) La réactivité du complexe **3** ($[\text{Fe}(\text{L}^5)(\text{OTf})_2]$) vs O₂ montre la formation probable d'un complexe difer(III) μ -oxo dans MeCN. Le complexe bis-chloro analogue **4** est quant à lui non réactif. Ceci suggère que la présence d'ions chlorure inhibe la réactivité vis-à-vis du dioxygène.

- (ii) Le complexe **5** ($[\text{Fe}(\text{L}^{10})(\text{Cl})_2]$) est réactif vs O_2 mais uniquement dans l'acétonitrile. Ceci confirme l'importance de la labilité du ligand exogène pour la réactivité.
- (iii) Les complexes **3** et **4** réagissent tous les deux avec H_2O_2 dans l'acétonitrile à température ambiante et aboutissent à la formation d'espèces composées d'un anion difer(III) μ -oxo ainsi qu'un cation dinucléaire difer(III) bis μ -hydroxo/phenoxo. Ces résultats sont basés sur la résolution par DRX des composés résultants **4'** de cette oxydation. La bande d'absorption détectée à 570 nm est attribuée au transfert de charge entre les ligands phenoxo et les Fe(III).
- (iv) La réaction du complexe **2** vis-à-vis du m-CPBA, conduit à la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}^4)]^{2+}$, caractérisé par une bande à 712 nm dans le visible.
- (v) Le complexe **4** ne réagit pas avec le m-CPBA dans l'acétonitrile, sauf en présence de base (NEt_3). Le composé transitoire obtenu présente une bande à 530 nm qui peut être attribuée à un complexe Fe(III)-hydroperoxo ou Fe(III)-phenoxo.

4. Synthèse et caractérisations de complexes mononucléaires du Cu(II)

4.1 Synthèse des complexes 6 et 7

La métallation des ligands macrocyclique L^5 et L^{10} à partir de sel de chlorure métallique a été réalisée selon la procédure décrite précédemment pour les complexes de fer. L'insertion de l'ion métallique est réalisée sans ajout d'une base. Le sel métallique $CuCl_2$ est ajouté à une solution du ligand L^5 dans le THF distillé. Le mélange est laissé sous agitation pendant 8h. Les complexes **6** et **7** ont ainsi été isolés sous la forme de poudres vertes, obtenues avec un rendement de 78% et 56%, respectivement (Tableau II.15). Le faible rendement obtenu pour **7** par rapport à **6** peut être expliqué par la perte du produit lors des précipitations et lavages successifs effectués par l'éther diéthylique.

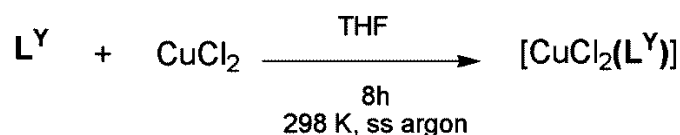


Schéma II.10 Schéma de synthèse des complexes **6** (Y=5) et **7** (Y=10).

4.2 Synthèse du complexe 8

L'addition d'une solution de L^5 à un équivalent de $Cu(OTf)_2$ dans le THF (Schéma II.11), à température ambiante, donne lieu à la formation du complexe ionique **8** sous forme d'une poudre bleu-vert avec un rendement de 56% (voir partie expérimentale). Cette synthèse a été réalisée avec des solvants (THF, Ether) qui n'étaient pas rigoureusement anhydres. Le complexe **8** a été formulé comme suit, $[Cu(H_2O)(L^5)][CF_3SO_3]_2 \cdot 1H_2O$, sur la base de son analyse élémentaire; cette formulation est en accord avec les données spectroscopiques (voir ci-dessous).

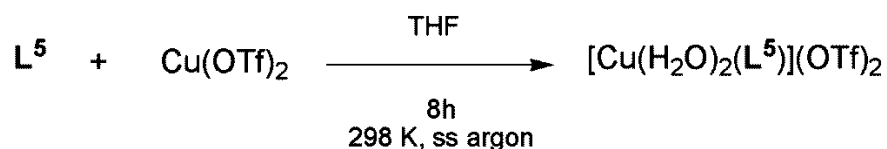


Schéma II.11 Schéma de synthèse du complexe **8**.

Tableau II.15 Méthodes de synthèse et descriptif des complexes 6-8.

Complexe	L ^Y	Sel de cuivre	Conditions	Rdt (%)	Couleur
6	L ⁵	CuCl ₂	298K, 8h, Ar, THF	78	vert
7	L ¹⁰	CuCl ₂	298K, 8h, Ar, THF	56	vert
8	L ⁵	Cu(OTf) ₂	298K, 8h, Ar, THF	56	Bleu-vert

4.3 Caractérisations des complexes 6, 7 et 8

Les complexes de cuivre 6, 7 et 8 ont été caractérisés à l'état solide par diffraction aux rayons X et IR, et en solution par spectroscopies UV-Vis/RPE et électrochimie.

4.3.1 Caractérisations du complexe 6

▪ Étude cristallographique du complexe 6

Des cristaux bleus du complexe 6, ont été obtenus par diffusion d'éther d'éthyle dans une solution d'acétonitrile. La structure de la molécule a été déterminée par diffraction des rayons X. Le diagramme ORTEP est présenté sur la Figure II.27, et le modèle "Ball & Stick" sur la Figure II.28. Les longueurs de liaisons et les angles relatifs sont reportés dans le tableau II.16. La molécule cristallise dans le groupe d'espace P21/c (Annexe A), l'atome de cuivre, Cu₍₁₎, est localisé dans le site TPA, au centre d'un carré-plan distordu (Tableau II.16), la complexation est assurée par deux atomes d'azote de l'amine tertiaire (N₁) et de la pyridine (N₇), et les deux atomes de chlore. Les distances cuivre-azote, N₍₆₎ et N₍₂₎, sont de l'ordre d'interactions faibles, voire très faibles (Cu₍₁₎-N ~2,80 Å); on peut considérer que ces deux atomes d'azote des noyaux pyridine, N₍₆₎ et N₍₂₎, sont dans une position apicale (N₍₆₎-Cu₍₁₎-N₍₂₎) par rapport au plan des atomes N₍₁₎, N₍₇₎, Cu₍₁₎, Cl₍₁₎, Cl₍₂₎. L'angle dièdre ω entre les deux plans définis par les atomes Cl₍₁₎-Cu-N₍₇₎ et Cl₍₂₎-Cu-N₍₁₎ est de 15,20°, ce qui diffère d'une géométrie plan carrée parfaite (ω = 0°).^[55] Les interactions entre l'atome de chlore, Cl₍₁₎, et les atomes d'hydrogène des fonctions amide Cl₍₁₎---H(N_(x)) (x=3, 5) (Figure II.28), peuvent être considérées comme très faibles.

De manière intéressante, on note que la structure du complexe 6 est différente de celle obtenue pour le complexe analogue [Cu(TPA)(Cl)]⁺.^[56] En effet, ce dernier présente un seul ligand chlorure dans le site de coordination au lieu de deux pour 6. D'autre part, il est caractérisé par une penta-coordination (4N + 1Cl), où la distance Cu-N avoisine 2,06 Å

(Tableau II.16), ainsi qu'une géométrie de type bipyramide trigonale. Cette différence peut être liée à la rigidité du ligand L^5 qui ne permet pas la coordination des atomes d'azote des groupements pyridyles disubstitués ($N_{(2)}$ et $N_{(6)}$) au Cu(II). Cette carence de coordination *via* azote est compensée par l'apport d'un second ligand chlorure.

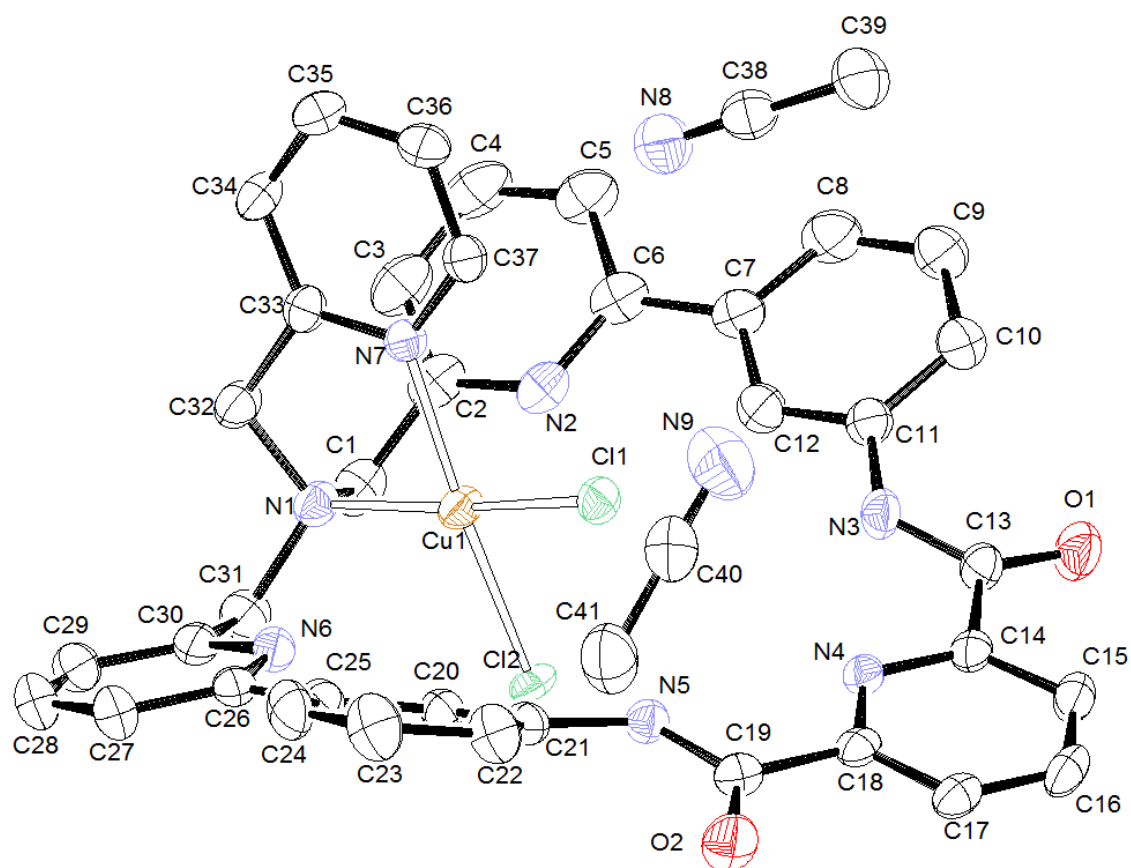


Figure II.27 Diagramme ORTEP du complexe **6**, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

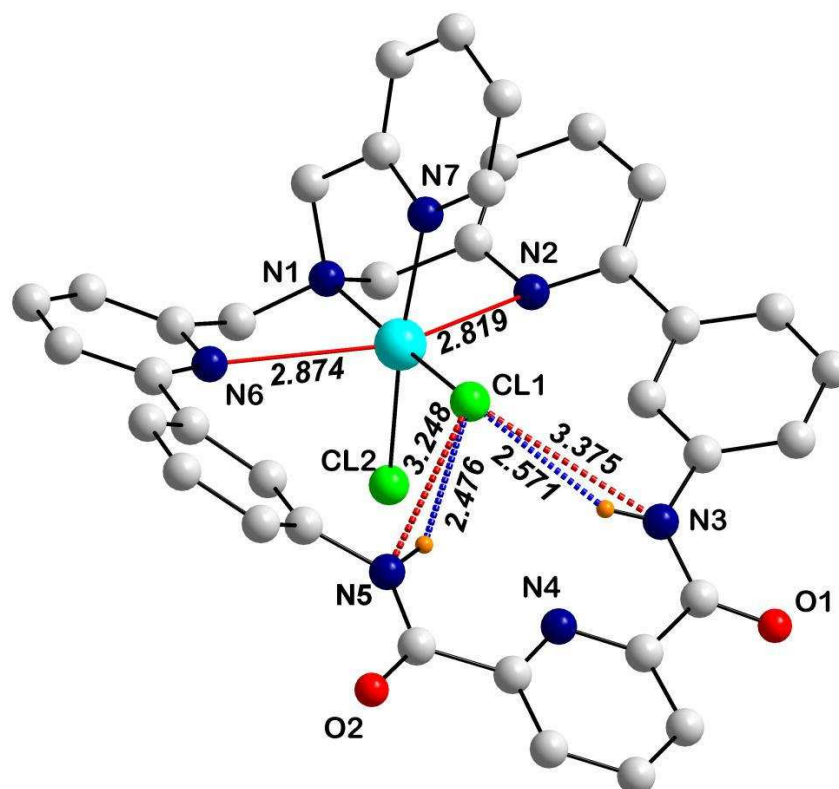


Figure II.28 Représentation "Ball and Stick" du complexe **6**, les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté, à l'exception de ceux des fonctions amide.

Tableau II.16 Longueurs de liaison (Å) et d'angles (°) pour les complexe **6** et $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{TPA})]^+$ ^a

	6	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{TPA})]^+$ ^a		
Longueurs de liaison (Å)	N(1)-Cu(1)	2,085 (2)	N(1)-Cu(1)	2,050 (6)
	N(7)-Cu(1)	2,033 (2)	N(4)-Cu(1)	2,072 (6)
	Cl(1)-Cu(1)	2,261 (7)	N(2)-Cu(1)	2,062 (8)
	Cl(2)-Cu(1)	2,302 (7)	N(3)-Cu(1)	2,060 (9)
	N(2)---Cu(1)	2,819 (2)	Cl(1)-Cu(1)	2,233 (2)
	N(6)---Cu(1)	2,874 (2)		
Angles (°)	N(7)-Cu(1)-N(1)	81,89 (8)	N(4)-Cu(1)-N(1)	80,8 (8)
	N(7)-Cu(1)-Cl(1)	166,42 (7)	N(1)-Cu(1)-N(2)	81,5 (4)
	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	93,71 (6)	N(1)-Cu(1)-N(3)	81,1 (4)
	N(7)-Cu(1)-Cl(2)	92,11 (6)	N(4)-Cu(1)-Cl(1)	99,4 (2)
	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	169,38 (6)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	179,1 (4)
	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	94,05 (3)	N(2)-Cu(1)-N(3)	118,2 (3)

^a Ref [56].

- *Spectroscopie infra-rouge du complexe 6 (état solide)*

Le spectre infra-rouge de **6** à l'état solide, présente une bande d'intensité moyenne à 1679 cm^{-1} , attribuée à une vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$, caractéristique d'un groupement carbonyle imidique. Cette bande est déplacée de 2 cm^{-1} par rapport à celle observé pour **L⁵** (1681 cm^{-1}), en accord avec les données cristallographiques de ce composé. De même, la bande notée à 3300 cm^{-1} , attribuée à une vibration $\nu(\text{N-H})$, indique la présence d'un groupement NH non coordonné à un métal.^[36] Cette bande est déplacée par rapport à celle du ligand libre de 13 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$ (**L⁵**) = 3313 cm^{-1}).

- *Spectrométrie de masse du complexe 6*

L'analyse par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) du complexe **6** a été effectuée à partir d'une solution du complexe dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). Le spectre révèle la présence du complexe monocationique $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^+$, caractérisé par le pic isotopique à $m/z = 666,1673$. Ce résultat montre que les conditions de spectrométrie de masse conduisent à la décoordination des chlorures du centre cuivrique (voir Annexe A).

- *Spectroscopie RPE du complexe 6 dans CH_2Cl_2*

Le spectre RPE du complexe **6** (Figure II.29), enregistré dans le dichlorométhane, présente une signature particulière qui ne permet pas la détermination des paramètres g et A . En effet, la forte largeur de raie de la composante dans la zone entre 3100 et 3400 Gauss peut indiquer la présence, soit de deux espèces mononucléaires de Cu(II) dans un environnement légèrement différent, soit d'une seule espèce dinucléaire pontée où les deux ions cuivriques ne sont pas en interaction magnétique.

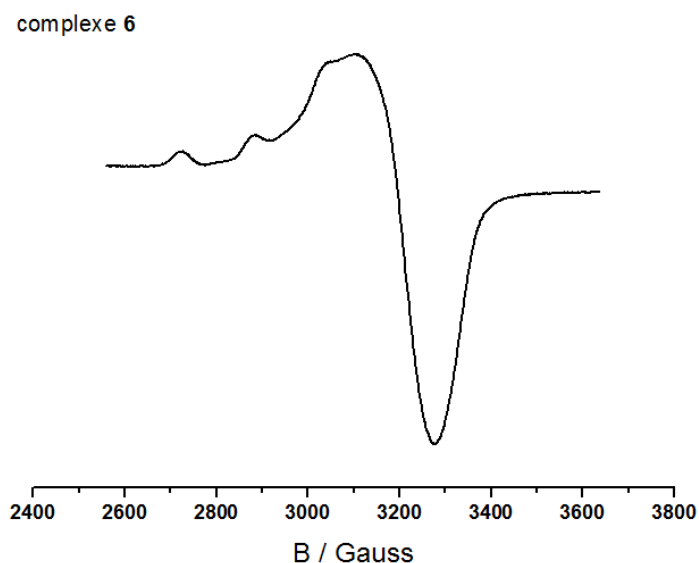


Figure II.29 Spectre RPE en bande X d'une solution gelée du complexe **6**, enregistré dans le dichlorométhane à 150 K.

▪ *Spectroscopie UV-Visible du complexe 6 dans CH₃CN*

Le complexe **6** en solution dans l'acétonitrile (2 mM) est caractérisé par deux bandes intenses, situées à 284 nm ($\epsilon = 28082 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 261 nm ($\epsilon = 29986 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure II.30). Ces bandes correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements phényle et pyridine du ligand, respectivement. Une bande d'absorption faible est observée dans le visible, dont l'intensité maximale est située à 646 nm ($\epsilon = 23 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuée à une transition électronique $d \rightarrow d$, par comparaison avec le complexe $[\text{CuCl}(\text{TPA})]^+$ dans MeCN ($\lambda = 682 \text{ nm}$; $\epsilon = 88 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[56] et de complexes de cuivre à base des ligands tripodes.^{[57],[58],[59]} La valeur de cette longueur d'onde suggère un mode de coordination de type bipyramide-trigonal dans ce solvant. Ce résultat montre que la structure de type carré-plan obtenu à l'état solide est modifiée en présence de CH₃CN. Les données spectroscopiques UV-visible sont regroupées dans le tableau II.17.

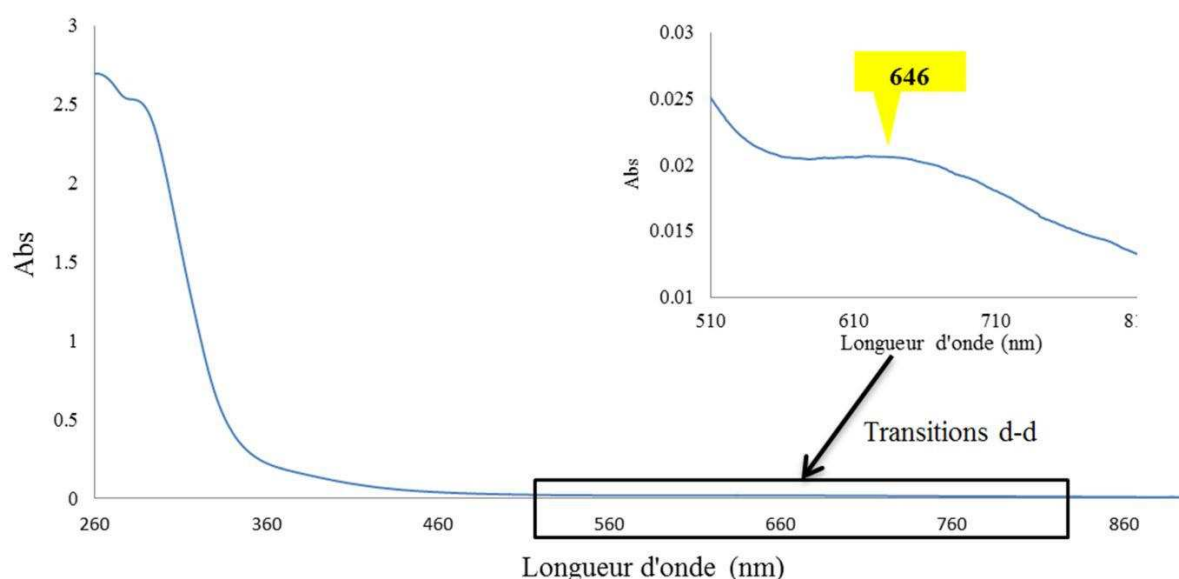


Figure II.30 Spectre UV-visible du complexe **6** (2 mM), enregistré dans CH₃CN.

Tableau II.17 Données spectroscopiques UV-visible du complexe **6** dans CH₃CN

λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transition
261	29986	$\pi \rightarrow \pi^*$
284	28082	$\pi \rightarrow \pi^*$
646	23	d \rightarrow d

▪ Étude voltammétrique du complexe **6** dans CH₂Cl₂

Les études électrochimiques sur le complexe **6** ont été menées dans CH₂Cl₂. Le voltammogramme cyclique enregistré dans Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ révèle un pic de réduction irréversible à $E_{pc} = -0,72$ V vs Fc, associé au processus Cu(II)/Cu(I) (Figure II.31). Lors du balayage retour, deux pics à -0,10 V et 0,16 V sont détectés. Au cours du deuxième cycle, un pic de réduction à $E_{pc} = 0,01$ V apparaît. En balayage positif, le système quasi-réversible à $E_{1/2} = 0,10$ V est présent dès le début du balayage. De manière analogue au complexe **4**, l'étude voltammétrique suggère un réarrangement important de la sphère de coordination avec le transfert d'électron, comme couramment observé avec les complexes de cuivre non contraints.^[60] Cet effet est associé aux propriétés différentes de coordination et de géométrie entre les états redox Cu(II) et Cu(I). Ainsi, la réduction du Cu(II) à -0,72 V génère une espèce Cu(I) instable, qui évolue vers un nouveau complexe cuivreux par décoordination d'un ou plusieurs ligands. Ce complexe Cu(I) formé s'oxyde à -0,10 V. Enfin, on notera que la valeur

du potentiel de réduction du complexe **6** est proche de celle obtenue pour le complexe $[\text{CuCl}(\text{TPA})]^+$ dans CH_2Cl_2 ($E^0 = -0,75 \text{ V vs Fc}$).^[61]

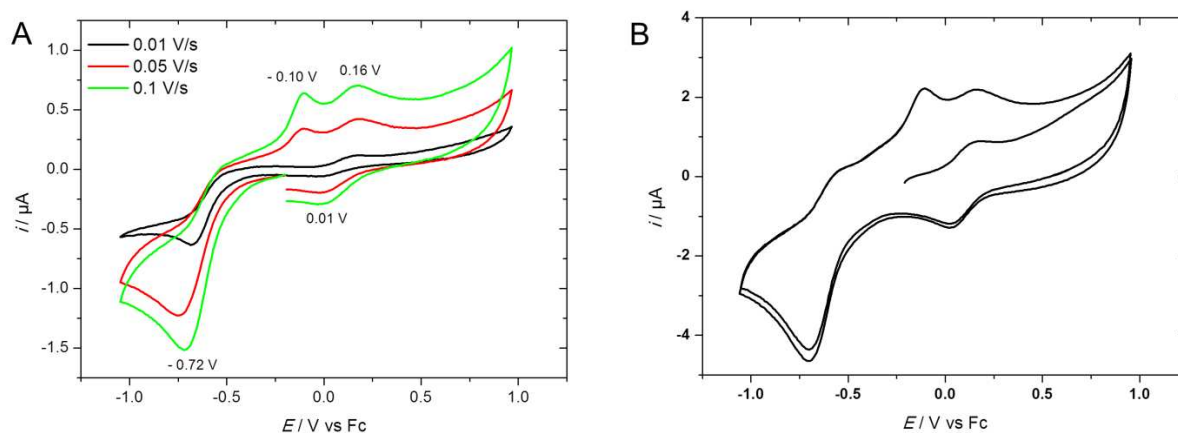


Figure II.31 Voltammétrie cyclique sur électrode de Pt d'une solution 1 mM du complexe **6** $[\text{CuCl}_2(\text{L}^5)]$ dans Bu_4NPF_6 0,1 M/ CH_2Cl_2 , **A**) $0,01 \text{ V/s} < \nu < 0,1 \text{ V/s}$; **B**) balayage en positif à $0,1 \text{ V/s}$, 2 cycles.

4.3.2 Caractérisation du complexe 7

- Étude cristallographique du complexe 7

Les différentes tentatives de recristallisation du complexe **7** effectuées, en variant la nature des solvants, n'ont pas permis l'obtention des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par DRX.

- Spectroscopie infra-rouge du complexe 7 à l'état solide

Le spectre IR du complexe **7** à l'état solide (spectre bleu, Figure II.32), se caractérise par la présence d'une bande $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ à 1675 cm^{-1} , déplacée de 4 cm^{-1} par rapport au complexe **6** (1679 cm^{-1}), et d'une bande $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$ située à 3322 cm^{-1} , déplacée de 22 cm^{-1} par rapport à **6** (3300 cm^{-1}). Ce déplacement des bandes, peut-être dû soit, aux atomes d'oxygène des groupements carbonyle qui forment des interactions faibles avec les molécules d'eaux co-cristallisées ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$), ou aux doublets non liants de l'oxygène de groupement isobutyle en position para, qui favorise une augmentation de la densité électronique sur le second site du fait de l'effet π donneur, et par conséquent qui réduit la liaison $\text{C}=\text{O}$. La morphologie des deux spectres est similaire, ce qui suggère un mode de coordination du complexe **7** à l'état solide similaire à celui de **6**.

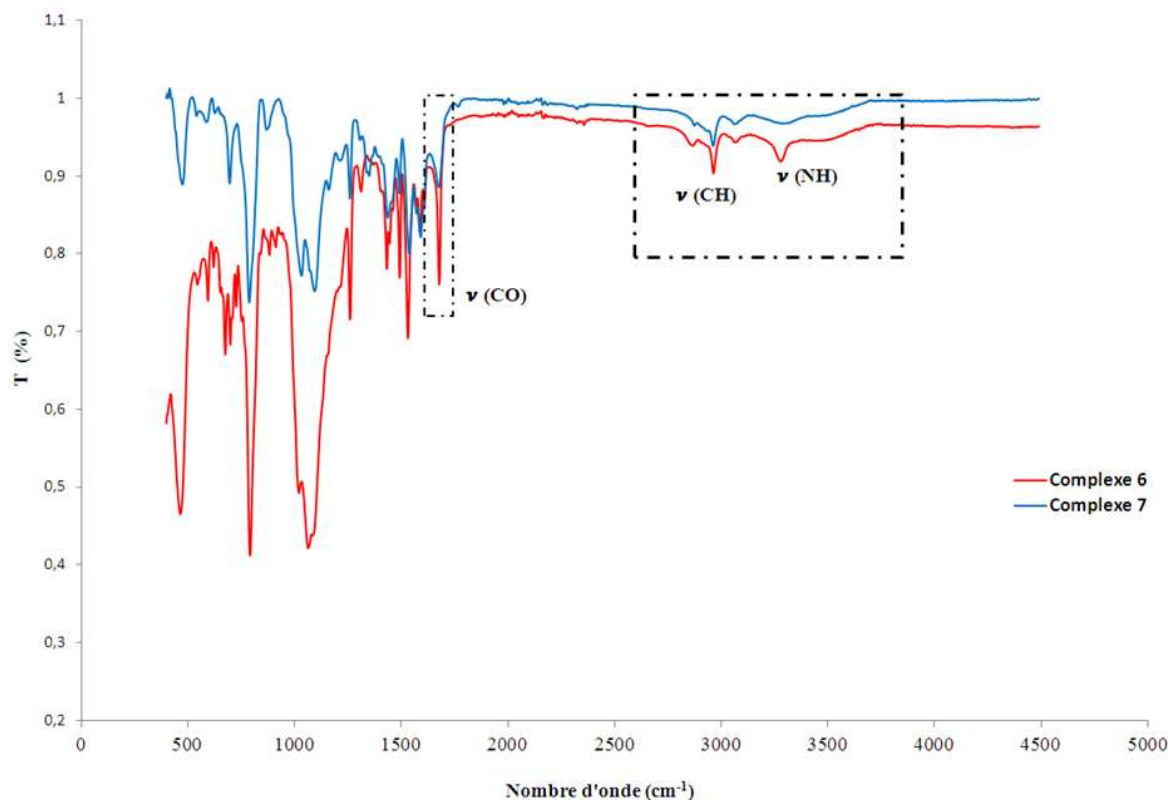


Figure II.32 Superposition des deux spectres IR du complexe 6 (—) et celui de 7 (—), à l'état solide.

▪ Spectrométrie de masse

Le spectre de masse obtenu pour le complexe 7, enregistré dans CHCl_3 , montre la présence d'un pic moléculaire intense à $m/z = 738,38$ (100%). Le profil isotopique et la masse sur charge sont caractéristiques d'un fragment $[\text{Cu}(\text{L}^{10})]^{2+}$ (voir Annexe A). Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le complexe 6, où la décooordination des ligands chlorure est observée.

▪ Spectroscopie UV-Visible du complexe 7 dans CH_3CN

Les spectres d'absorption UV-visible (Figure II.33) ont été réalisés dans l'acétonitrile. Le complexe 7 présente une bande d'absorption à 258 nm ($\epsilon = 22460 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des pyridines. La complexation de L^{10} par le cuivre (II) se traduit par un déplacement bathochromique de 14 nm de la bande d'absorption maximale du ligand L^{10} (de 288 à 302 nm ; $\epsilon = 18630 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, caractéristique des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements phényle. Les coefficients d'extinction molaire de ces deux bandes sont plus faibles par rapport à ceux de la molécule libre L^{10} . Ceci est dû à un nombre plus faible d'électrons π délocalisables. Une troisième bande d'absorption est observée dans le visible à 466 nm ($\epsilon =$

3070 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), elle est attribuée à une transition de type MLCT entre les orbitales métalliques du cuivre (II) et les orbitales π de la pyridine, elle témoigne donc la coordinance des pyridines au métal.

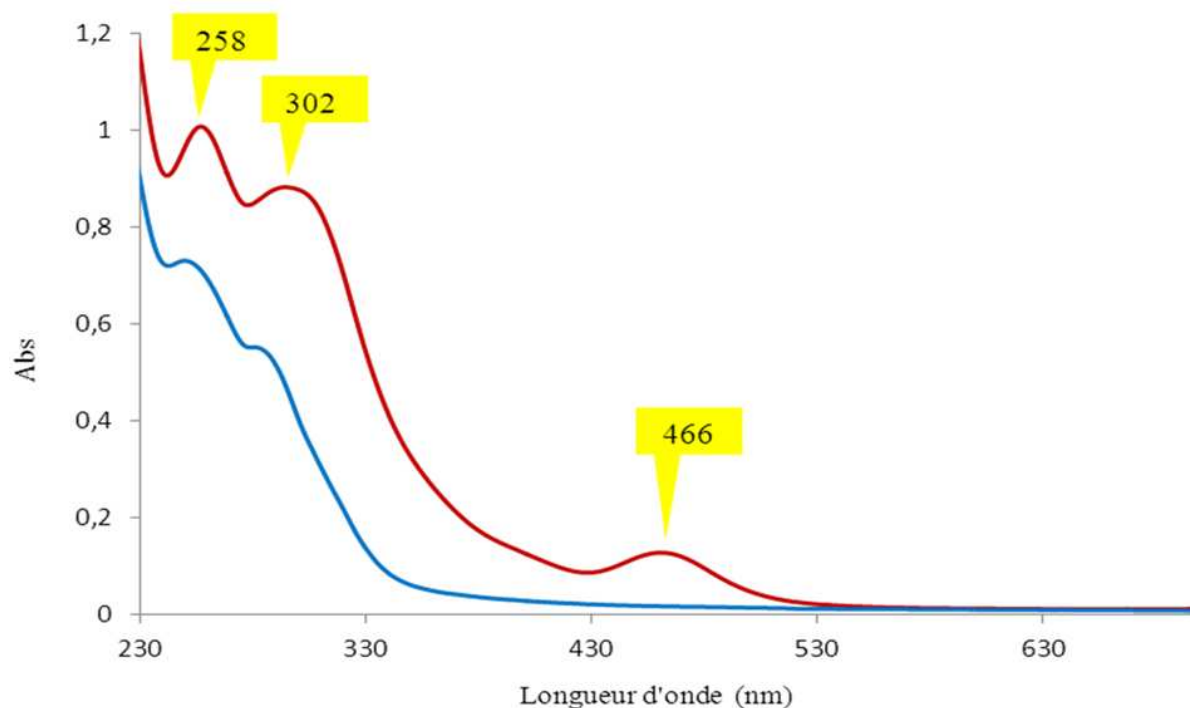


Figure II.33 Spectres UV-visible du ligand \mathbf{L}^{10} (—) et du complexe $\mathbf{7}$ (—), en solution dans CH_3CN .

▪ *Spectroscopie RPE du complexe 7 dans CH_3CN*

Le spectre anisotrope du complexe $\mathbf{7}$, enregistré à 150 K dans l'acétonitrile (Figure II.34), présente une signature typique d'un complexe dans une géométrie tétragonale. La simulation du spectre permet de déterminer avec précision les valeurs de $g_{//}$ (2,22), $A_{//}$ (177 cm^{-1}) et g_{\perp} (2,05). Par ailleurs, le spectre présente un couplage super-hyperfin dans la zone 3100-3400 G. Cette signature est relative au couplage entre spins électroniques du cuivre et spins nucléaires des atomes d'azote ($I_{\text{N}} = 1$) du ligand \mathbf{L}^{10} et/ou du solvant (MeCN). La simulation du spectre RPE permet de reproduire ce couplage super-hyperfin pour 2 ou 3 atomes d'azote (cf. Figure II.34). Cependant, la mauvaise résolution du spectre expérimental et les faibles valeurs de la constante de couplage rendent difficile la détermination exacte du nombre d'atomes d'azote à proximité du cuivre.

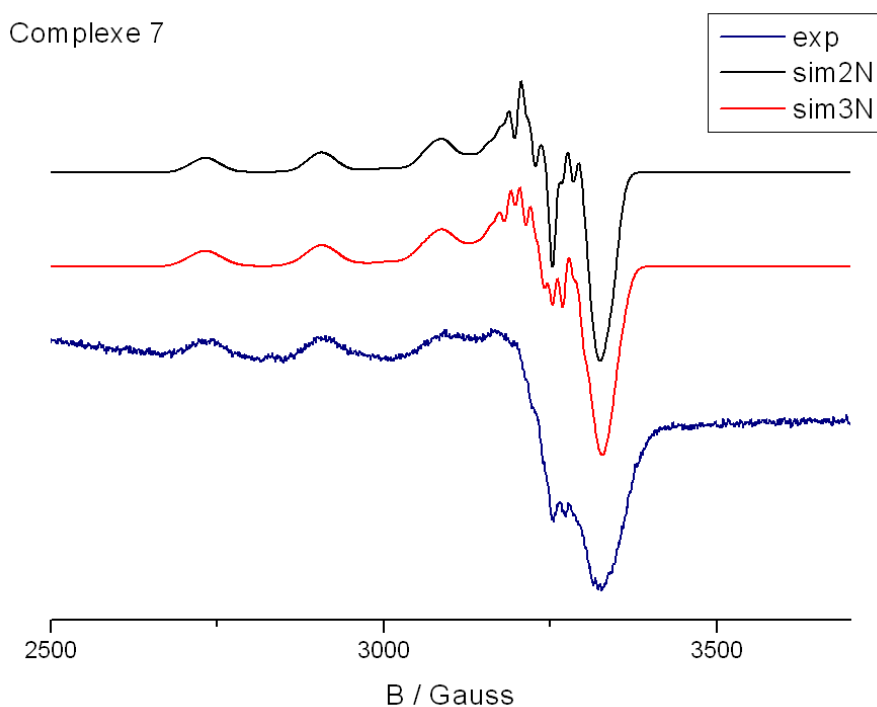


Figure II.34 Spectre RPE expérimental (bleu) en bande X d'une solution gelée du complexe **7**, enregistré dans le l'acétonitrile à 150 K et simulés pour 2 (—) et 3 (—) atomes d'azote en considérant le couplage super-hyperfin ($g_{||}$ (2,22), $A_{||}$ (177 cm^{-1}) et g_{\perp} (2,05)).

4.3.3 Caractérisation du complexe **8**

- *Étude cristallographique du complexe **8***

Des monocristaux du composé **8** ont pu être obtenus à partir d'une solution de ce composé dans l'acétonitrile par diffusion lente d'éther éthylique Et_2O dans un tube scellé. Les cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Selon cette analyse, le composé **8** cristallise avec perte d'une molécule d'eau et remplacement par une molécule d'éther éthylique. Il a ainsi pu être formulé comme suit : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^5)][\text{OTf}]_2, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (**8'**) (Figure II.35).

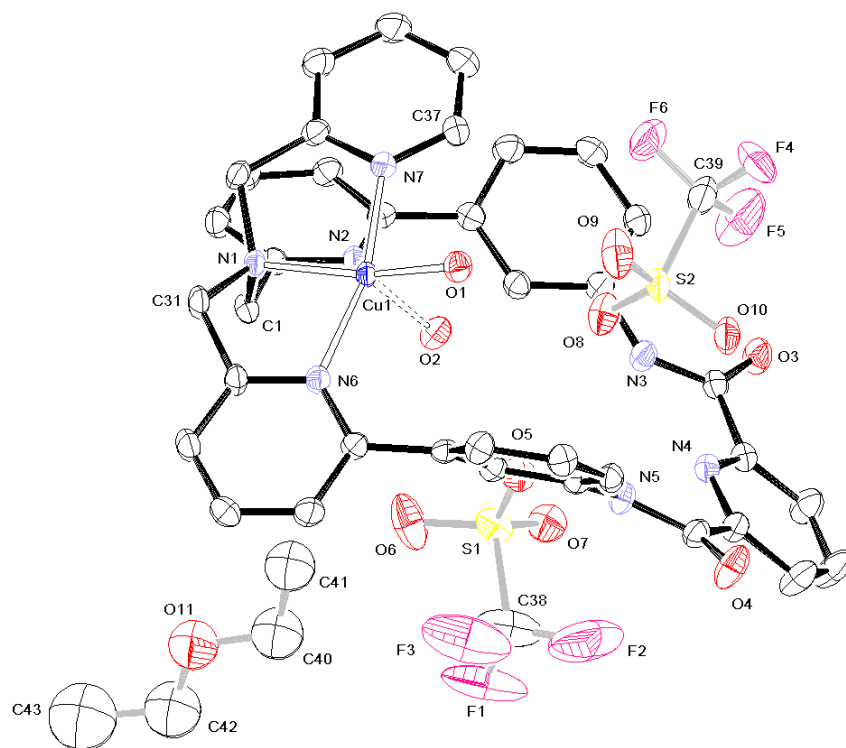


Figure II.35 Représentation ORTEP du complexe **8'**, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

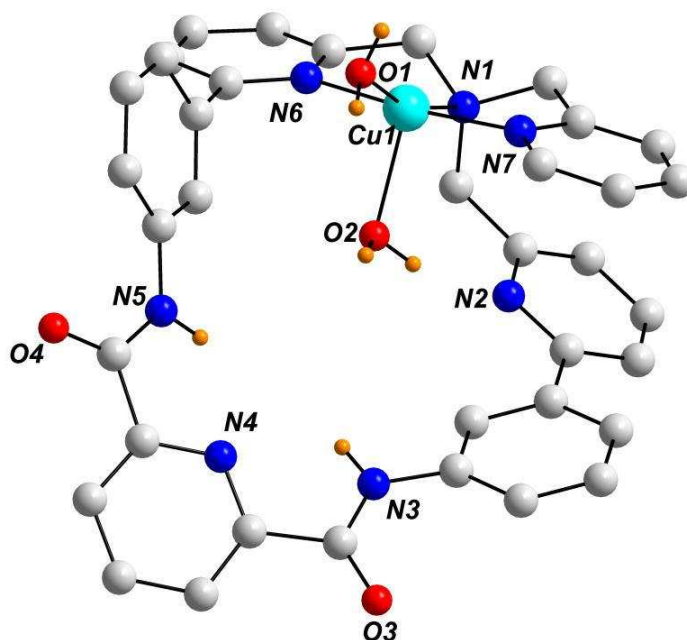


Figure II.36 Représentation "Ball and Stick" du cation du complexe **8'**, les atomes d'hydrogène et les contre-ions sont omis pour plus de clarté à l'exception des atomes d'hydrogène des fonctions amide et des molécules d'eau.

Tableau II.18 Longueurs de Liaisons (Å) et valeurs des angles (°) dans [Cu(H₂O)₂(L⁵)] [OTf]₂, C₄H₁₀O (**8'**).

Longueurs de liaison (Å)		Angle (°)	
Cation			
N ₍₁₎ -Cu ₍₁₎	2,044 (2)	N ₍₁₎ -Cu ₍₁₎ -N ₍₇₎	82,30 (8)
N ₍₆₎ -Cu ₍₁₎	2,039 (2)	N ₍₁₎ -Cu ₍₁₎ -N ₍₆₎	83,08 (8)
N ₍₇₎ -Cu ₍₁₎	2,010 (2)	N ₍₁₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₁₎	162,29 (8)
O ₍₁₎ -Cu ₍₁₎	1,985 (19)	N ₍₁₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₂₎	101,47 (8)
O ₍₂₎ -Cu ₍₁₎	2,160 (19)	N ₍₆₎ -Cu ₍₁₎ -N ₍₇₎	165,02 (9)
N ₍₃₎ -H _(3N)	0,850 (17)	N ₍₆₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₁₎	96,34 (8)
N ₍₅₎ -H _(5N)	0,866 (17)	N ₍₆₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₂₎	95,17 (8)
N ₍₆₎ -Cu ₍₁₎	2,039 (2)	N ₍₇₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₁₎	96,60 (8)
N ₍₇₎ -Cu ₍₁₎	2,010 (2)	N ₍₇₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₂₎	90,90 (8)
O ₍₁₎ -Cu ₍₁₎	1,985 (19)	O ₍₁₎ -Cu ₍₁₎ -O ₍₂₎	96,22 (8)
O ₍₁₎ -H _(1V)	0,836 (17)	Cu ₍₁₎ -O ₍₁₎ -H _(1V)	115 (2)
O ₍₁₎ -H _(1W)	0,846 (17)	Cu ₍₁₎ -O ₍₁₎ -H _(1W)	119 (2)
O ₍₂₎ -Cu ₍₁₎	2,160 (19)	Cu ₍₁₎ -O ₍₂₎ -H _(2V)	108 (2)
O ₍₂₎ -H _(2V)	0,854 (17)	Cu ₍₁₎ -O ₍₂₎ -H _(2W)	119 (2)
O ₍₂₎ -H _(2W)	0,849 (17)	H _(1V) -O ₍₁₎ -H _(1W)	108 (3)
		H _(2V) -O ₍₂₎ -H _(2W)	107 (3)
Anion			
C ₍₃₈₎ -F ₍₃₎	1,314 (5)	C ₍₃₉₎ -F ₍₄₎	1,297 (6)
C ₍₃₈₎ -F ₍₂₎	1,318 (6)	C ₍₃₉₎ -F ₍₆₎	1,322 (4)
C ₍₃₈₎ -F ₍₁₎	1,323 (4)	C ₍₃₉₎ -F ₍₅₎	1,362 (6)
C ₍₃₈₎ -S ₍₁₎	1,832 (4)	C ₍₃₉₎ -S ₍₂₎	1,817 (4)
O ₍₅₎ -S ₍₁₎	1,434 (2)	O ₍₈₎ -S ₍₂₎	1,437 (2)
O ₍₆₎ -S ₍₁₎	1,439 (2)	O ₍₉₎ -S ₍₂₎	1,436 (2)
O ₍₇₎ -S ₍₁₎	1,435 (2)	O ₍₁₀₎ -S ₍₂₎	1,433 (2)

La structure de **8'** (cf. Figure II.35) montre que l'atome de cuivre (II) est de coordination cinq suivant une pyramide-pentagonale. L'atome de cuivre se trouve dans le site de TPA, avec un plan équatorial constitué par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau (O₍₁₎) et les trois atomes d'azote de deux noyaux de pyridine (N₍₆₎ et N₍₇₎) et d'une amine tertiaire (N₍₁₎). La sphère de coordination est complétée par un deuxième atome d'oxygène (O₍₂₎) d'une molécule d'eau, qui occupe la position apicale de cette pyramide à base carrée. Le calcul pour **8'** du paramètre géométrique d'Addison ^[26] $\tau = 0,05$, indique une faible distorsion par rapport à la

géométrie C_{4v} {ici $\tau = ([N_{(7)}-Cu_{(1)}-N_{(6)}] - [N_{(1)}-Cu_{(1)}-O_{(1)}])/60 = (150,02 (8) - 162,29 (8))/60 = 0,05$ }. Une différence notable de 0,175 Å entre les longueurs des liaisons $Cu_{(1)}-O_{(x)}$ ($x=1, 2$) est due à un effet *trans* de l'azote $N_{(1)}$ d'une amine tertiaire sur l'oxygène $O_{(1)}$ de la molécule d'eau située dans le plan équatorial.

Une des caractéristiques de cette structure réside en ce que le macrocycle est beaucoup plus déformé par rapport à son analogue bis-chloro (complexe **6**). Les atomes d'oxygène des contre-ions (OTf) [$O_{(6)}$, $O_{(8)}$ et $O_{(9)}$] possèdent des interactions faibles (ponts hydrogène) avec les atomes d'hydrogène des molécules d'eau de la première sphère de coordination ($O_{(1)}-H_{(1v)} \dots O_{(6)} = 1,874(18)$ Å; $O_{(1)}-H_{(1w)} \dots O_{(9)} = 1,883(18)$ Å; $O_{(2)}-H_{(2w)} \dots O_{(8)} = 1,94$ Å). Les données cristallographiques globales sont présentées en Annexe A. Par ailleurs quelques longueurs de liaisons et valeurs d'angles sont données dans le tableau II.18.

▪ *Spectroscopie RPE du complexe 8 dans CH₃CN*

Le spectre anisotrope du complexe **8**, $[Cu(H_2O)_2(L^5)](OTf)_2$ (Figure II.37), enregistré dans l'acétonitrile à 150 K, révèle que le complexe de cuivre (II) possède une symétrie axiale. De manière analogue au complexe **7**, les paramètres $g_{//}$, g_{\perp} et $A_{//}$ ont été déterminés par simulation. Les valeurs obtenues ($g_{//} = 2,27$; $g_{\perp} = 2,06$ $A_{//} = 174 \text{ cm}^{-1}$) sont proches de celles obtenues pour **7**, ce qui confirme que le solvant participe à la coordination. Comme indiqué sur la Figure II.37, la simulation du couplage super-hyperfin ne permet pas d'attribuer avec exactitude le nombre d'atomes d'azote coordonnés au cuivre (3, 4 ou 5).

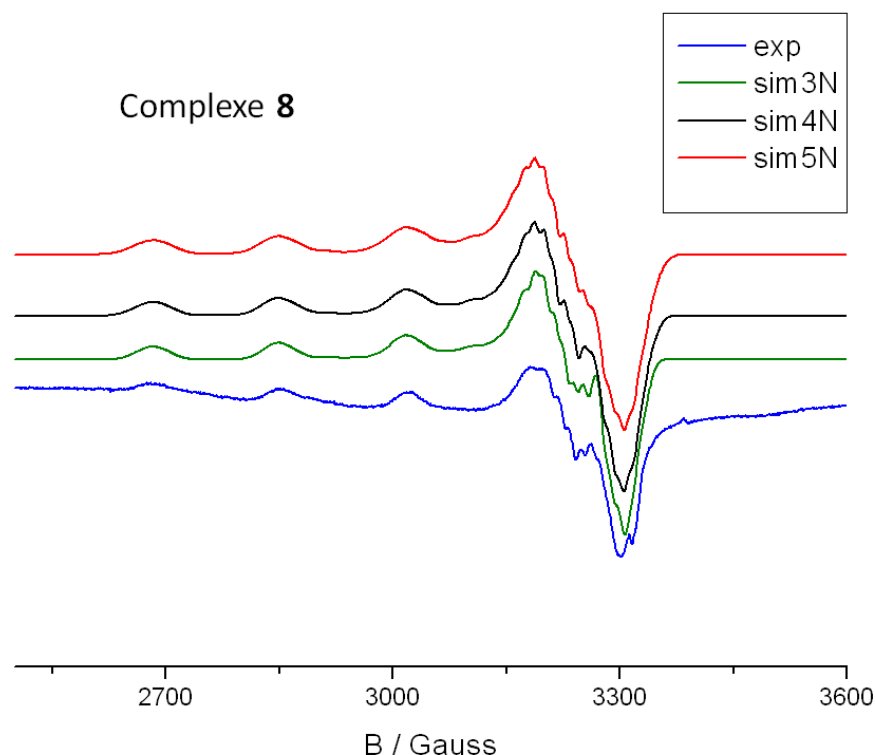


Figure II.37 Spectres RPE expérimental du complexe **8** (—) en bande X, enregistré à 150 K en solution gelée (1 mM) dans l'acétonitrile, et simulés pour 3 (—), 4 (—) et 5 (—) atomes d'azote en considérant le couplage super-hyperfin ($g_{//}$ (2,27), $A_{//}$ (174 cm^{-1}) et g_{\perp} (2,06)).

▪ *Étude voltammétrique du complexe 8 dans CH_2Cl_2*

Les études électrochimiques du complexe **8**, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^5)](\text{OTf})_2$, ont été réalisées dans le dichlorométhane afin de permettre une comparaison avec le complexe **6**. Le complexe **8** présente une vague de réduction irréversible à $E_{pc} = -0,55 \text{ V}$ vs Fc (Figure II.38). Le balayage retour montre un pic d'oxydation au potentiel $E_{pa} = 0,47 \text{ V}$. Ce comportement est analogue à celui observé pour le complexe **6** (irréversibilité du pic de réduction), et révèle un fort réarrangement de la sphère de coordination avec le transfert d'électrons. Néanmoins, ces deux complexes se différencient au niveau de la valeur des potentiels de pics ($-0,55 \text{ V}$ vs $-0,72 \text{ V}$) en réduction. Cet effet peut être associé à la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination du cuivre de **8** (présence de chlorure(s) dans **6**).

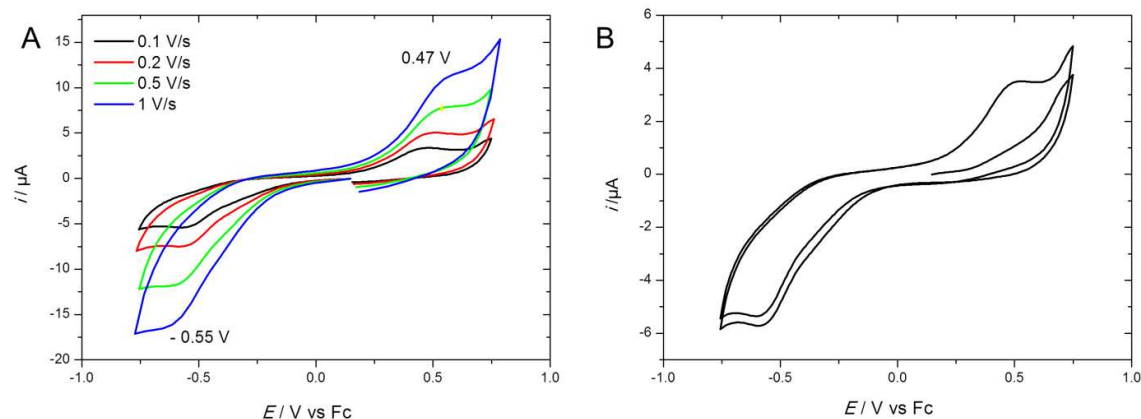


Figure II.38 Voltammétrie cyclique sur électrode de Pt d'une solution 1 mM du complexe **8** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^5)](\text{OTf})_2$ dans Bu_4NPF_6 0,1 M/ CH_2Cl_2 A) 0,1 V/s $< v < 1$ V/s ; B) balayage ne positif à 0,1 V/s, 2 cycles.

4.4 Récapitulatif sur les caractérisations des complexes 6-8

Les caractérisations des complexes **6**, **7** et **8** à l'état solide et en solution ont conduit aux conclusions suivantes :

- (i) De manière analogue aux complexes de fer **4** et **5**, l'ion cuivrique Cu(II) se situe dans le site TPA à l'état solide et en solution.
- (ii) Le complexe **6** $[\text{Cu}(\text{L}^5)(\text{Cl})_2]$ présente une structure où l'ion métallique est tétracoordiné. Cette particularité est attribuée à la rigidité du ligand macrocyclique. Le complexe évolue en présence d'acétonitrile vers une espèce ayant des caractéristiques électrochimiques et spectroscopiques (UV-Vis) similaires à celles du complexe $[\text{CuCl}(\text{TPA})]^+$.
- (iii) Les études électrochimiques des complexes **6** et **8** dans le dichlorométhane montrent un fort réarrangement de la sphère de coordination lors du changement d'état redox Cu(II)/Cu(I).

Ces travaux montrent ainsi que le site TPA des ligands ditopiques L^5 et L^{10} est le motif préférentiel pour la formation de complexes mononucléaires du Cu(II). Ce résultat est analogue à celui obtenu avec les ions Fe(II). La réactivité vis-à-vis d'oxydants chimiques est ainsi supposée être similaire à celle observée pour les complexes Cu-TPA.

5. Réactivité des complexes du cuivre (6) et (8) vis-à-vis d'oxydants chimiques

De manière analogue aux complexes du fer, nous avons réalisé les études préliminaires de la réactivité des complexes **6** et **8** vis-à-vis de différents oxydants (O_2 , H_2O_2) sans addition de substrats organiques. La cinétique de ces réactions a été étudiée par spectroscopie UV-visible, afin de comparer les espèces formées avec celles d'espèces intermédiaires décrites dans la littérature.^[23]

5.1. Réactivité des complexes **6** et **8** vis-à-vis de H_2O_2

5.1.1 Réactivité du complexe **6** vis-à-vis de H_2O_2 , à température ambiante

Le complexe **6** réagit avec le peroxyde d'hydrogène dans l'acétonitrile à température ambiante, cette réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible (Figures II.39). Les courbes obtenues montrent que le complexe **6** évolue, après ajout de 10 équivalents, vers une nouvelle espèce caractérisée par une bande d'absorption intense à 390 nm ($\epsilon = 1525 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette valeur est proche de celles obtenues pour les complexes $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BPPA})(\text{OOH})]^+$ (380 nm)^[62] et $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{OOH})]^+$ (379 nm).^[63] Elles correspondent à un transfert de charge du groupement OOH^- vers Cu^{II} . Ce résultat suggère la formation du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^5)(\text{OOH})]^+$, les ligands chlorures, étant décoordonnés (voir plus bas pour le complexe **8**).

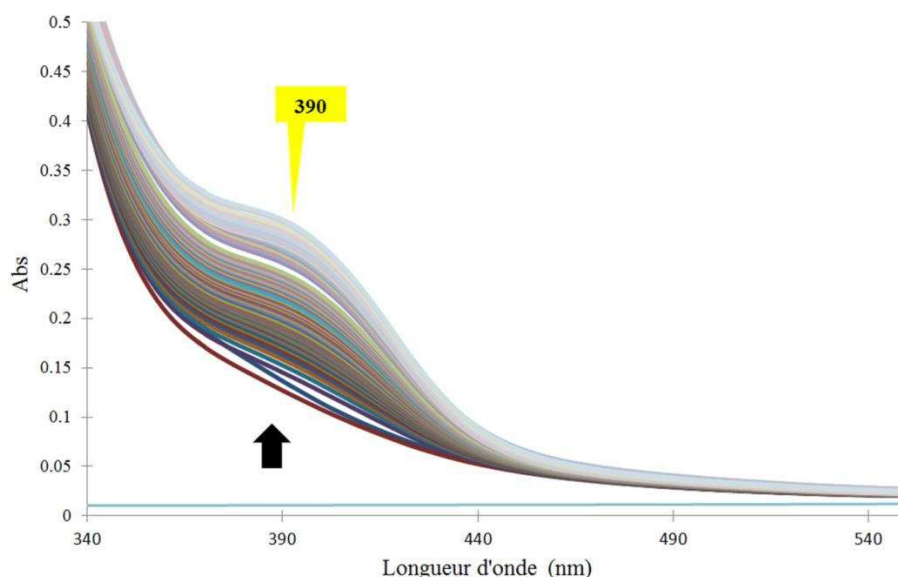


Figure II.39 Réaction du complexe **6** avec 10 équivalents de H_2O_2 ; suivi par UV-visible à température ambiante dans CH_3CN .

5.1.2 Réactivité du complexe **8** vis-à-vis de H₂O₂, à température ambiante

La réaction de trois équivalents de H₂O₂ à une solution du complexe **8** dans l'acétonitrile (1 mM) dans la cuve de détection a été suivie par spectroscopie UV-vis, à 20°C (Figure II.40). De manière analogue au complexe **6**, on observe l'apparition d'une bande à 390 nm, attribuée au complexe [Cu^{II}(L⁵)(OOH)]⁺. Le complexe est également stable à température ambiante. L'ensemble de ces données suggère la décooordination des ligands exogènes (H₂O pour **8**, Cl⁻ pour **6**) lors de la réaction de ces complexes avec H₂O₂.

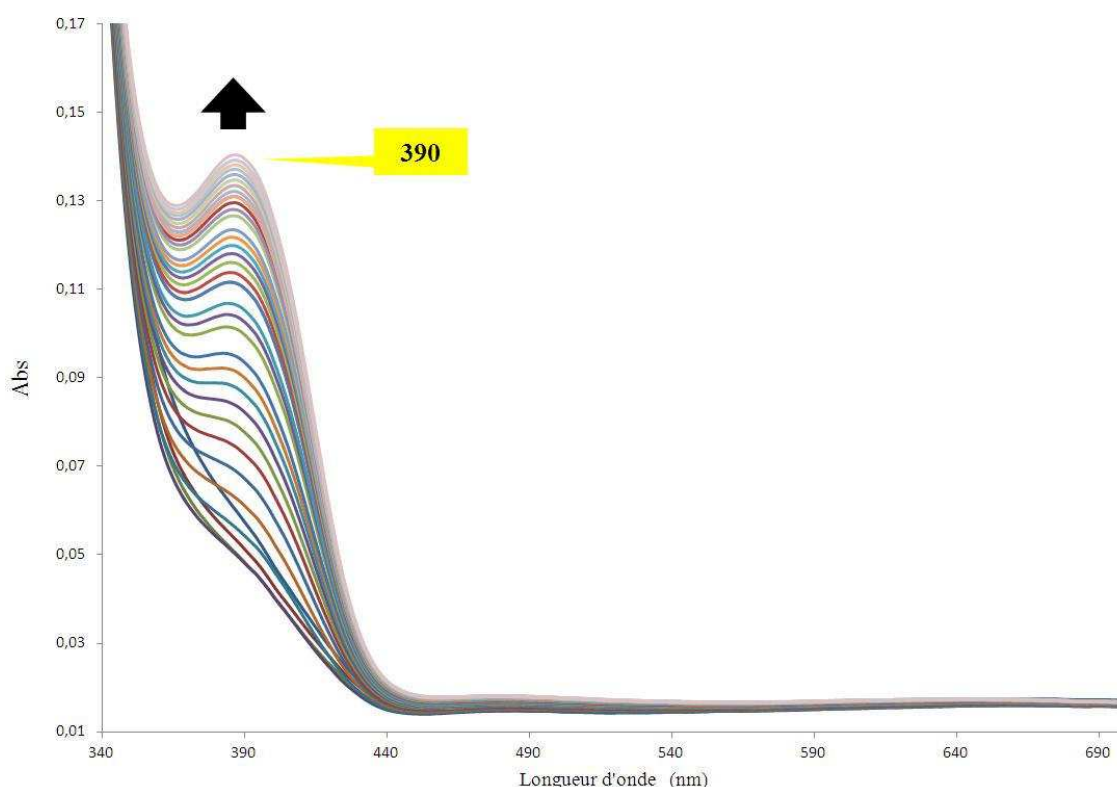


Figure II.40 Spectres UV-visible du complexe **8** (5 mM, —) dans l'acétonitrile et l'évolution de la solution après ajout de 3 équiv. de H₂O₂ en fonction du temps (un spectre toute les 5 minutes), à température ambiante.

5.2. Réactivité du complexe **6** vis-à-vis de O₂ à -80°C

La réaction de complexes cuivreux de la série TPA vis-à-vis du dioxygène a été très largement étudiée.^{[64],[65],[66]} Selon les différents substituants contenant le motif TPA, il est possible de générer différentes espèces cuivre-oxygène, qui sont généralement instables à température ambiante. Par exemple, le complexe [Cu^I(TPA)]⁺ conduit à la formation d'une espèce dinucléaire transitoire {Cu₂:O₂} *trans* μ -1,2 peroxy.^[67] Un des problèmes majeurs de cette chimie réside dans la stabilisation du complexe cuivreux à basse température (par exemple : -80°C), avant d'envisager la réaction avec O₂.

En ce qui nous concerne, nous avons généré le complexe **6** réduit par voie électrochimique dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte à température ambiante. Après refroidissement à -80°C , nous avons injecté de l'oxygène dans la solution et réalisé un suivi par spectroscopie UV-visible. Comme le montre la figure II.41, on observe l'apparition d'une bande d'absorption à 355 nm, qui pourrait correspondre à une espèce dinucléaire peroxy Cu_2O_2 , où le dioxygène est dans une position "side-on".^[65]

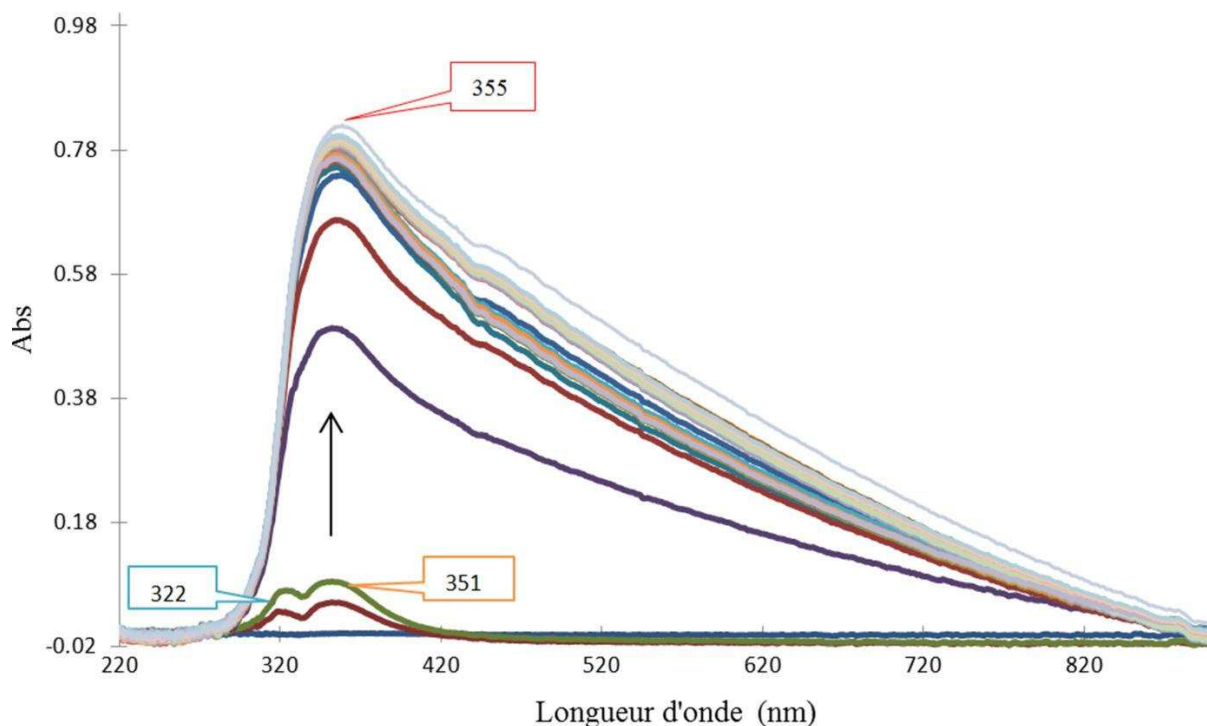


Figure II.41 Spectres UV-visible du complexe $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^5)]^+$ (1 mM, bleu) dans le dichlorométhane à -80°C , après bullage de l'oxygène (un spectre toutes les secondes).

6. Vers des complexes bimétalliques du fer et du cuivre

Les études précédentes ont montré qu'il était possible d'incorporer un cation métallique Fe(II) ou Cu(II) au cœur du site TPA des ligands L^5 et L^{10} . Ces ligands étant ditopiques, notre objectif a consisté à trouver les conditions adéquates pour l'incorporation d'un second ion métallique dans la cavité du ligand, cette fois sur le site PydCA. Deux approches ont été prises en compte : la première consiste à faire réagir une base sur le ligand afin de déprotoner les fonctions amides, puis d'incorporer les deux ions métalliques ; la seconde est basée sur la réaction d'une base sur un complexe mononucléaire de fer (II) ou de cuivre (II), pour sélectivement déprotoner les fonctions amides, puis de réaliser une mono-métallation sur ce site déprotoné. Pour ces expériences, plusieurs solvants ont été testés : toluène (apolaire aprotique), méthanol (polaire protique), et acétonitrile (polaire aprotique), en présence de bases telles que l'hydrure de sodium (NaH) ou le tertibutylate de potassium ($tBuO^-$, K^+).

6.1 Déprotonation du ligand macrocyclique L^5

La déprotonation des ligands L^5 et L^{10} a été réalisée par ajout de 2,1 équiv. de ($tBuO^-$, K^+). Pour le ligand L^5 , cette déprotonation a été suivie par spectrométrie RMN du 1H (Figure II.42). De manière surprenante, l'échantillon prélevé après 30 minutes révèle la disparition du pic à 10,0 ppm attribué au proton α du bras de la pyridine libre (proton en position ortho), alors que les protons des fonctions amides sont toujours présents. Les différentes tentatives de cristallisation du produit isolé après purification, dans divers solvants par diffusion dans des tubes scellés, ont permis d'obtenir des cristaux incolores. Nous avons pu constater, que les molécules cristallisées correspondent aux ligands ayant perdus un bras méthyle-pyridine, $L^{5''}$ et $L^{10''}$ (Figures II.43 et II.44), en accord avec les résultats RMN. Les structures décrites sur les Figures II.43 et II.44, les différentes données cristallographiques sont données en Annexe A.

Ces essais montrent donc que l'ajout de ($tBuO^-$, K^+) provoque non pas la déprotonation au niveau des groupements amides, mais la rupture de la liaison entre l'amine tertiaire et le groupement pyridyle libre. Une tentative de déprotonation avec une base différente (NaH) aboutit à la décomposition du ligand également. Ceci suggère l'utilisation future d'une base plus faible telle que Et_4NOH .

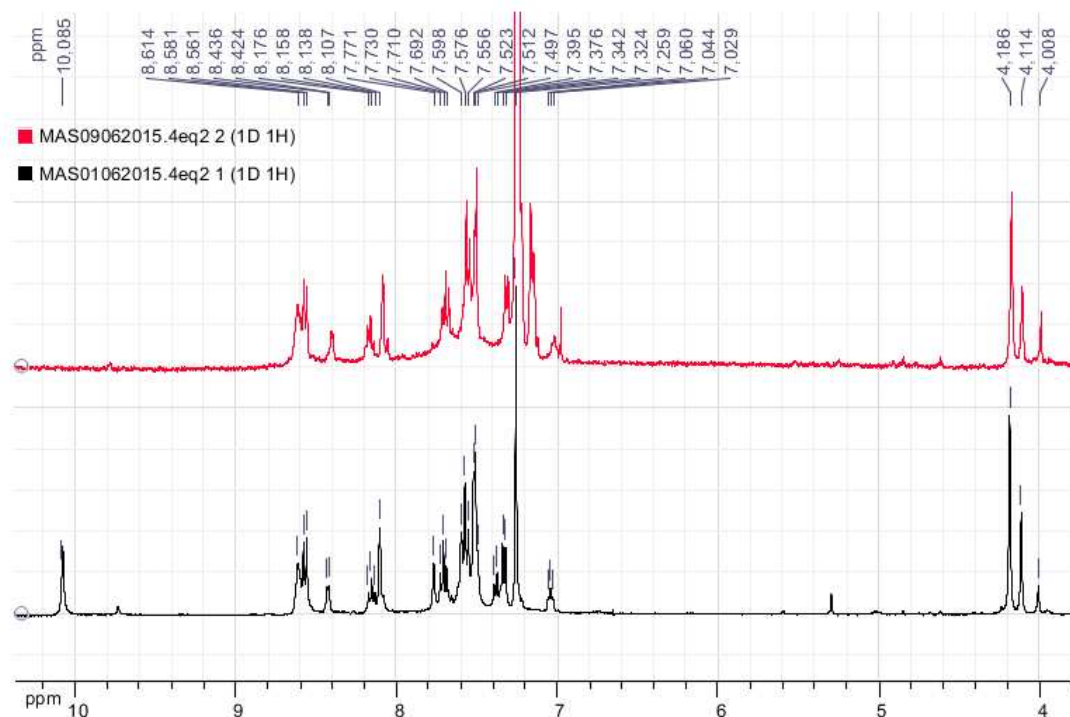


Figure II.42 Superposition des spectres RMN ^1H du ligand L^5 avant (—) et après (—) ajout de 2,1 équiv. de tBuO^-K^+ , enregistré dans CDCl_3 .

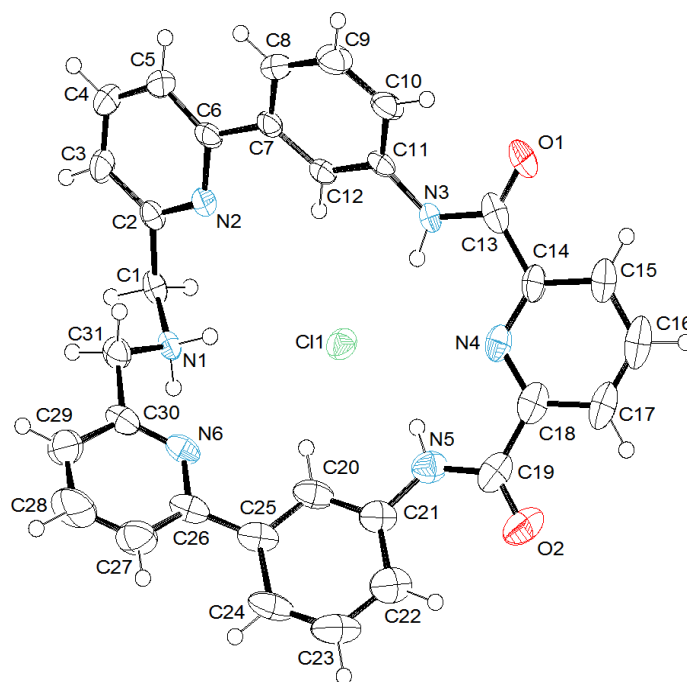


Figure II.43 Vue ORTEP du modèle structural du ligand $\text{L}^{5''}$ ($\text{L}^{5''} = \text{L}^5\text{-CH}_2\text{-py}$). Les molécules de solvants ne sont pas représentées. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

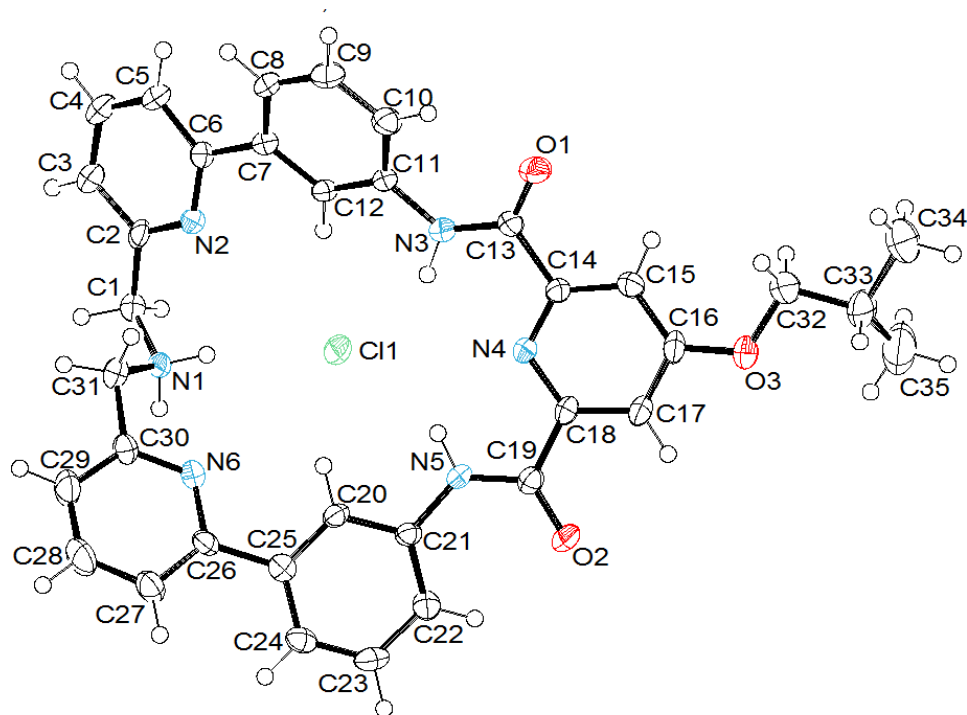


Figure II.44 Vue ORTEP du modèle structural du ligand $L^{10''}$ ($L^{10''} = L^{10} - CH_2 - py$). Les molécules de solvants ne sont pas représentées. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

6.2 Déprotonation du complexe mononucléaire et bis-méallation

Une seconde voie de synthèse de complexes dinucléaires a été testée en partant des complexes mononucléaires **4** et **5** avec l'objectif de protéger le motif TPA. Dans un premier temps, 2,1 équiv, de $(tBuO^-, K^+)$ sont ajoutés à la solution de complexe. Dans un second temps, un équivalent de $FeCl_2$ est ajouté, provoquant un changement de couleur de la solution (jaune clair à marron-jaunâtre). La solution est laissée sous agitation pendant 14h. Après purification des produits, les composés ont été isolés sous la forme d'une poudre marron-rougeâtre. L'analyse par RMN du 1H paramagnétique, UV-vis et MS, ne permet pas de confirmer la formation d'une espèce bimétallique. En revanche, l'analyse par infrarouge du solide obtenu (Figure II.45), indique la présence d'une bande d'absorption à 1563 cm^{-1} , attribuée à la vibration du groupement carbonyle ($C=O$). Cette valeur est clairement différente de celle obtenue pour le complexe mononucléaire **4** (1683 cm^{-1}), ce qui suggère probablement la présence d'un centre métallique coordonné au site amidique (PydCA).

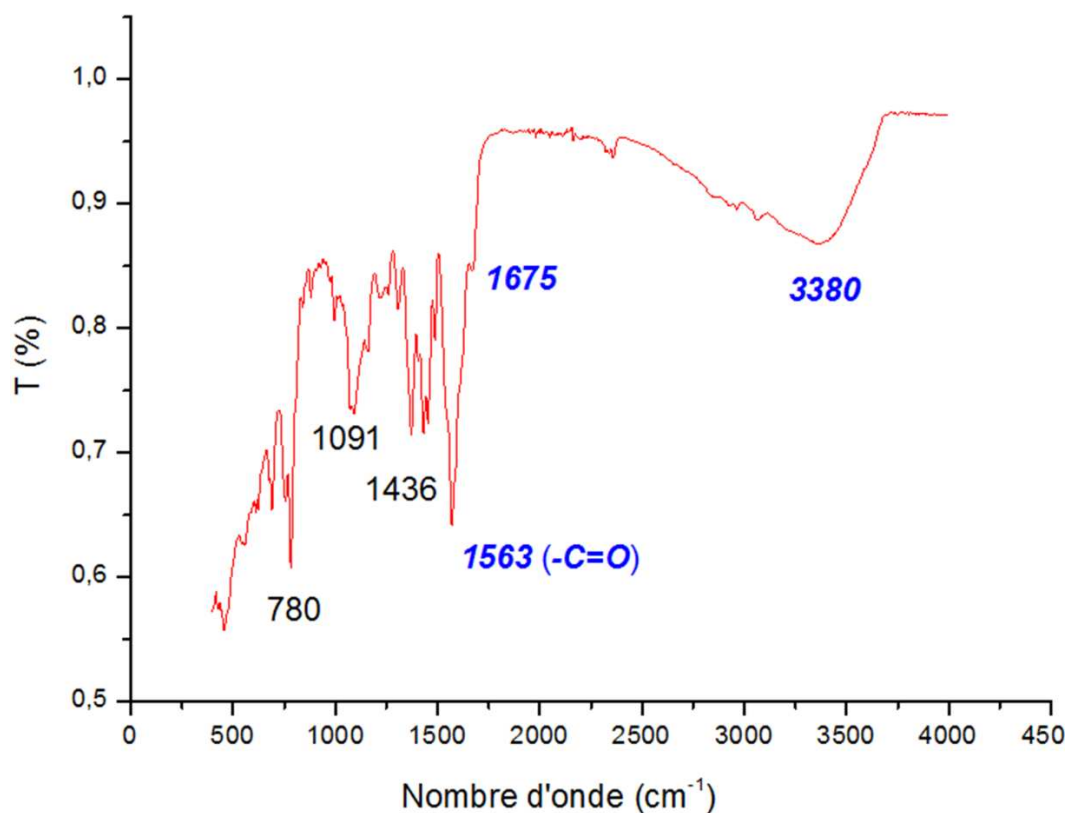


Figure II.50 Spectre IR du complexe bimétallique du fer (II) $[\text{Fe}_2\text{Cl}_x(\text{L}^5)]^{n+}$, à l'état solide.

Des essais de cristallisation en tube scellé ont été réalisés par diffusion d'une solution d'éther éthylique dans une solution de dichlorométhane. Des monocristaux incolores ont été obtenus et leur analyse a été effectuée par diffraction des rayons X. On montre ainsi que par cette voie de synthèse on aboutit à la formation des ligands $\text{L}^{5''}$ et $\text{L}^{10''}$ (Figure II.45 et Figure II.46, respectivement), analogues de $\text{L}^{5''}$ et $\text{L}^{10''}$. L'utilisation de $(\text{tBuO}^-, \text{K}^+)$ à partir des complexes monométalliques, génère ainsi la disparition d'un bras méthylpyridine et la démétallation au niveau du site TPA. De même les différentes données cristallographiques des molécules obtenues sont données en Annexe A.

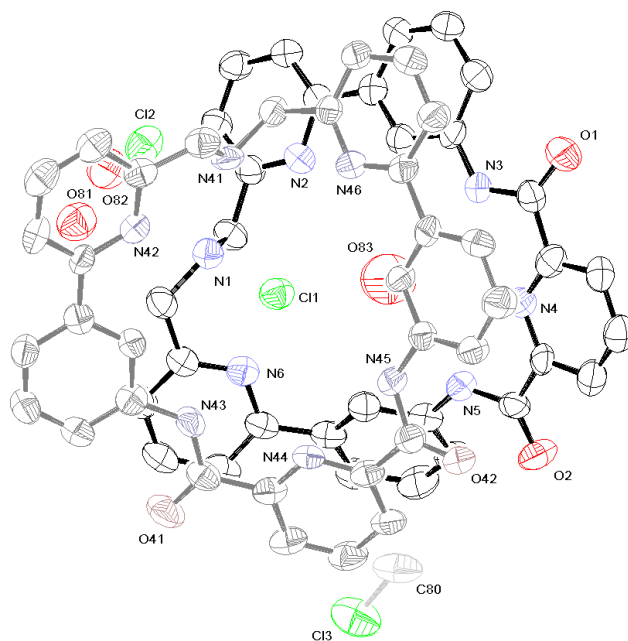


Figure II.45 Représentation ORTEP du ligand L⁵. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ne sont pas représentés. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

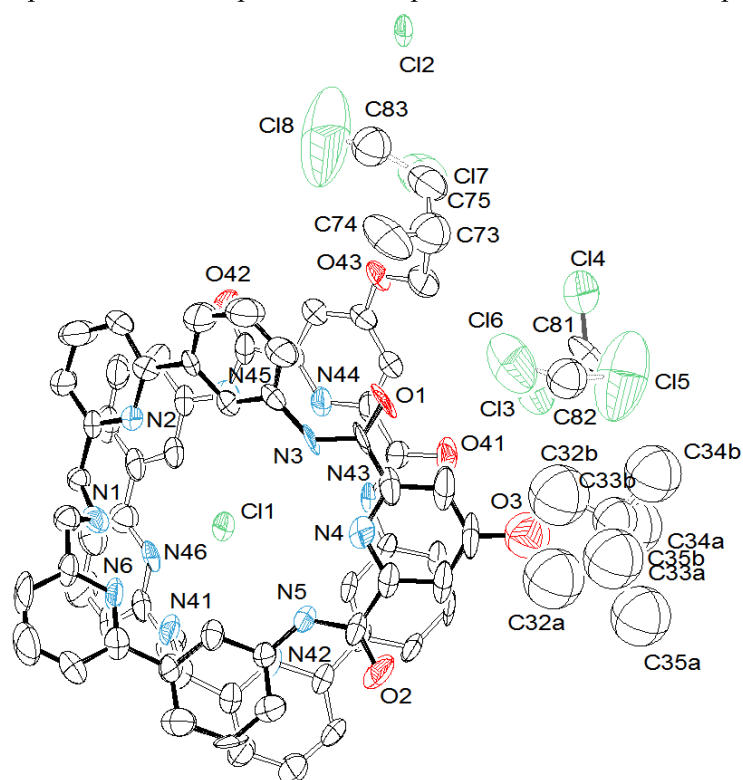


Figure II.46 Représentation ORTEP du ligand L¹⁰. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

À l'issue de ces différents résultats obtenus, nous pouvons constater que les deux voies de synthèse optées pour la synthèse de complexes bimétalliques ou hétéro-bimétalliques, induit une perte de bras méthyl pyridine du site TPA, lors de l'utilisation des ligands chlorure en présence de tert-butylate de potassium. D'après les structures moléculaires de complexes mononucléaires du fer (**4**) ou du cuivre (**6**) obtenues, il en résulte que la disposition d'un chlorure vers le milieu de la cavité, rend hypothétique la possibilité d'introduction d'un deuxième atome métallique (Fe, par exemple) dans la cavité du ligand L^Y ($Y = 5, 10$). En effet, la distance de l'atome de chlore $Cl_{(1)}$ à l'azote pyridinique $N_{(4)}$ (Figure II.10), second site potentiel de coordination de L^5 , est de l'ordre de 3,792 Å, soit une longueur bien courte par rapport à la somme des liaisons potentielles Fe-Cl et Fe- $N_{(4)}$ (~ 4,37 Å), qui serait formées par l'introduction d'un deuxième atome de fer dans la cavité de tels ligands.

Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour objectif principal la synthèse et caractérisation :

- (i) de ligands macrocycliques (L^5 et L^{10}) porteurs de deux sites de coordinations (TPA et PydCA);
- (ii) des complexes mononucléaires Fe(II) et Cu(II) avec ces ligands et d'un de leur précurseur (L^4);
- (iii) de complexes homo-dinucléaires de Fe(II), comme modèle de la SMMO.

Concernant les ligands, la voie de synthèse proposée a permis l'obtention des ligands originaux L^5 et L^{10} avec des rendements satisfaisants (60%). La résolution des structures par diffraction des rayons X des deux ligands montre que la nature du substituant de la pyridine (H ou ¹OBut) du motif PydCA n'induit que très peu de changement sur la géométrie des complexes, et que la cavité des ligands L^5 et L^{10} , formée par les groupements azoté présente un diamètre de l'ordre de 7 Å. Les structures des ligands sont proches de celles obtenues par Holm *et al*, avec le ligand macrocyclique ditopique **H₂pyN₂dien**.^{[19],[20]}

La mono-métallation de ces ligands conduit à la formation de complexes de Fe(II) et Cu(II) caractérisés par une métallation du site TPA. Les nombreuses structures moléculaires obtenues pour les différents complexes ont permis d'appréhender les effets des contre-ions (Cl⁻, OTf⁻) sur l'arrangement et les propriétés de coordination de **2**, **4**, **6** et **8**, à l'état solide. Pour les complexes du fer, indépendamment du sel utilisé (FeCl₂ ou Fe(OTf)₂), le cation métallique est pentacoordiné dans le site TPA à l'état solide, les contre-anions chlorure ou

triflate participent à la coordination du fer. Pour les complexes du cuivre, la nature du contre-ion impacte plus fortement les caractéristiques structurales des complexes. On observe ainsi la formation d'un complexe original tétracoordiné en présence de chlorure pour le ligand L^5 (complexe **6**). L'utilisation d'un sel $Cu(OTf)_2$ aboutit à une structure plus classique où le Cu(II) est pentacoordiné (complexe **8**). Cette particularité pour le complexe **6** provient de la combinaison de deux effets : fort pouvoir donneur des deux ligands chlorure, et rigidité du ligand L^5 qui ne permet pas la coordination des quatre groupements d'azote du motif TPA.

Lorsque les complexes sont solubilisés dans un solvant organique (acétonitrile ou dichlorométhane), les propriétés spectroscopiques et électrochimiques sont proches de celles obtenues pour les complexes analogues porteurs du groupement TPA, comme par exemple $[FeCl(TPA)]^+$ ou $[CuCl(TPA)]^+$. Ces résultats suggèrent un réarrangement de la coordination, associé à l'échange de ligands exogènes (H_2O ou CH_3CN).

Les tentatives de synthèse des complexes homobinucléaires de fer n'ont pas abouti à l'obtention des composés souhaités. En effet, l'utilisation d'une base forte telle que tBuOK s'est soldée au décrochage du bras méthyl-pyridyle sur le site TPA, comme démontré par les structures moléculaires des ligands. Une possibilité de solution serait d'utiliser des bases plus faibles comme la triéthylamine pour éviter cet écueil et favoriser une déprotonation des amides.

Enfin, la réactivité des complexes mononucléaires du fer et du cuivre vis-à-vis d'oxydants chimiques a été étudiée par spectroscopie UV-Vis, à température ambiante et à froid. Trois types d'oxydants ont été utilisés : O_2 , H_2O_2 et m-CPBA.

- Pour les complexes du fer :

Selon le solvant, la nature du contre-ion (Cl^- ou OTf) et le ligand (L^5 ou L^{10}), divers résultats ont été obtenus pour la réactivité vs O_2 . Par exemple, dans l'acétonitrile, les complexes **3** ($[Fe(OTf)_2(L^5)]$) et **5** ($[FeCl_2(L^{10})]$) évoluent vers la formation d'une espèce difer(III) μ -oxo, alors que le complexe bis-chloro analogue **4** ($[FeCl_2(L^5)]$) est non réactif.

La réaction des complexes **3** et **4** avec H_2O_2 dans l'acétonitrile à température ambiante, conduit à la formation d'espèces composées d'un anion difer(III) μ -oxo, et d'un cation dinucléaire difer(III) bis μ -hydroxo, à ligand phenoxo.

Le complexe **2**, non macrocyclique, réagit avec le m-CPBA, générant une espèce $[Fe^{IV}O(L^4)]^{2+}$, caractérisée par une bande à 712 nm dans le visible. Le complexe **4** ne réagit

pas avec le m-CPBA dans l'acétonitrile, sauf en présence de la base (NEt₃) conduisant à un complexe Fe(III)-hydroperoxo ou Fe(III)-phenoxo.

- Pour les complexes de cuivre :

La réaction des complexes **6** et **8** avec H₂O₂ aboutit à la formation du complexe hydroperoxo [Cu^{II}(OOH)(L⁵)]⁺. Ceci montre que les ligands exogènes (H₂O pour **8**, Cl⁻ pour **6**) se décoordinent lors de la réaction avec H₂O₂.

Le complexe **6** réagit à froid (-80°C) avec le dioxygène et forme un complexe dinucléaire peroxy Cu₂:O₂, où l'oxygène est dans une configuration "side-on".

Les synthèses et caractérisations des complexes obtenus ont permis de montrer que le « design » des ligands ditopiques L⁵ et L¹⁰, a permis d'obtenir des complexes monométalliques dont les propriétés en solution sont proches de celles des complexes porteurs du ligand TPA. D'autre part, ces complexes sont pour la plupart réactifs vis-à-vis d'oxydants chimiques en milieu polaire (acétonitrile), conduisant à des espèces de type oxo, peroxy et hydroperoxy. Cependant, l'objectif de synthèse de complexes dinucléaires n'a pu être atteint malgré de nombreuses tentatives. L'une des causes probables est la rigidité des ligands préparés et la taille trop faible de la cavité. Plusieurs perspectives seront ainsi à envisager (Schéma II.12)

- Ajouter un espaceur méthyle entre la pyridine et le phényle, afin d'augmenter la taille de la cavité (Schéma II.12-A).
- Substituer le motif PydCA rigide par un tris-éthylamine plus flexible (Schéma II.12-B).
- Substituer le groupement picolyle dans le groupement TPA par un motif éthylène-diamino, afin de permettre une plus grande flexibilité (Schéma II.12-C).

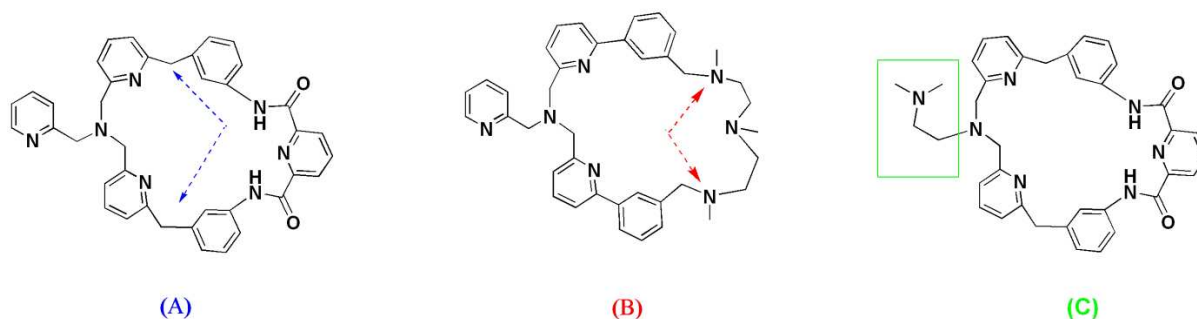


Schéma II.12 Propositions de synthèse de nouveaux ligands pouvant conduire à des complexes bimétalliques.

Références

- [1] W. Wang, A. D. Liang, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2632-2639.
- [2] A. Trehoux, J.-P. Mahy, F. Avenier, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 142-158.
- [3] R. Banerjee, Y. Proshlyakov, J. D. Lipscomb, D. A. Proshlyakov, *Nature* **2015**, *518*, 431-434.
- [4] S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2768-2779.
- [5] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2415-2423.
- [6] I. Gamba, Z. Codolà, J. Lloret-Fillol, M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 2-24.
- [7] M. Mitra, H. Nimir, S. Demeshko, S. S. Bhat, S. O. Malinkin, M. Haukka, J. Lloret-Fillol, G. C. Lisensky, F. Meyer, A. A. Shteinman, W. R. Browne, D. A. Hrovat, M. G. Richmond, M. Costas, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7152-7164.
- [8] L. H. Do, G. Xue, L. Que, Jr., S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2393-2402.
- [9] H. Zheng, Y. Zang, Y. Dong, V. G. Young, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2226-2235.
- [10] L. H. Do, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10568-10581.
- [11] T. Inomata, K. Shinozaki, Y. Hayashi, H. Arai, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, *Chem. Commun.* **2008**, 392-394.
- [12] J. B. Strautmann, S. Dammers, T. Limpke, J. Parthier, T. P. Zimmermann, S. Walleck, G. Heinze-Bruckner, A. Stammeler, H. Bogge, T. Glaser, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3340-3361.
- [13] M. Kodera, S. Ishiga, T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P. K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5924-5936.
- [14] M. Sekino, H. Furutachi, K. Tasaki, T. Ishikawa, S. Mori, S. Fujinami, S. Akine, Y. Sakata, T. Nomura, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Suzuki, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 469-473.
- [15] M. Kodera, T. Tsuji, T. Yasunaga, Y. Kawahara, T. Hirano, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura, Y. Kobayashi, P. K. Sajith, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2282-2292.
- [16] T. Ookubo, H. Sugimoto, T. Nagayama, H. Masuda, T. Sato, K. Tanaka, Y. Maeda, H. Ōkawa, Y. Hayashi, A. Uehara, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 701-702.
- [17] D. D. LeCloux, A. M. Barrios, T. J. Mizoguchi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9001-9014.
- [18] L. H. Do, S. J. Lippard, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 1774-1785.
- [19] D. Huang, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4693-4701.
- [20] X. Zhang, D. Huang, Y. S. Chen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11017-11029.
- [21] M. R. Halvagar, B. Neisen, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 793-799.
- [22] D. Mandon, H. Jaafar, A. Thibon, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1986-2000.
- [23] H. Jaafar, B. Vilenó, A. Thibon, D. Mandon, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 92-106.
- [24] S. Menage, Y. Zang, M. P. Hendrich, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7786-7792.
- [25] A. J. Simaan, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Bouchoux, A. Boussac, P. Hildebrandt, J.-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1627-1633.
- [26] N. K. Thallaj, A. Machkour, D. Mandon, R. Welter, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1555-1558.
- [27] A. Machkour, D. Mandon, M. Lachkar, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1545-1550.
- [28] N. K. Thallaj, Doctorat de l'Université de Louis Pasteur, Strasbourg **2007**.
- [29] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [30] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197-4205.
- [31] D. Mandon, A. Machkour, S. Goetz, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5364-5372.
- [32] G. J. Britovsek, J. England, A. J. White, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8125-8134.
- [33]
- [34] P. Mialane, A. Nivorokhine, G. Pratviel, L. Azéma, M. Slany, F. Godde, A. Simaan, F. Banse, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J. Sainton, O. Horner, J. Guilhem, L. Tchertanova, B. Meunier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1085-1092.
- [35] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1512-1514.

- [36] H. R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6814-6827.
- [37] C. Piguët, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815-816.
- [38] H. Jaafar, R. Louis, D. Mandon, *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, *366*, 147-153.
- [39] N. K. Thallaj, P. Y. Orain, A. Thibon, M. Sandroni, R. Welter, D. Mandon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7824-7836.
- [40] H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6809-6815.
- [41] C.-I. Chuang, K. Lim, Q. Chen, J. Zubietta, J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2562-2568.
- [42] L. Benhamou, M. Lachkar, D. Mandon, R. Welter, *Dalton Trans.* **2008**, 6996-7003.
- [43] L. Benhamou, A. Machkour, O. Rotthaus, M. Lachkar, R. Welter, D. Mandon, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4777-4786.
- [44] I. Bernal, I. M. Jensen, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund, J.-P. Tuchagues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3667-3675.
- [45] D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585-606.
- [46] P. Gomez-Romero, E. H. Witten, W. M. Reiff, G. Backes, J. Sanders-Loehr, G. B. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9039-9047.
- [47] J. Wang, M. S. Mashuta, Z. Sun, J. F. Richardson, D. N. Hendrickson, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6642-6643.
- [48] E. N. Chygorin, S. R. Petrusenko, V. N. Kokozay, Y. O. Smal, I. V. Omelchenko, O. V. Shishkin, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* **2011**, *67*, m1563-1564.
- [49] C. Ling, L. Song, X. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* **2011**, *67*, m1232-1233.
- [50] C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 280-288.
- [51] M. Merckx, D. A. Kopp, M. H. Sazinsky, J. L. Blazyk, J. Müller, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2782-2807.
- [52] M. H. Lim, J. U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. Ho, E. Munck, W. Nam, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **2003**, *100*, 3665-3670.
- [53] A. Decker, J. U. Rohde, E. J. Klinker, S. D. Wong, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15983-15996.
- [54] A. Decker, J. U. Rohde, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5378-5379.
- [55] E. V. Rybak-Akimova, A. Y. Nazarenko, L. Chen, P. W. Krieger, A. M. Herrera, V. V. Tarasov, P. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *324*, 1-15.
- [56] K. D. Karlin, J. C. Hayes, S. Juen, J. P. Hutchinson, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4106-4108.
- [57] M. Duggan, N. Ray, B. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K. Pelin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1342-1348.
- [58] R. Barbucci, A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2117-2120.
- [59] L. Morpurgo, R. Falcioni, G. Rotilio, A. Desideri, B. Mondovi, *Inorg. Chim. Acta.* **1978**, *28*, L141-L143.
- [60] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651-697.
- [61] A. G. Porras Gutierrez, J. Zeitouny, A. Gomila, B. Douziech, N. Cosquer, F. Conan, O. Renaud, P. Hapiot, Y. Le Mest, C. Lagrost, N. Le Poul, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6436-6445.
- [62] A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 798-799.
- [63] R. L. Peterson, J. W. Ginsbach, R. E. Cowley, M. F. Qayyum, R. A. Himes, M. A. Siegler, C. D. Moore, B. Hedman, K. O. Hodgson, S. Fukuzumi, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16454-16467.
- [64] S. Fukuzumi, K. D. Karlin, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 187-195.
- [65] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013-1046.
- [66] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047-1076.
- [67] Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubietta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677-2689.

Chapitre III

Complexes du fer et du cuivre porteurs de ligands ditopiques "Cyclam-DPA"

Introduction

La transformation du méthane en méthanol en milieu biologique est effectuée en milieu aérobie par la méthane monooxygénase soluble (sMMO) et la méthane monooxygénase membranaire (pMMO).^[1] Sur la base des structures obtenues pour ces enzymes, de nombreux modèles mono et dinucléaires non hémiques ont été synthétisés au cours des vingt dernières années.^{[2],[3],[4]} Deux stratégies principales ont été développées pour le développement de modèles de la sMMO. La première approche consiste à reproduire d'un point de vue structural le site actif de l'enzyme qui présente un cluster dinucléaire (II, II) haut spin (S=2) réagissant avec O₂ pour donner une espèce active dinucléaire "Fe^(IV)bis μ-oxo".^{[5],[6]} Les complexes dinucléaires formés à partir de ligands mono ou ditopiques présentent ainsi une structure similaire à certains intermédiaires réactionnels caractérisés ou proposés, tels que le cluster "Fe^{IV}₂O₂ bis μ-oxo" («diamond core »).^{[7],[8]}

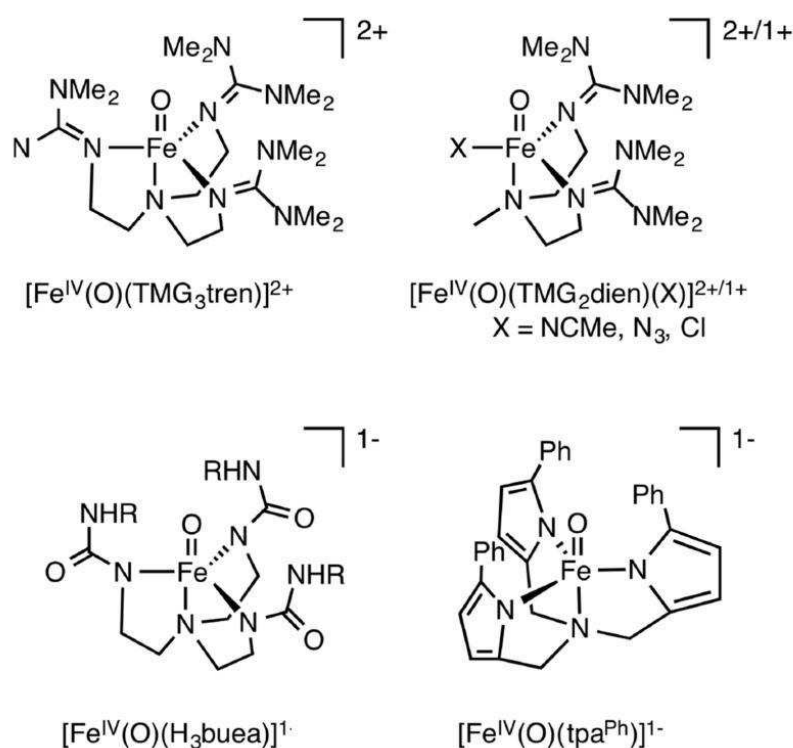


Figure III.1 Représentation schématique de complexes Fe^(IV)-oxo à haut spin (S=2).

Cependant cette stratégie a l'inconvénient d'aboutir pour la majorité des cas à des espèces Fe^(IV)-oxo peu réactives vis-à-vis de substrats.^{[9],[10]} La seconde approche consiste à élaborer des ligands monotopiques permettant la formation d'espèces transitoires mononucléaires très réactives, de type Fe(III)-superoxo, Fe(III)-peroxo, Fe(III)-hydroperoxo, Fe(IV)-oxo ou

Fe(V)-oxo. Cette stratégie a été par exemple largement utilisée par le groupe de Nam sur la base de ligands macrocycliques de type cyclam.^[11]

Des ligands tétradentes tripodaux de type TPA (TPA=tris(méthylpyridyl)amine) ont également été utilisés avec cet objectif.^{[12],[10]} Cependant, dans la majorité des cas, des complexes de Fe(IV)-oxo à bas spin (S=1) sont obtenus. Quelques rares exemples récents ont montré la possibilité d'obtenir une espèce Fe(IV)-oxo à haut spin (S=2) en forçant la formation d'une géométrie de type bipyramide-trigonale, ou par modification du champ du ligand (Figure III.1).^{[13],[14]}

Des études récentes réalisées par le groupe de Kodera ont ouvert une nouvelle voie, en combinant les aspects structuraux et fonctionnels pour l'élaboration de nouveaux complexes biomimétiques. En effet, des espèces dinucléaires bis-Fe(IV)-oxo couplées par un pont oxo ont été synthétisées à partir d'un ligand ditopique HPA (HPA : hexapyridylamine) (Figure III.2).^[15] Plus récemment, ces auteurs ont montré qu'une telle espèce dinucléaire dioxo pouvait subir un réarrangement de type *syn-anti*. L'espèce résultante *anti* présente une meilleure réactivité que l'espèce *syn* pour l'oxydation de substrats du fait d'une meilleure accessibilité au site réactionnel (Figure III.2).^[16]

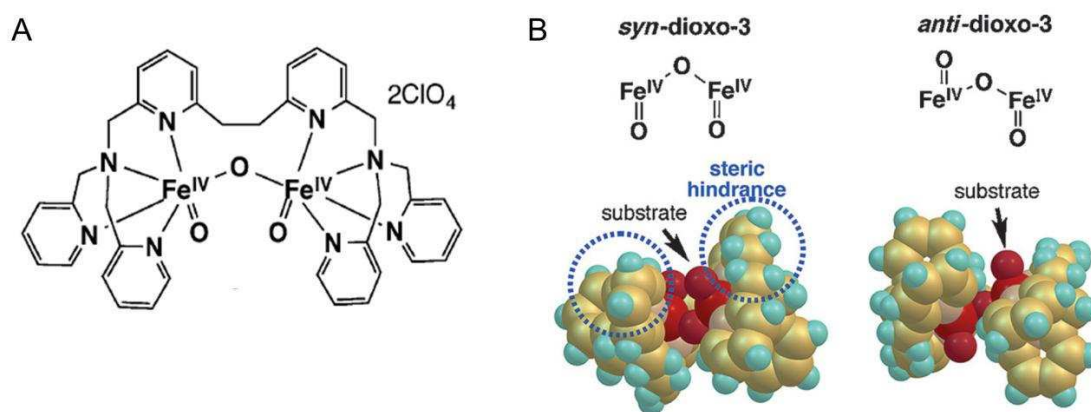


Figure III.2 A) Représentation schématique du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}_2(\text{HPA})(\text{O})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ par Kodera *et al.* B) Conformations *syn* et *anti* du complexe dioxo montrant les effets stériques associés.

Concernant la pMMO, des études théoriques récentes ont proposé que l'oxydation du méthane serait déclenchée dans le site actif par une espèce bis- μ -oxo Cu_2O_2 (II, III) à valence mixte.^[15] Quelques rares exemples de complexes modèles dinucléaires aboutissant à la formation d'une espèce à valence mixte ont été reportés.^{[16],[17]} La formation d'une telle

espèce est réalisée par oxydation monoélectronique de complexes μ -hydroxo du cuivre (II, II). Cependant, aucune étude de la réactivité de ces espèces n'a été réalisée.

Dans ce cadre, notre démarche a consisté à développer de nouveaux ligands ditopiques pouvant aboutir à des complexes homo- ou hétéro-dinucléaires du fer et du cuivre. Notre choix s'est porté sur l'élaboration de ligands dissymétriques afin de favoriser la formation d'espèces à valence mixte. Deux types de sites coordinants, le tétraazacyclotétradecane (cyclam) et le dipicolyl amine (DPA), ont été sélectionnés. Notre choix s'est en effet porté sur le motif cyclam car ce dernier permet la génération d'espèces mononucléaires Fe(III)-superoxo,^[18] Fe(III)-peroxo,^[19] et Fe(IV)=O très réactives pour l'oxydation de divers substrats.^{[20],[21]} D'autre part, le fort pouvoir donneur du cyclam favorise la formation de complexes métalliques dont la conformation peut varier selon le métal de transition et son degré redox (Schéma III.1).^{[22],[23]} En général, la conformation (III) (R,R,S,S) est classiquement observée avec les métaux de transition (Fe(II), Cu(II)) car le rayon ionique du cation métallique correspond à la taille de la cavité macrocyclique; lorsque le cation métallique possède un rayon supérieur à celui de la cavité, la conformation de type (I) est favorisée.^[24]

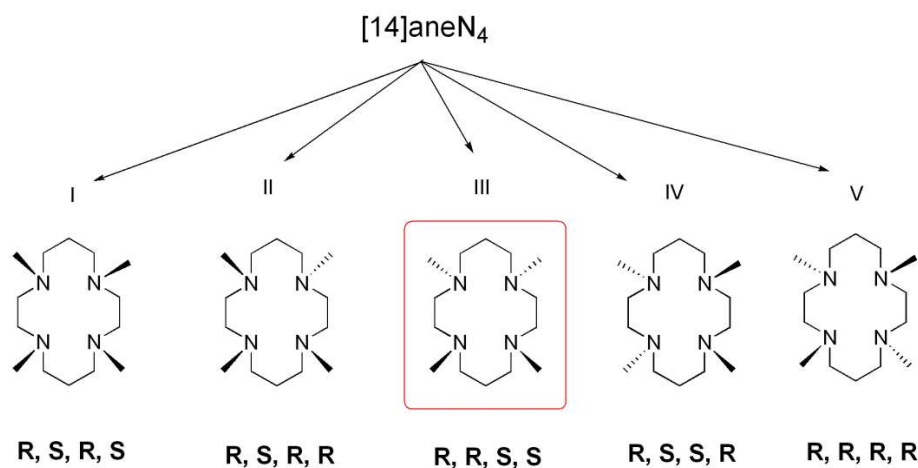


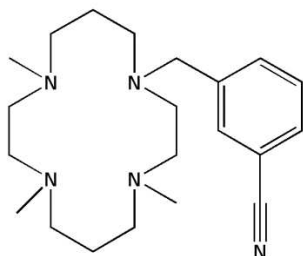
Schéma III.1 Représentation en perspective des différents stéréo-isomères de tétraamine [14]aneN₄ (cyclam) selon la nomenclature de Bosnich.^{[25],[26]}

Le choix du second site de complexation (DPA) est motivé par les propriétés de complexation (tridente) et de relative inertie chimique de ce type du ligand vis-à-vis d'ions métalliques (Fe, Cu). Par exemple, Kodera *et al.* ont synthétisé des complexes dinucléaires du cuivre bis-DPA permettant l'hydrolyse catalysée du tris(p-nitrophenyl)phosphate.^[27] Cette famille de ligands

tridentes a également été utilisée pour l'oxydation de substrats organiques (abstraction d'un atome d'hydrogène) *via* la formation d'une espèce $\text{Cu}_2\text{:O}_2$ bis- μ -oxo.^[28]

Nous avons ainsi synthétisé trois ligands ditopiques L^{12} , L^{14} et L^{15} , porteurs de motifs cyclam et DPA séparés par un groupement phényle (Schéma III.1). La première partie du chapitre est consacrée à la synthèse et à la caractérisation des ligands. Les complexes mono- et dinucléaires du fer et du cuivre résultants ont ensuite été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques. Leur réactivité sous contrainte oxydante en l'absence du substrat organique, dans des conditions douces a également été étudiée.

Ligand monotopique L^{12}



Ligands ditopiques L^{14} (X=H)
 L^{15} (X=Br)

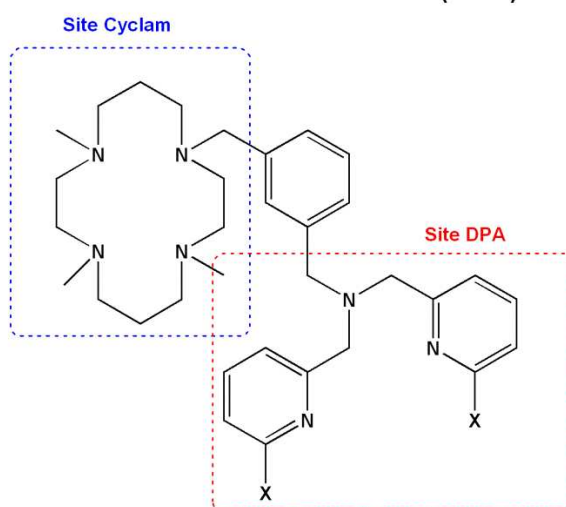


Schéma III.2 Quelques représentations topologiques des ligands L^{12} , L^{14} et L^{15} , complexés par des métaux de transition Fe(II), et Cu (II).

1. Synthèse et caractérisations des ligands L^{12} , L^{14} et L^{15}

1.1 Synthèse des ligands L^{12} , L^{14} et L^{15}

La synthèse des ligands di-topiques L^{14} et L^{15} se fait en quatre étapes à partir du 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradécane, selon des procédures décrites dans la littérature ^{[29],[30],[31]} (Schéma III.3).

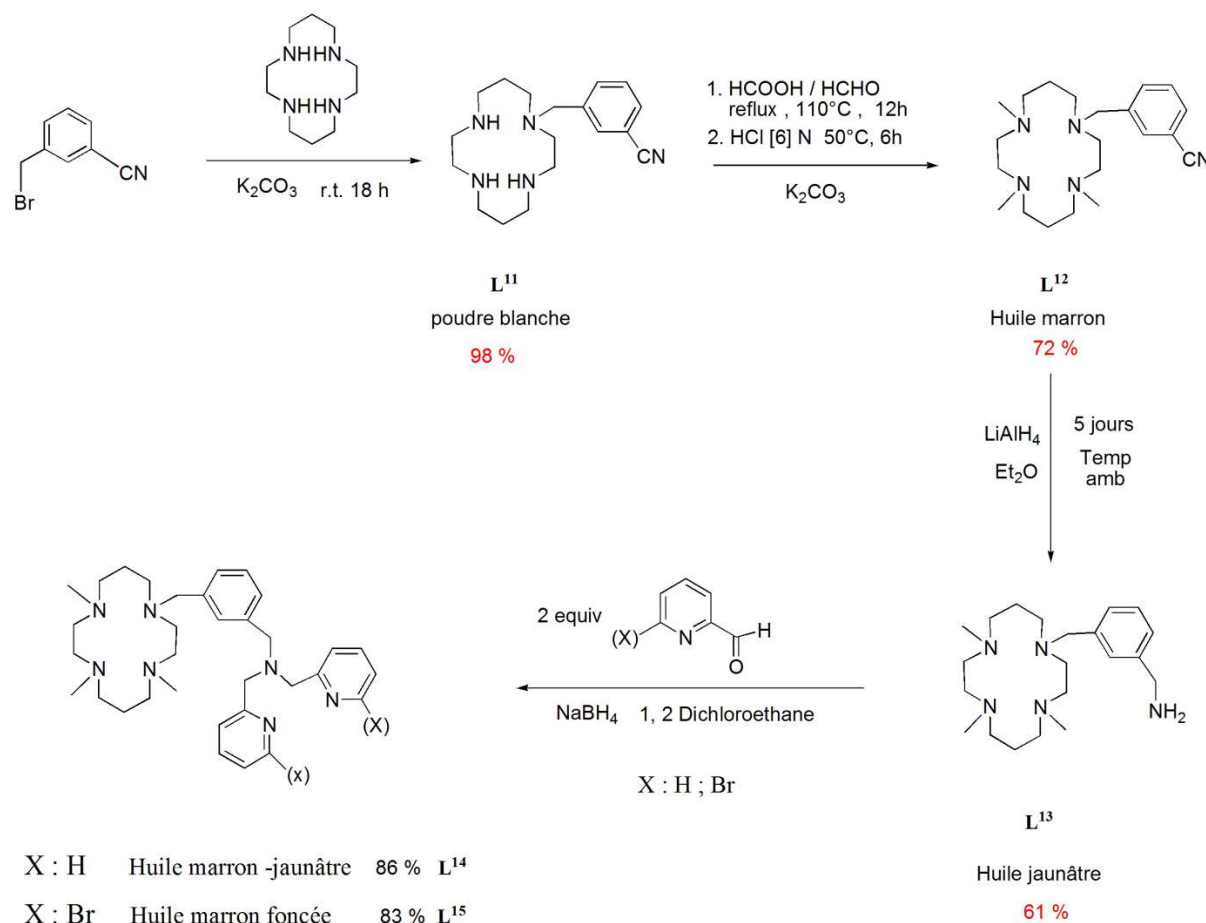


Schéma III.3 Voie de synthèse utilisée pour accéder aux ligands di-topiques L^{14} et L^{15} .

a) Synthèse du précurseur L^{11}

La première étape consiste en une mono-alkylation du cyclam selon une voie de synthèse directe,^[32] pour laquelle un large excès de cyclam (10 équiv.) par rapport à l'agent alkylant (3-bromométhylbenzotrinitrile) a été utilisé en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 18h. Après évaporation du solvant, le résidu est solubilisé dans Et_2O , puis filtré. Après évaporation du filtrat, le ligand

L^{11} est obtenu sous l'aspect d'une poudre fine, blanche avec un rendement de 98% (rendement calculé par rapport à l'agent alkylant). La récupération de l'excès de cyclam, suivie d'une purification ont été réalisées, afin de répéter les synthèses ; pour une masse de départ de 5g de cyclam, l'opération est répétée 4 fois.

b) Synthèse du ligand L^{12}

Par une tris-méthylation du N(N-méthyl-3-cyanophényl) 1, 4, 8, 11- tétraazacyclotétradécane (L^{11}), selon une réaction d'Eschweiler-Clarke en présence d'un mélange $HCO_2H-HCHO$, utilisé comme solvant, suivie par une opération de déprotection à l'aide d'une solution concentrée de HCl, on obtient le ligand L^{12} sous la forme d'une huile orangée, avec un rendement de 72% (Schéma III.3).

c) Synthèse du précurseur L^{13}

La réduction de la fonction nitrile en aminométhyle est réalisée selon un mode opératoire déjà utilisé au laboratoire, en faisant réagir le ligand L^{12} avec un excès de tétrahydrure de lithium ($LiAlH_4$), à température ambiante sous une atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 jours. Ensuite l'excès de réducteur est décomposé avec de l'eau, ajoutée goutte à goutte avec précaution dans le milieu réactionnel à l'aide d'une pipette pasteur. Après la filtration de la solution à travers une canule, la phase aqueuse est extraite trois fois par du dichlorométhane. L'évaporation des solvants permet d'isoler L^{13} sous la forme d'une huile jaune pâle, avec un rendement de 61%.

d) Synthèse des ligands ditopiques L^{14} et L^{15} [33]

Comme nous l'avons décrit précédemment, ces ligands di-topiques sont issus d'un couplage entre un cyclam tétra-substitué et un ligand tridenté du type di-picolyl amine (DPA).

La stratégie utilisée pour la synthèse de ces ligands di-topiques est basée sur la condensation de l'amine primaire du ligand L^{13} avec deux molécules de pyridine-2-carboxaldehyde, donnant un intermédiaire iminium. Ce dernier est réduit en présence de $NaBH(OAc)_3$ (triacetoxyborohydrure de sodium). Les réactifs sont agités pendant 8h, puis une solution de 2 M d'hydroxyde de potassium (KOH) est ajoutée au mélange réactionnel. La solution est lavée avec une solution saturée de NaCl, la phase organique est récupérée puis la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane. L'évaporation du solvant de la phase organique globale conduit à l'obtention du ligand L^{14} sous forme d'une huile jaune, avec un rendement de 86%,

(Schéma III.3). Le même mode opératoire a été appliqué pour la synthèse de l'analogue L^{15} , dont les deux atomes d'hydrogène situés en position α des atomes d'azote sur les pyridines, sont chacun substitués par un atome de Brome (Br). Le groupement bromo est susceptible de favoriser la complexation, et de stabiliser les espèces oxydées. Le ligand L^{15} a été isolé sous la forme d'une huile marron-foncé, avec un rendement de 83%.

1.2 Caractérisation des ligands L^{12} , L^{14} et L^{15}

▪ RMN 1H *400 MHz*

Les ligands L^{12} , L^{14} et L^{15} ont été caractérisés par RMN du 1H et du ^{13}C de leurs solutions dans $CDCl_3$ ou CD_2Cl_2 , à température ambiante (Figures III.3, III.4 et III.5). L'attribution des différents pics des protons et des atomes de carbone est donnée en détail dans la partie expérimentale et n'appelle pas de commentaires particuliers. Notons cependant que sur le spectre de L^{15} apparaît un pic à 4,76 ppm (Figure III.5) non caractéristique des groupements présents dans un tel ligand. Cette résonance est, par contre, typique de protons méthyléniques en α d'une fonction alcool et qui a été attribuée au *6-bromo-2-pyridyl méthanol* ($C_5H_3BrNCH_2OH$), dénommé ici $L^{15'}$. Ce composé est obtenu au cours de la préparation de L^{15} par réaction de L^{13} avec le triacétoxyborohydrure de sodium (Schéma III.3); il se forme comme produit secondaire de la réaction. $L^{15'}$ est issu de la réduction de la fonction aldéhyde du réactif en alcool par $Na[BH(CH_3CO_2)_3]$. Par conséquent, la formation de L^{15} est toujours entachée par la présence de faibles quantités de $L^{15'}$. Un résultat similaire est obtenu lors de la synthèse de L^{14} , où sa formation est également accompagnée de faibles quantités de pyridinyl-méthanol ($L^{14'}$) (voir paragraphe 2.2.2-b (p141)). Plusieurs méthodes de purification du mélange ($L^{15} + L^{15'}$) ont été mises en œuvre. La première de nos tentatives a consisté à les complexer par le cuivre (II) ($[Cu(CF_3SO_3)_2]$) *via* une cristallisation fractionnée de ces deux molécules. Par cette méthode nous avons formé uniquement des cristaux d'un complexe du cuivre (II), $[Cu(L^{15'})_4](CF_3SO_3)_2$, noté X' qui a été caractérisé à l'aide de la diffraction des rayons X, dont l'étude est reportée dans le paragraphe 3.4 (p181). Une deuxième méthode de purification, que nous avons utilisée, a consisté à éliminer le composé $L^{15'}$ minoritaire par une série d'extractions liquide/liquide avec CH_2Cl_2/H_2O , suivies de lavages à l'eau. Ce dernier processus a été adopté dans la suite des expériences concernant L^Y ($Y = 14, 15$).

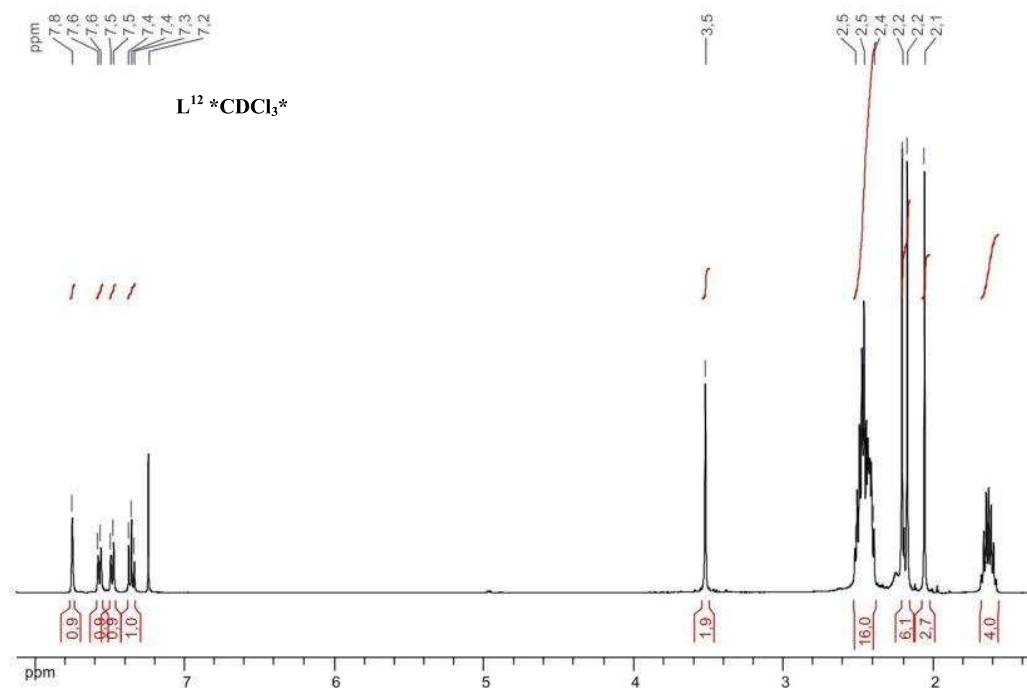


Figure III.3 Spectre RMN 1H du ligand L^{12} dans $CDCl_3$.

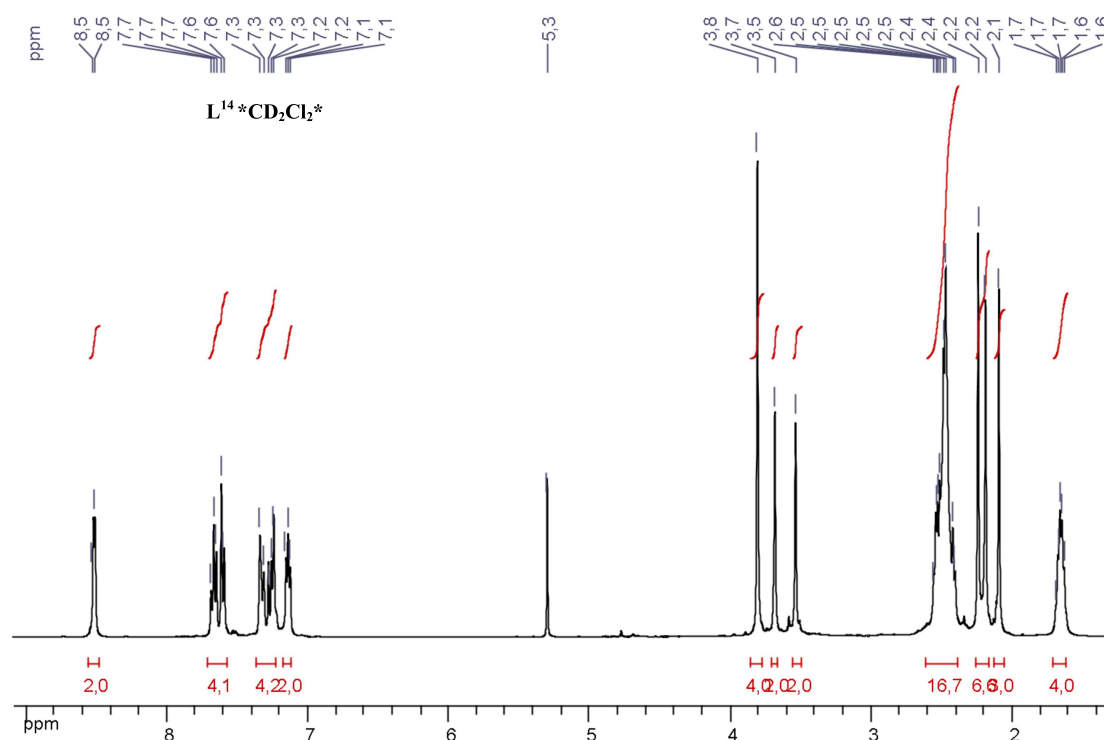


Figure III.4 Spectre RMN 1H du ligand L^{14} dans CD_2Cl_2 .

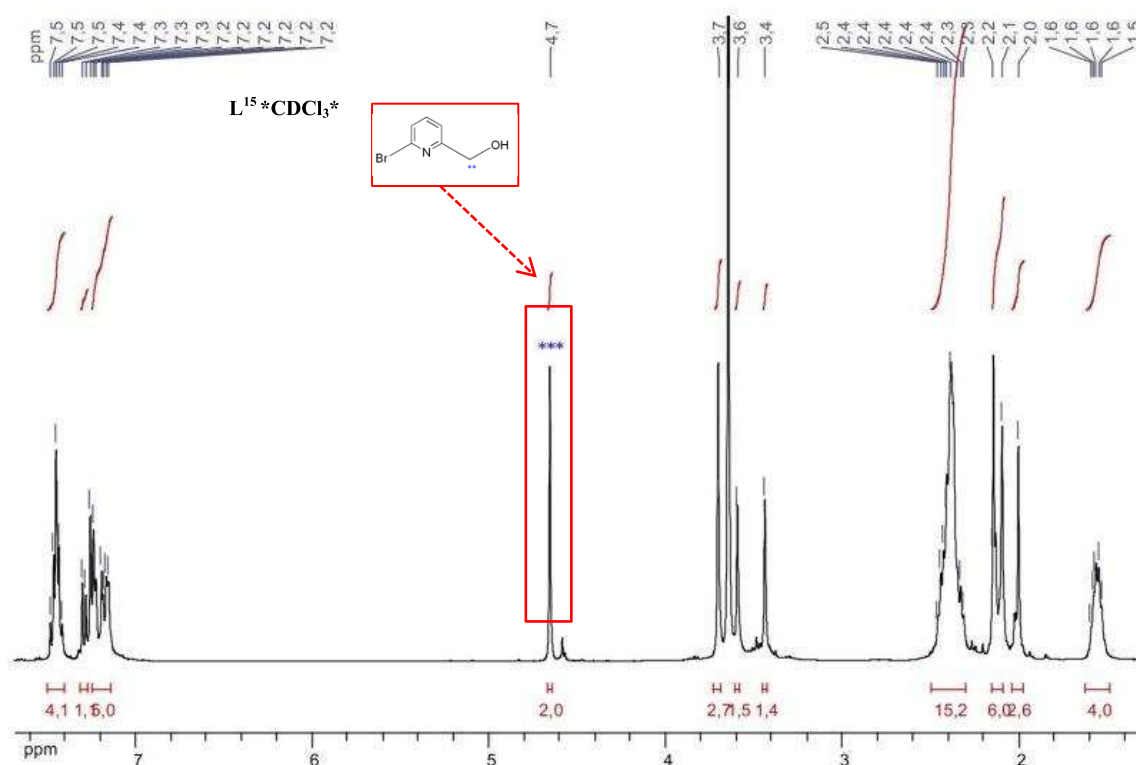


Figure III.5 Spectre RMN ^1H du ligand L^{15} dans CDCl_3 .

- *Spectrométrie de masse*

La spectrométrie de masse en mode MALDI TOF, dans l'acétonitrile ou dans un mélange acétonitrile/chloroforme, a permis de déterminer la masse moléculaire des différents ligands L^{12} , L^{14} et L^{15} . Les résultats sont présentés pour chaque ligand dans la partie expérimentale (Annexe B).

- *Spectroscopie UV-Visible*

Les spectres UV-visible des ligands ciblés, enregistrés dans l'acétonitrile, présentent une bande d'absorption entre 240 et 300 nm (Tableau III.1). Les maxima de ces bandes, localisés vers 277 nm ($\epsilon = 10,45 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 261 nm ($\epsilon = 28,31 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 271 nm ($\epsilon = 16,75 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), résultent vraisemblablement d'un transfert de charge des orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ dans les ligands L^{12} , L^{14} et L^{15} , respectivement. La comparaison de ces spectres, permet de constater que la présence d'un groupement chromophore (CN) dans le ligand L^{12} induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, 14 nm et 6 nm par rapport aux ligands di-topiques L^{14} et L^{15} , respectivement. Par ailleurs, la substitution des protons α des pyridines par le brome (L^{15}) se traduit par un déplacement des bandes vers les

plus faibles énergies, avec un coefficient d'extinction molaire qui est plus faible que celui de L^{14} . Ces données indiquent que l'introduction d'un groupement donneur dans ces molécules conduit à un abaissement des niveaux d'énergie.

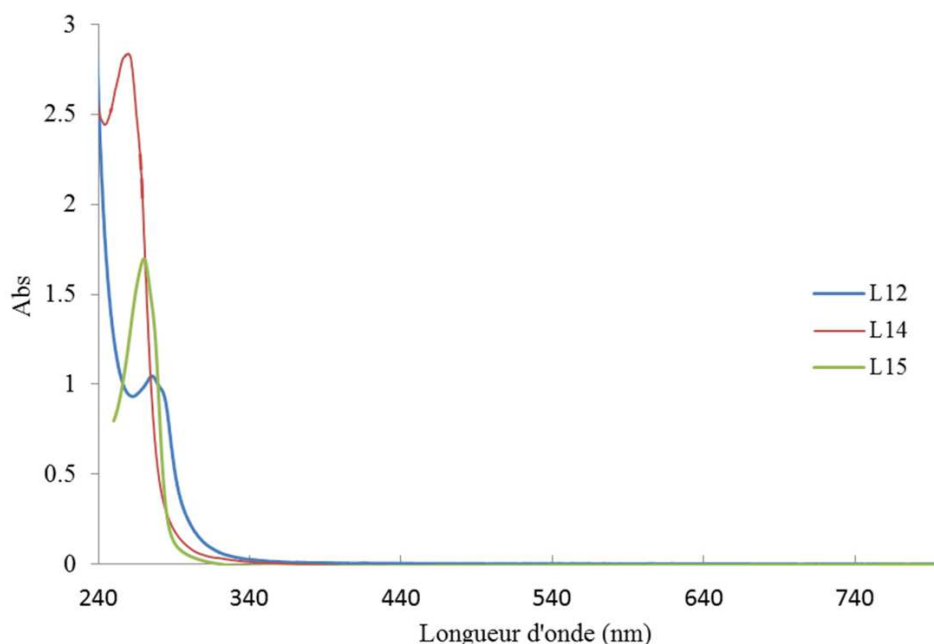


Figure III.6 Spectres UV-visible des ligands ($C = 1 \text{ mM}$) L^{12} (—), L^{14} (—) et L^{15} (—), enregistrés dans l'acétonitrile.

Tableau III.1 Valeurs des maxima d'absorption relatifs aux ligands ciblés, en solution dans l'acétonitrile.

	L^{12}	L^{14}	L^{15}
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda \text{ (nm)}$	277	261	271
$\epsilon \text{ (M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	10450	28310	16750

1.3 Étude par voltammétrie cyclique des ligands L^{12} et L^{14}

Les ligands L^{12} et L^{14} présentent un comportement similaire dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ et $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ sur platine et sur carbone vitreux. En effet, deux pics d'oxydation irréversibles sont détectés pour les deux ligands, suggérant que l'oxydation a lieu uniquement sur le site tétradentate (cyclam). On note cependant que les valeurs des potentiels de pics anodiques sont plus négatives pour L^{14} que pour L^{12} (voir Tableau III.2). Cette différence de potentiel est d'environ 250 mV pour le premier pic d'oxydation et 210 mV pour le second,

dans le dichlorométhane, cet effet étant moins significatif dans l'acétonitrile. Elle peut être, de manière cohérente, attribuée à des effets purement électroniques liés au substituant, le groupement cyano étant plus électro-attracteur que le groupement DPA (donc plus difficilement oxydable).

Tableau III.2 Données électrochimiques (E/V vs Fc, $v = 0,1 \text{ V/s}$) des ligands L^Y ($Y = 12, 14$) dans CH_3CN et $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ sur électrodes de Pt et C à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

		Sur Pt		Sur C	
		CH_3CN	CH_2Cl_2	CH_3CN	CH_2Cl_2
L^{12}	$E_{\text{pa}(1)}$	0,36 V	0,38 V	0,31 V	0,39 V
	$E_{\text{pa}(2)}$	0,88 V	0,84 V	0,87 V	0,84 V
L^{14}	$E_{\text{pa}(1)}$	0,24 V	0,21 V	0,20 V	0,14 V
	$E_{\text{pa}(2)}$	0,92 V	0,70 V	0,83 V	0,63 V

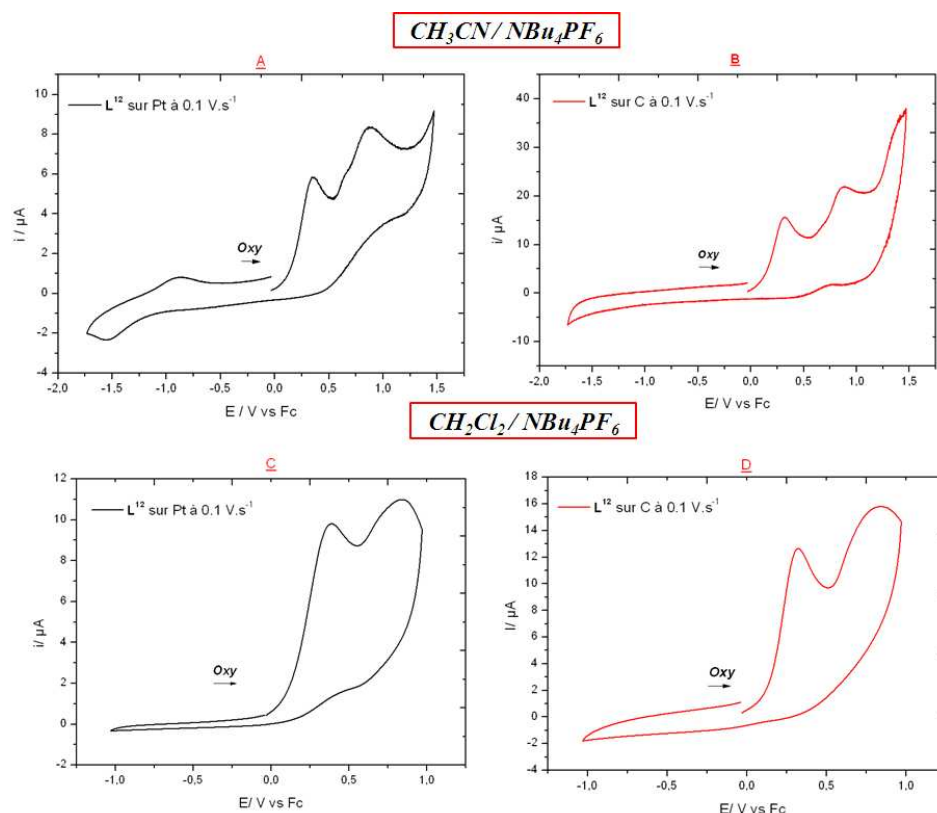


Figure III.7 Voltammétrie cyclique (E/V vs Fc) d'une solution 1 mM du ligand L^{12} dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ (A et B) ; dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ (C et D), sur platine et carbone à $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

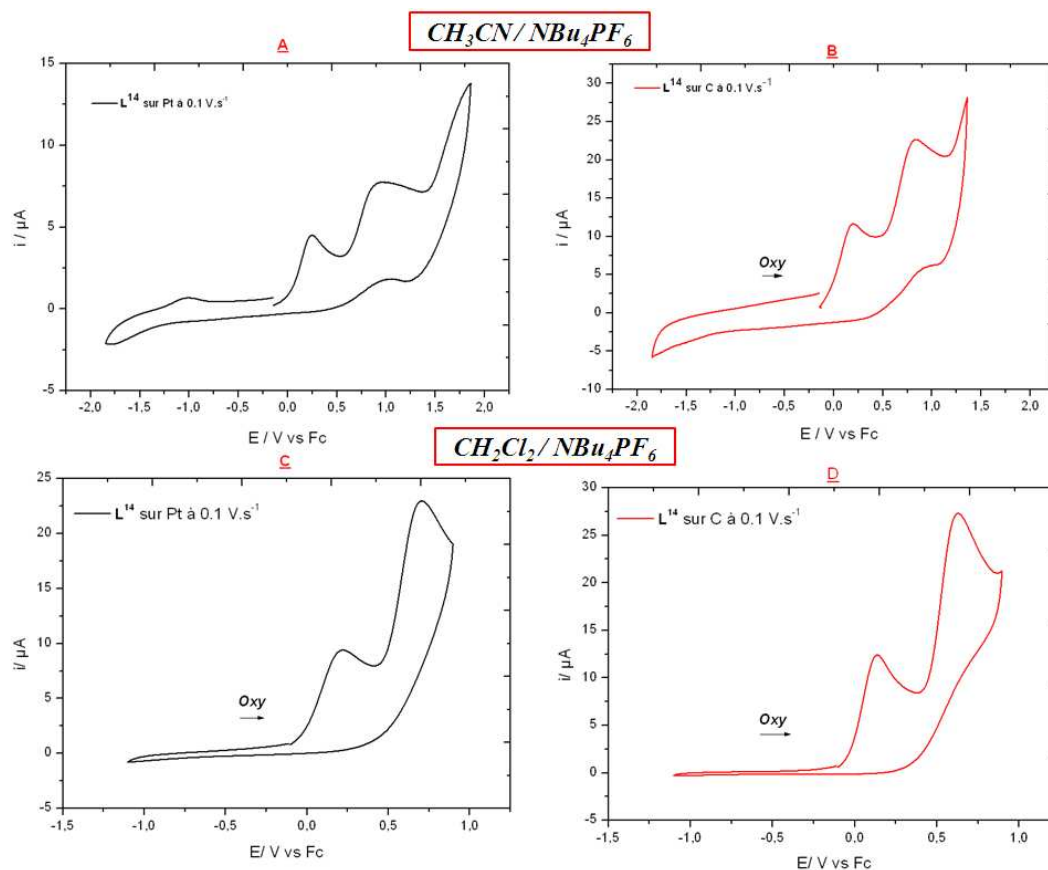


Figure III.8 Voltammétrie cyclique (E / V vs Fc) d'une solution 1 mM du ligand L^{14} dans $CH_3CN/N-Bu_4PF_6$ (A et B) ; dans CH_2Cl_2/NBu_4PF_6 (C et D), sur platine et carbone à $v = 0,1 V.s^{-1}$.

2. Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes mononucléaires du fer porteurs des ligands L^{12} , L^{14}

2.1. Synthèse et caractérisation des complexes 9 et 10 porteurs du ligand L^{12}

2.1.1 Synthèse des complexes du fer 9 et 10

Deux complexes du fer ont été préparés à partir du ligand L^{12} selon un même mode opératoire par addition d'un équivalent de sel du fer (II) dans l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane (Schéma III.4). Après une agitation à température ambiante pendant une nuit, les complexes **9** et **10** sont précipités sous la forme d'un solide de couleur jaune-orangé et marron-rougeâtre, respectivement. Après élimination du solvant, les résidus sont purifiés par lavage à l'éther diéthylique, et les complexes ont été isolés, avec des rendements moyens (50 à 60%).

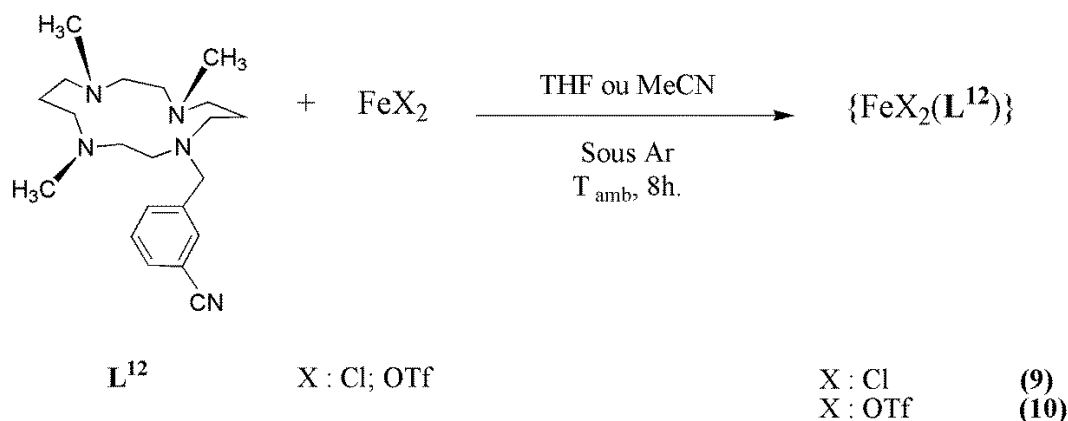


Schéma III.4 Synthèse des complexes mononucléaires **9**, **10** avec le ligand **L¹²**.

2.1.2 Caractérisations des complexes **9** et **10**

En absence d'analyses élémentaires reproductibles, les composés **9** et **10** ont été caractérisés par leurs spectroscopies (RMN ¹H paramagnétique, UV-Visible, IR et MS). Leur formulation, {FeX₂(L¹²)} (X = Cl, OTf), a été proposée à partir des données de masse et pour **10**, sa structure ayant été déterminée par diffraction des rayons X. Par contre, il n'a pas été obtenu pour **9** de cristaux de qualité suffisante pour être analysés par la même méthode de diffraction. Aussi dans ce paragraphe nous allons commencer par l'étude structurale de **10**, puis nous comparerons ses données spectroscopiques avec celles de **9** (Tableau III.3) pour en déduire la géométrie de ce dernier.

Tableau III.3 Données spectroscopiques et magnétiques des complexes **9** et **10**.

¹ H RMN (CD ₃ CN ; 298 K)																		
9	140,5	-	126,1	117,5	109,1	100,0	65,1	56,1	40,8	33,7	24,7	-	16,0	12,3	-6,1	-7,6	10,7	-
10	135,4	132,3	128,5	118,6	108,0	99,9	65,1	56,0	45,4	-	27,9	17,6	16,0	12,7	-5,6	-7,2	-11,4	-15,4
Moment magnétique (μB)																		
9	4,51																	
10	4,08																	
¹⁹ F RMN (CD ₃ CN; 298K)																		
10	-77,7 (s, CF ₃)																	
UV-Visible (MeCN; λ _{max} , nm (ε M ⁻¹ .cm ⁻¹))																		

⁹ 281 (4993) ; 275 (5557)

¹⁰ 282 (3963) ; 275 (4530)

IR (solide ; cm⁻¹)

⁹ ν (OH) 3500 (F) ; ν (CN) 2229 (M)

¹⁰ ν (OH) 3460 (F) ; ν (CN) 2232 (f) ; ν (C-F) 1282(F) ; 1262 (TF), 1193 (M, ép), 1176 (F), 1031(F)

MS (CH₃CN ; m/z)

⁹ Calculé pour [FeCl(L¹²)]⁺: 448,636. Obtenu : 448,19.

¹⁰ Calculé pour [Fe(OTf)(L¹²)]⁺: 562,41. Obtenu : 562,2.

F : forte ; M : moyenne ; f : faible ; ép : épaulement, TF : très forte.

a) Caractérisation par diffraction des rayons X du complexe 10

Une analyse rapide des données structurales indique que le complexe **10** cristallise sous la forme de deux isomères du fer (II), [Fe(OTf)(L¹²)](OTf) (**10.a**) et [Fe(OTf)₂(L¹²)] (**10.b**) (Figures III.8 et III.9). Ces cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'ether éthylique dans une solution de dichlorométhane de **10**, dans un tube scellé. Deux types de cristaux incolores, de formes différentes (des lamelles de parallélogramme pour **10.a**, et des plaques pour **10.b**) ont été formés. Ils ont été séparés et isolés par triage manuel sous une binoculaire. L'un, **10.a**, cristallise dans le système monoclinique, l'autre, **10.b**, dans le système triclinique. Il est à noter que, d'après les données cristallographiques (Annexe B), aucune molécule de solvant n'est présente dans les cristaux des deux composés. Ceci n'est pas le cas pour les solides en poudre correspondants où l'infrarouge indique la présence de molécules d'eau (en nombre indéterminé, en l'absence de résultats d'analyses élémentaires fiables dans ces deux produits). Le facteur de fiabilité pour ces deux structures est de valeur très moyenne. Ceci est dû, entre autres, au désordre créé par une forte agitation thermique, bien connue pour des groupements perfluorés (c.f. CF₃). Néanmoins, les données cristallographiques ainsi obtenues pour ces deux isomères nous apparaissent suffisamment fiables pour pouvoir proposer avec confiance leurs géométries et même de discuter quelques unes des distances (et angles) observées dans ces complexes. Par contre à ce stade de notre étude, les propositions relatives de **10.a** et **10.b** n'ont pas été calculées.

Nous allons décrire successivement les structures des isomères **10.a** et **10.b**, établies par diffraction des rayons X. Une sélection des données cristallographiques correspondantes est proposée dans les Tableaux III.4 (**10.a**) et III.5 (**10.b**).

La structure du complexe **10.a** (Figure III.9) montre que l'atome de fer est de coordination cinq selon une pyramide pentagonale distordue avec une valeur de 0,51 pour le paramètre géométrique d'Addison^[34], $\tau = [(N_{(1)}-Fe_{(1)}-N_{(3)})-(N_{(2)}-Fe_{(1)}-N_{(4)})/60]$ (Tableau III.4). Une telle valeur indique tout de même une distorsion importante par rapport à la pyramide à base carrée, mais ne permet pas toutefois de proposer pour le fer un entourage géométrique bipyramide-trigonal, pour lequel un paramètre proche de 1 est requis pour une telle structure idéale. Dans **10.a**, le fer (II) est lié aux quatre atomes d'azote $N_{(1)}$, $N_{(2)}$, $N_{(3)}$ et $N_{(4)}$ disposés dans un plan moyen équatorial, qui s'éloigne de la planéité parfaite d'une valeur de 0,2764 Å. Le sommet de la pyramide pentagonale est occupé par un atome d'oxygène ($O_{(1)}$) d'un groupement triflate pour donner le cation $[Fe(OTf)(L^{12})]^+$, la distance $Fe_{(1)}-O_{(1)}$ de 2,032 (Å) indique une liaison forte de ce groupement avec le métal. L'électronéutralité du complexe **10.a** est assurée par un deuxième groupement triflate comme contre anion (Figures III.9 et III.10). Comme dans le complexe $[FeCl_2(L^5)]$ (**4**) (Chapitre II) les longueurs des liaisons Fe-N dans **10.a** sont très proches de 2,2 Å (~2,201 Å), c'est-à-dire des longueurs caractéristiques d'un complexe du fer (II) haut spin ($S=2$), en accord avec la valeur déterminée pour le moment magnétique de ce composé (Tableau III.3).

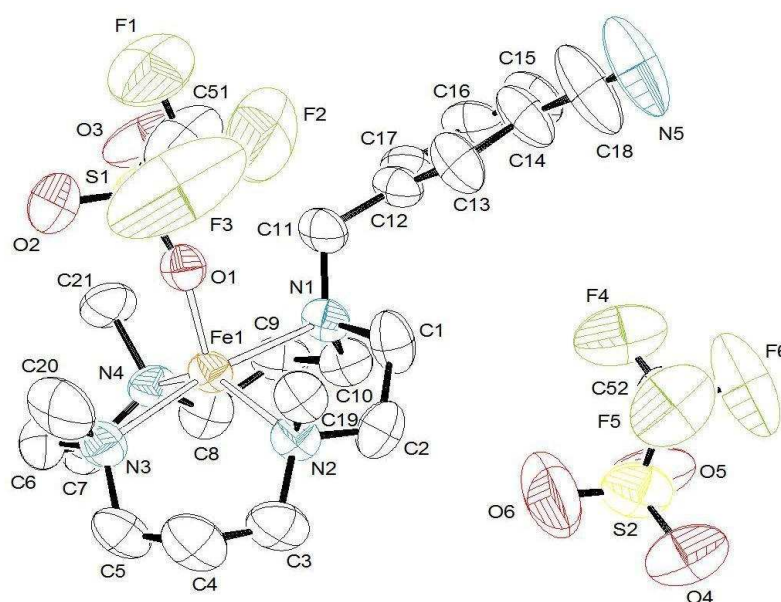


Figure III.9 Représentation ORTEP du complexe $[Fe(CF_3SO_3)(L^{12})](CF_3SO_3)$ (**10.a**). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

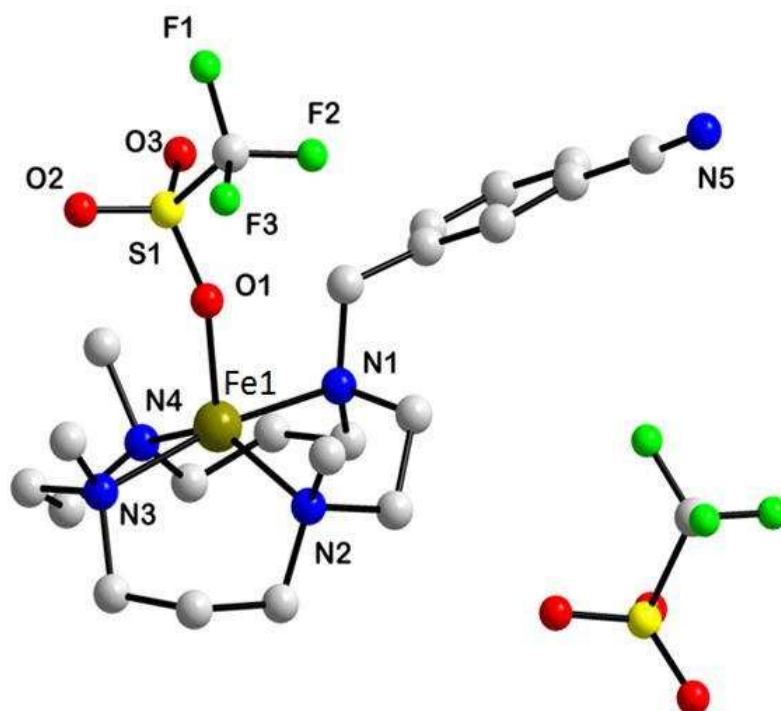


Figure III.10 Représentation "Ball & Stick" du complexe $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{12})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**10.a**). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Tableau III.4 Sélection de longueurs de liaisons (Å) et valeurs d'angles (deg) dans **10.a**.

Longueurs de liaisons (Å)			
$\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(1)}$	2,275 (6)	$\text{S}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$	1,438 (5)
$\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(2)}$	2,145 (6)	$\text{S}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$	1,416 (7)
$\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(3)}$	2,241 (6)	$\text{S}_{(1)}-\text{O}_{(3)}$	1,399 (6)
$\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(4)}$	2,141 (6)	$\text{S}_{(2)}-\text{O}_{(4)}$	1,413 (7)
$\text{Fe}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$	2,032 (5)	$\text{S}_{(2)}-\text{O}_{(5)}$	1,463 (7)
		$\text{S}_{(2)}-\text{O}_{(6)}$	1,454 (9)
Angles (°)			
$\text{N}_{(1)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(2)}$	84,4 (2)	$\text{N}_{(1)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$	95,0 (2)
$\text{N}_{(1)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(3)}$	169,3 (3)	$\text{N}_{(2)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$	105,4 (2)
$\text{N}_{(1)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(4)}$	91,2 (2)	$\text{N}_{(3)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$	95,7 (2)
$\text{N}_{(2)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(3)}$	92,6 (3)	$\text{N}_{(4)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$	116,2 (2)
$\text{N}_{(2)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(4)}$	138,3 (3)	$\text{Fe}_{(1)}-\text{O}_{(1)}-\text{S}_{(1)}$	149,7 (4)
$\text{N}_{(3)}-\text{Fe}_{(1)}-\text{N}_{(4)}$	84,2 (3)		

Déviations par rapport au plan moyen de $(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)}-\text{N}_{(3)}-\text{N}_{(4)}) = 0,2764$

Comme indiqué sur les Figures III.11, III.12 et dans le Tableau III.5, l'isomère **10.b** est un composé moléculaire dans lequel l'atome de fer est hexacoordiné, avec aux sommets quatre atomes d'azote ($N_{(1)}$, $N_{(2)}$, $N_{(3)}$ et $N_{(4)}$) dans un plan équatorial ($\Delta = 0,0015 \text{ \AA}$), et deux atomes d'oxygène ($O_{(1)}$ et $O_{(4)}$) qui occupent une position apicale avec un angle $O_{(1)}\text{-Fe}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$ égal à $179,9 (6)^\circ$. Les angles $N_{(x)}\text{-Fe}_{(1)}\text{-N}_{(x+1)}$ et $N_{(x)}\text{-Fe}_{(1)}\text{-N}_{(x+2)}$ ($x=1-3$) autour de l'ion métallique dans le plan équatorial ont une valeur moyenne égale à $90,0^\circ$ et $178,9^\circ$, respectivement; par ailleurs, les angles $N_{(1/4)}\text{-Fe}_{(1)}\text{-O}_{(1/4)}$ sont égaux à $90,0^\circ$, en moyenne. L'ensemble de ces données indiquent une géométrie octaédrique peu déformée autour du fer (II) dans **10.b**. Les valeurs des distances $\text{Fe}_{(1)}\text{-O}_{(1/4)}$ ($\sim 2,311 \text{ \AA}$) laissent présager une liaison fer-oxygène relativement faible d'un fer (II) haut spin.

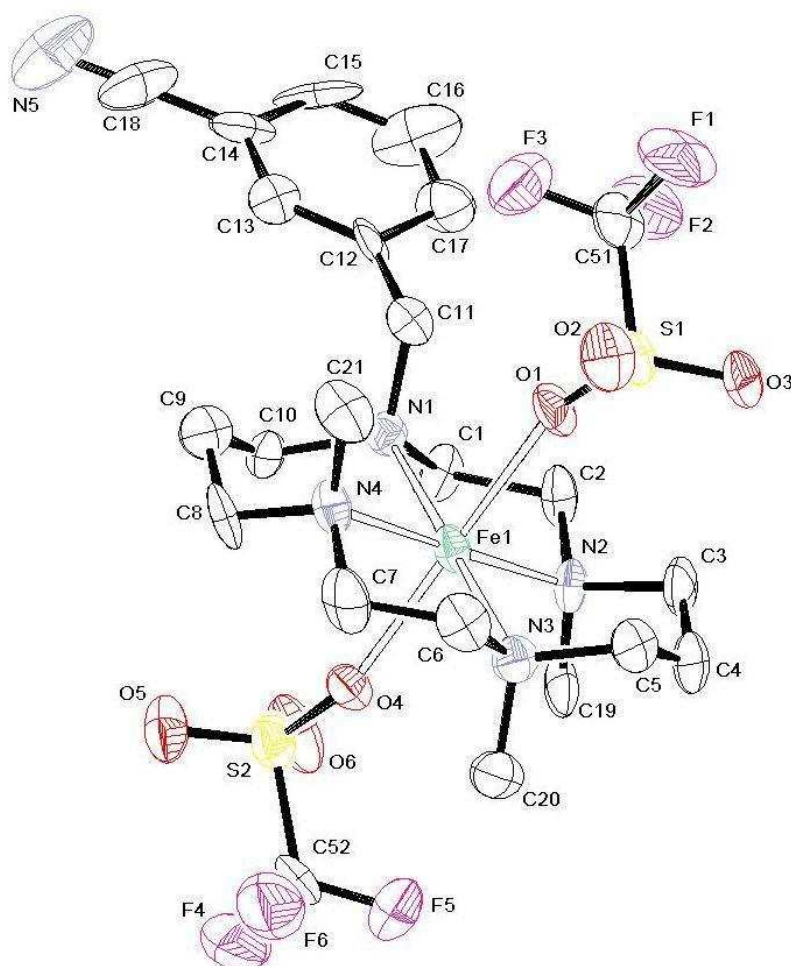


Figure III.11 Représentation ORTEP du complexe $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{L}^{12})]$ (**10.b**). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

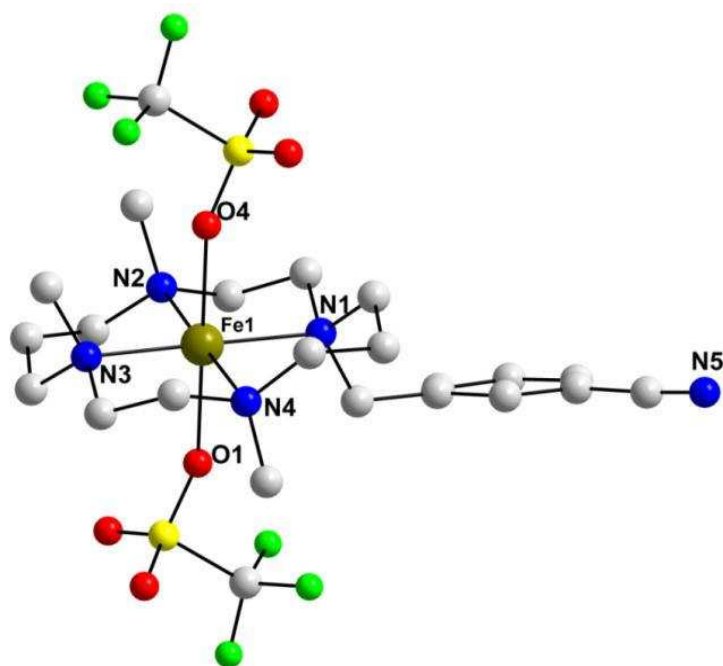


Figure III.12 Représentation "Ball & Stick" du complexe $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{L}^{12})]$ (**10.b**). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Tableau III.5 Sélection de longueurs de liaisons (Å) et valeurs d'angles (deg) dans **10.b**.

Distances de liaisons (Å)			
Fe ₍₁₎ -N ₍₁₎	2,208 (15)	S ₍₁₎ -O ₍₁₎	1,449 (13)
Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	2,171 (15)	S ₍₁₎ -O ₍₂₎	1,444 (14)
Fe ₍₁₎ -N ₍₃₎	2,167 (16)	S ₍₁₎ -O ₍₃₎	1,433 (13)
Fe ₍₁₎ -N ₍₄₎	2,176 (15)	S ₍₂₎ -O ₍₄₎	1,458 (13)
Fe ₍₁₎ -O ₍₁₎	2,311 (12)	S ₍₂₎ -O ₍₅₎	1,407 (14)
Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	2,312 (12)	S ₍₂₎ -O ₍₆₎	1,444 (14)
Angles (°)			
N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₂₎	86,6 (6)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₁₎	86,4 (5)
N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₃₎	179,3 (7)	N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	93,6 (5)
N ₍₁₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₄₎	92,0 (6)	N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₁₎	90,9 (5)
N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₃₎	94,1 (6)	N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	88,9 (5)
N ₍₂₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₄₎	178,5 (7)	N ₍₃₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₁₎	93,4 (5)
N ₍₃₎ -Fe ₍₁₎ -N ₍₄₎	87,3 (6)	N ₍₃₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	56,7 (5)
Fe ₍₁₎ -O ₍₁₎ -S ₍₁₎	156,9 (8)	N ₍₄₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₁₎	88,9 (5)
Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎ -S ₍₂₎	157,6 (8)	N ₍₄₎ -Fe ₍₁₎ -O ₍₄₎	91,2 (5)

Déviations par rapport au plan moyen de (N₍₁₎-N₍₂₎-N₍₃₎-N₍₄₎) = 0,0015

b) Caractérisations spectroscopiques des complexes **9** et **10**

Le Tableau III.3 regroupe les données spectroscopiques obtenues pour les complexes **9** et **10** à l'état solide (IR) et en solution (RMN, UV-Vis, MS). Les données sont très comparables, de ce fait on pourrait conclure que leurs structures sont similaires. Le problème est que seule la structure de **10** a pu être établie, à l'état solide, par diffraction des rayons X et, comme indiqué ci-dessus, deux types de cristaux correspondant à deux isomères ont été obtenus pour ce composé, ce qui rend difficile de proposer une solution évidente quant à l'identification structurale de **9** *via* celle de **10**. Néanmoins, la comparaison des spectres RMN du proton des complexes paramagnétiques **9** et **10** (Tableau III.5), indique la présence d'un seul isomère en solution pour chacun de ces deux composés. La RMN du fluor (^{19}F) du complexe **10** pourrait, a priori, être un outil efficace pour différencier les ions triflate libres de ceux coordonnés à un métal et donc de permettre d'identifier l'isomère très majoritaire de **10**. En effet, pour des complexes contenant CF_3SO_3^- , le fluor résonne vers -70 ppm (par rapport à CF_3Cl) dans l'ion triflate libre, et entre -20 et -40 ppm si l'anion est coordonné à un centre métallique.^{[35],[36]} La résolution du spectre du fluor (^{19}F) de **10**, solubilisé dans CD_2Cl_2 , est faible et donc aucune résonance n'a été détectée avec certitude dans ce solvant. Par contre, quand une poudre du complexe **10** est solubilisée dans CD_3CN le spectre est caractérisé par un fin singulet à -77,7 ppm (Figure III.13). Un tel déplacement chimique indique donc la présence dans la solution d'un ion triflate libre (contre-anion). Pour **10.a**, $[\text{Fe}(\text{OTf})(\text{L}^{12})](\text{OTf})$, deux résonances seraient attendus, l'une vers -70 ppm correspondant à l'ion triflate libre (contre-anion), l'autre entre -20 et -40 ppm attribuable au groupement triflate coordonné au fer *via* un atome d'oxygène. Mais on notera que dans **10.a**, la liaison $\text{Fe}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ est forte (voir ci-dessus, Tableau III.4), ce qui rend peu probable une décoordination du triflate lors de sa solubilisation dans CD_3CN . A contrario, dans **10.b**, les liaisons $\text{Fe}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ et $\text{Fe}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$ sont faibles, voire très faibles (Tableau III.5), ce qui permet d'envisager une décoordination rapide des deux groupements triflates lors de sa solubilisation dans ce solvant, ceci expliquerait qu'un seul pic soit noté sur le spectre RMN du fluor de **10** à -77,7 ppm. Une telle observation suggère que l'isomère très majoritaire dans **10** serait **10.b** ($[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^{12})]$). La présence sur le spectre IR de **10**, à l'état solide, de cinq bandes d'absorption intenses entre 1282 et 1030 cm^{-1} , attribuables à des vibrations $\nu(\text{C-F})$ des groupements CF_3 des ions triflate, concorderait bien avec une structure moléculaire correspondant à celle de **10.b**. En effet, le spectre infrarouge de **10** dans la région des vibration $\nu(\text{C-F})$ possède une allure tout à fait comparable à celles de

complexes moléculaires du cobalt, $[\text{Co}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu\text{-SMe})_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)_2]$, CH_2Cl_2 , et $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\{\text{C}_4(\text{CF}_3)_4(\text{Co})\}]$, contenant des groupements trifluorométhyl, précédemment décrits dans la littérature.^{[37], [38]} En résumé, l'ensemble des résultats reportés ci-dessus suggère que l'isomère très majoritaire dans **10** serait **10.b**. L'hypothèse d'une structure moléculaire de **9** à l'état solide, i.e. $[\text{FeCl}_2(\text{L}^{12})]$, nous semble probable du fait des caractéristiques spectroscopiques similaires pour **9** et **10** (Tableau III.2; Figure III.13).

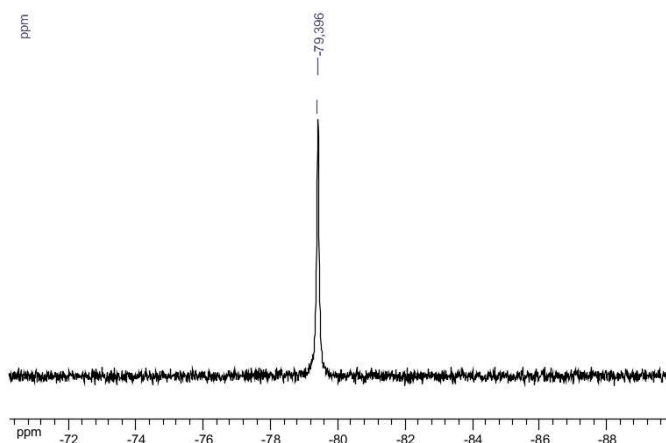


Figure III.13 Spectre RMN du ^{19}F enregistré dans CD_3CN , à température ambiante.

Les spectres RMN du ^1H des complexes paramagnétiques **9** et **10**, enregistrés dans l'acétonitrile deutéré à température ambiante, quoique différenciés, présentent de grandes similitudes entre eux (Figure III.14 et Tableau III.2), avec présence, en particulier, de pics larges déblindés attribués aux hydrogènes de groupements " CH_2 " en α du cyclam, ceux-ci étant les protons les plus proches de la première sphère de coordination du métal. Des pics plus blindés, notés vers 13 ppm, seraient dus à des protons de groupements " CH_2 " en position β du cyclam. Les résonances observées à des valeurs négatives de δ pourrait en correspondre aux protons situés dans la deuxième sphère de coordination du métal.

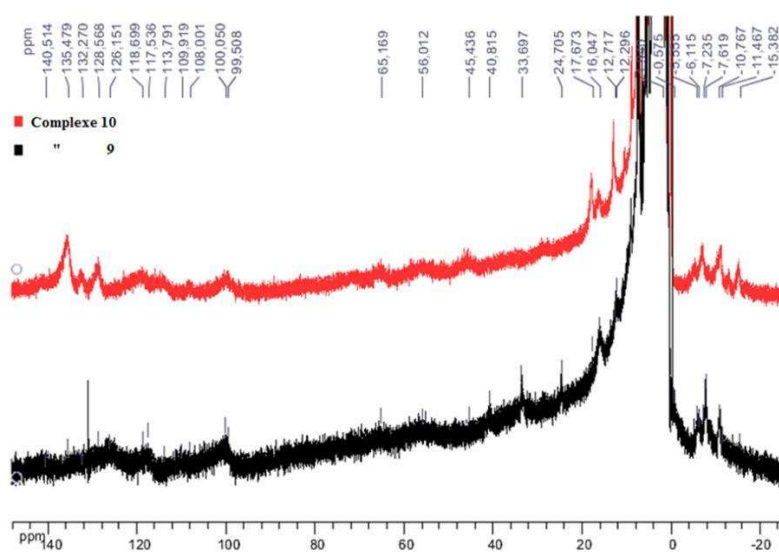


Figure III.14 Spectres RMN du proton paramagnétique des complexes **9** (—) et **10** (—) dans CD_3CN , à température ambiante.

La comparaison des spectres IR de **9** et **10**, à l'état solide, avec celui du ligand L^{12} (Figure III.15) montre un déplacement notable des pics de vibration $\nu(\text{C-H})$ des groupements " CH_2 " et " CH_3 " du cyclam lors de sa complexation avec les sels de fer (II). Ces données indiquent la formation de liaisons fer-azote du cyclam. L'examen des spectres de ces deux complexes révèle également la présence de bandes larges vers 3500 cm^{-1} caractéristiques des vibrations $\nu(\text{OH})$, indiquant la présence de molécules d'eau cocrystallisées dans **9** et **10**.

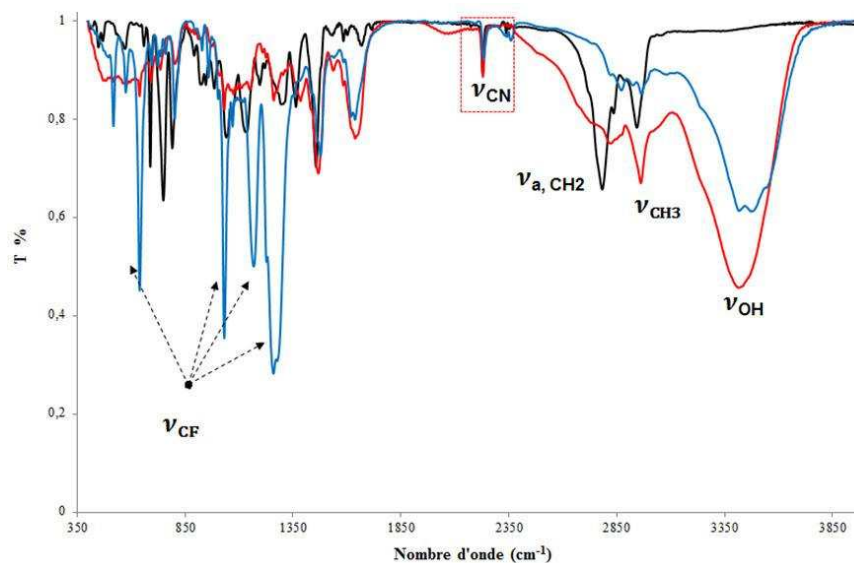


Figure III.15 Spectres IR du ligand L^{12} (—), de **9** (—), et de **10** (—).

Enfin, l'analyse des spectres de masse des complexes **9** et **10** indique la présence de pics de rapport de masse sur charge de 448,19 et 562,2, respectivement, avec un profil isotopique identique à celui calculé pour une espèce monocationique du fer (II) $[\text{FeX}(\text{L}^{12})]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, CF_3SO_3^-) (Figure III.16, dans le cas de **9**). Ce résultat suggère que la mise en solution (CH_3CN) de ces deux complexes s'accompagne de la libération d'un anion avec formation des dérivés ioniques $[\text{FeX}(\text{L}^{12})](\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, CF_3SO_3^-). Ceci a été confirmé pour le complexe **9** par la mesure de sa conductimétrie dans l'acétonitrile ($\Lambda = 168 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$).^[39]

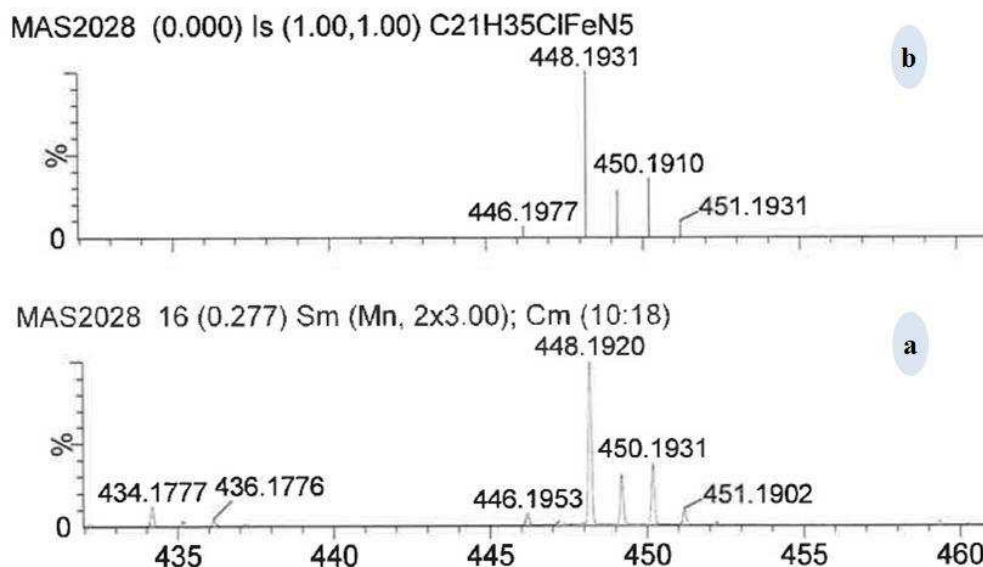


Figure III.16 Spectres de masse (ESI, mode positif) du complexe **9** : (a) expérimental, (b) simulé [$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClFeN}_5$, $m/z_{\text{mes}} = 448,1920$, $m/z_{\text{théo}} = 448,1928$; erreur en ppm = 3,5].

c) Caractérisation électrochimique de **9**

Le voltammogramme du complexe **9**, $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{L}^{12})](\text{Cl})$, enregistré dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte, est caractérisé par un pic anodique irréversible à 0,71 V vs Fc à $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ (Figure III.17). L'augmentation de la vitesse de balayage ne modifie pas le comportement électrochimique, le pic d'oxydation restant irréversible. La variation du courant du pic anodique (i_{pa}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire. De plus, le potentiel de pic anodique (E_{pa}) augmente avec la vitesse de balayage. Le processus électrochimique observé présente ainsi des caractéristiques associées à un mécanisme de type EC, c'est-à-dire une oxydation conduisant à une espèce instable à l'échelle de temps de la voltammétrie.

Afin de déterminer l'espèce présente en solution, nous avons réalisé des études électrochimiques complémentaires dans l'acétonitrile en réalisant un titrage soit à partir du sel métallique FeCl_2 (ajout de ligand L^{12}), ou bien à partir du ligand L^{12} (ajout de FeCl_2). Le sel

FeCl₂ est caractérisé en voltammétrie par deux pics d'oxydation à -0,20 V et 0,25 V (Fe(II)-Fe(III)) et un seul pic de réduction à -0,30 V sur le balayage retour. L'absence de pic à 0,62 V, correspondant à l'oxydation d'ions Cl⁻ en solution, démontre bien la coordination des ions chlorure au Fe(II) dans MeCN. L'ajout progressif d'une solution du ligand L¹² jusqu'à un équivalent induit la disparition des deux pics d'oxydation du complexe et l'émergence de deux pics en oxydation à 0,45 V et 0,60 V. Le balayage retour fait apparaître deux pics de réduction à 0,30 V et -0,40 V. L'opération inverse consistant à partir du ligand et à ajouter un équivalent de FeCl₂, abouti au même type de réponse voltammétrique. La variation de la vitesse de balayage montre que le pic de réduction à -0,40 V disparaît à vitesses élevées. L'analyse voltammétrique semble ainsi montrer la formation de l'espèce [Fe(Cl)(L¹²)]⁺ en solution dont le potentiel d'oxydation se situe à 0,45 V. La présence d'ions Cl⁻ est mise en évidence par le pic anodique à 0,60 V.

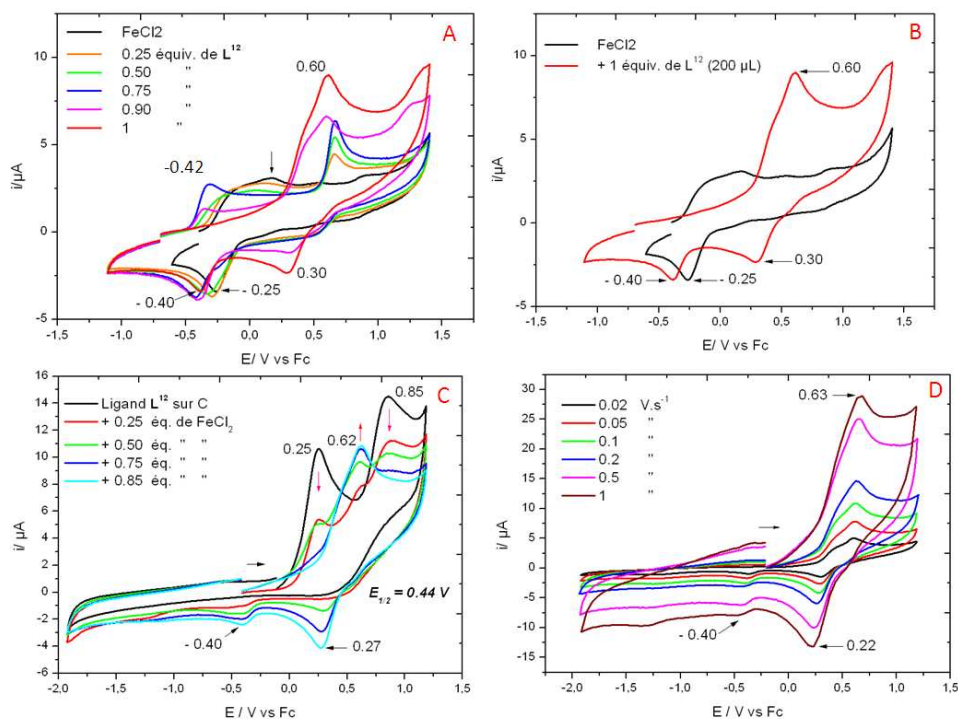


Figure III.17 Voltammogrammes cycliques dans CH₃CN/NBu₄PF₆ 0,1 M sur électrode de carbone vitreux, **A**) et **B**) d'une solution du sel FeCl₂, à laquelle on ajoute progressivement (jusqu'à 1 équiv.) le ligand L¹² ($v = 0,1$ V/s); **C**) d'une solution du ligand L¹² à laquelle on ajoute progressivement (jusqu'à 1 équiv.) le sel FeCl₂ ($v = 0,1$ V/s); **D**) de la solution du ligand L¹² après ajout d'un équivalent de sel FeCl₂ ($0,02$ V/s $< v < 1$ V/s).

d) Caractérisation électrochimique de **10**

Des études similaires ont été réalisées en utilisant le sel métallique Fe(OTf)₂ afin de s'affranchir de l'oxydation des ions chlorures. Le sel Fe(OTf)₂ présente un pic de réduction à

-1,70 V (Fe(II)/Fe(I)), le pic d'oxydation Fe(II)/Fe(III) n'étant pas détecté dans la fenêtre électrochimique (Figure III.18). L'ajout de ce sel métallique sur une solution du ligand L^{12} en quantité stoechiométrique, aboutit à la diminution des deux pics d'oxydation associés au ligand (0,25V et 0,86 V). On note également l'apparition d'un pic d'oxydation principal à 1,25 V, et d'un pic de réduction à -1,60 V. Ce résultat suggère la formation du complexe **10** en solution sous la forme $[Fe(X)(L^{12})]^{2+}$ ($X = OTf$). La différence de potentiel d'oxydation par rapport au complexe $[Fe(Cl)(L^{12})]^+$, dans les mêmes conditions expérimentales, peut s'expliquer par l'effet donneur du chlorure coordonné au fer.

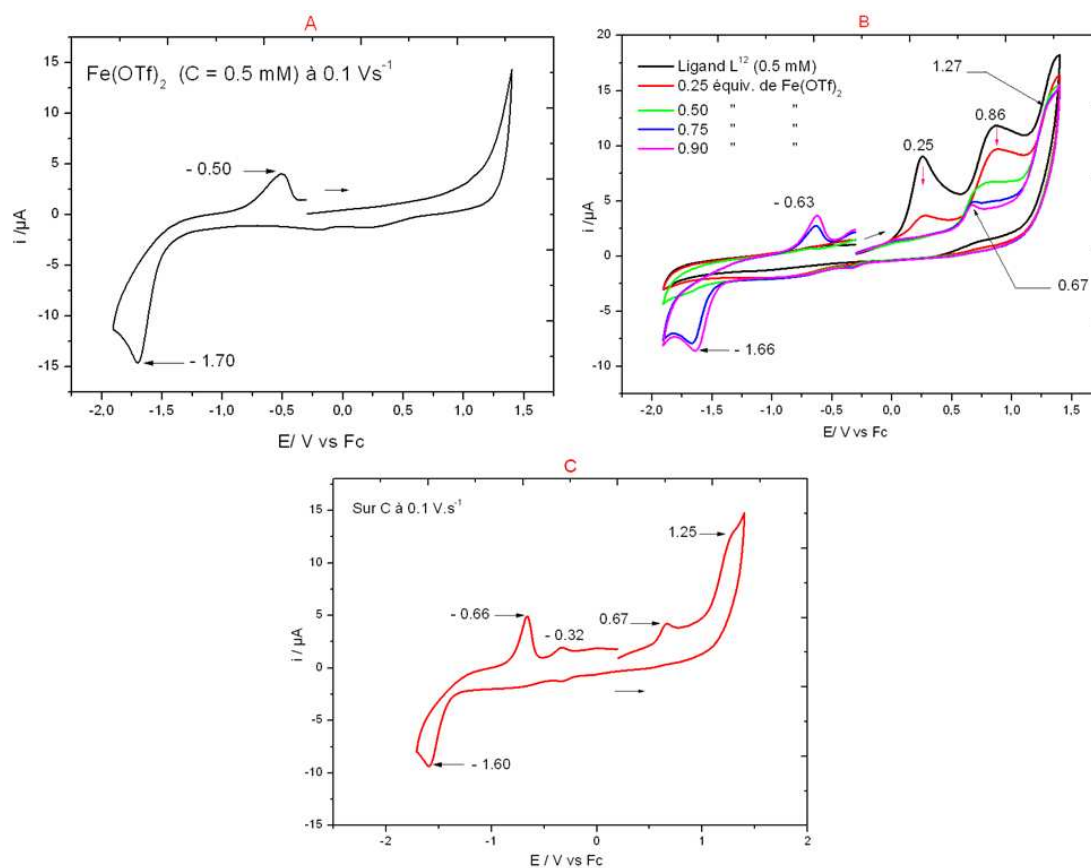


Figure III.18 Voltammogrammes cycliques dans CH_3CN/NBu_4PF_6 0,1 M sur électrode de carbone vitreux, **A**) d'une solution du sel $Fe(OTf)_2$; **B**) d'une solution du ligand L^{12} à laquelle on ajoute progressivement (jusqu'à 1 équiv.) le sel $Fe(OTf)_2$ ($v = 0,1 V/s$) ; **C**) de la solution du ligand L^{12} après ajout d'un équivalent de sel $Fe(OTf)_2$ ($v 0,1 V/s$).

Tableau III.6 Données électrochimiques (E / V vs Fc, $v = 0,1$ V/s) des complexes **9**, **10**, de NBu_4Cl et FeCl_2 dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ 0.1 M.

	CH_3CN	
	E_{pa}	E_{pc}
NBu_4Cl	0,62	0,38
FeCl_2	a	-0,25
$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	-0,50	-1,72
$[\text{FeCl}_2(\text{L}^{12})$ (9)	0,60	0,30
$[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^{12})$ (10)	1,25	a

^a Non déterminé

2.2 Synthèse et caractérisation des complexes du fer(II) porteur du ligand L^{14}

2.2.1 Synthèse des complexes du fer(II) avec L^{14}

Nous allons dans ce paragraphe étudier la réaction de FeCl_2 avec L^{14} , qui possède deux sites potentiels de coordination. Cette réaction, effectuée à température ambiante dans l'acétonitrile, par addition d'un équivalent de L^{14} au chlorure de fer (II), conduit à la formation, après traitements, d'un complexe **11** sous la forme d'une poudre marron (Schéma III.5; voir partie Expérimentale). Des essais de cristallisation du/des produits de la réaction n'ont pas abouti à la formation de monocristaux de **11**. Cependant, au cours de cette opération quelques cristaux d'un produit **11'** ont pu être isolés et analysés par diffraction des rayons X (voir ci-dessous). Comme le montrera l'étude de sa structure, **11'** résulte de la réaction de FeCl_2 avec des traces de pyridinyl-méthanol, un produit de dégradation d'un pyridine - carboxaldehyde, réactif utilisé pour la synthèse de L^{14} , par réduction par le triacytoxyborohydrure de sodium ; le pyridinyl-méthanol était resté à l'état de traces avec L^{14} . Le complexe **11'** a été séparé de **11** par cristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 -éther, et il a été obtenu en très faible quantité, ce qui fait que ce composé n'a été caractérisé que par sa structure, obtenue par diffraction des rayons-X (voir ci-dessous) et ne sera donc pas étudié plus en avant. Quant au complexe **11**, obtenu avec un assez bon rendement (~ 58 %), il sera, en l'absence de monocristaux, caractérisé par son analyse élémentaire et différentes méthodes spectroscopiques.

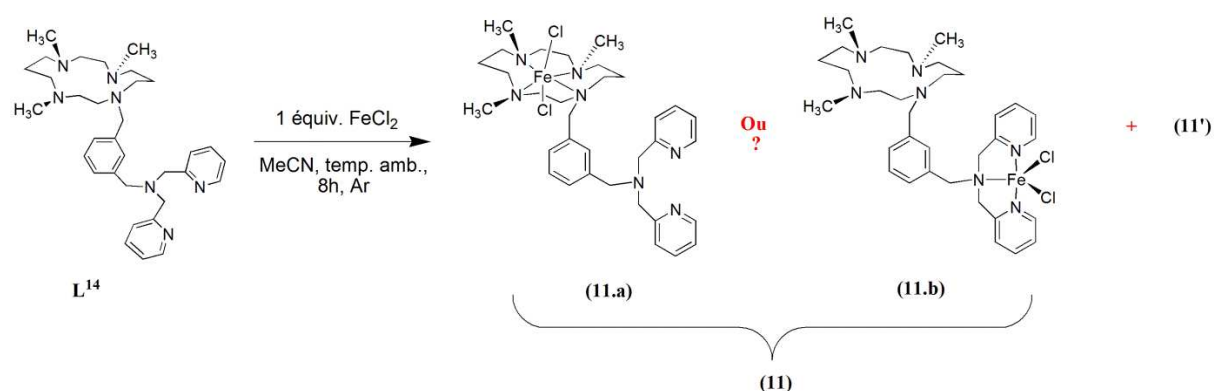


Schéma III.5 Synthèse de complexes mono (11) et polymétallique (11') du fer (II).

2.2.2. Caractérisation des complexes de Fe(II) 11 et 11'

a) Complexe 11

Aucune information sur la nature du complexe **11** n'a pu être obtenue à partir de la **RMN ¹H paramagnétique** de ce composé. En effet, aucun pic n'est observé sur son spectre dans la région attendue pour une espèce paramagnétique pour laquelle le moment magnétique effectif, obtenu par la méthode d'Evans ^{[40],[41]}, est ici de 1,02 μB . Une telle absence de résonance est surprenante mais a déjà été observée dans la littérature pour des composés paramagnétiques. Comme suggéré sur le schéma III.5, les deux structures *a priori* les plus évidentes pour **11** sont celles de **11.a** et **11.b**, avec coordination des quatre atomes d'azote du groupe cyclam ou des trois atomes d'azote du groupement DPA du ligand **L¹⁴** à l'atome de fer (II), ainsi que la coordination des ions chlorure.

L'analyse élémentaire de **11** (voir résultats dans la partie expérimentale) confirme la formulation, $[\text{FeCl}_2(\text{L}^{14})], 2\text{HCl}, 1\text{H}_2\text{O}$, indiquée dans le schéma III.5, en notant cependant que le composé cristallise avec deux molécules de chlorure d'hydrogène et une molécule d'eau, qui proviennent du solvant et de l'hydrolyse partielle de FeCl_2 .

Sur le spectre **Infra-rouge** du solide **11** (Figure III.19) on note vers 3380 cm^{-1} une bande forte et large, caractéristique d'une vibration ν (OH) de l'eau, confirmant ainsi la présence d'une telle molécule dans ce complexe, comme indiqué par l'analyse élémentaire. Par ailleurs, nous avons noté sur ce spectre des bandes d'intensités moyennes vers 2950 et 2800 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'élongation de liaisons C-H de groupes méthyle (CH_3) et aliphatique (e.g. " CH_2 " du cyclam). Ces données ne permettent pas de conclure définitivement

sur le type de structure du complexe mononucléaire **11** à l'état solide. D'autre part, les études en solution par spectroscopie UV-visible et électrochimie n'ont pas permis d'apporter des compléments d'information à ce sujet. Des études complémentaires sont nécessaires.

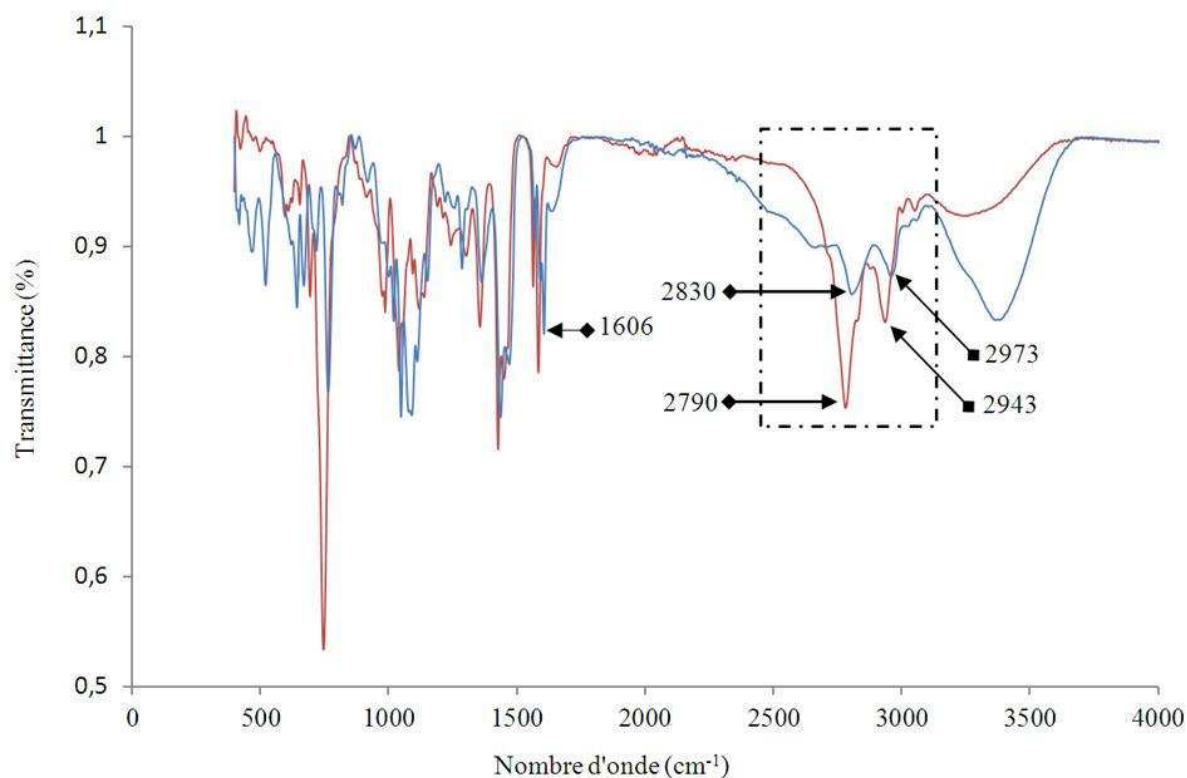


Figure III.19 Spectre infrarouge du complexe **11** (—) à l'état solide, comparé à celui du ligand **L¹⁴** (—).

*b) Complexe **11'***

Le complexe **11'** cristallise sous la forme d'un métalla-couronne de deux unités asymétriques, de formulation cyclo-bis[(Cl)Fe₂{K¹(N):K²(O), μ(O)-(OCH₂C₅H₄N)}{K¹(N):K²(O), μ(O)-(OCH₂CH₄N)}₂ μ-{FeCl₂(μ-O)(μ-OCH₃)}], 3CH₂Cl₂, représentées sur la Figure III.20. Sur cette figure les trois molécules de dichlorométhane de cristallisation ne sont pas indiquées par souci de clarté, mais elles le sont sur la Figure III.21 qui permet une meilleure vision de la géométrie d'une unité asymétrique contenant une demi-molécule d'indice (a) et une demi-molécule d'indice (b), avec les trois molécules de CH₂Cl₂. Une vue générale du métalla-couronne **11'**, dont nous allons décrire la structure obtenue par diffraction des rayons X, est représentée sur la Figure III.22. Un choix de distances interatomiques et d'angles est reporté dans les Tableaux III.7 et III.8, respectivement.

Dans ce complexe **11'**, les deux demi-molécules d'indice (a) et celles d'indice (b) possèdent un centre de symétrie. Les deux atomes Fe_(1a) et Fe_(1b) sont liés à deux atomes d'azote et trois atomes d'oxygène de trois ligands 2-pyridine-méthanolato selon le mode K²(O,N), deux de ces groupements sont pontés entre Fe₍₁₎ et Fe₍₂₎ par leur atome d'oxygène. Les atomes Fe_(2a) et Fe_(2b) sont liés, quant à eux, à un atome de chlore terminal, à un atome d'azote et d'oxygène du groupement 2-pyridine-méthanolato, ponté (O) entre Fe₍₁₎ et Fe₍₂₎, à un atome d'oxygène d'un deuxième groupement pyridine-méthanolato, lui-même ponté entre Fe₍₁₎ et Fe₍₂₎, et enfin à deux groupes oxo et méthoxo pontés entre Fe₍₂₎ et Fe₍₃₎. Dans le métalla-couronne **11'** les deux atomes Fe₍₃₎ sont liés à deux atomes de chlore terminaux et à trois atomes d'oxygène d'un groupement μ-oxo et deux groupements μ-méthoxo ponté entre Fe_(2a), Fe_(3a) et Fe_(1'a), d'un groupement pyridine-méthanolato ponté entre Fe_(3a) et Fe_(1'a) et d'un ligand méthoxo ponté entre Fe_(2a) et Fe_(3a) (Figure III.23). L'atome Fe₍₁₎ possède une géométrie pyramide à basse carrée distordue avec un paramètre d'Addison ^[34] τ égal à 0,25. Quant à l'atome Fe₍₂₎, il est situé dans un environnement octaédrique déformé. L'atome Fe₍₃₎ possède dans le métalla-couronne une géométrie pyramide pentagonale (Tableau III.8). Les distances Fe₍₁₎-Fe₍₂₎ sont identiques dans les deux entités (a) et (b) et égales à 3,175 Å (Figure III.21 et Tableau III.7), les valeurs de telles distances indiquent une forte interaction entre ces deux centres métalliques. Les longueurs de liaisons Fe₍₂₎-Fe₍₃₎ de 3,043 et 3,042 Å sont d'ordre 1 entre ces deux atomes de fer. À l'exception des longueurs de liaisons Fe-O₍₃₎ (Δ_(a, b) = 0,022 Å), les autres distances Fe-O sont très proches (Δ_(a, b) = 0,002 Å) dans les demi-molécules d'indices (a) et (b). Par contre, ces différences sont beaucoup plus importantes pour les liaisons Fe-N (Δ_(a, b) ~ 0,010 Å) et qui, en conséquence, sont majoritairement responsables de l'asymétrie dans **11'**. Enfin, les distances Fe-N, Fe-O et Fe-Cl sont de l'ordre de grandeur attendu pour des liaisons d'ordre 1.

Le complexe **11'**, possède une structure moléculaire originale. Ses propriétés et sa synthèse directe mériteraient d'être étudiées plus en avant, ultérieurement.

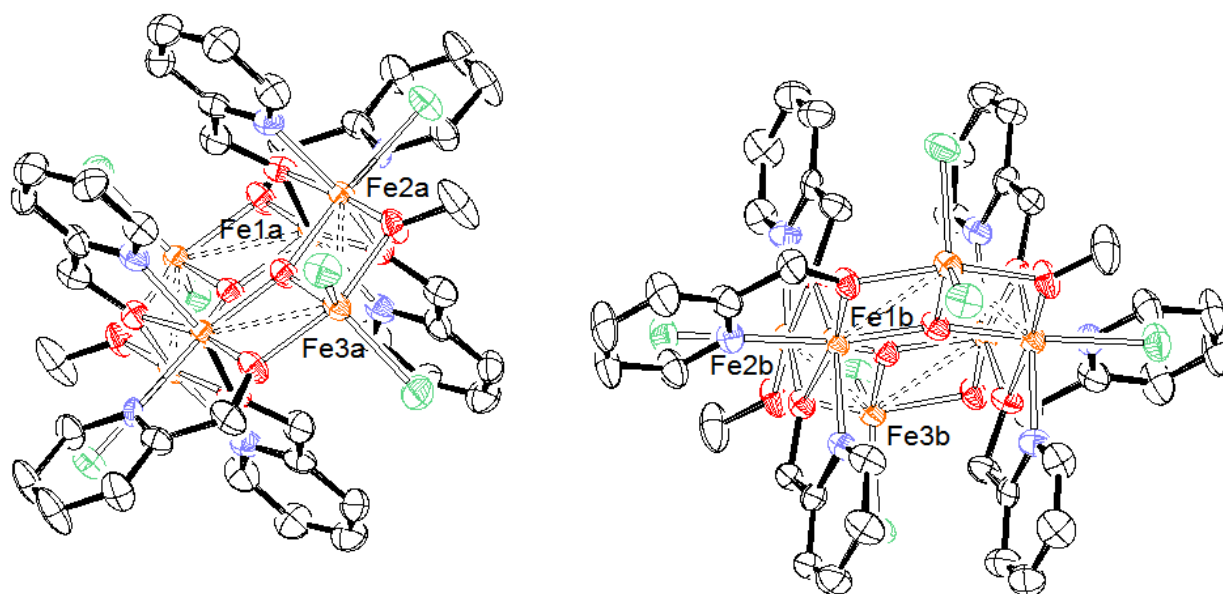


Figure III.20 Représentation ORTEP de deux unités asymétriques du complexe 11'. Les molécules du solvant et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

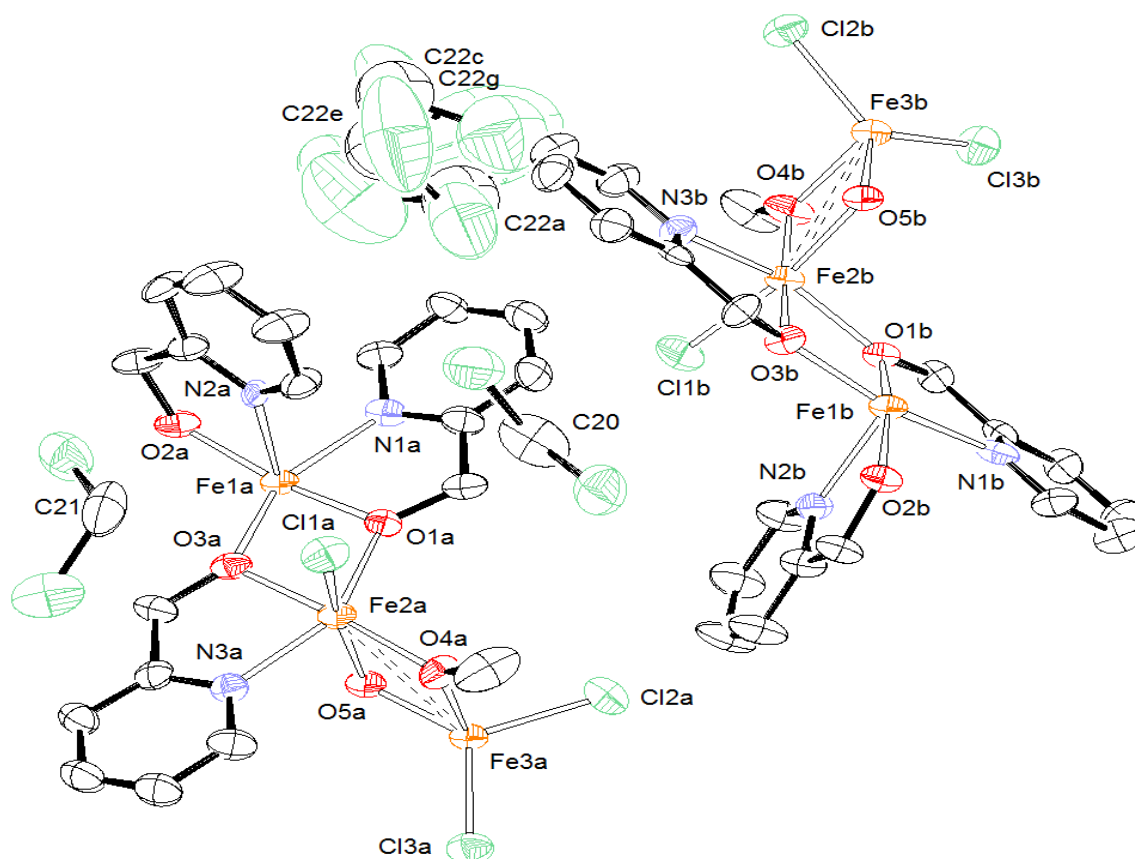


Figure III.21 Représentation ORTEP d'une unité asymétrique du complexe 11'. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

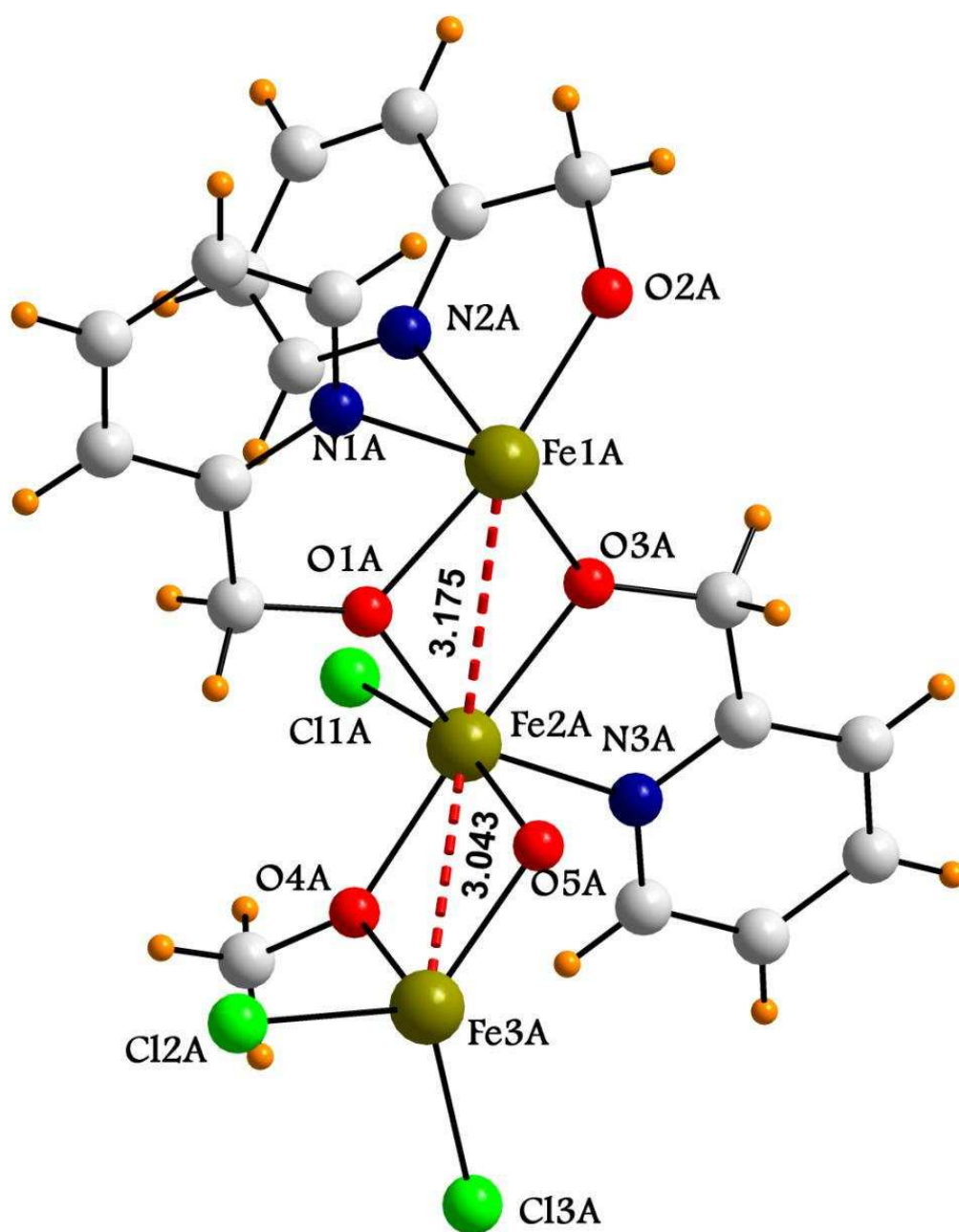


Figure III.22 Modèle "Ball &Stick" d'une unité asymétrique du complexe **11'**, indiquant les distances Fe----Fe.

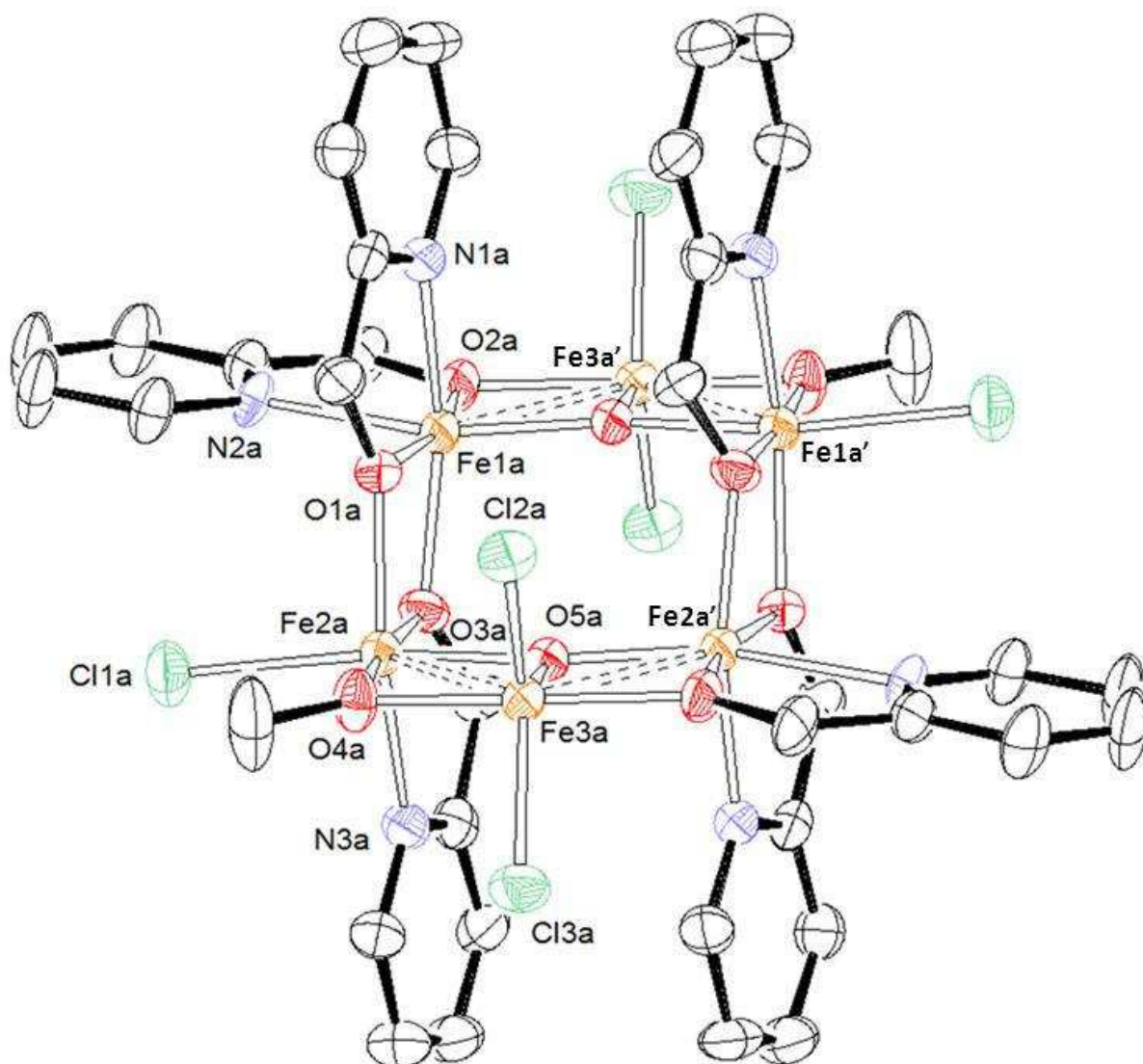


Figure III.23 Représentation ORTEP de la métalla-couronne (**11'**) d'une molécule d'indice (**a**), issue d'une symétrie -1. Les molécules du solvant et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Tableau III.7 Longueurs de liaisons (Å) du complexe **11'**

Distances de liaison (Å)			
Molécule indice <i>a</i>		Molécule indice <i>b</i>	
Fe _(1a) -Fe _(2a)	3,175	Fe _(1b) -Fe _(2b)	3,175
Fe _(1a) -Fe _(2a)	3,043	Fe _(1b) -Fe _(3b)	3,043
Fe _(1a) -N _(1a)	2,130 (6)	Fe _(1b) -N _(1b)	2,149 (5)
Fe _(1a) -N _(2a)	2,215 (5)	Fe _(1b) -N _(2b)	2,213 (5)
Fe _(1a) -O _(1a)	2,015 (5)	Fe _(1b) -O _(1b)	2,010 (4)
Fe _(1a) -O _(2a)	1,974 (5)	Fe _(1b) -O _(2b)	1,985 (4)
Fe _(1a) -O _(3a)	1,975 (4)	Fe _(1b) -O _(3b)	2,019 (4)
Fe _(2a) -N _(3a)	2,143 (6)	Fe _(2b) -N _(3b)	2,153 (5)
Fe _(2a) -O _(1a)	2,003 (4)	Fe _(2b) -O _(1b)	2,006 (4)
Fe _(2a) -O _(3a)	2,025 (5)	Fe _(2b) -O _(3b)	2,019 (4)
Fe _(2a) -O _(4a)	1,986 (5)	Fe _(2b) -O _(4b)	1,986 (4)
Fe _(2a) -O _(5a)	1,961 (4)	Fe _(2b) -O _(5b)	1,959 (4)
Fe _(2a) -Cl _(1a)	2,376 (16)	Fe _(2b) -Cl _(1b)	2,380 (2)
Fe _(3a) -O _(4a)	1,965 (4)	Fe _(3b) -O _(4b)	1,961 (5)
Fe _(3a) -O _(5a)	1,942 (5)	Fe _(3b) -O _(5b)	1,933 (4)
Fe _(3a) -Cl _(2a)	2,250 (2)	Fe _(3b) -Cl _(2b)	2,269 (2)
Fe _(3a) -Cl _(3a)	2,2661 (18)	Fe _(3b) -Cl _(3b)	2,2477 (19)
O _(4a) -C _(19a)	1,423 (8)	O _(4b) -C _(19b)	1,409 (8)

Tableau III.8 Valeurs d'angles (deg) dans 11'

Distances de liaison (Å)			
Molécule indice <i>a</i>		Molécule indice <i>b</i>	
(Fe_{1a})		(Fe_{1b})	
N _(1a) -Fe _(1a) -O _(1a)	76,0 (2)	N _(1b) -Fe _(1b) -O _(1b)	75,93 (19)
N _(1a) -Fe _(1a) -O _(2a)	101,8 (2)	N _(1b) -Fe _(1b) -O _(2b)	101,29 (19)
N _(1a) -Fe _(1a) -O _(3a)	151,3 (2)	N _(1b) -Fe _(1b) -O _(3b)	151,11 (18)
N _(1a) -Fe _(1a) -N _(2a)	85,75 (19)	N _(1b) -Fe _(1b) -N _(2b)	85,9 (2)
N _(2a) -Fe _(1a) -O _(1a)	92,09 (19)	N _(2b) -Fe _(1b) -O _(1b)	92,08 (18)
N _(2a) -Fe _(1a) -O _(2a)	74,24 (19)	N _(2b) -Fe _(1b) -O _(2b)	74,20 (18)
N _(2a) -Fe _(1a) -O _(3a)	94,96 (17)	N _(2b) -Fe _(1b) -O _(3b)	95,1 (2)
O _(1a) -Fe _(1a) -O _(2a)	166,32 (6)	O _(1b) -Fe _(1b) -O _(2b)	166,23 (17)
O _(2a) -Fe _(1a) -O _(3a)	105,99 (19)	O _(2b) -Fe _(1b) -O _(3b)	106,78 (17)
O _(3a) -Fe _(1a) -O _(1a)	75,36 (18)	O _(3b) -Fe _(1b) -O _(1b)	75,18 (19)
(Fe_{2a})		(Fe_{2b})	
Cl _(1a) -Fe _(2a) -N _(3a)	89,22 (14)	Cl _(1b) -Fe _(2b) -N _(3b)	88,82 (17)
Cl _(1a) -Fe _(2a) -O _(1a)	94,22 (12)	Cl _(1b) -Fe _(2b) -O _(1b)	94,17 (13)
Cl _(1a) -Fe _(2a) -O _(3a)	97,41 (12)	Cl _(1b) -Fe _(2b) -O _(3b)	97,93 (14)
Cl _(1a) -Fe _(2a) -O _(4a)	87,74 (13)	Cl _(1b) -Fe _(2b) -O _(4b)	87,69 (14)
Cl _(1a) -Fe _(2a) -O _(5a)	165,08 (14)	Cl _(1b) -Fe _(2b) -O _(5b)	164,75 (13)
O _(5a) -Fe _(2a) -N _(3a)	89,95 (18)	O _(5b) -Fe _(2b) -N _(3b)	90,5 (2)
O _(5a) -Fe _(2a) -O _(1a)	93,84 (16)	O _(5b) -Fe _(2b) -O _(1b)	93,94 (18)
O _(5a) -Fe _(2a) -O _(3a)	96,83 (18)	O _(5b) -Fe _(2b) -O _(3b)	96,70 (17)
O _(5a) -Fe _(2a) -O _(4a)	77,88 (18)	O _(5b) -Fe _(2b) -O _(4b)	77,55 (17)
O _(1a) -Fe _(2a) -O _(4a)	107,3 (2)	O _(1b) -Fe _(2b) -O _(4b)	107,62 (18)
O _(3a) -Fe _(2a) -O _(1a)	74,52 (18)	O _(3b) -Fe _(2b) -O _(1b)	74,18 (16)
O _(3a) -Fe _(2a) -O _(4a)	174,42 (17)	O _(3b) -Fe _(2b) -O _(4b)	174,01 (18)
N _(3a) -Fe _(2a) -O _(1a)	150,4 (2)	N _(3b) -Fe _(2b) -O _(1b)	150,49 (18)
N _(3a) -Fe _(2a) -O _(3a)	75,9 (2)	N _(3b) -Fe _(2b) -O _(3b)	76,33 (19)
N _(3a) -Fe _(2a) -O _(4a)	102,2 (2)	N _(3b) -Fe _(2b) -O _(4b)	101,8 (2)
Fe _(2a) -O _(1a) -Fe _(1a)	104,4 (2)	Fe _(2b) -O _(1b) -Fe _(1b)	104,50 (17)
Fe _(2a) -O _(3a) -Fe _(1a)	105,1 (2)	Fe _(2b) -O _(3b) -Fe _(1b)	105,54 (17)
Fe _(2a) -O _(4a) -Fe _(3a)	100,75 (19)	Fe _(2b) -O _(4b) -Fe _(3b)	100,81 (17)
Fe _(2a) -O _(5a) -Fe _(3a)	102,48 (19)	Fe _(2b) -O _(5b) -Fe _(3b)	102,82 (19)

(Fe _{3a})		(Fe _{3b})	
Cl _(2a) -Fe _(3a) -O _(4a)	99,66 (15)	Cl _(2b) -Fe _(3b) -O _(4b)	96,43 (15)
Cl _(2a) -Fe _(3a) -O _(5a)	122,57 (15)	Cl _(3b) -Fe _(3b) -O _(4b)	99,86 (14)
Cl _(3a) -Fe _(3a) -O _(4a)	96,52 (14)	Cl _(3b) -Fe _(3b) -O _(5b)	122,40 (14)
Cl _(3a) -Fe _(3a) -O _(5a)	126,32 (14)	O _(4b) -Fe _(3b) -O _(5b)	78,73 (17)
O _(4a) -Fe _(3a) -O _(5a)	78,81 (17)	Cl _(2b) -Fe _(3b) -O _(3b)	111,20 (7)
Cl _(2a) -Fe _(3a) -Cl _(3a)	111,00 (8)		

2.3 Réactivité des complexes 9, 10 et 11 vis-à-vis d'oxydants chimiques

2.3.1 Réactivité des complexes 9 et 10; caractérisation des espèces intermédiaires μ -oxo difer (III)

De nombreuses études ont été menées afin d'obtenir des espèces oxo du fer (IV) à partir de complexes du Fe(II) avec des ligands pentadentates ou hexadentates de type amino-pyridine ou cyclam.^[21, 33] Un Fe(IV)-oxo est considéré comme un intermédiaire clé dans les cycles catalytiques de systèmes biologiques hémiques ou non hémiques à fer, générés à partir de la réaction de composés du fer(II) avec de l'oxygène^[9], ou avec un bon donneur d'oxygène (e.g. PhIO, m-CPBA, ou l'acide peracétique).^{[10, 20].^{[42].^[43]} Il est reconnu que la structure de complexes du fer (II) d'une part et le solvant d'autre part sont des facteurs importants pour la régénération d'espèce Fe(IV)-oxo par activation de l'oxygène.^[44] Par ailleurs, des espèces Fe^{III}-hydroperoxo de systèmes mononucléaires ont pu être générées par un oxydant fort, tel H₂O₂, en présence d'un réducteur et de protons.^[45] Ainsi, les complexes obtenus peuvent catalyser l'oxydation d'un substrat organique. Dans notre cas, l'étape préliminaire consistera à étudier la réactivité de nos complexes en présence des oxydants, H₂O₂ et O₂, à température ambiante, et à caractériser les espèces formées par spectroscopie d'absorption UV-visible.}

a) Réaction entre le complexe 9 et l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène

i) Réactivité de 9 vis-à-vis du dioxygène

Le spectre d'absorption du complexe 9 en l'absence d'oxygène (spectre bleu, Figure III.24) présente deux bandes d'absorptions situées à 283 nm ($\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 276 nm ($\epsilon = 10120 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuées aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$. La bande MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) qui correspond au transfert de charge des orbitales t_{2g} du Fe^{II} vers les orbitales π^* du ligand, responsable de la couleur de solution, n'est pas observée ici; ceci peut être dû à la faible concentration de la solution.

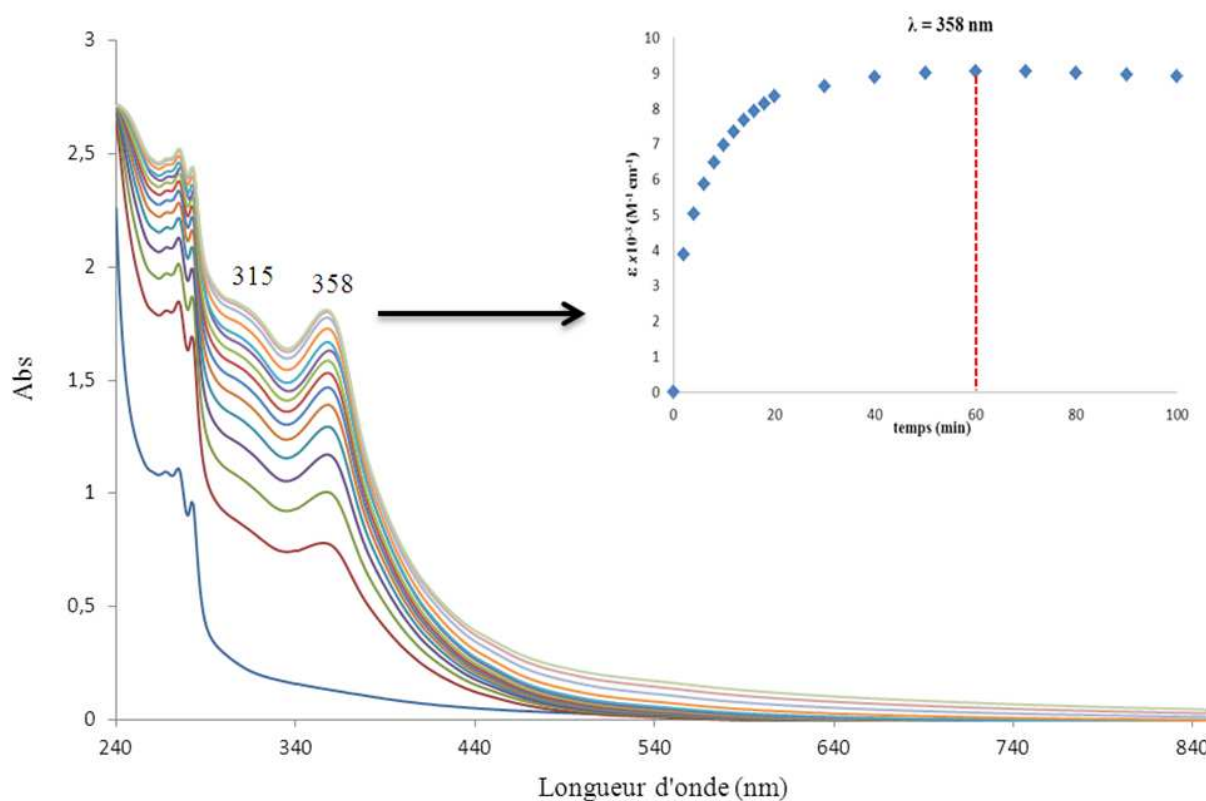


Figure III.24 Suivi par absorption UV-visible la réaction du complexe **9** (1 mM) dans l'acétonitrile en présence d'oxygène à température ambiante : 10 cycles (1 scan tous les 2 min), puis 50 cycles (1 scan tous les 10 min); insert: évolution de la bande à 358 nm en fonction du temps.

Le bullage de l'oxygène, pendant 5 min dans la cuve UV-visible, d'une solution acétonitrile de **9** initie l'apparition d'une bande d'absorption située vers 358 nm ($\epsilon = 7921 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et d'un épaulement de plus haute énergie ($\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$; $\epsilon = 9041 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), caractéristiques d'une espèce bis μ -oxo difer (III).^[46] La réactivité du complexe **9** est rapide puisqu'on atteint le maximum de l'absorption au bout de 60 min (Figure III.24-Insert). Il est important de noter que l'espèce finale a évolué progressivement après le passage d'un état intermédiaire caractérisé par la bande d'absorption intense à 358 nm (Tableau III.9).

Par comparaison, Thallaj^[47] a observé un phénomène identique au nôtre, lors de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{TPA})]$ avec de l'oxygène (bullage pendant 5 min dans l'acétonitrile); l'espèce finale est caractérisée par une bande d'absorption forte à 380 nm, et une seconde bande faible située vers 323 nm. L'analyse de cristaux de ce composé par diffraction des rayons X ont permis d'obtenir la structure de cette espèce, comme étant un complexe du bis μ -oxo du Fe(III). Les similitudes spectrales (UV-visible) de l'espèce dérivant de **9** ou de

[Fe^(II)Cl₂(TPA)]^[47] par oxydation, suggère la formation aussi, dans notre cas d'un composé μ -oxo du fer (III) (voir Schéma III.6).

Tableau III.9 Données spectroscopiques λ_{\max} /nm (ϵ_{\max} /M⁻¹.cm⁻¹) relatifs aux espèces issues de la réaction des complexes **9**, **10** et **11** avec O₂, H₂O₂, enregistrés dans CH₃CN.

	Sous Argon	Avec O ₂	Avec H ₂ O ₂	Réf
9	283 (12000)	358 (7921)	359 (3244)	Ce travail
	276 (10120)	315 (9041)	320 (2925)	
10	283 (12090)	a	337 (3931)	"
	275 (10082)		835 (478)	
11	258 (9100)	a	570 (504) ^b	"
	317 (3400)		354 (6640)	
			316 (9750)	

^a Non déterminé

^b Produit intermédiaire

ii) Réactivité de **9** vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène

L'ajout de 20 équivalents de peroxyde d'hydrogène dans la cuve UV-visible contenant une solution de **9** (0,5 mM) dans l'acétonitrile à température ambiante, initie l'apparition de deux bandes d'absorption, une à 359 nm ($\epsilon = 3244 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une seconde à 320 nm ($\epsilon = 2925 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure III.25). Si nous comparons les spectres UV-visible des produits de la réaction de **9** avec soit du dioxygène, soit du peroxyde d'hydrogène dans de l'acétonitrile nous constatons que l'allure des spectres est la même dans les deux cas (Figures III.24 et Figure III.25). Cette observation nous amène à conclure à des structures identiques ou très proches pour les deux produits obtenus à partir de **9** par réaction avec ces deux oxydants. Par ailleurs, comme discuté dans le paragraphe (i) ci-dessus, le produit formé par réaction de l'oxygène avec **9** peut être attribué à une espèce μ -oxo-difer (III), qui peut également être proposée pour le composé obtenu avec H₂O₂. En résumé, la réaction du complexe **9** avec les oxydants O₂ et H₂O₂ donne lieu à la formation d'une seule espèce μ -oxo-difer (III) (**9'**). A ce stade de l'étude, aucun intermédiaire n'a pu être isolé ni formellement caractérisé. Cependant, en comparant nos résultats avec ceux de Kurtz, Jr.^[46], de Cerdonio ou Branca et al.^{[48],[49]}, et de Bryliakov et al.^[50] nous suggérons, pour expliquer la formation de l'espèce μ -oxo difer (III) (**9'**), un mécanisme en trois ou quatre étapes décrit dans le Schéma III.6. L'identification de l'intermédiaire (*a*), dans la première étape, nous semble certaine au vu de la structure de **9** établie dans l'acétonitrile et discutée dans le paragraphe 3.1.2 ; (*a*) résulterait d'une substitution d'un ion chlorure par une molécule d'acétonitrile. Ce ligand (CH₃CN) est labile,

ce qui rend le complexe (a) apte à réagir avec de bons oxydants, tel O_2 et H_2O_2 . Les autres intermédiaires possibles [(b)-(e)] ont été proposés sur la base de données de la littérature.^{146, 48-50]}

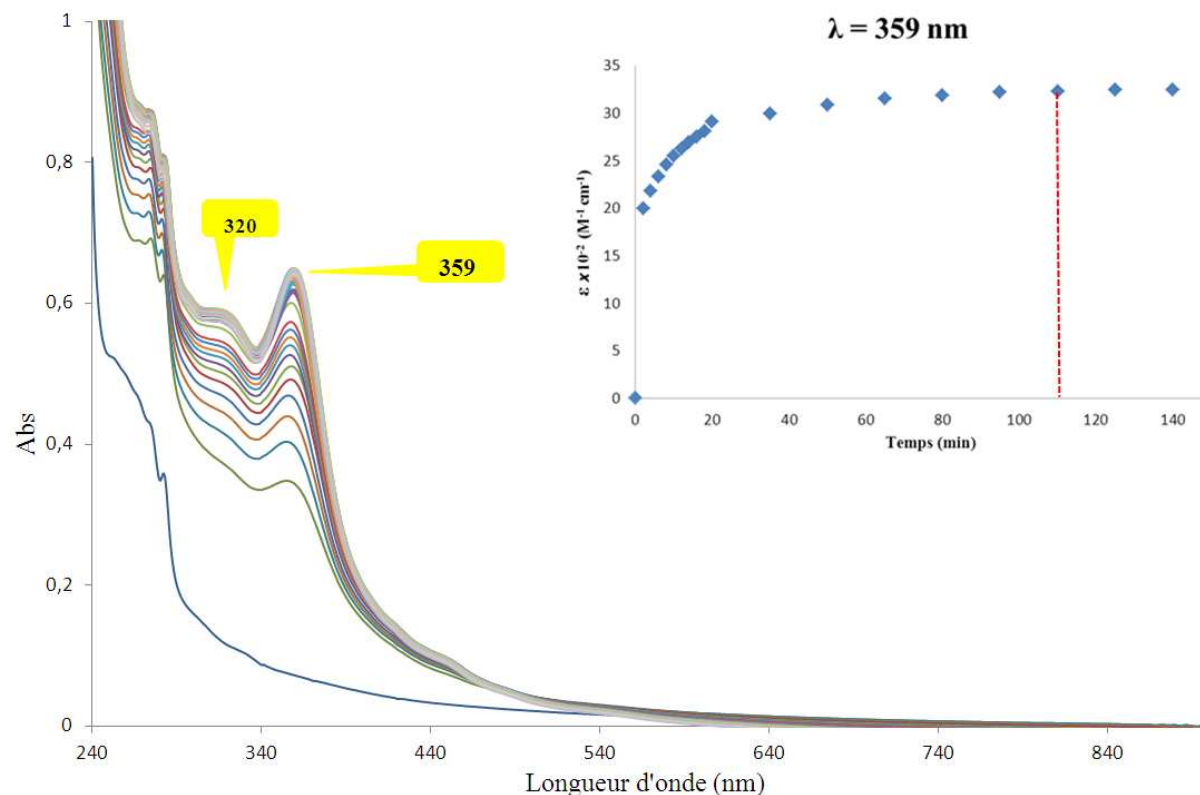


Figure III.25 Suivi par absorption UV-visible, de la réaction de 20 équiv. de H_2O_2 avec **9** (0,5 mM), dans l'acétonitrile à température ambiante : 10 cycles (1 scan tous les 2 min), puis 20 cycles (1 scan tous les 15 min); insert : coefficient d'extinction molaire vs temps, à $\lambda_{max} = 359 nm$.

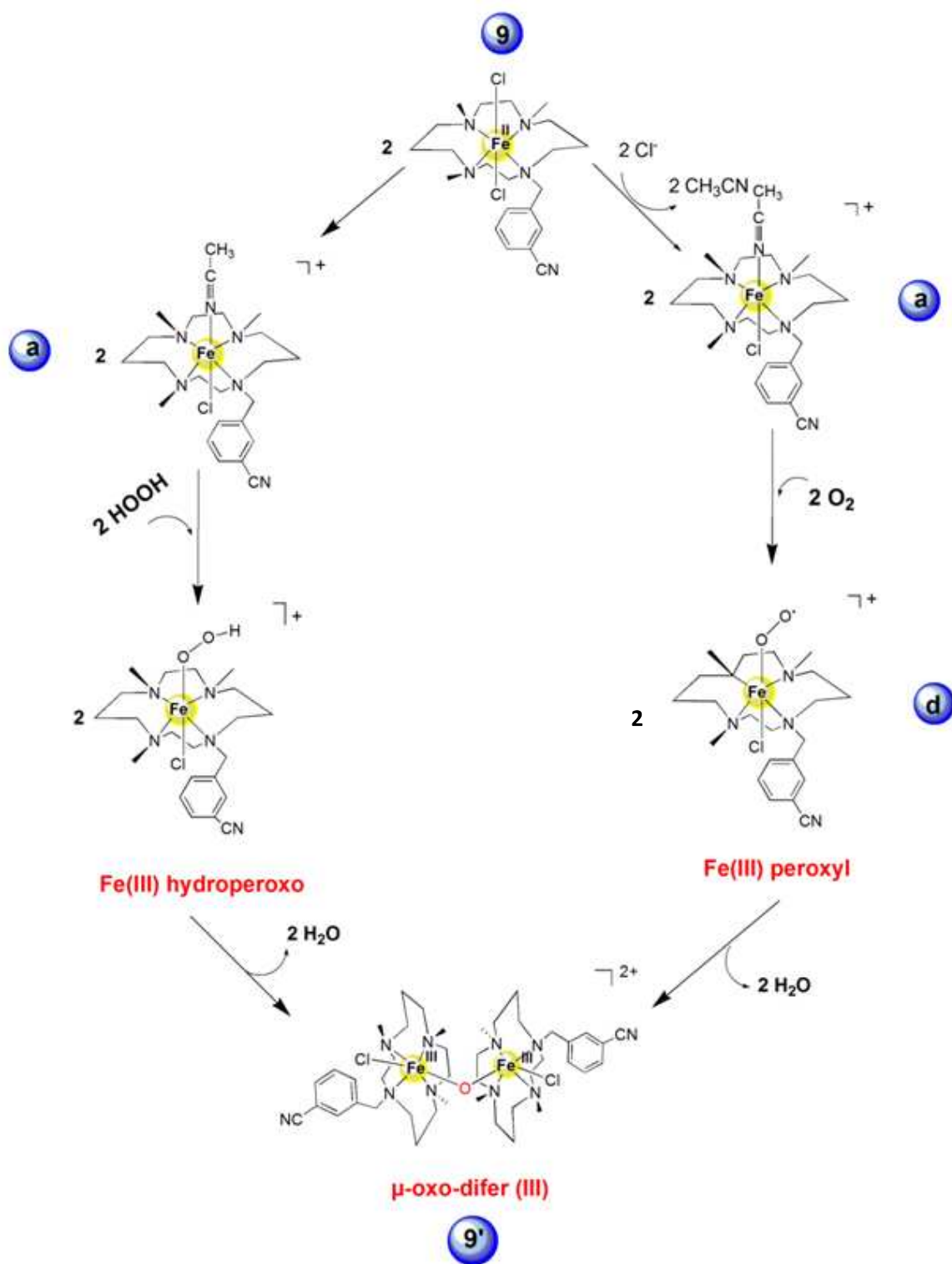


Schéma III.6 Mécanisme proposé pour la formation de l'espèce μ -oxo difer (III) (9').

b) Réaction du complexe **10** avec le peroxyde d'hydrogène

Le spectre UV-Visible, à température ambiante, du complexe **10** dans l'acétonitrile (0,7 mM) présente deux bandes dans l'ultra-violet à 283 nm ($\epsilon = 12,0 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 275 nm ($\epsilon = 10,1 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure III.26(a)). La réaction dans la cellule de ce composé **10** (de couleur jaune-orangé) avec deux équiv. de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans l'acétonitrile à température ambiante, donne lieu à la formation instantanée d'une solution verte d'un produit **10'**. Son spectre UV-Visible est caractérisé par deux bandes d'absorption localisées à 337 nm ($3931 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 835 nm ($\epsilon = 478 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuées à des bandes MLCT et d-d, respectivement (Figure III.26(b)).

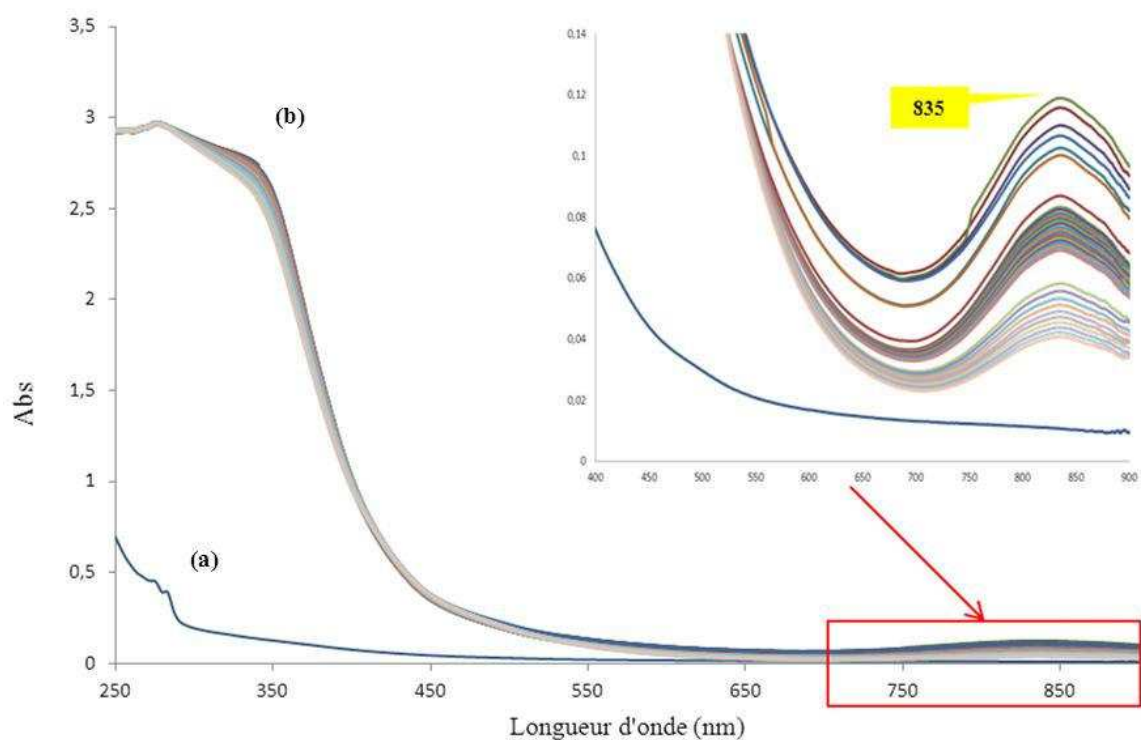


Figure III.26 Spectres UV-visible (a) du complexe **10** dans l'acétonitrile (0,7 mM), et (b) du produit de la réaction de **10** avec 2 équiv. de H_2O_2 , à température ambiante : 20 cycles (1 scan/2 min), puis 20 cycles (1 scan/5 min).

La valeur de ϵ pour la transition de transfert de charge (MLCT) suggère que le fer dans **10** est de haut spin. Les bandes d'absorption UV-visible de **10'** sont caractéristiques de celles observées pour des complexes " $\text{Fe}^{(\text{IV})}=\text{O}$ ". Par exemple, de tels produits ont été caractérisés par Rhode et *al.*^[20] lors de la réaction de $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{TMC})(\text{OTf})_2]$ (TMC = 1,4,8,11 tétraméthyl-1, 4, 8, 11 tétraazacyclotétradécane) avec de l'iodosylbenzène (PhIO) ou avec du peroxyde d'hydrogène, la réaction étant lente dans ce dernier cas.^[20, 45] Des complexes $\text{Fe}^{(\text{IV})}$ -oxo

similaires ont été identifiés par plusieurs autres auteurs,^{[10],[44],[51],[52]} dont le Tableau III.10 regroupe quelques-uns de ces modèles.

Tableau III.10 Données spectroscopiques de complexes Fe^(IV)=O obtenus par spectroscopie UV-visible

Complexe	Oxydant utilisé	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Références
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(NCCH ₃)] ²⁺	PhIO	820	400	[20]
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(CF ₃ SO ₃)] ⁺	O ₂	825	370	[44]
[Fe ^{IV} (O)(TPA)] ²⁺	CH ₃ CO ₃ H	724	300	[10]
[Fe ^{IV} (O)(TMCS)] ²⁺	<i>m</i> -CPBA	850	-	[51]
[Fe ^{IV} (O)(TPEN)] ²⁺	<i>m</i> -CPBA	730	380	[42]
[Fe ^{IV} (O)(N4Py)] ²⁺	PhIO	695	400	[51]
[Fe ^{IV} (O)(Bn-tpen)] ²⁺	PhIO	739	400	[51]
[Fe ^{IV} (O)(L ¹²)] ²⁺	H ₂ O ₂	835	478	Ce travail

En général, les composés Fe^(IV)=O sont obtenus à partir de dérivés du fer(II) avec des ligands de type cyclam ou aminopyridine, par réaction avec des oxydants forts (e.g. *m*-CPBA; PhIO; H₂O₂, etc...) *via* un intermédiaire instable, tel "Fe^(II)-H₂O₂" dans le cas où on utilise le peroxyde d'hydrogène comme oxydant,^[53] selon un mécanisme similaire à celui décrit par Nam et *coll.*, impliquant une rupture hétérolytique de la liaison O-O avec perte d'une molécule d'eau^[43] (Schéma III.7).

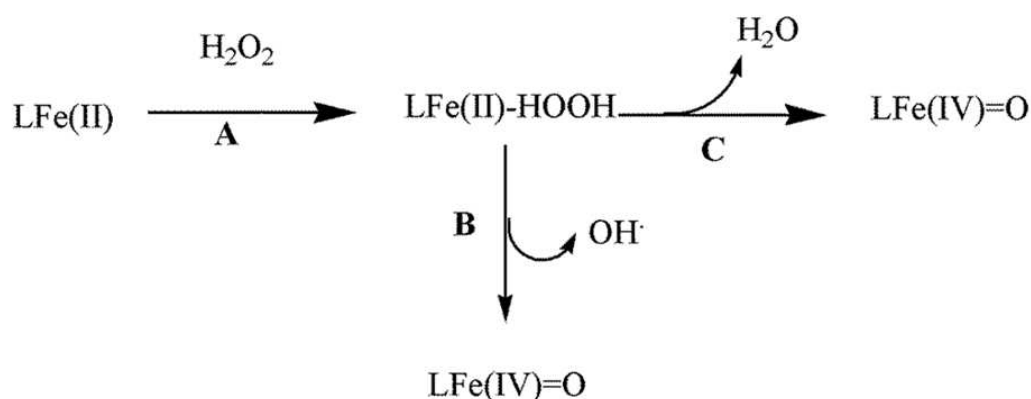


Schéma III.7 Mécanisme proposé pour la formation de l'espèce Fe^(IV)=O.

En conclusion, par comparaison avec toutes les données précédentes de la littérature nous pensons pouvoir identifier **10'** comme étant un complexe cationique du Fe^(IV)-oxo de formulation [Fe^(IV)(O)(L¹²)](OTf)₂. Notons que sur le spectre UV-visible de **10'**, il reste deux

bandes, de faibles intensités, correspondant à des traces du produit de départ **10** ; une étude complète nécessiterait un temps de réaction de quelques minutes supplémentaires.

2.3.2 Réactivité du complexe **11** vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène

Des études préliminaires sur la réactivité de **11** ont été réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène sans substrat organique, à température ambiante. La réaction a été effectuée dans l'acétonitrile, préalablement dégazé par la méthode cryogénique (3 cycles), la cinétique de la réaction ayant été suivie par spectroscopie UV-vis. Le spectre UV-visible du complexe **11** dans l'acétonitrile présente une bande d'absorption large vers 317 nm ($\epsilon = 3,4 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuée à une transition de type MLCT. La valeur du coefficient d'extinction molaire est caractéristique d'un complexe de fer à haut spin. La réaction de **11** avec 1,2 équivalent de peroxyde d'hydrogène, à température ambiante (Figure III.27), est caractérisée par un changement de la couleur de la solution (violet) avec apparition d'une bande à 570 nm ($\epsilon = 504 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), qui diminue progressivement dans le temps. Selon la littérature,^[51] cette bande correspondrait au transfert de charge LMCT du groupement hydroperoxo HOO^\cdot vers le Fe(III). L'espèce formée évolue vers une espèce plus stable, caractérisée par deux bandes d'absorption ; une bande intense à 354 nm ($\epsilon = 6,64 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et un épaulement à 316 nm ($\epsilon = 9,75 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ces absorptions sont caractéristiques d'une espèce bis μ -oxo Fe(III). La présence d'un point isobestique à 386 nm suggère que l'espèce hydroperoxo évolue uniquement vers l'espèce finale (pas d'intermédiaire). Le spectre obtenu lors de cet étude est tout à fait similaire à celui observé lors de la réaction du complexe **4** avec du peroxyde d'hydrogène dans la chapitre II.

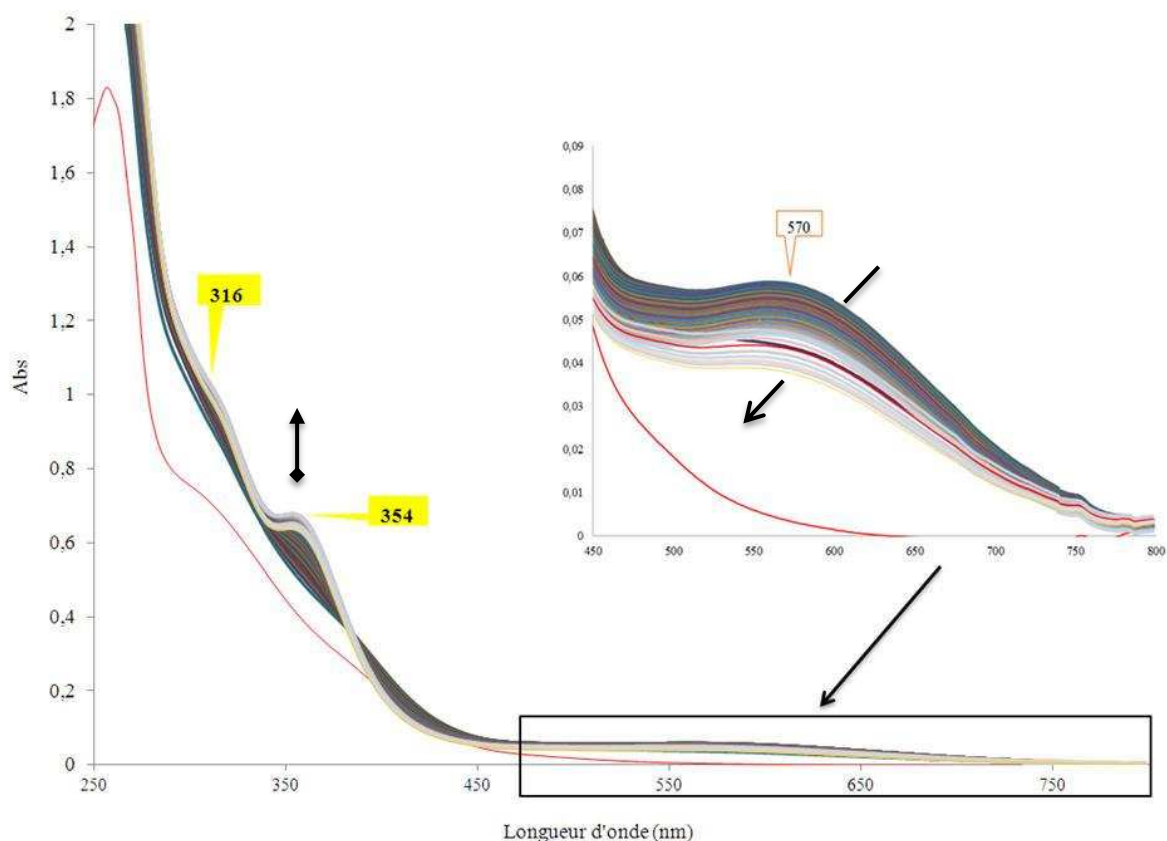


Figure III.27 Spectres d'absorption UV-vis de la réaction du complexe **11** avec 1,2 équivalent de peroxyde d'hydrogène, dans l'acétonitrile à température ambiante (1 scan tous les 10 min).

2.4 Conclusions sur les complexes du fer **9**, **10** et **11**

La métallation des ligands L^{12} et L^{14} par deux types de sels de Fe(II), $FeCl_2$ et $Fe(OTf)_2$, a permis de synthétiser une série de complexes mononucléaires **9**, **10** et **11**. Ces complexes ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques en solution, ainsi que par électrochimie et par diffraction des rayons X.

Pour le ligand monotopique L^{12} porteur du motif cyclam, deux complexes, **9** et **10**, ont été obtenus. La diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure du complexe **10**, dont les analyses révèlent la présence de deux conformations possibles : $[Fe(OTf)(L^{12})](OTf)$ (**10.a**) et $[Fe(OTf)_2(L^{12})]$ (**10.b**). Ces deux structures montrent que l'ion métallique est coordonné par les quatre atomes d'azote du cyclam, la sphère de coordination étant complétée à l'état solide par un (**10.a**) ou deux ions triflate (**10.b**). Les différentes tentatives de cristallisation du complexe **9** n'ont pas permis à l'obtention de cristaux stables. La mise en solution de ces deux complexes dans l'acétonitrile conduit à la formation des dérivés ioniques $[FeX(L^{12})](X)$ ($X = Cl^-$, $CF_3SO_3^-$). Les études électrochimiques montrent que le

potentiel d'oxydation est fonction du pouvoir donneur du contre-ion coordonné (0,45 V vs Fc pour **9**, 1,25 V pour **10**).

Concernant le ligand ditopique Cyclam-DPA (**L¹⁴**), la mono-métallation par du chlorure de Fe(II) aboutit à la formation du complexe **11**. Les différents essais de cristallisation n'ont pas permis l'obtention de monocristaux de **11**. Cependant, un produit secondaire de type métallacouronne **11'**, résultant de la réaction de FeCl₂ avec des traces de pyridinyl-méthanolato, a été obtenu. Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X. Les études IR du complexe **11** en solution ne permettent pas de déterminer de manière exacte la sphère de coordination du fer en solution.

Les études de la réactivité des complexes **9**, **10** et **11** vis-à-vis du dioxygène et du peroxyde d'hydrogène ont été réalisées par spectroscopie UV-visible (voir Tableau III.9). Le complexe **9** réagit avec ces deux oxydants et aboutit dans les deux cas au complexe dinucléaire bis- μ -oxo **9'** où le fer est dans l'état redox +III. Le complexe **10** présente quant à lui une réactivité différente de **9** vis-à-vis de H₂O₂. Le produit de la réaction est une espèce Fe(IV)-oxo impliquant la rupture hétérolytique de la liaison O-O avec perte d'une molécule d'eau. Ceci démontre clairement l'effet du contre-ion sur la réactivité (X =Cl⁻ ou OTf), potentiellement lié à la labilité du ligand X et/ou du potentiel redox du complexe (0,45 V vs 1,25 V).

Enfin, la réaction de **11** avec H₂O₂, analogue de **9**, aboutit à la formation d'une espèce hydroperoxo Fe(III)-OOH transitoire qui évolue vers un complexe bis μ -oxo Fe(III).

Par ailleurs, les premières tentatives de la synthèse des complexes bimétalliques du fer (II) dérivés des ligands **L¹⁴** et **L¹⁵**, ont été réalisées d'une manière non définitive. La caractérisation spectroscopique par RMN du proton paramagnétique, IR et UV-vis n'ont pas permis d'affirmer les structures des complexes désirés. Les résultats obtenus par spectroscopie de masse en solution révèlent la présence des pics moléculaires sur charge attribués à des complexes mononucléaires, mais un tel résultat, reste insuffisant pour confirmer la nature des produits obtenus. De même, les différents essais de cristallisation n'ont pas permis l'obtention de monocristaux. Nous ne discuterons pas de cette série de complexes, car les analyses effectuées à ce stade de l'étude, ne sont pas reproductibles.

3. Synthèse, caractérisation et réactivité des complexes du cuivre porteurs des ligands L¹², L¹⁴ et L^{15'}

3.1. Synthèse et caractérisation du complexe 12

3.1.1 Synthèse de 12

Le complexe **12** est préparé en faisant réagir 1 équiv. du ligand avec 1 équiv. de sel métallique CuCl₂ (Schéma III.8). Le complexe **12** est isolé sous forme d'une poudre de couleur bleu-foncé (voir partie expérimentale). Les tentatives de cristallisation dans divers solvants n'ont pas abouti à la formation de cristaux de qualité suffisante pour une analyse structurale. L'analyse par spectrométrie de masse en Maldi-TOF dans un mélange CH₃CN/CHCl₃ (1/9 v/v), présente un seul pic mono-isotopique, dont le profil est caractéristique d'un complexe [Cu(L¹²)]⁺, de rapport masse sur charge m/z = 420,12 (m/z calculé = 420,2) (annexe B). La détection du complexe monocationique [Cu(L¹²)]⁺ au lieu du complexe dicationique **12** ([Cu^{II}(L¹²)]²⁺) provient d'une réduction *in situ* du complexe de Cu(II), aboutissant à la décoordination des ions chlorure (Schéma I.8).

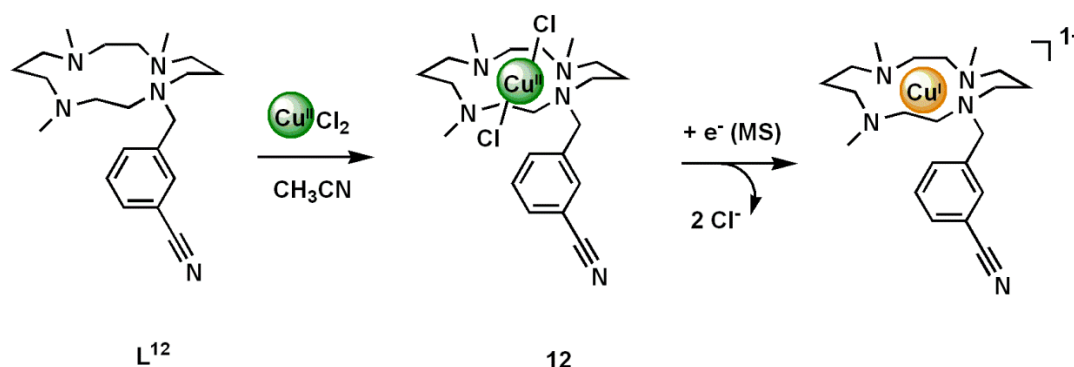


Schéma III.8 Synthèse du complexe **12** et évolution vers un complexe monocationique détecté en masse.

3.1.2 Caractérisations spectroscopiques du complexe 12

▪ Spectroscopie infra-rouge du complexe 12

Le spectre IR du complexe **12** à l'état solide, enregistré entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹, est présenté sur la Figure III.28 (spectre bleu). Il est caractérisé par une bande faible à 2239 cm⁻¹, superposable à celle du ligand (Figure III.28, spectre rouge). En effet, le groupement cyano n'est pas coordonné, à l'état solide, au centre métallique. Le spectre IR révèle également la

présence d'une bande large et forte à 3478 cm^{-1} , indiquant une coordination des atomes d'azote du cyclam au cuivre. Le spectre en solution confirme ceci.

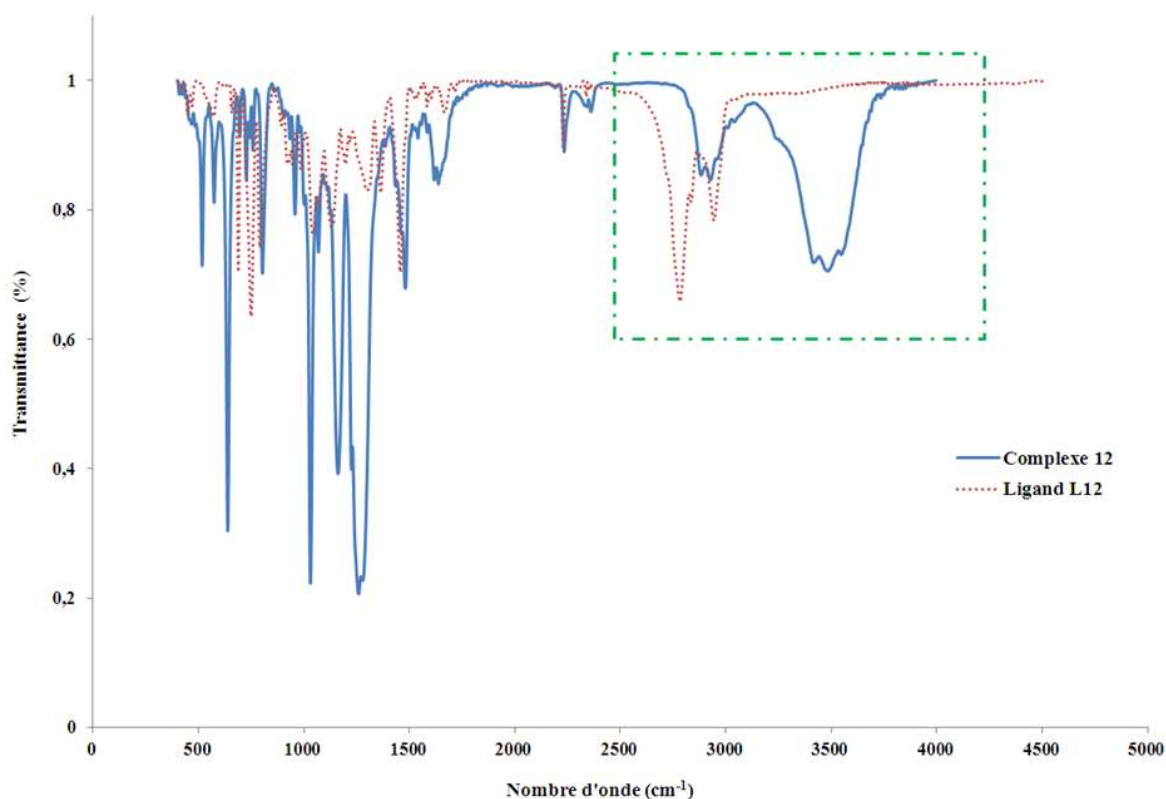


Figure III.28 Superposition des spectres IR du complexe **12** (—), et celui du ligand **L¹²** (---), à l'état solide.

▪ *Spectroscopie RPE dans CH_2Cl_2 , à 150 K du complexe 12*

Le spectre RPE de **12**, analysé en bande X et en solution gelée dans le dichlorométhane (Figure III.29), est typique d'un complexe de cuivre (II) de géométrie pyramide base carrée ou plan-carré. Les paramètres des composantes $g_{//}$ (2,22), g_{\perp} (2,06) et $A_{//}$ (177 G) ont été déterminés par simulation, en considérant 4 atomes d'azote dans la sphère de coordination. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III.11. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par Comba et *al.*^[54] pour un complexe du cuivre hexacoordiné porteur d'un ligand cyclam disubstitué par des groupements methyl-pyridine ($g_{//} = 2,23$ (180 G) et $g_{\perp} = 2,05$).

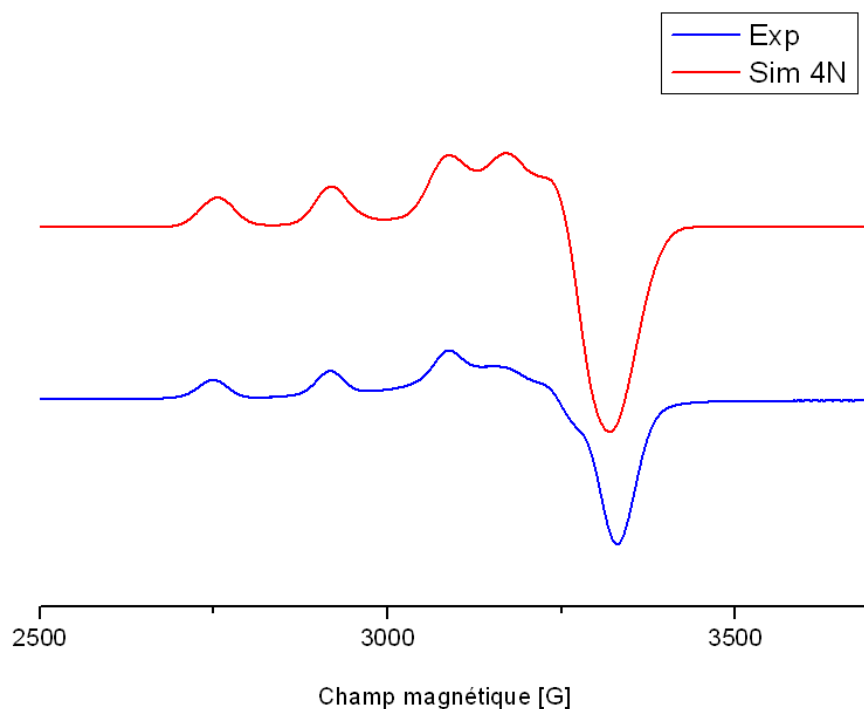


Figure III.29 Spectres RPE de **12** enregistré en bande X dans le CH_2Cl_2 , en solution gelée à 100 K (1 mM) expérimental(—), et simulé pour 4 (—) atomes d'azote (g_{\parallel} (2,22), A_{\parallel} (177 G) et g_{\perp} (2,06)).

Tableau III.11 Données RPE du complexe **12** en solution gelée ($T = 100$ K) déterminée par simulation et du complexe $[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ [54]

	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (Gauss)	Réf.
12	2,22	2,06	177	Ce travail
$[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$	2,23	2,05	180	[54]

L = 1,7-diméthyl-1,4,7,11-tetraazacyclotetra-décane

▪ *Spectroscopie UV-visible du complexe 12*

Le spectre UV-visible du complexe **12** enregistré dans l'acétonitrile (Figure III.30), présente une bande d'absorption à 228 nm ($\epsilon = 9,62 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement phényle. Cette bande est déplacée d'environ 49 nm vers les plus hautes énergies par rapport à celle du ligand libre (**L**¹²) ($\lambda_{\text{max}} = 277$ nm). Quant à la bande intense située à 318 nm ($\epsilon = 4,88 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), elle est attribuée à un transfert de charge des atomes d'azote du cyclam vers une orbitale d du cuivre ($\sigma_{\text{N}(\text{amine})} \rightarrow d_{\text{Cu}}$), selon les travaux décrits par Silverstein et al. [55]. Une bande d'absorption est également détectée à 655 nm ($\epsilon = 165 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette dernière est caractéristique d'une transition d-d de l'ion métallique, et est responsable de la

couleur bleue du complexe. Elle est comparable à celle obtenue par Comba *et al.* (639 nm) [54],[56] pour un complexe cyclam disubstitué possédant une géométrie pseudo-octaédrique. Ceci confirme les résultats obtenus par spectroscopie RPE (géométrie tétragonale).

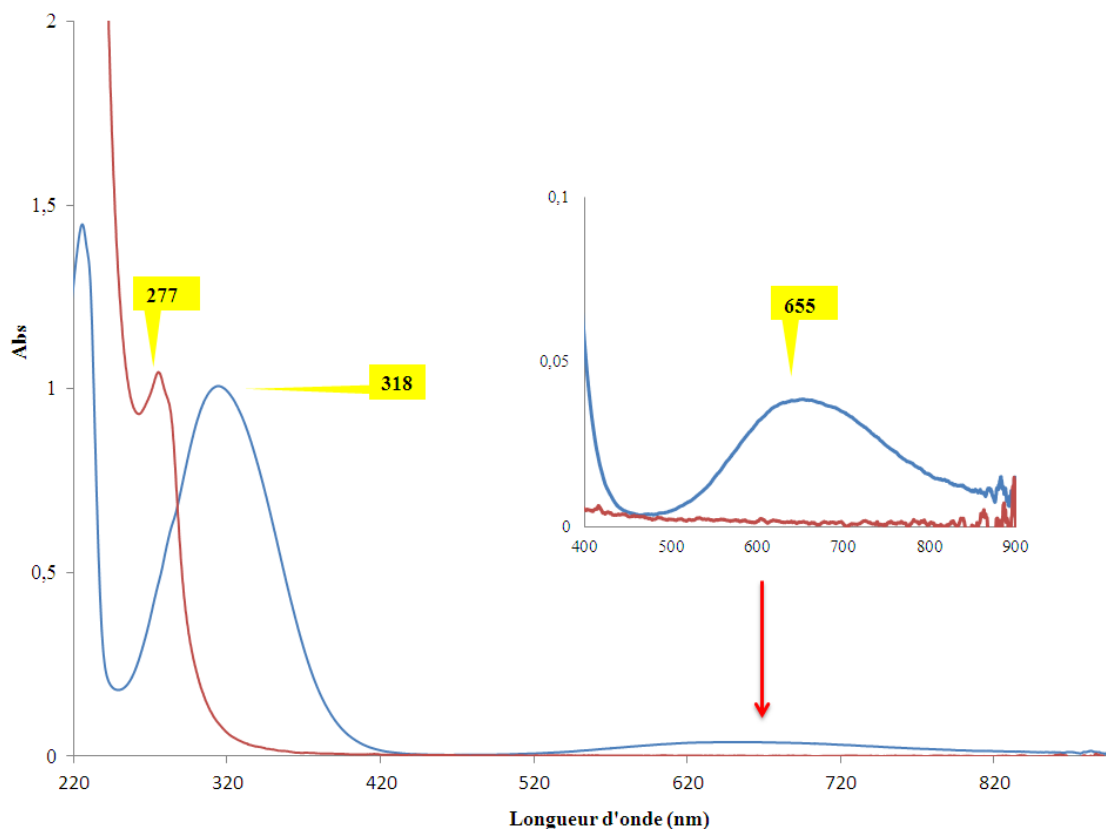


Figure III.30 Spectres d'absorption UV-vis du complexe **12** (—) et du ligand **L¹²** (—), dans l'acétonitrile à température ambiante.

3.1.3 Suivi par spectrophotométrie du dosage du ligand **L¹²** par CuCl_2

Le titrage spectrophotométrique a été utilisé afin de confirmer les résultats obtenus avec **L¹²** par synthèse stœchiométrique. Cette méthode est intéressante pour comparer les résultats obtenus avec les ligands ditopiques **L¹⁴** et **L¹⁵**, susceptibles d'aboutir à la formation de complexes dinucléaires. Le dosage a été réalisé suivant le protocole présenté sur le Schéma III.9. A une solution du ligand **L¹²**, d'une concentration de 0,5 M dans l'acétonitrile, nous avons ajouté progressivement le sel métallique (CuX_2 , $\text{X} = \text{Cl}^-$; OTf), la formation du complexe étant suivie par spectroscopie UV-vis. Les spectres enregistrés à chaque ajout de 25 μL (soit 0,125 équivalent) sont présentés sur la Figure III.31. Les données sont rassemblées dans le Tableau III.12

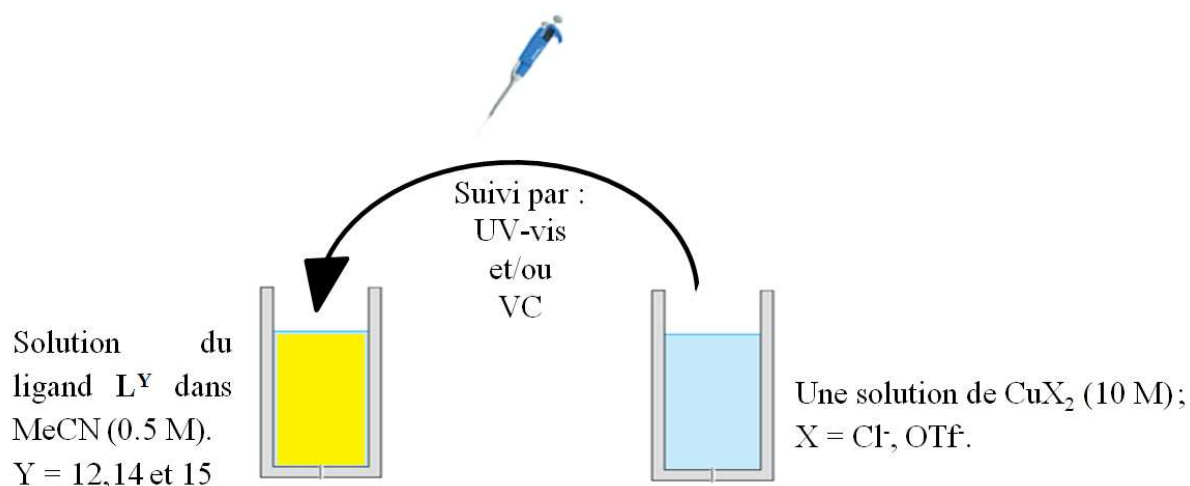


Schéma III.9 Procédure suivie pour la complexation in situ.

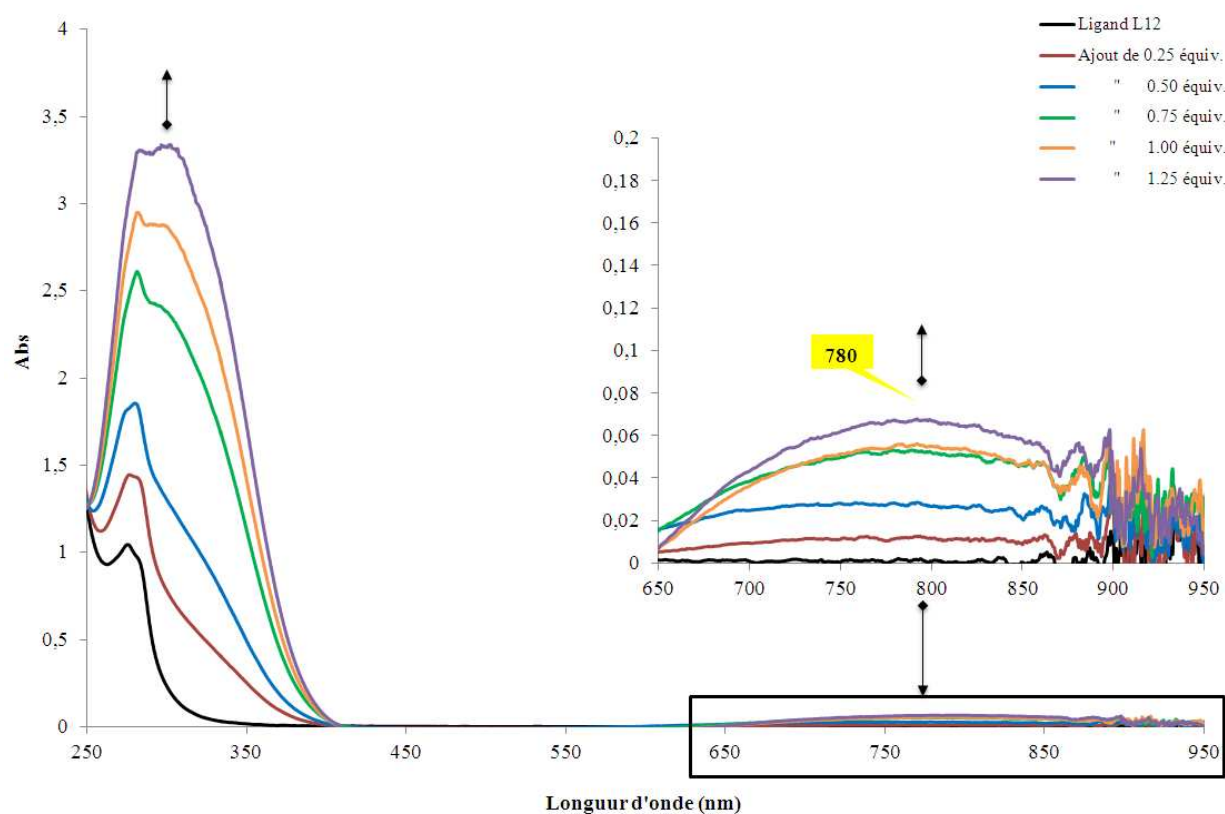


Figure III.31 Titration spectrophotométrique du ligand L^{12} par $CuCl_2$ dans l'acétonitrile, à température ambiante.

Les spectres UV-visible illustrés sur la figure ci-dessus, suggèrent l'apparition de trois bandes d'absorption entre 250 et 900 nm. Une bande dont le maximum est centré à 276 nm ($\epsilon = 10,0 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), est attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Une deuxième bande intense apparaît vers 306 nm ($\epsilon = 3570 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette bande caractérise un transfert de charge des orbitales σ_N vers une orbitale d du cuivre ($\sigma_N \rightarrow d$). Une troisième bande large est observée dans le visible,

située à 780 nm ($\epsilon = 97 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuée à une transition $d \rightarrow d$. Cette dernière est décalée d'environ 125 nm vers les énergies plus basses par rapport au complexe synthétisé selon la voie stœchiométrique.

Tableau III.12 Données spectroscopiques $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ [$\epsilon_{\text{max}} / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] obtenues pour les complexes **12**, **13** et **14** synthétisés par ajout progressif (jusqu'à 1 équiv.) de sel de Cu(II) in situ dans CH_3CN , ainsi celles obtenues pour les ligands **L¹²** et **L¹⁴**.

	L¹²	L¹⁴	12	13	14
$\pi \rightarrow \pi^*$	277 [10450]	261 [28310]	276 [10020]	264 [28300]	261 [28790]
$\sigma_{\text{N}} \rightarrow d$	/	/	306 [3570]	297 [3190]	312 [2710]
$d \rightarrow d$	/	/	780 [97]	776 [65]	632 [44]

3.1.4 Étude par voltammétrie cyclique du complexe **12**

Les études électrochimiques du complexe **12** ont été réalisées par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, en présence de NBu_4PF_6 . Le Tableau III.13 regroupe les valeurs des potentiels de **12** dans ces solvants. Dans l'acétonitrile, le complexe **12** présente un pic de réduction à $E_{\text{pc}}(1) = -0,61 \text{ V}$ vs Fc à $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ lors du balayage vers les potentiels négatifs (Figure III.32-A). Ce pic correspond à la réduction monoélectronique du complexe de Cu(II) présent en solution, comme attesté par voltammétrie à l'électrode tournante (Figure III.32-C). Le balayage retour montre l'apparition de deux pics dont l'intensité relative varie avec la vitesse de balayage. Ainsi, à faibles vitesses ($0,02 \text{ V/s}$), un seul pic d'oxydation est détecté à $E_{\text{pa}}(1) = -0,51 \text{ V}$. Lorsque la vitesse augmente, un second pic apparaît à $E_{\text{pa}}(2) = -0,22 \text{ V}$ (Figure III.32-A). Lors du deuxième cycle, un nouveau pic de réduction est observé à $E_{\text{pc}}(2) = -0,28 \text{ V}$ (Figure III.32-B). Ce comportement est typique d'un échange électronique impliquant quatre espèces redox dans le cadre d'un schéma carré. Il est similaire au comportement décrit par Amatore, Verpeaux et *al.* ^[57] pour un complexe de cuivre (II) porteur d'un ligand cyclam, où l'échange d'électron Cu(II)/Cu(I) fait intervenir un changement de conformation (I/III) du cyclam. On note également que les voltammogrammes du complexe ne présentent pas de pic d'oxydation à $0,7 \text{ V}$, ce qui indique qu'il n'y a pas d'ions chlorure libres en solution, et que le complexe est probablement sous la forme $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{L}^{12})]^+$.

Dans le dichlorométhane (Figure III.33), le complexe **12** présente un comportement similaire à celui observé dans l'acétonitrile. L'électrolyse exhaustive de la solution à -0,6 V sous atmosphère inerte aboutit à la formation du complexe cuivreux qui s'oxyde à -0,28 V. La coulométrie montre un échange monoélectronique. La faible différence entre les valeurs de potentiels de pics (CH_2Cl_2 vs CH_3CN) peut être attribuée à des effets liés à la polarité du solvant et/ou à la présence de molécules d'eau résiduelle dans le milieu électrolytique.

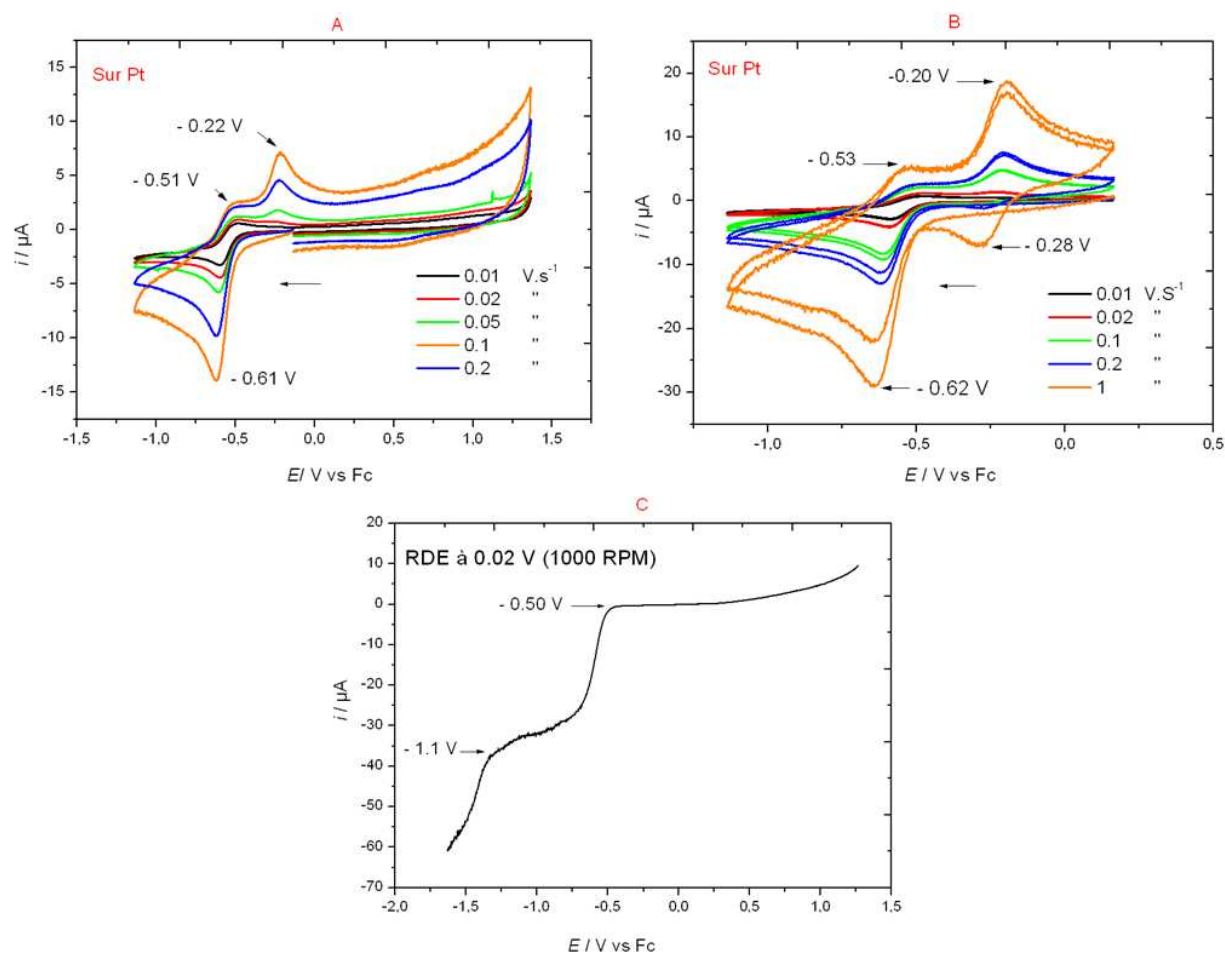


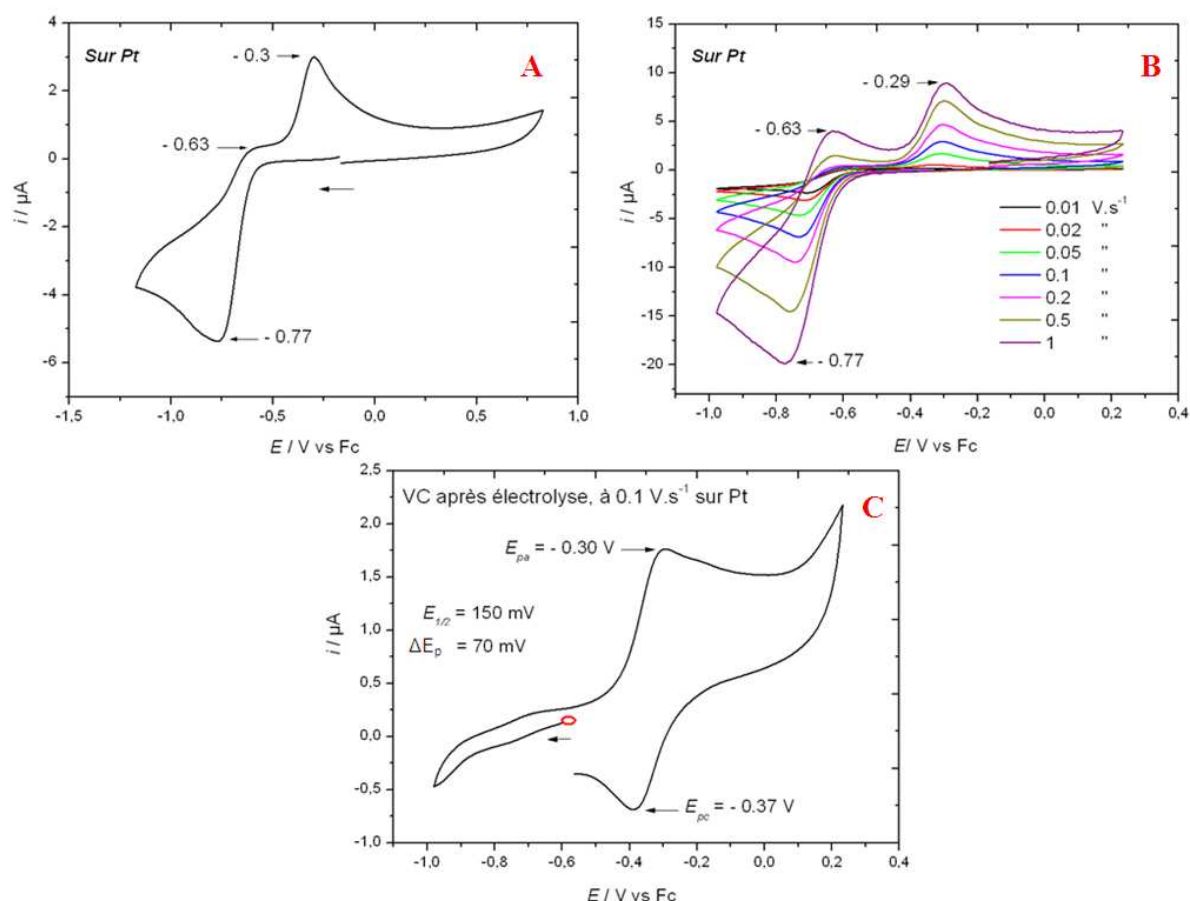
Figure III.32 Voltammogrammes cycliques (E / V vs Fc) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ 0,1 M sur électrode de platine, **A**) d'une solution du complexe **12** à différents vitesses ($0,01 < v$ (V/s) $> 0,2$) ; **B**) Balayage à deux scans d'une solution du complexe **12** à différents vitesses ($0,01 < v$ (V/s) > 1) ; **C**) Voltammétrie à l'électrode tournante (1000 RPM).

Tableau III.13 Données électrochimiques (E / V vs Fc, $\nu = 0,1$ V/s) du complexe **12**, comparées à celles obtenues par titration pour les complexes bimétallique **13** et **14**.

	CH ₃ CN		CH ₂ Cl ₂	
	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)
[CuCl _n (L ¹²)] (12)	-0,61	-0,51 ; -0,22	-0,77	-0,63 ; -0,29
	-0,84 ^a	-0,67 ^a	-1,06 ^a	-0,93 ^a
[Cu ₂ Cl _n (L ¹⁴)] (13)	-0,60 ^b	-0,46 ^b	-0,85 ^b	-0,60 ^b
	-0,65 ^a	-0,41 ^a	-0,60 ^a	-0,38 ^a
[Cu ₂ (OTf) _n (L ¹⁴)] (14)	-0,25 ^b	-0,18 ^b	-	-

^a Pic apparaissant après l'ajout d'un équivalent de cuivre(II).

^b Pic apparaissant après l'ajout de deux équivalents de cuivre(II).


Figure III.33 Voltammogrammes cycliques (E / V vs Fc) d'une solution 1 mM du complexe **12** dans CH₂Cl₂ / NBu₄PF₆ 0,1 M sur électrode de platine, **A**) d'une solution du complexe **12** à $\nu = 0,1$ V/s ; **B**) Voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage ($0,01 < \nu$ (V/s) > 1) ; **C**) Voltamétrie cyclique d'une solution de **12** après électrolyse à $0,1$ V.s⁻¹.

3.2 Synthèse et caractérisation du complexe dinucléaire du cuivre **13**

3.2.1 Synthèse du complexe **13**

Le complexe **13** est préparé par la réaction d'un équivalent du ligand **L¹⁴** avec 2 équivalents de sel métallique $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, dans l'acétonitrile, à température ambiante. Il apparaît sous la forme d'une poudre bleue, obtenu avec un rendement de 43% (voir partie expérimentale). Le spectre de masse présente plusieurs pics dont un majoritaire à 706,15 (Annexe B). Cette valeur est caractéristique d'un complexe bis-Cu(I) porteur du ligand **L¹⁴** et d'un ligand Cl^- , de formulation suivante : $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{L}^{14})]^+$. Par comparaison au complexe **12**, il est probable que l'ion Cl^- soit coordonné au Cu(I) situé dans le site DPA. Le Schéma III.10 présente une structure hypothétique pour le complexe analysé par spectrométrie de masse.

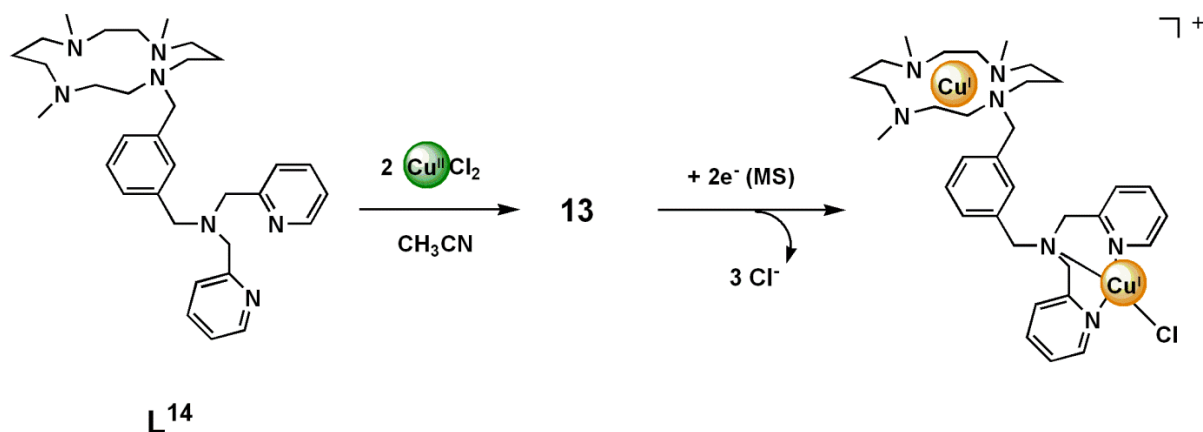


Schéma III.10 Structure proposée du complexe **13** bis-réduit lors de l'analyse par spectrométrie de masse.

3.2.2 Caractérisation spectroscopique du complexe **13**

- *Spectroscopie infra-rouge du complexe **13***

Le spectre infra-rouge du solide **13** (Figure III.34), présente une bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} , caractéristique d'une vibration d'élongation ν (OH) de l'eau, ce qui révèle la présence des molécules d'eau co-cristallisées dans le produit. Les bandes d'absorption situées vers 2867 et 2915 cm^{-1} sont déplacées d'environ 85 à 20 cm^{-1} par rapport au ligand libre (**L¹⁴**) (2782 et 2935 cm^{-1} , respectivement). Elles sont attribuées aux liaisons des groupements CH_3 et CH_2 symétriques et asymétriques du cyclam et du site DPA. La bande d'absorption du complexe à 1608 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de la liaison conjuguée $\text{C}=\text{C}$ des groupements phényle et pyridine. Elle est déplacée de 19 cm^{-1} par rapport au ligand libre (**L¹⁴**), ceci suggère la présence d'un ion cuivrique dans le site de DPA.

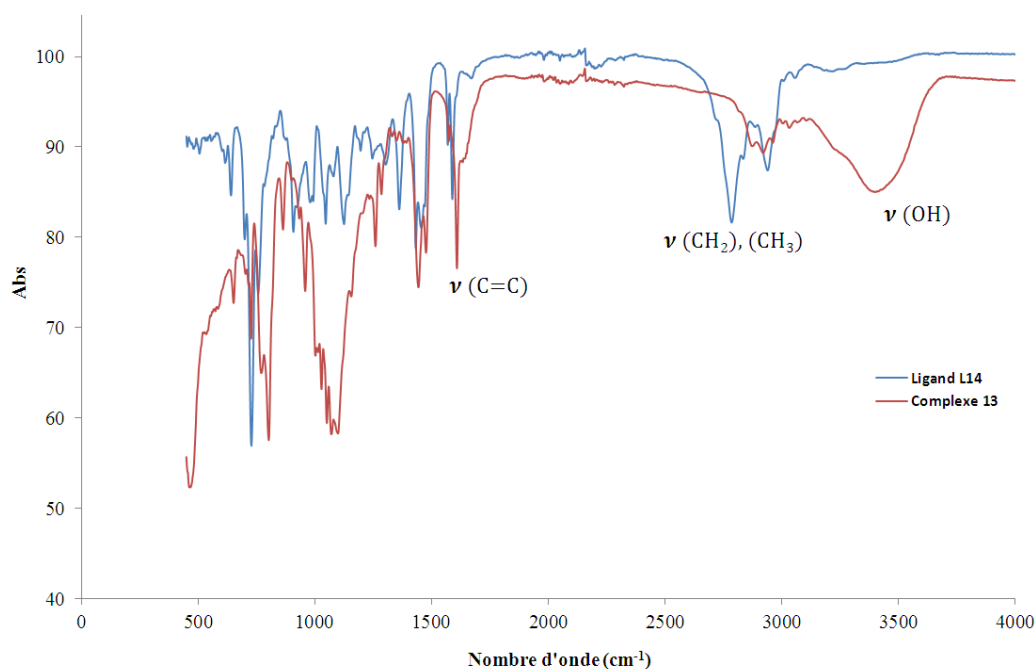


Figure III.34 Spectres IR du ligand **L¹⁴** (—), superposé à celui du complexe **13** (—), à l'état solide.

▪ *Spectroscopie UV-visible du complexe 13*

Le spectre UV-Visible du complexe **13** dans l'acétonitrile et le dichlorométhane (Figure III.35), présente trois bandes d'absorption situées à 262, 290 et 774 nm, caractéristiques des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, $\delta_N \rightarrow \pi^*$ et $d \rightarrow d$, respectivement (Tableau III.12). En comparant avec les résultats de la littérature, les valeurs des maxima des bandes et des coefficients d'extinction molaire de ce complexe sont en accord avec une géométrie plan-carrée (symétrie D_{4h}).^[54] Sur le spectre enregistré dans l'acétonitrile (Figure III.35, spectre bleu), on note également une bande faible vers 462 nm ($\epsilon = 199 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), caractéristique de transitions $d \rightarrow d$ dans le complexe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2]$. Ceci a été de même observé lors du suivi spectroscopique du titrage du sel CuCl_2 dans l'acétonitrile par le ligand **L¹²**. Par ailleurs, cette bande n'apparaît pas dans le cas où le dichlorométhane est utilisé comme solvant. Ceci indique la présence d'un léger excès de sel de cuivre lors de la formation de **13**, en suivant cette méthode.

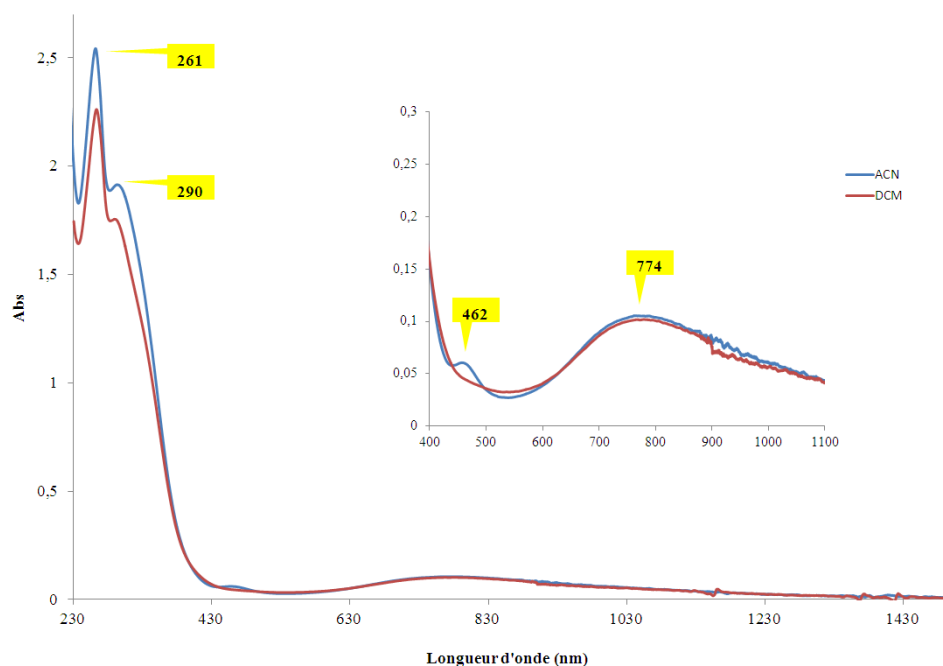


Figure III.35 Spectres UV-visible du complexe **13** dans l'acétonitrile (—) et dichlorométhane (—).

3.2.3 Suivi par spectrophotométrie du dosage du ligand L^{14} par $CuCl_2$

De la même manière que pour le dosage du ligand L^{12} , le titrage d'une solution du ligand L^{14} par deux équivalents de sel métallique $CuCl_2$ a été réalisé à température ambiante dans l'acétonitrile. Après ajout d'un équivalent de cuivre, le spectre UV-vis (Figure III.36) montre l'apparition d'une bande d'absorption forte à 301 nm ($\epsilon = 2,36 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), attribuée aux transitions électroniques de type $\sigma_{N(\text{amine})} \rightarrow d$. De même, le spectre est caractérisé par une bande d'absorption dans le visible à 776 nm ($\epsilon = 65 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), correspondant à une transition d-d de l'ion cuivreux. L'addition d'un second équivalent de sel de cuivre induit une augmentation de l'absorbance pour ces deux bandes ainsi qu'un léger effet hypsochrome (5 nm), autrement dit un déplacement vers les plus hautes énergies. Il est à noter qu'aucune bande n'est observée à 462 nm lors de l'ajout de sel de cuivre. Ces éléments suggèrent fortement la bimétallation du ligand L^{14} . Il est cependant difficile d'attribuer le site préférentiel de complexation (cyclam ou DPA) sur la seule base de ces données spectroscopiques. Il faut enfin ajouter que le spectre final obtenu par titrage après ajout de 2 équivalents de $CuCl_2$ est similaire à celui obtenu pour le complexe **13** synthétisé par voie stœchiométrique en tube de schlenk.

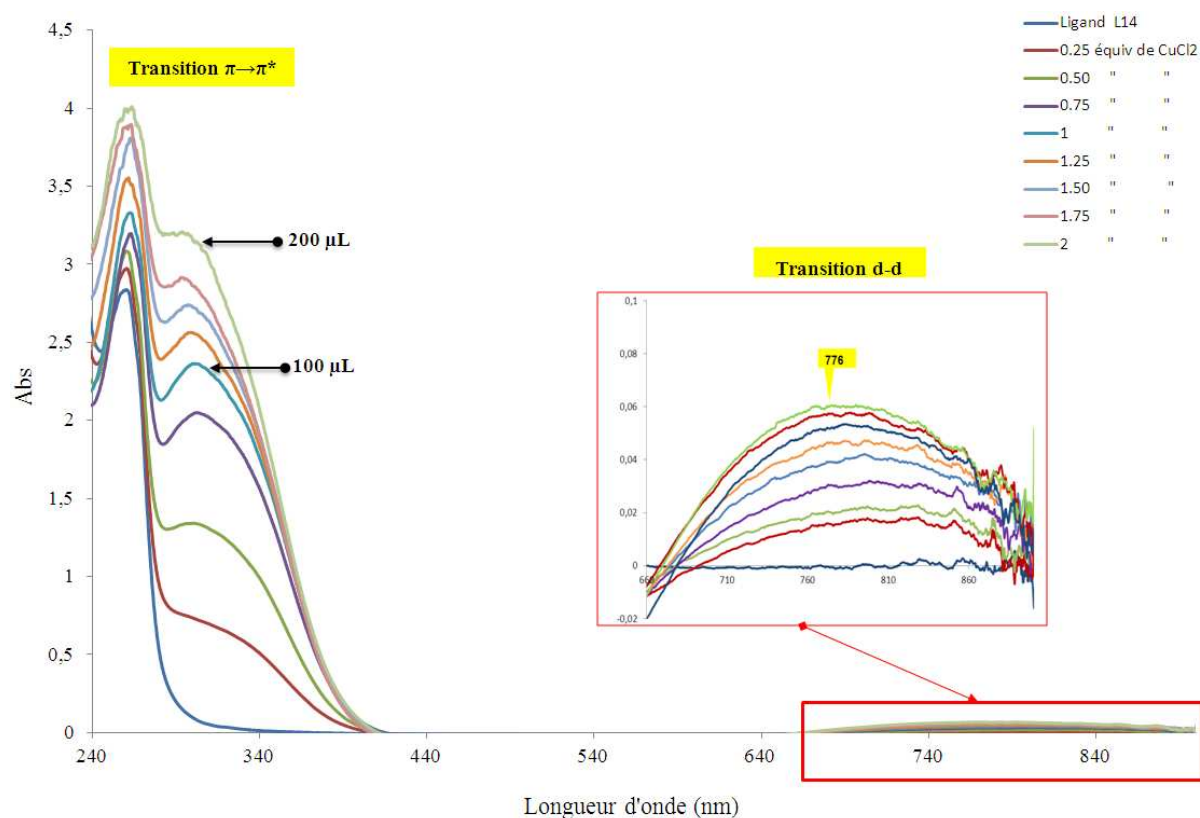


Figure III.36 Spectres d'absorption UV-visible du complexe **13** obtenus par titrage du ligand **L¹⁴** (0,5 mM) avec 2 équivalents de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ (10 mM), dans l'acétonitrile à température ambiante.

3.2.4 Titrage voltammétrique du ligand **L¹⁴** par CuCl_2

Le titrage du ligand **L¹⁴** avec le sel métallique CuCl_2 a également été suivi par voltammétrie cyclique, afin de tenter de caractériser les propriétés redox de chacun des deux sites de coordination (Figure III.37). L'ajout d'un équivalent de sel de cuivre aboutit à la disparition des pics d'oxydation du ligand **L¹⁴** (0,20 V et 0,83 V) et l'apparition d'un pic de réduction à -0,84 V vs Fc ainsi qu'un pic en oxydation à 0,72 V. Le système en réduction est quasi-réversible et est différent de celui observé pour le complexe **12** dans les conditions identiques (-0,61 V, cf Tableau III.13). Ce résultat suggère fortement que la première métallation a lieu sur le site DPA. La présence du pic d'oxydation à 0,7 V est indicatrice de la présence en solution d'ions libres chlorure. Ainsi, après ajout d'un équivalent, le complexe est probablement sous la forme $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{L}^{14})]^+$. L'ajout d'un deuxième équivalent de CuCl_2 modifie la réponse voltammétrique. Un nouveau système réversible apparaît à $E^{0'} = -0,53$ V ($\Delta E_p = 70$ mV). Il est à noter que les pics présents après un seul ajout ne sont pas affectés. Ce système réversible correspond logiquement au système $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ pour l'ion métallique dans le site cyclam, le potentiel du pic de réduction (-0,60 V) étant quasi-identique à celui

obtenu pour le complexe **12** (-0,61 V). L'absence de variation de l'intensité du courant pour le pic d'oxydation montre que l'ajout du deuxième équivalent de CuCl_2 n'entraîne pas une augmentation de la concentration en ions chlorure en solution. Ce résultat est en accord avec celui obtenu pour le complexe **12** par voltammétrie. En effet, aucun pic d'oxydation relatif à la présence d'ions chlorure n'a été observé pour ce dernier (Figure III.32), confirmant ainsi que le deuxième équivalent de CuCl_2 se fixe sur le motif cyclam.

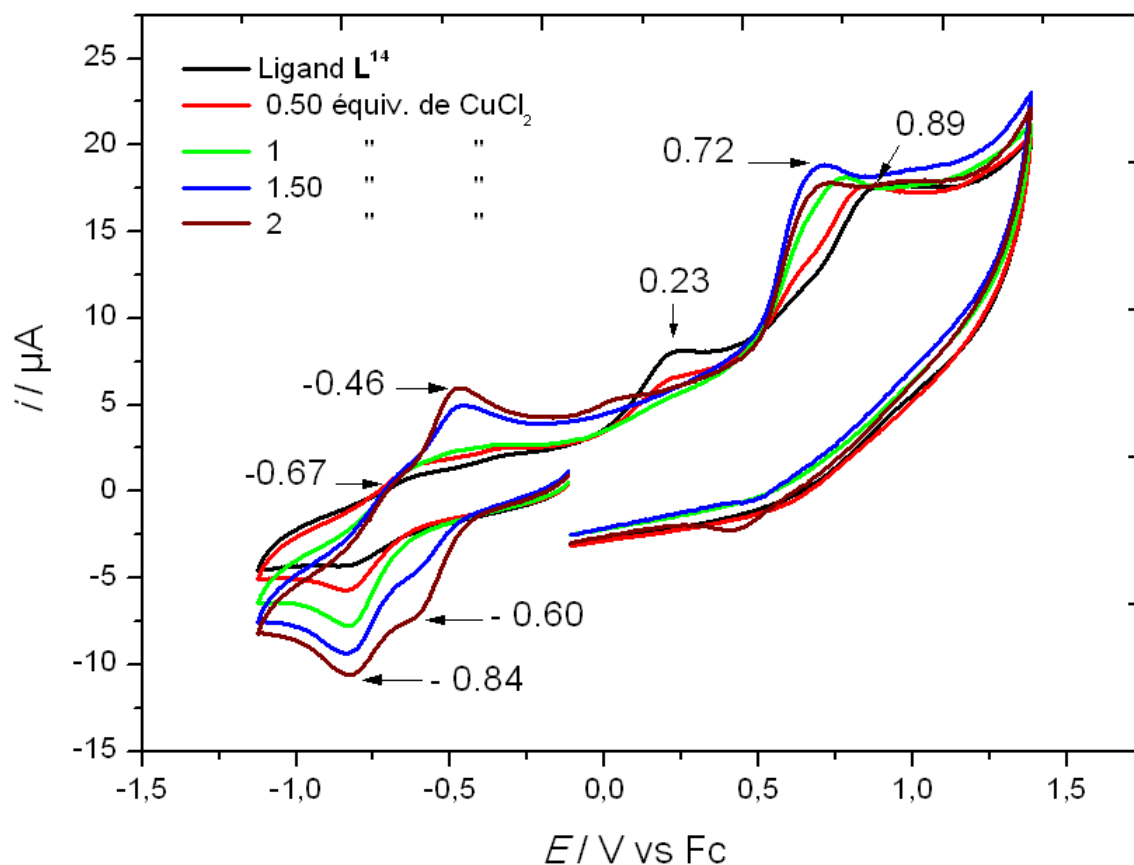


Figure III.37 Réaction de titrage, suivi par voltammétrie cyclique (E / V vs Fc) sur carbone vitreux d'une solution 1 mM du ligand \mathbf{L}^{14} avec 2 équiv. de CuCl_2 dans $\text{CH}_3\text{CN} / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ 0,1 M ($\nu = 0,1$ v/s)

3.3 Synthèse et caractérisation du complexe dinucléaire du cuivre (II) **14**

3.3.1 Titrage spectrophotométrique du ligand **L¹⁴** par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$

La synthèse du complexe **14** a été réalisée par ajouts successifs de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ sur une solution du ligand **L¹⁴** dans l'acétonitrile à température ambiante. Le titrage a été suivi par spectroscopie UV-vis (Figure III.38). Les spectres d'absorption présentent trois bandes entre 250 et 900 nm. La bande située à 261 nm ($\epsilon = 28,8 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est caractéristique d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand. Deux autres bandes larges et intenses à 312 nm ($\epsilon = 2,7 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 632 nm ($\epsilon = 144 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ont été détectées. Les maxima d'absorption dans l'UV sont proches de ceux obtenus pour le complexe **13** (cf. Tableau III.12). On note cependant que la bande d-d dans le visible est déplacée vers les plus hautes énergies pour le complexe **14**. Cet effet est corrélé à la coordination d'ions chlorure au cuivre pour **13**.

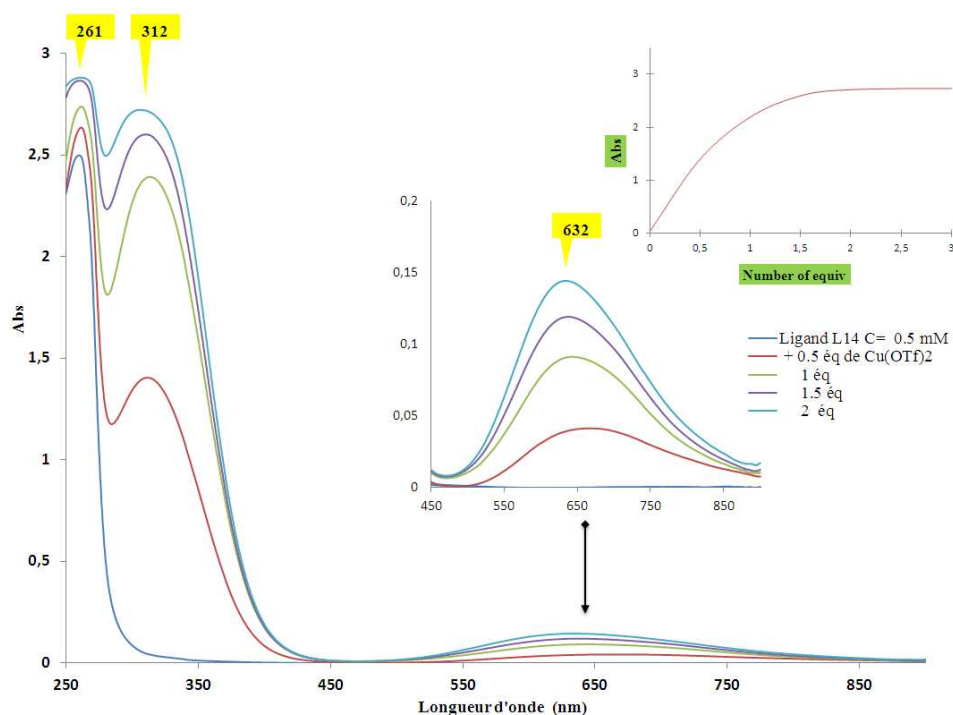


Figure III.38 Titrage spectrophotométrique du ligand **L¹⁴** (0,5 Mm) avec 2 équiv. de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (10 mM), dans l'acétonitrile à température ambiante ; insert : suivi du maximum d'absorption en fonction de nombre d'équivalent à $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$.

3.3.2 Titration voltammétrique du ligand L^{14} par $Cu(OTf)_2$

De même manière que pour le complexe **13**, le titrage du ligand L^{14} avec le sel métallique $Cu(OTf)_2$ a été suivi par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile (Figure III.39). Le comportement redox est similaire à celui observé avec $CuCl_2$: disparition des pics d'oxydation du ligand, apparition de deux systèmes redox en réduction. On observe cependant l'absence de pic d'oxydation à 0,7 V après ajout de sel de cuivre, ce qui confirme que le pic observé pour le titrage avec $CuCl_2$ correspond bien à l'oxydation des ions chlorure. D'autre part, les potentiels de réduction sont décalés vers des valeurs plus positives (250 mV). Ce résultat est lié à l'effet donneur des anions triflate ou de l'acétonitrile coordonnés, qui est plus faible que celui des ions chlorure.

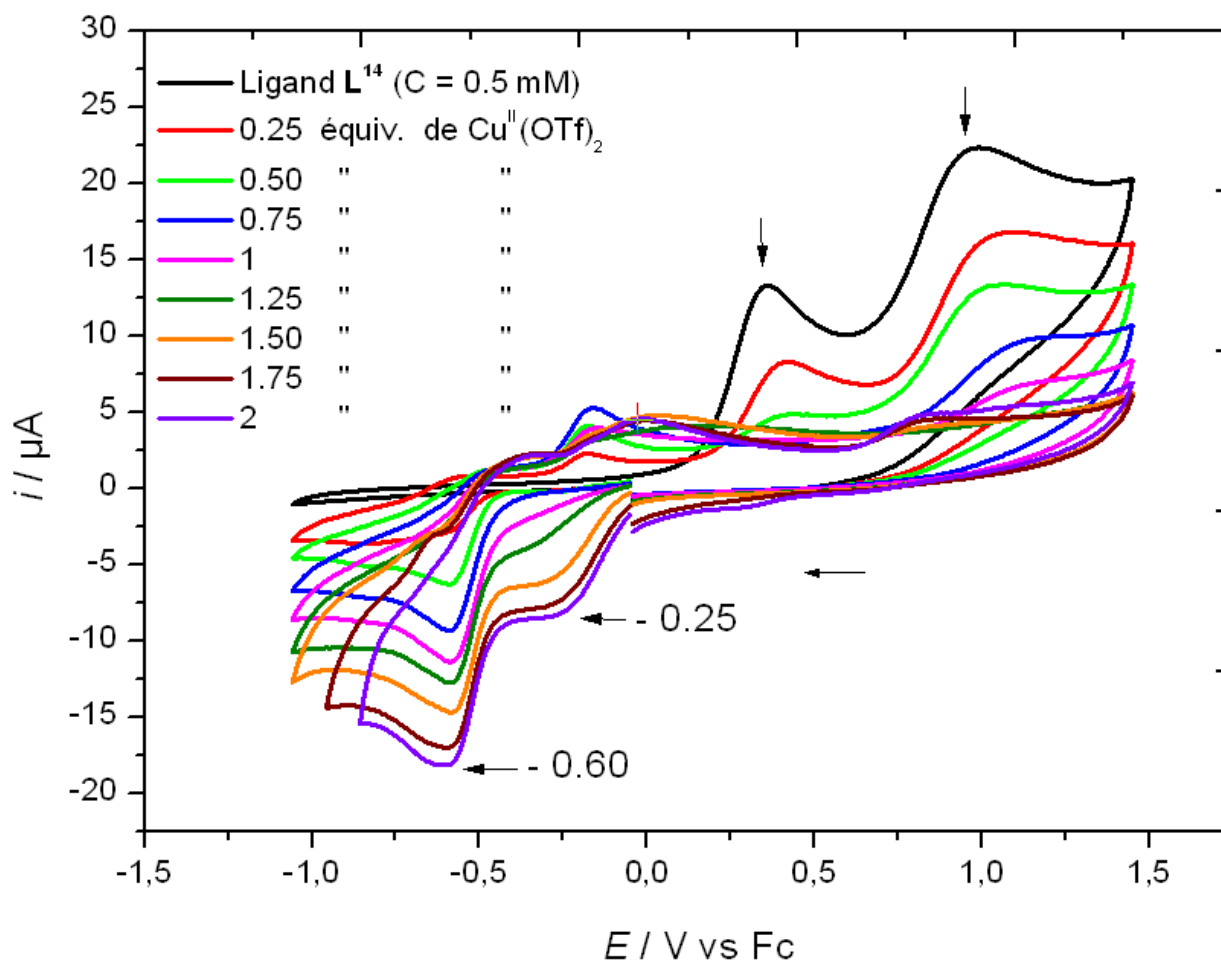


Figure III.39 Titrage par voltammétrie cyclique (E / V vs Fc) du ligand L^{14} par 2 équiv. de $Cu^{II}(OTf)_2$, sur platine d'une solution 1 mM du ligand L^{14} avec du $Cu(OTf)_2$ dans CH_3CN / NBu_4PF_6 0,1 M ($v = 0,1$ v/s).

3.4 Synthèse et caractérisation du complexe de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{L}^{15})](\text{OTf})_2$ (**X**)

Comme décrit précédemment (voir paragraphe 1.2), la synthèse du ligand ditopique L^{15} mène à la formation, en faibles quantités, du ligand $\text{L}^{15'}$. Sur une fraction du ligand non purifié sur une colonne ou par extraction liquide/liquide, nous avons tenté de réaliser la synthèse d'un complexe dinucléaire du Cu(II) par ajout de deux équivalents de sel métallique $[\text{Cu}(\text{OTf})_2]$ dans l'acétonitrile, à température ambiante. Après purification, le produit isolé a été caractérisé par spectrométrie de masse (Maldi-TOF). Le spectre obtenu suggère la présence d'un complexe bimétallique $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{15})]^{3+}$ avec un rapport masse sur charge $m/z = 978,04$ (calculé 977,41) (voir annexe B).

La cristallisation du produit, par évaporation lente dans le dichlorométhane à température ambiante, a permis d'obtenir des monocristaux bleus qui ont été analysés par diffraction des rayons X. La structure cristallographique révèle l'obtention d'un complexe secondaire bimétallique du cuivre (II) de formulation $\text{bis}\{\text{Cu } \mu\text{-(OCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN)}_2\}$, noté **X'** (Figure III.40). Notons que les différentes tentatives n'ont pas abouti à l'obtention des cristaux du complexe désiré.

Quelques données cristallographiques relatives au complexe secondaire sont reportées dans le Tableau III.14. Le complexe **X'** présente un centre de symétrie, il cristallise dans un système orthorhombique du groupe d'espace *pbca*. Ce complexe cristallise avec deux molécules de triflate comme contre-ion, mais aucune molécule de solvant n'est présente.

Tableau III.14 Quelques valeurs des longueurs de liaisons (Å), des angles (°) du complexe **X'**

Liaisons (Å)		Angles (°)	
N(1)-Cu(1)	2,057 (8)	O(1)-Cu(1)-N(2)	166,2 (3)
N(2)-Cu(1)	2,022 (7)	O(1)-Cu(1)-N(1)	82,3 (3)
O(1)-Cu(1)	1,909 (6)	N(2)-Cu(1)-N(1)	108,7 (3)
O(2)-Cu(1)	2,251 (6)	O(1)-Cu(1)-O(2)	109,5 (2)
O(1)-Cu(1)#1	1,983 (6)	N(1)-Cu(1)-O(2)	101,1 (3)
Cu(1)-Cu(1)#1	3,039 (2)	O(1)#1-Cu(1)-N(1)	156,0 (3)

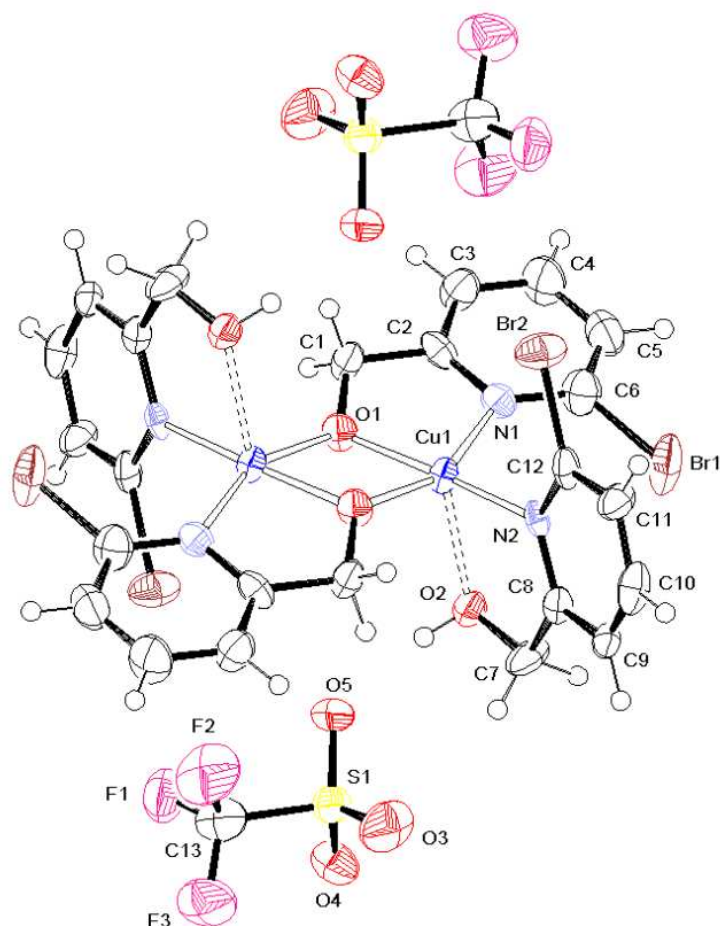


Figure III.40 Représentation ORTEP du complexe bis μ -alkoxo Cu(II) (**X'**), les couleurs des atomes : Bleu = Cu, blanc = C, bleu ; N, rouge = O, jaune = S ; rose = F, marron = Br.

La structure de **X'** montre que les deux atomes de cuivre sont liés par deux groupements méthoxo pontés. La distance Cu---Cu est de 3,039 (2) Å, une longueur de liaison d'ordre 1. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour les complexes bis- μ méthoxo di-cuivre (II) à base de ligands sulfamide avec une distance métal-métal de 3,0216 (11) Å environ pour le complexe $[\text{Cu}(\mu\text{-OMe})(\text{L})(\text{NH})]_2$ (HL = HL,N-2 (4-methylbenzo-thiazole)benzene sulfonamide).^[58]

Dans le complexe **X'**, chaque atome de cuivre est de coordination cinq, selon une pyramide-pentagonale, dont le plan équatorial est constitué par le cluster CuO_2N_2 , composé de deux atomes d'oxygène ($\text{O}_{(1)}$, $\text{O}_{(1\#1)}$) pontés et deux atomes d'azote ($\text{N}_{(1)}$, $\text{N}_{(2)}$) de deux unités du ligand **L^{15'}**. L'atome d'oxygène $\text{O}_{(2)}$ du second ligand **L^{15'}**, occupe la position apicale de cette pyramide. Le calcul du paramètre géométrique d'Addison $\tau = 0,17$ (avec $\tau = ([\text{O}_{(1)}\text{-Cu}_{(1)}\text{-N}_{(2)}] - [\text{O}_{(1\#1)}\text{-Cu}_{(1)}\text{-N}_{(1)}]) / 60 = 166,2(3) - 156,0(3) / 60$), indique une faible distorsion par rapport à la géométrie C_{4v} . Les deux distances Cu- $\text{O}_{\text{méthoxo}}$ ne sont pas équivalentes ($\Delta \sim 0,074$ Å), et l'angle Cu-O-Cu du pont est de l'ordre de 109°. Ces valeurs sont comparables à celles des

complexes bis μ -méthoxo bis-cuivre reportées ^{[58],[59],[60],[61]}, où les distances Cu-O et l'angle du pont sont égales à 1,915 Å et 103°, respectivement ^[58]. La distance Cu₍₁₎-O₍₂₎ (2,251(6)) indique une faible interaction entre l'oxygène O₍₂₎ en position apicale et l'atome de cuivre Cu₍₁₎. Cet oxygène (O₍₂₎) et l'atome de brome (Br) en position ortho de la pyridine, sont dans une conformation *trans* par rapport au plan moyen du chromophore Cu₂O₂N₄.

3.5 Conclusions sur les complexes du cuivre 12, 13, 14 et X'

Les complexes **12**, **13**, **14** ont été synthétisés dans l'acétonitrile à température ambiante. Seul le complexe **X'** donne lieu à la formation de cristaux analysables par diffraction des rayons X. Pour le complexe mononucléaire **12**, les différentes méthodes d'analyse à l'état solide et en solution montre l'incorporation de l'ion métallique dans le site cyclam. Pour les complexes du cuivre dans l'état d'oxydation (II), la voltammétrie cyclique suggère la coordination des deux ions chlorure au métal. La réduction à l'état de cuivre (I) génère une réorganisation non négligeable de la sphère de coordination. Les résultats obtenus par spectroscopie RPE et UV-vis indiquent que l'arrangement des ligands entourant le cuivre est essentiellement de type tétragonal (carré-plan, pyramide base carrée). Pour les complexes dinucléaires **13** et **14**, les titrages réalisés par spectroscopie UV-vis ou voltammétrie cyclique amènent à la conclusion que la première métallation a lieu sur le site-TPA, alors que la seconde concerne le site cyclam. Les deux sites de coordination sont clairement différenciés par le potentiel redox, quelle que soit la nature du contre-ion utilisé pour le sel métallique (Cl⁻, OTf⁻). On notera également, dans le cas du complexe **13**, que la métallation du site TPA s'accompagne d'un probable relargage de chlorure provenant de CuCl₂, alors que celle du site cyclam ne nécessite pas une telle décooordination (Schéma III.11).

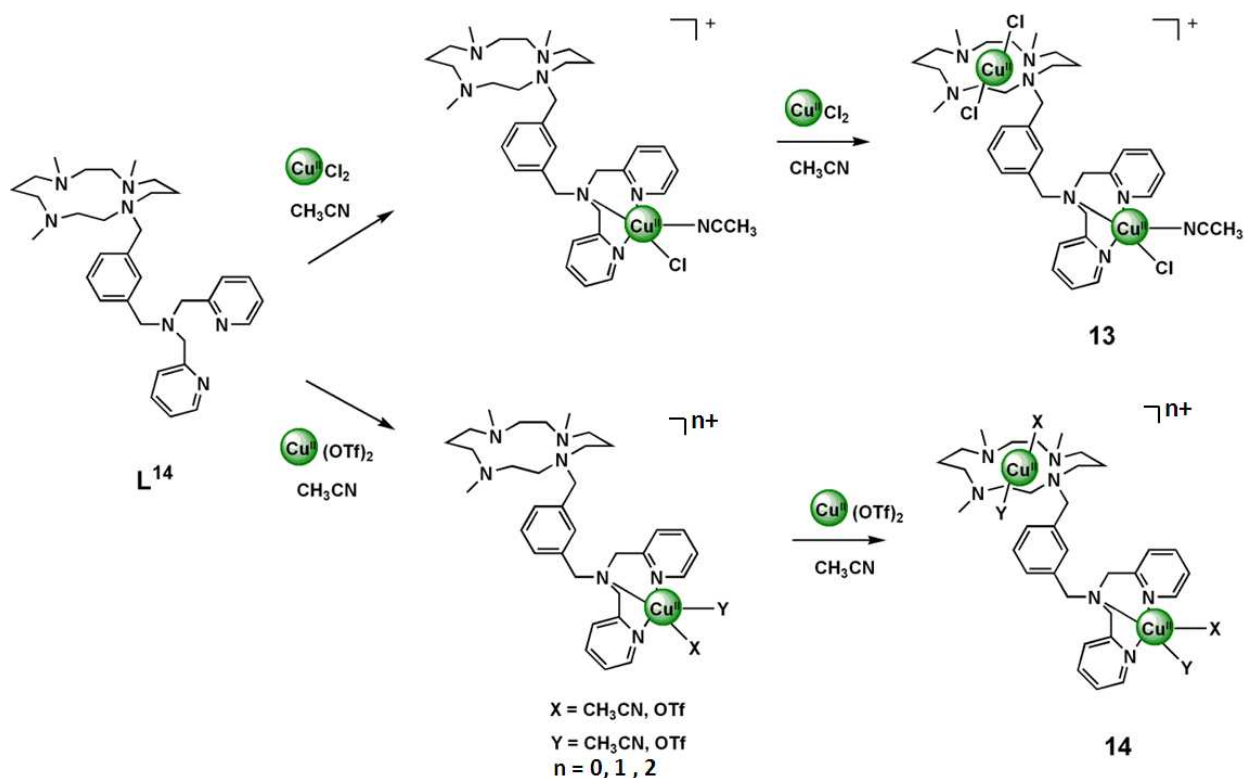


Schéma III.11 Processus de bimétallation du ligand L^{14} aboutissant à la formation des complexes **13** et **14** sur la base des études voltammétriques.

Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes étapes de synthèse du ligand monotopique de type cyclam L^{12} ainsi que celles des ligands ditopiques L^{14} et L^{15} , de type cyclam-DPA. Les différents ligands ont été obtenus avec des bons rendements (~70% à 80%) et caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (RMN ^1H et ^{13}C , MS, IR, UV-visible) et électrochimiques. Différents complexes mono- et dinucléaires du Fe(II) et Cu(II) ont été synthétisés à partir de ces ligands et de sels métalliques MCl_2 ou $\text{M}(\text{OTf})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$).

Pour les complexes du fer, trois espèces mononucléaires **9**, **10** et **11** ont été préparées et caractérisées par différentes techniques spectroscopiques à l'état solide et en solution, ainsi que par électrochimie. Concernant les complexes avec le ligand L^{12} , la diffraction des rayons X a permis de déterminer deux structures possibles pour le complexe **10**, où l'ion métallique est coordonné par les quatre atomes d'azote du cyclam, la sphère de coordination est complétée par un ou deux ions triflate ($[\text{Fe}(\text{OTf})(\text{L}^{12})](\text{OTf})$ (**10.a**) et $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^{12})]$ (**10.b**)). Dans l'acétonitrile, les deux complexes **9** et **10**, porteurs du ligand L^{12} , forment des dérivés ioniques de formulation $[\text{FeX}(\text{L}^{12})](\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Les études électrochimiques montrent que le potentiel d'oxydation du complexe est dépendant du pouvoir donneur du

contre-ion coordonné. Concernant le ligand ditopique Cyclam-DPA (L^{14}), la mono-métallation par $FeCl_2$ aboutit à la formation du complexe **11**. La localisation du Fe(II) dans le site cyclam ou DPA n'est pas clairement identifiée, fautes de preuves expérimentales suffisantes. Un produit secondaire de type métalla-couronne, **11'**, résultant de la réaction de $FeCl_2$ avec des traces de pyridinyl-méthanol, a également été obtenu. Des essais de bimétallation avec du Fe(II) et du Cu(II) ont été réalisés, mais l'analyse des produits isolés par différentes techniques spectroscopiques ne confirme pas leur synthèse. Quoique les tentatives de cristallisation des produits obtenus conduisent à l'obtention de monocristaux d'un produit secondaire (**X'**), possédant une structure originale, mais aucune tentative n'a permis d'obtenir des cristaux des complexes espérés. Un second mode opératoire est proposé dans le schéma II.12, ci-dessous.

La réactivité des complexes **9**, **10** et **11** vis-à-vis de O_2 et de H_2O_2 a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les complexes **9** et **10** réagissent différemment avec H_2O_2 : le complexe **9** génère un complexe dinucléaire Fe(II) bis- μ -oxo **9'**, alors que le complexe **10** produit une espèce mononucléaire Fe^(IV)-oxo. Cette différence de réactivité est purement liée à la nature du contre-ion ($X = Cl^-$ ou OTf^-) coordonné au métal. Elle résulte potentiellement de la combinaison de deux effets : labilité du ligand Y et/ou potentiel redox du complexe (0,45 V vs 1,25 V). Concernant le complexe **11** porteur du ligand ditopique L^{14} , sa réaction avec H_2O_2 produit une espèce hydroperoxo Fe(III)-OOH transitoire qui évolue vers un complexe bis- μ -oxo Fe(III). Ce comportement se démarque légèrement de celui du complexe **9** analogue, dont aucun intermédiaire n'a pas été détecté.

Pour les complexes du cuivre, quatre espèces mono- et dinucléaires **12**, **13** et **14** ont été synthétisées et caractérisées. Les études en solution du complexe mononucléaire **12**, porteur du ligand L^{12} , suggèrent que le Cu(II) est coordonné par les amines du cyclam ainsi que par deux ions chlorure, l'arrangement des ligands entourant le cuivre est, en général, de type tétragonal (carré-plan, pyramide base carrée). Pour les complexes dinucléaires **13** et **14** porteurs du ligand L^{14} , les différents titrages réalisés suggèrent une première métallation sur le site-TPA, et une seconde sur le site cyclam. Ces deux sites présentent, en effet, des potentiels redox différents.

Ces premiers résultats ont ainsi permis de démontrer qu'il était possible de synthétiser un ligand ditopique de type TPA/Cyclam et que l'incorporation des ions cuivriques sur chacun de ces sites était réalisable de manière contrôlée (suivi voltammétrique). Concernant les

complexes du fer(II), nos études se sont arrêtées à des complexes mononucléaires qui sont réactifs vis-à-vis des oxydants chimiques. Dans l'objectif d'aboutir à la formation de complexes dinucléaires "Fe-Fe" ou "Fe-Cu", il est envisagé de réaliser une synthèse par ajouts successifs d'un premier équivalent du sel métallique, suivi de la complexation (spectroscopie, voltammétrie), afin de stabiliser cette première espèce avant l'ajout d'un second équivalent du sel métallique. Cette stratégie peut être modifiée en initiant la seconde métallation à partir de complexes mononucléaires, préalablement caractérisés. Une deuxième perspective consiste à synthétiser une nouvelle génération de ligands ditopiques, par substitution des protons ortho du (des) groupement(s) picolyle par des groupements donneurs afin de générer un site riche en électrons, favorables à la complexation de l'ion métallique (Schéma III.12).

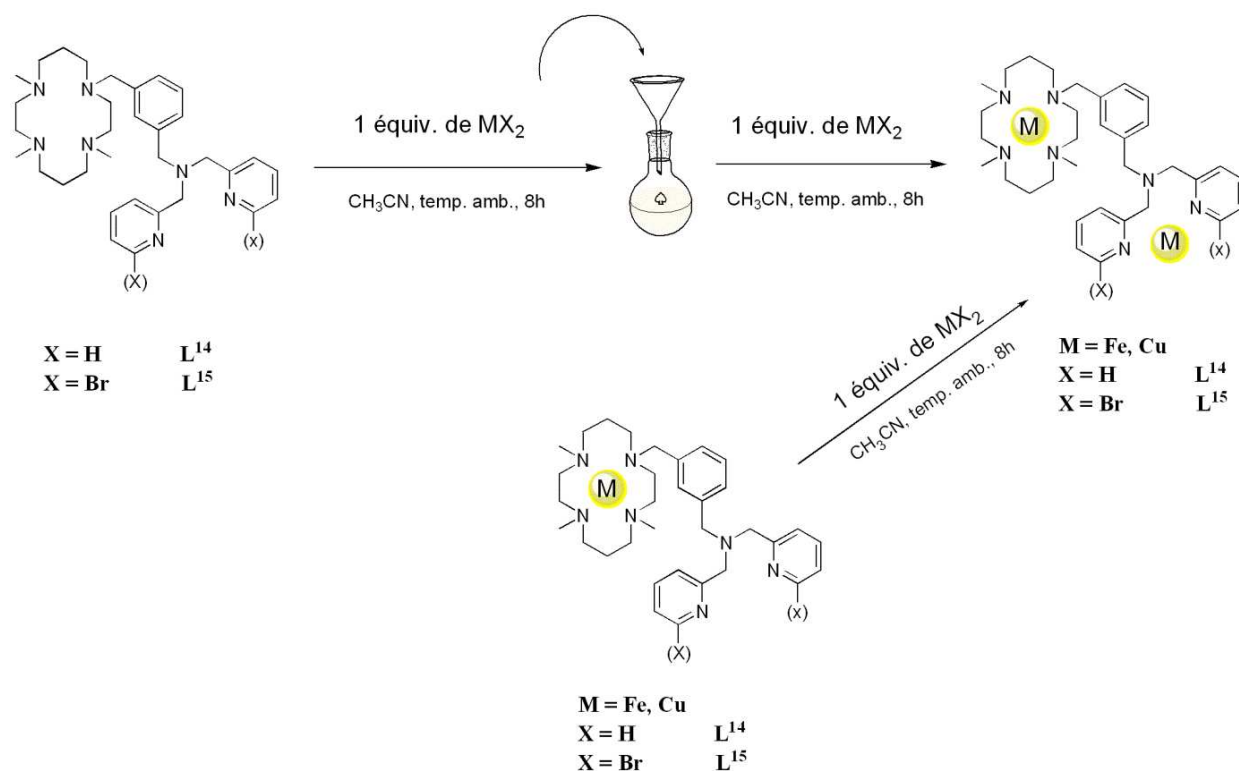


Schéma III.12 Voie proposée pour la synthèse des complexes bimétalliques du fer et du cuivre.

Références

- [1] S. Sirajuddin, A. C. Rosenzweig, *Biochemistry* **2015**, *54*, 2283-2294.
- [2] A. Trehoux, J.-P. Mahy, F. Avenier, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 142-158.
- [3] E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6364-6375.
- [4] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- [5] S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2768-2779.
- [6] I. Gamba, Z. Codolà, J. Lloret-Fillol, M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 2-24.
- [7] G. Xue, D. Wang, R. De Hont, A. T. Fiedler, X. Shan, E. Munck, L. Que Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 20713-20718.
- [8] G. Xue, R. De Hont, E. Münck, L. Que Jr., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 400-405.
- [9] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2415-2423.
- [10] M. H. Lim, J. U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Munck, W. Nam, L. Que Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 3665-3670.
- [11] A. N. Biswas, M. Puri, K. K. Meier, W. N. Oloo, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2428-2431.
- [12] M. Puri, L. Que Jr., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2443-2452.
- [13] M. Kodera, Y. Kawahara, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13236-13239.
- [14] M. Kodera, S. Ishiga, T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P. K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5924-5936.
- [15] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 838-845.
- [16] J. A. Isaac, F. Gennarini, I. López, A. Thibon-Pourret, R. David, G. Gellon, B. Gennaro, C. Philouze, F. Meyer, S. Demeshko, Y. Le Mest, M. Réglie, H. Jamet, N. Le Poul, C. Belle, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8263-8266.
- [17] M. R. Halvagar, P. V. Solntsev, H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7269-7272.
- [18] S. Hong, K. D. Sutherlin, J. Park, E. Kwon, M. A. Siegler, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5440-5447.
- [19] J. Cho, S. Jeon, S. A. Wilson, L. V. Liu, E. A. Kang, J. J. Braymer, M. H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, J. S. Valentine, E. I. Solomon, W. Nam, *Nature* **2011**, *478*, 502-505.
- [20] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037-1039.
- [21] T. Jüstel, M. Müller, T. Weyhermüller, C. Kressl, E. Bill, P. Hildebrandt, M. Lengen, M. Grodzicki, A. X. Trautwein, B. Nuber, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 793-810.
- [22] V. J. Thom, C. C. Fox, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5947-5955.
- [23] N. W. Alcock, E. H. Curson, N. Herron, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1987.
- [24] F. E. Hajj, Doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale **2010**.
- [25] X. Liang, J. A. Parkinson, M. Weishäupl, R. O. Gould, S. J. Paisey, H.-s. Park, T. M. Hunter, C. A. Blindauer, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9105-9112.
- [26] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102-1108.
- [27] M. Itoh, J. Nakazawa, K. Maeda, K. Kano, T. Mizutani, M. Kodera, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 691-702.
- [28] C. X. Zhang, H.-C. Liang, E.-i. Kim, J. Shearer, M. E. Helton, E. Kim, S. Kaderli, C. D. Incarvito, A. D. Zuberbühler, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 634-635.
- [29] S. Sun, K. Thomasson, *Chem. Commun.* **1998**, 519-520.
- [30] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3068-3076.
- [31] M. Ciampolini, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3527-3533.
- [32] M. Studer, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 2081-2086.

- [33] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306-5317.
- [34] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [35] G. J. P. Britovsek, J. England, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8125-8134.
- [36] M. P. Jensen, S. J. Lange, M. P. Mehn, E. L. Que, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2113-2128.
- [37] M. B. Gomes de Lima, J. E. Guerschais, F. J. Le Floch-Perennou, P. L'Haridon, F. Y. Petillon, J. Talarmin, *Organometallics* **1987**, *6*, 1930-1935.
- [38] F. Y. Pétilion, J. L. Le Quéré, F. Le Floch-Pérennou, J. E. Guerschais, P. L'Haridon, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 305-315.
- [39] D. Mandon, A. Machkour, S. Goetz, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5364-5372.
- [40] C. Pigué, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815-816.
- [41] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536.
- [42] M. Martinho, F. Banse, J.-F. Bartoli, T. A. Mattioli, P. Battioni, O. Horner, S. Bourcier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9592-9596.
- [43] Y.-M. Lee, S. Hong, Y. Morimoto, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10668-10670.
- [44] S. O. Kim, C. V. Sastri, M. S. Seo, J. Kim, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4178-4179.
- [45] A. Decker, J.-U. Rohde, L. Que Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5378-5379.
- [46] D. M. KURTZ J., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585-606.
- [47] N. K. Thallaj, Doctorat de l'Université de Louis Pasteur, Strasbourg **2007**.
- [48] M. Cerdonio, F. Mogno, B. Pispisa, G. L. Romani, S. Vitale, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 400-404.
- [49] M. Branca, B. Pispisa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1543-1546.
- [50] E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1418-1434.
- [51] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472-473.
- [52] M. Mitra, H. Nimir, S. Demeshko, S. S. Bhat, S. O. Malinkin, M. Haukka, J. Lloret-Fillol, G. C. Lisensky, F. Meyer, A. A. Shteinman, W. R. Browne, D. A. Hrovat, M. G. Richmond, M. Costas, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7152-7164.
- [53] V. Balland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Girerd, Tony A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 301-308.
- [54] P. Comba, G. Linti, M. Zajaczkowski-Fischer, T. Zessin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2011**, *71*, 331-337.
- [55] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart, Y. Journaux, J. Cano, M. C. Muñoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 745-752.
- [56] M. Amélia Santos, M. Gaspar, M. Teresa Amorim, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 20-29.
- [57] C. Amatore, J.-M. Barbe, C. Bucher, E. Duval, R. Guillard, J.-N. Verpeaux, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *356*, 267-278.
- [58] M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. n. Borrás, S. García-Granda, J. Manuel Montejó-Bernardo, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *96*, 443-451.
- [59] J. H. Kim, S.-G. Roh, J. H. Jeong, *Acta Crystallogr C* **2000**, *56*, e543-e544.
- [60] S. A. Komaei, G. A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1991-1997.
- [61] Y.-H. Chung, H.-H. Wei, Y.-H. Liu, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2825-2830.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de complexes du Cobalt (II)

Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, de nombreuses études ont été réalisées depuis plusieurs années sur des systèmes synthétiques non hémiques, contenant des métaux de transition (Cu, Mn, Fe...), afin de générer des espèces réactives similaires aux intermédiaires réactionnels impliqués dans les cycles catalytiques de systèmes biologiques.^{[1], [2], [3]} Bien que le cobalt ne soit pas un élément présent dans les métalloprotéines qui activent le dioxygène, il reste néanmoins un métal intéressant pour les modèles synthétiques car ses propriétés permettent de générer des complexes capables de réaliser des réactions d'oxydation. Ainsi, de nombreux complexes du cobalt ont été synthétisés sur la base de ligands salen, porphyrine et tétraazamacrocycle, comme modèles de protéines telles que l'hémoglobine et la myoglobine^{[4], [5], [6]} et comme catalyseurs actifs pour des réactions d'oxydation de substrats organiques.^{[7], [8], [9]} Récemment, l'étude de la réactivité vis-à-vis du dioxygène de complexes mononucléaires du cobalt ont permis d'isoler des intermédiaires de type Co-O₂ (Figure IV.1).^[10]

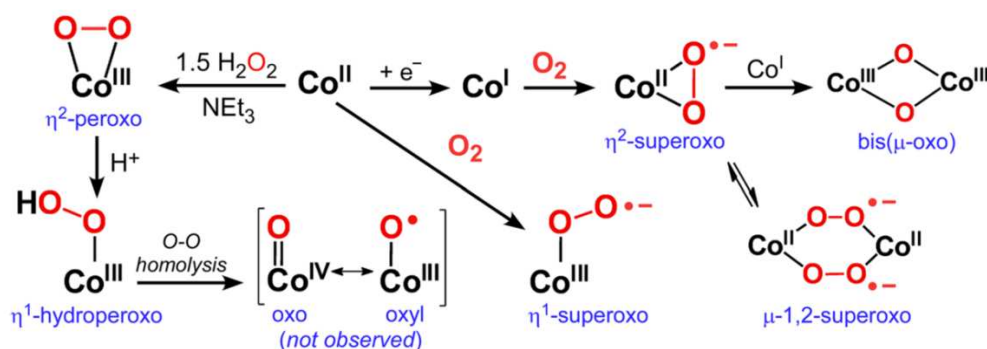


Figure IV.1 Réactivité d'espèces mononucléaires du cobalt avec O₂.^[11]

Nam et *al.* ont ainsi caractérisé des complexes η^2 -peroxo Co(III) non-hémiques [n-(TMC)] (n = 12, 13, 14, 15; TMC: N-tétraméthylcyclam), pour lesquels l'oxygène moléculaire est coordonné au centre métallique en mode "side-on".^[12] Les espèces violettes formées ont été obtenues par réaction des complexes [Co^{II}(n-TMC)(CH₃CN)]²⁺ avec du peroxyde d'hydrogène en présence de triéthylamine (TEA, base). Les données spectroscopiques RPE montrent un signal silencieux, qui indique la présence d'un centre métallique Co(III) à bas spin (S=0). Ces espèces sont considérées comme de faibles oxydants pour des réactions d'hydroxylation, mais des catalyseurs efficaces pour l'oxydation d'aldéhydes.^[13] En présence d'acide, les complexes η^2 -peroxo Co(III) évoluent vers des espèces η^1 -hydroperoxo (Figure IV.1) réactives vis-à-vis d'électrophiles et de nucléophiles. Il a été émis l'hypothèse que

l'espèce active serait un intermédiaire Co(IV)-oxo ou Co(III)-oxyl (Figure IV.1) résultant d'une scission de la liaison O-O de l'hydroperoxo.^[13] Plus récemment, Lee *et al.* ont caractérisé une espèce Co(III) superoxo, obtenue par réaction du complexe du Co^{II}(BDPP) (H₂BDPP = 2,6-bis [(2-(S) diphenylhydroxyl methyl-1-pyrroli-dinyl)methyl]-pyridine), avec de l'oxygène dans le THF à -90°C. Les données spectroscopiques RPE et la résonance Raman indiquent la présence d'un centre métallique Co(III) à bas spin.^[14] Les ligands tripodaux polypyridyles de type TPA (TPA = tris (2-pyridylmethylamine)) ont également été utilisés pour la formation de complexes du cobalt. ^{[15],[16],[17],[18],[19],[20]} Karlin *et al.* ont ainsi synthétisé et caractérisé, à l'état solide, le complexe [Co(CH₃CN)(TPA)]²⁺ (Figure IV.2).^[18] La réactivité de cette famille de complexes vis-à-vis du dioxygène ou du peroxyde d'hydrogène a été peu explorée. Tolazzi *et al.* ont réalisé des études comparatives de ligands tripodaux polyamines et polypyridyles (TPA, TREN et dérivés) dans le DMSO.^[21]

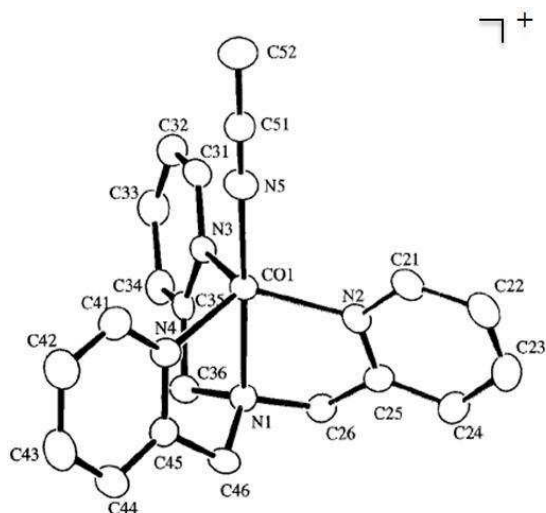


Figure IV.2 Représentation ORTEP (20% ellipsoïdes) du cation [Co(CH₃CN)(TPA)]²⁺.^[18]

Dans ce contexte, notre objectif a été de synthétiser de nouveaux complexes du cobalt sur la base des ligands L³, L⁵ et L¹² (Figure IV.3), synthétisés préalablement pour les modèles de mono-oxygénases à fer et à cuivre (Chapitres II et III). Il est en effet intéressant d'étudier si ce type de structure permet, par analogie aux complexes de Fe et de Cu, d'induire une réactivité comparable lors de la catalyse d'oxydation des alcanes en alcools et cétones. Le choix du ligand L³ (Br₂TPA) est justifié par le pouvoir donneur des deux atomes de brome qui doit permettre en théorie de renforcer le champ du ligand et de favoriser la réactivité avec O₂ et H₂O₂ sur la base des travaux réalisés avec les complexes du fer.^[22] Le ligand ditopique L⁵ a quant à lui été utilisé pour étudier l'effet du macrocycle sur les propriétés à l'état solide et en solution du complexe mononucléaire formé, par comparaison avec L³. Enfin le ligand L¹²

présente un site cyclam susceptible d'aboutir à la formation d'espèces Co-O₂ réactives (Figure IV.1).

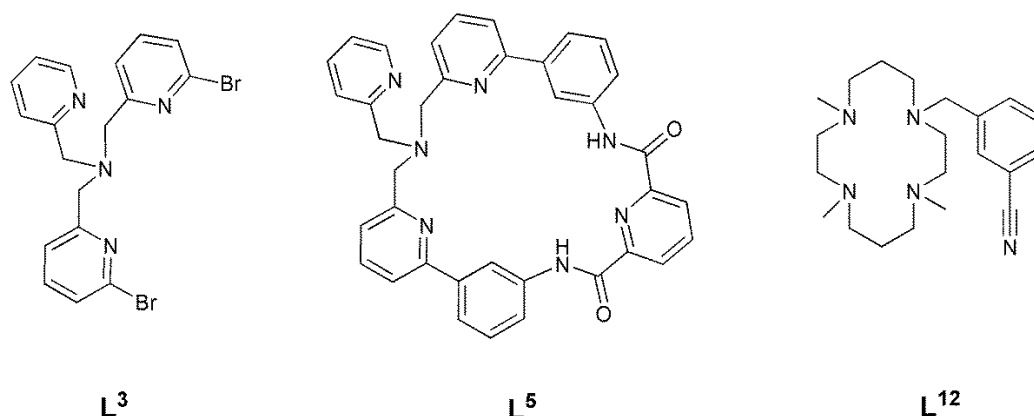


Figure IV.3 Ligands L³, L⁵ et L¹² utilisés pour la complexation du cobalt(II) dans cette étude.

1. Synthèse et caractérisation du complexe 15 à partir du ligand L³

1.1 Synthèse du complexe 15

Un mélange équimolaire du ligand L³ et de CoCl₂, 6H₂O dans CH₃CN est agité à température ambiante. Au bout de 5h la solution devient vert-foncé. Après différentes étapes de purification (voir Partie Expérimentale), le complexe 15 est isolé avec un bon rendement (78%), sous la forme d'une poudre bleue (Schéma IV.1). L'analyse élémentaire de ce produit est en accord avec la formulation suivante : [CoCl(CH₃CN)(L³)] [CoCl₄]_{0,5}, 0,5CH₃CN, 0,5 H₂O. À ce stade de la caractérisation de 15, une telle formule trouve une confirmation partielle avec la présence sur le spectre de masse de ce composé d'un pic intense à 541,87, correspondant à [CoCl(L³)]⁺.

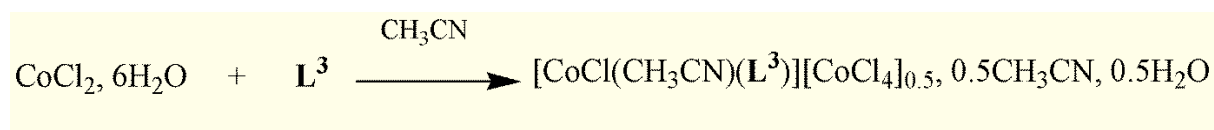


Schéma IV.1 Synthèse du complexe 15.

1.2 Caractérisation spectroscopique et structurale du complexe **15** et de ses dérivés

a) Par diffraction des rayons X

Les complexes de cobalt (II) avec des ligands tripodaux, décrits dans la littérature, sont pour la plupart soit pentacoordinés (pyramide à base carrée, bipyramide trigonale),^[23] soit tétracoordinés (tétraédrique ou carré-plan).^{[24],[25]} La recristallisation du complexe **15** dans deux solvants différents (CH₃CN, CH₂Cl₂) permet l'obtention de deux types de cristaux, **15a** et **15b**, qui ont pu être étudiés par diffraction des rayons X. Cette analyse indique que, dans le solvant CH₃CN, **15** cristallise dans un système orthorhombique selon la formulation [CoCl(CH₃CN)(L³)] [CoCl₄]_{0,5}, 0,5CH₃CN (**15a**), c'est-à-dire celle du produit de synthèse de **15**, avec perte d'une demi molécule d'eau. Par contre, lorsque **15** est recristallisé dans un solvant chloré, en l'occurrence CH₂Cl₂, il se dimérise en donnant des cristaux de formule [$\{CoCl(L^3)\}_2$] [CoCl₄], CH₂Cl₂ (**15b**), où le cation contient deux unités symétriques. Dans ce cas, **15b** cristallise dans un système monoclinique (voir Annexe C).

La conformation obtenue pour le cation **15a**⁺ a quelques points communs avec celle qui a déjà été observée pour le complexe [Co(CH₃CN)(TPA)]²⁺, étudié par Karlin et coll.^[18]. Le complexe correspondant a été obtenu par réaction du ligand (TPA) avec un équivalent de Co(ClO₄)₂, 6H₂O ; l'analyse de monocristaux a permis d'obtenir la structure de ce composé, présentée sur la Figure IV.2 ; dans cette géométrie le ligand TPA n'est pas substitué, le cobalt est pentacoordiné, avec une structure bipyramide trigonale, où la molécule d'acétonitrile est en position apicale, en *trans* de l'amine tertiaire. Notons cependant que la géométrie bipyramide trigonale observée dans ce composé diffère de la géométrie octaédrique obtenue pour le cobalt dans **15a**⁺ (voir ci-dessous).

▪ Structure moléculaire de **15a**

La molécule **15a** est constituée d'un cation [CoCl(CH₃CN)(L³)]⁺, d'un demi anion [CoCl₄]²⁻ et d'une demi-molécule de CH₃CN de cristallisation (voir Figure IV.4). Nous ne discuterons ici que de la structure du cation **15a**⁺, la structure tétraédrique de l'anion étant bien connue.

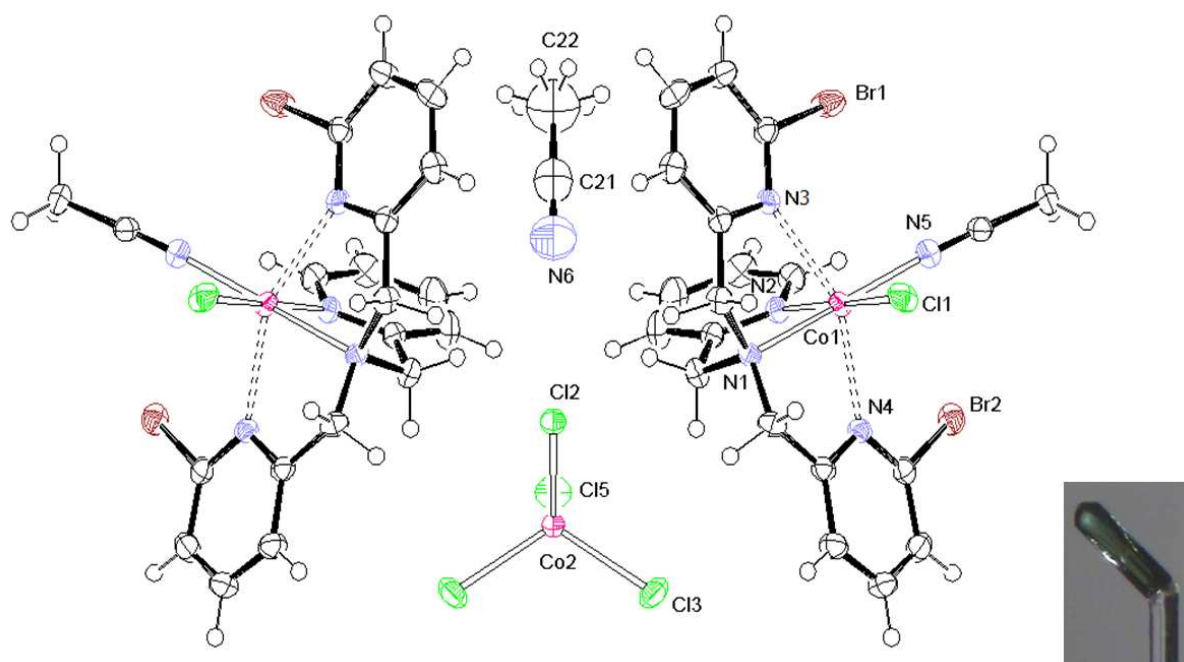


Figure IV.4 Structure moléculaire du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^3)][\text{CoCl}_4]_{0,5}, 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**15a**). Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%; droite : représentation photographique du cristal utilisé pour l'analyse.

Dans le cation **15a**⁺, l'atome de cobalt (II) possède un entourage pseudo-octaédrique. Les sommets de l'octaèdre sont occupés dans le plan équatorial par un atome de chlore (Cl₍₁₎), trois atomes d'azote appartenant à une amine tertiaire (N₍₁₎), une molécule d'acétonitrile (N₍₅₎) et à une pyridine (N₍₂₎), et dans la position apicale par deux atomes d'azote (N₍₃₎ et N₍₄₎) de deux groupements pyridine-bromée. Dans le plan équatorial les angles *cis* -(N-Co_(1a)-N) et -(Cl-Co_(1a)-N) (~ 89,58° et 90,81°, respectivement), et *trans* -(N-Co_(1a)-N) et -(Cl-Co_(1a)-N) (179,09 (8) et 175,81 (6), respectivement) indiquent une déformation par rapport à l'octaèdre régulier, déformation confirmée dans le plan axial par l'angle N_(3a)-Co_(1a)-N_(4a) égal à 152,22 (7)°. Notons que dans **15a**⁺ la molécule d'acétonitrile est coordonnée au métal en *trans* de l'amine tertiaire, une telle disposition est également observée pour CH₃CN dans $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{TPA})]^{2+}$ ^[18] (Tableau IV.1). Les deux atomes de brome et la molécule d'acétonitrile sont dans une disposition *cis* par rapport à l'axe N_(4a)-Co_(1a)-N_(3a). Les longueurs des liaisons Co-N (~ 2,18 Å) suggèrent que le cobalt est de haut spin (S = 3/2) ^[26], ceci est confirmé par les données magnétiques ($\mu_{\text{eff}} = 4,3 \mu_{\text{B}}$), obtenus par méthode d'Evans. ^{[27],[28]}

▪ Structure moléculaire de **15b**

Le complexe **15b** est constitué d'un cation dinucléaire $[\{CoCl(L^3)\}_2]^{2+}$, du dianion $[CoCl_4]^{2-}$, et d'une molécule de CH_2Cl_2 de cristallisation (voir Figure IV.5). Du fait d'un désordre dû à l'agitation thermique initiée par les atomes de brome (groupements bromopyridine) et de chlore (CH_2Cl_2), présents dans la molécule, il existe dans la maille de ce composé **15b** quatre conformations différentes, avec un taux d'occupation de 100% (une conformation), 70% (une conformation), et 15% pour deux conformations (voir Annexe 3). Comme pour **15a**, nous ne commenterons que les données structurales du cation de **15b**. Dans **15b**⁺, les deux atomes de cobalt (II) possèdent un entourage pseudo-octaédrique. Les sommets de l'octaèdre sont occupés par deux atomes d'azote de pyridine bromé ($N_{(3)}$ et $N_{(4)}$), tandis que le plan équatorial de l'octaèdre est constitué de deux atomes d'azote d'une amine tertiaire ($N_{(1a)}$) et d'une pyridine ($N_{(2a)}$), et par deux atomes de chlore pontés entre les deux entités $\{Co(L^3)\}$.

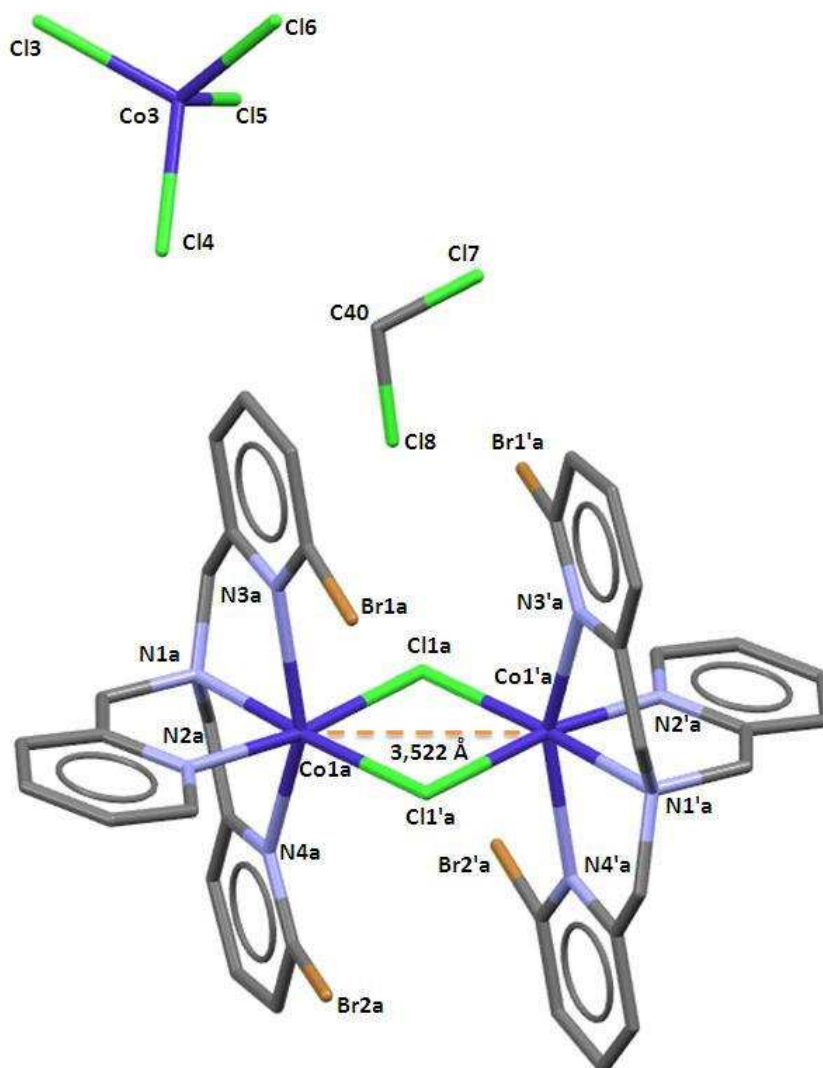


Figure IV.5 Modèle Stick du complexe **15b**. Taux d'occupation à 70%. Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Dans le plan équatorial, les angles *cis*-(N-Co_(1a)-N, N-Co_(1a)-Cl et Cl-Co_(1a)-Cl) sont égaux à 83,43, ~ 95,92 et 85,56°, respectivement; les angles *trans*-(N-Co_(1a)-Cl) sont en moyenne égaux à 172,88°. Ces valeurs indiquent une déformation importante par rapport à l'octaèdre régulier, comme confirmé par l'angle *trans*-(N_(3a)-Co_(1a)-N_(4a)) égal à 154,52 (19)°. Le ligand L³ se coordine autour de l'ion cobalt selon une topologie *cis-α*, étant donné que les deux cycles bromo-pyridine sont dans une position *cis* l'un par rapport à l'autre. En outre, ces deux atomes de brome sont disposés selon une conformation décalée, avec un angle dièdre ω = 7,01°. La dimérisation de l'unité mononucléaire [CoCl(L³)]⁺ *via* deux atomes de chlore est confirmée par les distances Co_(1a)-Cl_(1'a), Co_(1'a)-Cl_(1a) ou Co_(1a)-Cl_(1a) de 2,447 (2), 2,351 (2) et 2,351 (2) Å, respectivement, c'est-à-dire des longueurs inférieurs à la somme des rayons covalents des atomes de cobalt et de chlore. Les angles (Co_(1a)-Cl-Co_(1a')) et (Cl_(1a)-Co_(1a/1a')-Cl_(1a')) ont des valeurs proches (~90°) de celles d'une disposition carré-plan, quoique déformée du cœur {Co₂Cl₂}.

La distance Co_(1a)---Co_(1a') est bien supérieure (3,522 Å) à la somme des rayons covalents de deux atomes de cobalt haut spin (3,00 Å), excluant ainsi une liaison d'ordre 1 entre ces deux métaux au profit d'une interaction faible. Les longueurs des liaisons Co-N(L³) sont du même ordre de grandeur dans les complexes **15a** (~2,20 Å) et **15b** (2,17 Å) (voir Tableau IV.1). Elles sont également comparables à celles obtenus (~ 2,10 Å) dans le complexes dinucléaire pentacoordiné du cobalt (II) avec le tris-(2-pyridylméthyl)amine (TPA), [{Co^{II}(TPA)}₂ (μ-t_p)](ClO₄)₂, 2H₂O, où deux entités mononucléaires {Co(TPA)} sont liées *via* un pont bis (monodentate) terephthalate.^[20] La structure de ce complexe du cobalt (II) présente quelques analogies avec celle de **15b**, bien que l'entourage des atomes de cobalt diffère dans ces deux composés : bipyramide-trigonale dans le premier^[20] et pseudo-octaédrique dans le second.

Tableau IV.1 Sélection de longueurs de liaisons (Å) et valeurs d'angles (deg) dans **15a**⁺ et **15b**⁺.

15a ⁺		15b ⁺	
Co _(1a) - N _(1a)	2,1333 (19)	Co _(1a) - N _(1a)	2,138 (5)
Co _(1a) - N _(2a)	2,093 (2)	Co _(1a) - N _(2a)	2,029 (5)
Co _(1a) - N _(3a)	2,302 (2)	Co _(1a) - N _(3a)	2,220 (4)
Co _(1a) - N _(4a)	2,274 (2)	Co _(1a) - N _(4a)	2,299 (4)
Co _(1a) - Cl _(1a)	2,367 (7)	Co _(1a) - Cl _(1'a)	2,447 (2)
Co _(1a) - N _(5a)	2,105 (2)	Co _(1'a) - Cl _(1a)	2,351 (2)
		Co _(1a) - Cl _(1a)	2,351 (2)

		Co _(1a) ---- Co _(1'a)	3,522 (2)
N _(1a) - Co _(1a) - N _(2a)	83,43 (8)	N _(1a) - Co _(1a) - N _(2a)	82,7 (2)
N _(1a) - Co _(1a) - N _(3a)	77,00 (7)	N _(1a) - Co _(1a) - N _(3a)	77,52 (17)
N _(1a) - Co _(1a) - N _(4a)	75,82 (7)	N _(1a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	174,76 (14)
N _(1a) - Co _(1a) - N _(5a)	179,09 (9)	N _(1a) - Co _(1a) - Cl _(1'a)	89,24 (14)
N _(1a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	92,82 (6)	N _(1a) - Co _(1a) - N _(4a)	77,30 (17)
N _(2a) - Co _(1a) - N _(3a)	82,50 (8)	N _(2a) - Co _(1a) - N _(3a)	89,3 (3)
N _(2a) - Co _(1a) - N _(4a)	88,79 (8)	N _(2a) - Co _(1a) - N _(4a)	83,7 (3)
N _(2a) - Co _(1a) - N _(5a)	95,73 (8)	N _(2a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	102,60 (02)
N _(2a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	175,81 (6)	N _(2a) - Co _(1a) - Cl _(1'a)	171,00 (02)
N _(3a) - Co _(1a) - N _(4a)	152,22 (7)	N _(3a) - Co _(1a) - N _(4a)	154,52 (19)
N _(3a) - Co _(1a) - N _(5a)	102,57 (8)	N _(3a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	102,10 (13)
N _(3a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	94,87 (6)	N _(3a) - Co _(1a) - Cl _(1'a)	92,75 (15)
N _(4a) - Co _(1a) - N _(5a)	104,52 (8)	N _(4a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	103,32 (14)
N _(4a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	92,10 (6)	N _(4a) - Co _(1a) - Cl _(1'a)	90,76 (16)
N _(5a) - Co _(1a) - Cl _(1a)	88,01 (7)	Cl _(1a) - Co _(1a) - Cl _(1'a)	85,56 (6)
		Cl _(1a) - Co _(1'a) - Cl _(1'a)	85,56 (6)
		Co _(1a) - Cl _(1a) - Co _(1'a)	94,45 (6)
		Co _(1a) - Cl _(1'a) - Co _(1'a)	94,45 (6)

b) Par spectroscopie de masse

L'analyse par spectroscopie de masse de **15**, enregistré dans un mélange chloroforme/méthanol, indique la présence d'un pic moléculaire à 541,87, correspondant à la formulation et à la distribution isotopique de l'espèce monocationique $[\text{CoCl}(\text{L}^3)]^+$ (Annexe C), ce résultat confirme, comme indiqué précédemment, la structure cristallographique du complexe à l'état solide, discutée ci-dessus.

c) Par spectroscopie RMN du proton paramagnétique

- *Dans CD₃CN*

En général, pour les complexes de Co(II) haut spin le temps de relaxation électronique est très court ($\tau_s \sim 10^{-11}$ s), ce qui induit des signaux RMN forts et très déblindés. Le spectre RMN du proton paramagnétique du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{TPA})]^{2+}$ décrit par Karlin et coll. [18], présente des pics fins entre 0 et 162 ppm. L'allure du spectre est différente de celle observée pour notre complexe.

Ce spectre enregistré dans CD_3CN , à température ambiante (Figure IV.6), présente des pics larges situés entre -20 et 100 ppm, attribués aux protons des groupements pyridine et méthylène du ligand L^3 . Les largeurs à mi-hauteur des pics et les temps de relaxation T_1 relatifs au complexe sont regroupés dans le Tableau IV.2

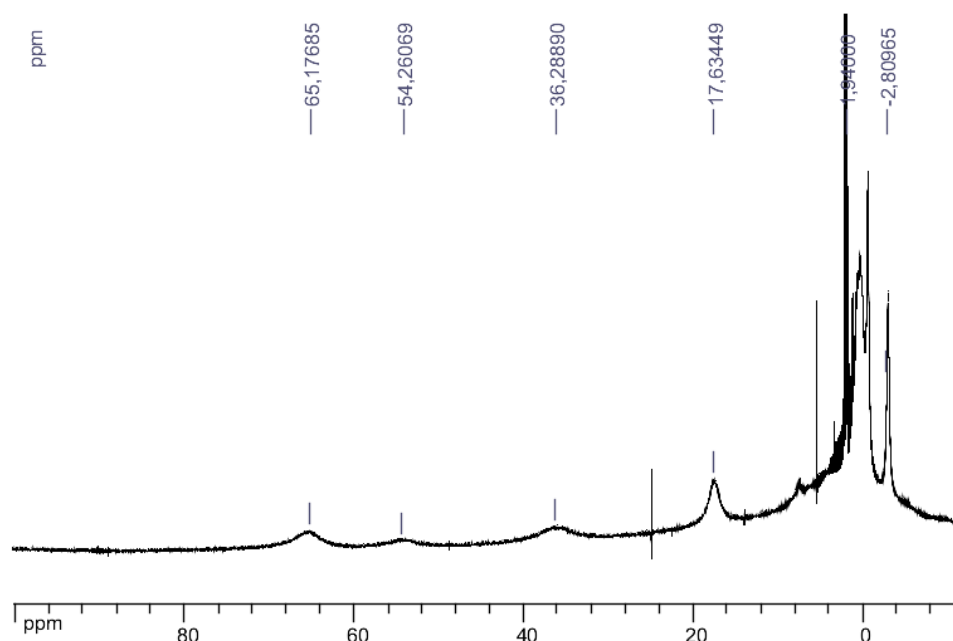


Figure IV.6 Spectre du proton en RMN paramagnétique du complexe **15**, enregistré dans CD_3CN à température ambiante.

- *Dans CD_3OD*

Le spectre du complexe **15**, enregistré dans le méthanol deutéré, est quant à lui bien résolu et présente des pics fins et intenses entre -20 et 150 ppm (Figure IV.7). L'allure de spectre est différente de celle obtenue dans l'acétonitrile deutéré. Le signal à 147,1 ppm est attribué sans ambiguïté au proton α de la pyridine non bromé, tandis que les pics plus larges, localisés à 106,3 et 101,2 ppm, ils sont caractéristiques des protons des groupements méthylène (CH_2). Les protons β , β' des pyridines, liés au centre cobalt, sont assignés aux pics fins situés à 53,6 et 52,5 ppm. Par ailleurs, les protons pyridiniques (γ , γ'), situés à 36,3 et 34,2 ppm, leur attribution a été effectuée sur des pics à mi-hauteur et les temps de relaxation.

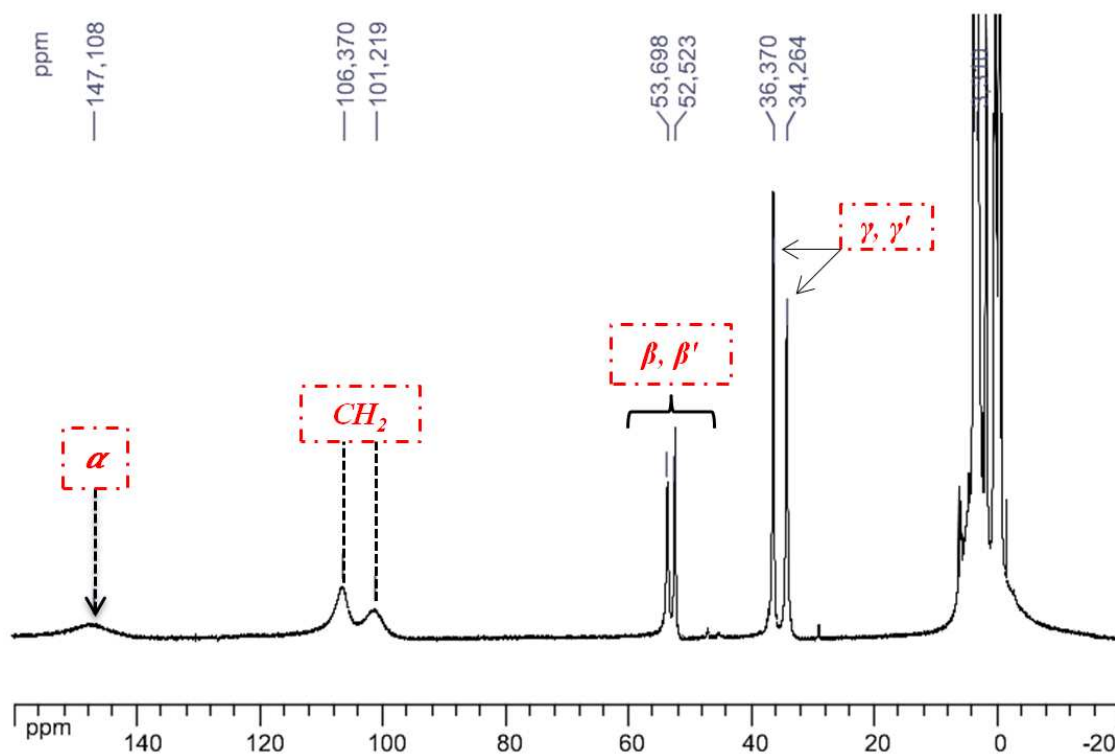


Figure IV.7 Spectre du proton en RMN paramagnétique du complexe **15**, dans CD_3OD , à température ambiante.

Tableau IV.2 Déplacements chimiques, et temps de relaxation des protons paramagnétique du complexe **15**, dans CD_3CN et CD_3OD , à température ambiante.

Complexe		H_α (Py)	$H_{\beta, \beta'}$ (Py)	H_γ (Py)	CH_2	Réf
$[Co(TPA)(CH_3CN)]^{2+}$	δ (ppm)	162	71 ; 55	5	64	
	T_1 (ms)	1	17 ; 15	36	-	[18]
15 (CD_3CN)	δ (ppm)	65	55 ; 17	-2,8	36	
	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	-	223 ; 506	204	988	Ce travail
	T_1 (ms)	< 5	9 ; 6	11	23	
15 (CD_3OD)	δ (ppm)	147	53 ; 52	36 ; 34	106 ; 101	
	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	1934	153 ; 138	132 ; 183	580 ; 809	Ce travail
	T_1 (ms)	-	-	-	-	

d) Par spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-visible de **15**, dans l'acétonitrile, présente cinq bandes d'absorption dans le visible, et une centrée à 298 nm ($\epsilon = 1424 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Annexe C). Cette dernière peut être attribuée à une bande LMCT (Ligand Metal Charge Transfer). Le spectre

d'absorption a été déconvolué par ajustement de gaussiennes entre 350 et 850 nm (Figure IV.8), tracé selon la relation Gaussienne^[29] ci-dessous :

$$A = A_{max} e^{[(\vartheta - \vartheta_{max})^2 / \sigma^2]} \quad (1)$$

Où :

A : Absorbance à chaque longueur d'onde (λ).

A_{max} : Absorbance maximal à la longueur d'onde maximale (λ_{max}).

ϑ : Le nombre d'onde (cm^{-1}).

ϑ_{max} : Le nombre d'onde à l'absorbance qui correspond à la longueur d'onde maximale.

σ : La largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption.

Les résultats des ajustements sont reportés dans le Tableau IV.3, sachant que la décomposition des enveloppes spectrales met en évidence cinq bandes gaussiennes ; selon les résultats décrits dans la littérature, la présence des bandes fortes entre 618 et 699 indique que l'espèce majoritaire en solution possède une géométrie tétraédrique.^[30] Les deux bandes à 523 et 472 nm sont caractéristiques de la géométrie pyramide trigonale très distordue (TBP).^[30] Par conséquent, d'après le spectre UV-visible en solution, nous pouvons en déduire que le complexe **15** existe sous la forme de deux conformations. Les valeurs des longueurs d'ondes et des coefficients d'extinction molaire des maxima sont reportées dans le Tableau IV.3.

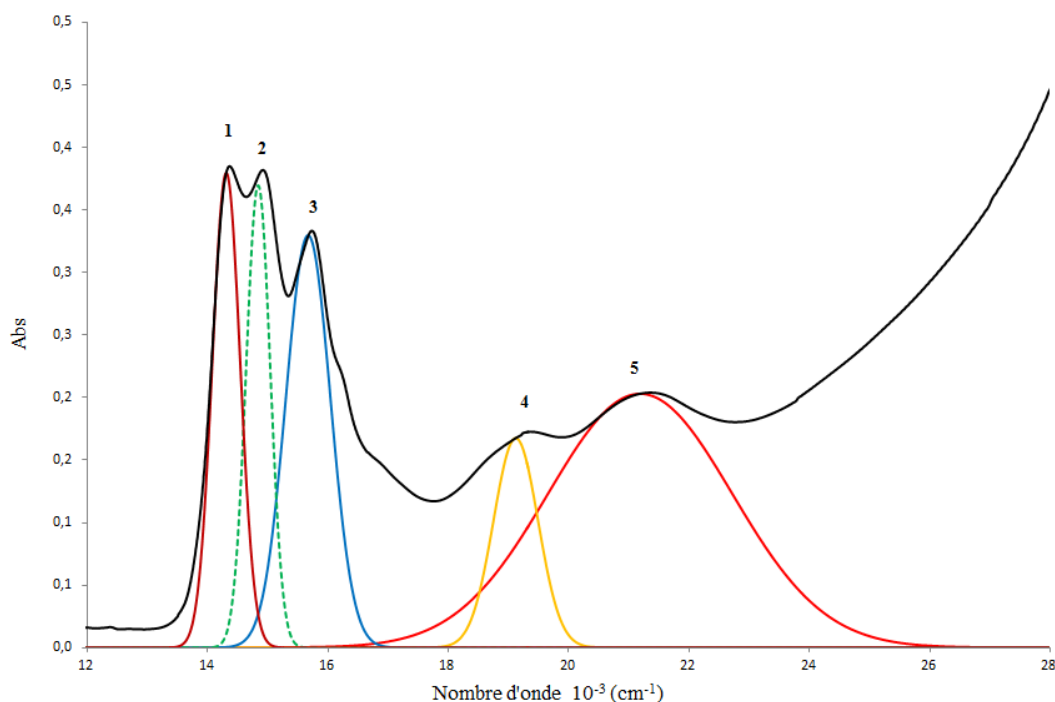


Figure IV.8 Déconvolution du spectre d'absorption électronique du complexe **15** (—), en solution dans l'acétonitrile.

Tableau IV.3 Analyse gaussienne des spectres électroniques du complexe **15**, en solution dans l'acétonitrile.

Bande	5	4	3	Ep	2	1
λ_{\max} (nm)	699	674	638	618	523	472
ν (cm ⁻¹)	14330	14810	15650	16181	19180	21210
ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	190	187	165	Ep	84	102
$\Delta\nu_{1/2}$ (cm ⁻¹)	3490	880	870	-	480	540

Ep : Épaulement.

1.3 Réaction du complexe **15** avec H₂O₂ et m-CPBA

a) Ajout de H₂O₂ au complexe **15**

L'ajout de peroxyde d'hydrogène à une solution du complexe **15** dans l'acétonitrile (Figure IV.9), a pour effet la disparition de toutes les bandes d'absorption du Co(II) observées préalablement. La solution passe du bleu au rose. Le suivi de cette réaction par UV-visible à température ambiante, révèle l'apparition de deux bandes d'absorption, une bande large dont le maximum est centré à 559 nm ($\epsilon = 171 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), et une seconde à 671 nm ($\epsilon = 108 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le complexe ainsi formé reste stable pendant 2h environ, à température ambiante. L'apparition sur le spectre UV-visible d'une bande d'absorption à 559 nm peut correspondre à un transfert de charge LMCT d'un groupement hydroperoxo (-OOH) vers le Co(III), par analogie avec les données rapportées pour un complexe analogue.^[14] Ceci suggère la formation de l'espèce $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{L}^3)]^{2+}$. Des études complémentaires ont été réalisées par RMN ¹H, afin de tenter d'observer le proton du groupement -OOH de l'espèce formée. L'addition de 20 équivalents de H₂O₂ à une solution du complexe **15** dans CD₃CN (Figure IV.10), révèle un changement de couleur de la solution de bleu en rose. Sur le spectre RMN, nous avons constaté la disparition des pics observés dans la région paramagnétique, ce qui suggère la formation d'une espèce diamagnétique. La superposition des deux spectres avant et après l'addition du peroxyde d'hydrogène, indique la présence d'un singulet à 8,6 ppm, attribué sans ambiguïté aux protons des groupements OH (Figure IV.10).^[31]

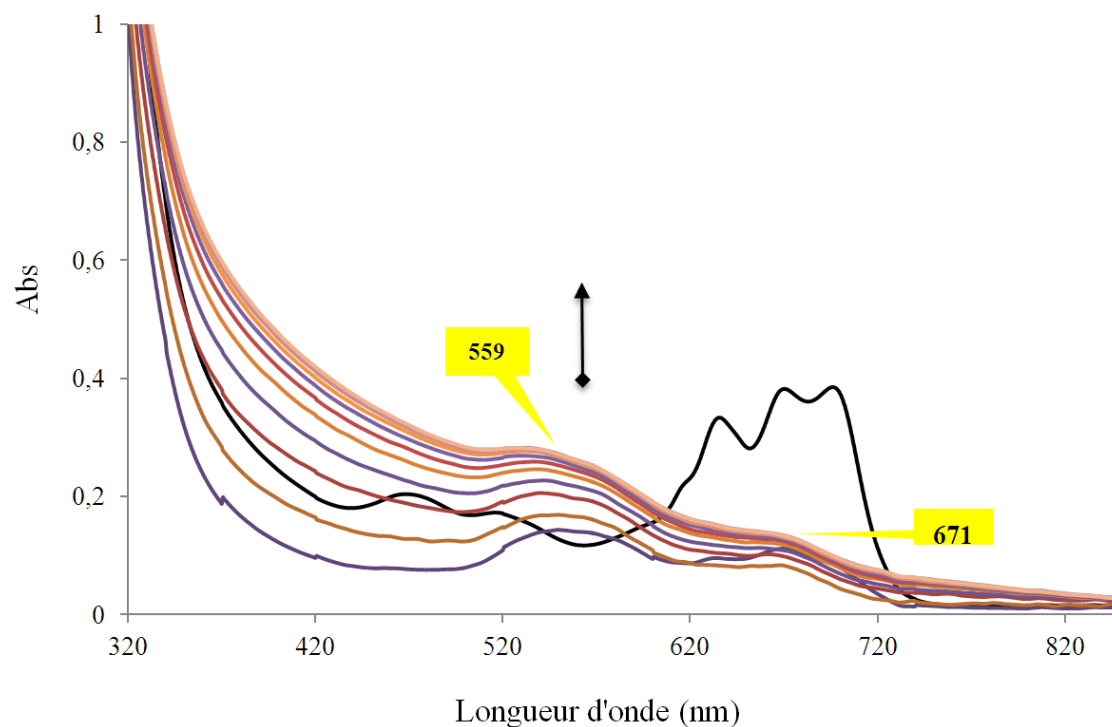


Figure IV.9 Suivi par absorption UV-visible de l'ajout de 20 équiv. de H_2O_2 à une solution du complexe **15** ($[\text{Co}^{\text{II}}] = 2 \text{ mM}$) dans CH_3CN , à température ambiante.

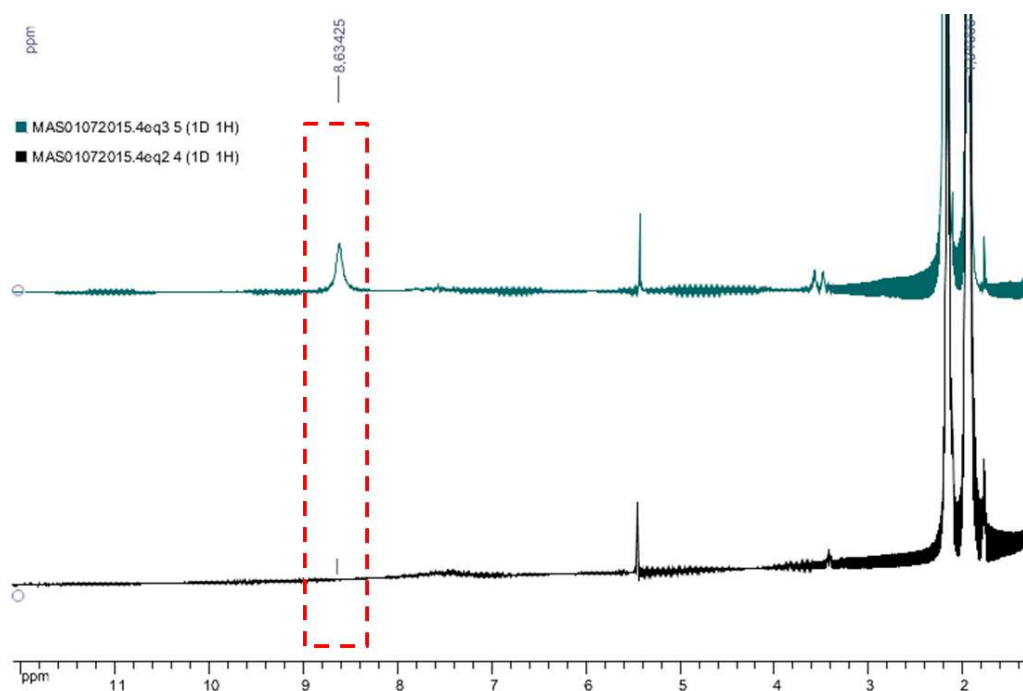


Figure IV.10 Superposition des spectres RMN ^1H paramagnétique du complexe **15** sous argon (—) et après ajout de 20 équiv. de H_2O_2 (—) dans CD_3CN , à température ambiante.

b) Ajout de *m*-CPBA au complexe **15**

L'influence de la nature de l'oxydant a été étudiée en remplaçant le peroxyde d'hydrogène par l'acide *m*-chloroperoxybenzoïque (Figure IV.11). L'ajout de *m*-CPBA (5 équivalents) à une solution de **15** dans CH₃CN montre l'apparition immédiate d'une coloration verte et celle, concomitante, d'une bande d'absorption centrée à 470 nm ($\epsilon = 298 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), dont l'intensité augmente régulièrement pour atteindre son maximum en 4h. L'ajout de *m*-CPBA révèle ainsi un effet hyperchrome du groupement chromophore CoN_x, indiqué par des bandes d'absorptions dans le visible. L'espèce formée est hypothétiquement une espèce Co(III)-peroxo, par analogie avec les travaux de Nam *et al.* [12] sur un complexe "Co-cyclam" ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$, $\epsilon = 120 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

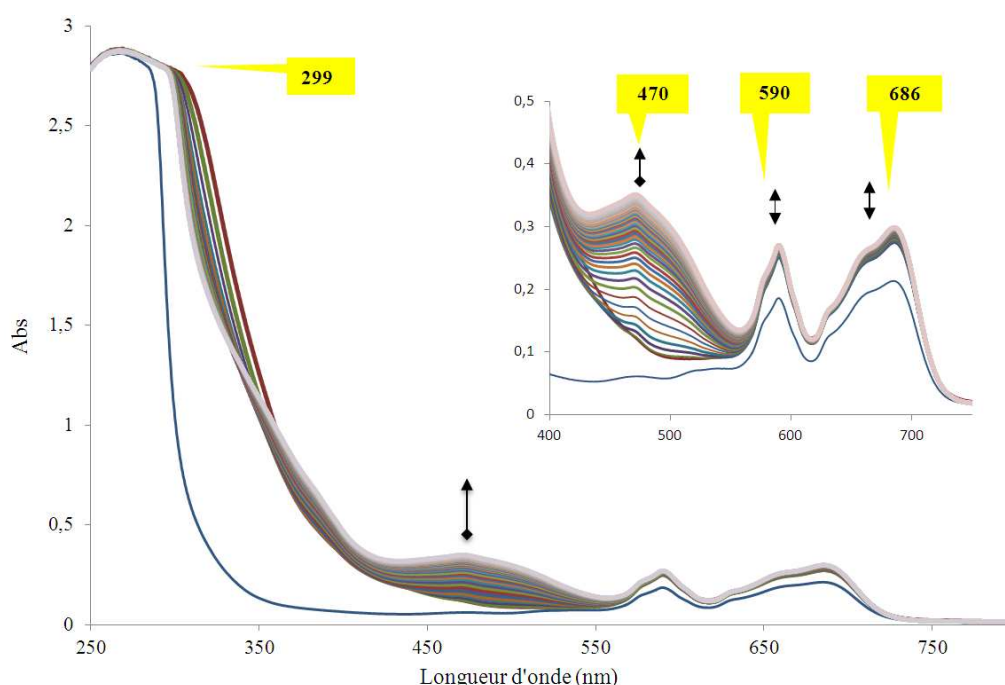


Figure IV.11 Suivi UV-visible de la réaction du complexe **15** (5 mM) avec 5 equiv. de *m*-CPBA dans CH₃CN, à température ambiante.

2. Synthèse et caractérisation du complexe **16** à partir du ligand L⁵

2.1 Synthèse du complexe **16**

La complexation du ligand L⁵ a été effectuée dans le THF, en présence d'un équivalent de chlorure de cobalt (II). Après agitation de la solution une nuit, à température ambiante, nous avons obtenu le produit par précipitation par ajout d'éther diéthylique. Le lavage du résidu par de l'éther, filtration et séchage sous pression réduite, permet d'isoler le complexe **16** sous la forme d'une poudre fine verte, avec un rendement de 60%. Ce composé **16** est assez peu stable à température ambiante, même à l'état solide. De ce fait, aucune analyse élémentaire

fiable n'a pu être obtenue et la formulation de ce produit sera, dans un premier temps proposée à partir de sa spectroscopie de masse, formulation indiquée dans le Schéma IV.2, elle sera confirmée par une analyse de ses cristaux par diffraction des rayons X.

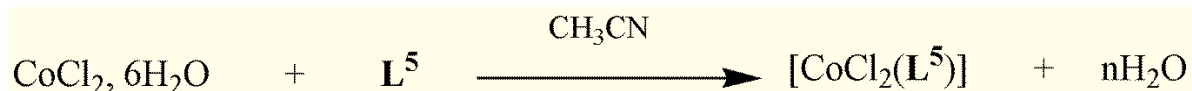


Schéma IV.2 Formulation proposée pour le complexe **16**.

2.2 Caractérisation spectroscopique et structurale du complexe **16**

a) Diffraction des rayons X

Lors de la cristallisation du complexe **16** (voir Partie Expérimentale) dans le dichlorométhane, des monocristaux bleu-clair ont été obtenus et analysés par la diffraction des rayons X. Les représentations ORTEP et Ball & Stick de la structure moléculaire de **16** sont illustrées sur les Figures IV.12 et IV.13. Quelques données structurales sont regroupées dans le Tableau IV.4. D'après ces données, le complexe **16** peut être formulé comme suit $[\text{CoCl}_2(\text{L}^5)]$, 1 CH_3OH . Dans **16**, l'atome de cobalt (II) a une coordinance cinq. Le paramètre géométrique d'Addison τ , représente le pourcentage de distorsion du polyèdre de coordination entre une géométrie pyramidale à base carrée parfaite ($\tau=0$) de symétrie C_{4v} , et une géométrie bipyramidale trigonale D_{3h} ($\tau=100$).^[28] La valeur de τ calculée pour le complexe pentacoordiné $[\text{CoCl}_2(\text{L}^5)]$, 1 CH_3OH est de 4% {avec $\tau = ([\text{N}_{(7)}\text{-Co}_{(1)}\text{-Cl}_{(2)}] - [\text{N}_{(1)}\text{-Co}_{(1)}\text{-Cl}_{(1)}]) / 60 = 161,10 (8) - 158,75 (6) / 60 = 0,04$ }, ce qui signifie que la géométrie du polyèdre de coordination est proche d'une pyramide à base carrée. Le plan équatorial est constitué par les deux atomes de chlore, d'une amine tertiaire et un atome d'azote de la pyridine $\text{N}_{(7)}$, la position apicale est occupée par l'atome d'azote de la pyridine $\text{N}_{(6)}$. Il existe une faible interaction entre l'atome de chlore $\text{Cl}_{(1)}$ et les atomes d'hydrogène des groupements amide $\text{N}_{(3)}\text{H}$ et $\text{N}_{(5)}\text{H}$, les distances $\text{Cl}_{(1)}\text{-H}$ sont respectivement de 2,627 et 2,566 Å (Figure IV.12). Dans le plan équatorial, les distances cobalt-azote, $\text{Co}_{(1)}\text{-N}_{(1)}$ et $\text{Co}_{(1)}\text{-N}_{(7)}$ ($\sim 2,155$ Å), sont plus courtes de 0,13 Å environ par rapport à celle observée pour l'azote $\text{N}_{(6)}$ (2,283 (2) Å) en position axiale. L'atome pyridinique $\text{N}_{(2)}$ est distant de 3,252 Å (Figure IV.14) de l'ion métallique $\text{Co}_{(1)}$, indiquant une très faible interaction entre ces deux atomes ($\sum r_{\text{cov}} \text{Co}(\text{hs}) \text{ et } \text{N} = 2,21$ Å).

Comme observé pour les structures cristallographiques obtenues pour les complexes du fer **4** et du cuivre **6** avec le ligand L^5 , l'utilisation d'un sel métallique contenant des ions chlorures induit la formation d'un complexe pour lequel un des anions ($\text{Cl}_{(1)}$) se situe au milieu de la cavité et forme des ponts hydrogène ($\text{Cl}_{(1)}\text{----H}_{(\text{N}3)}$, $\text{Cl}_{(1)}\text{----H}_{(\text{N}5)}$) (Figure IV.13), ce qui

stabilise le complexe. En revanche, une telle disposition ne favorise pas l'introduction d'un second métal dans le site PvdCA.

Par comparaison avec les structures des complexes mononucléaire TPA (**15a** et **15b**), l'atome de cobalt dans le complexe **16** est pentacoordiné, fait intervenir deux pyridines seulement dans la première sphère de coordination, ceci est dû aux deux groupements phényle du macrocycle qui éloignent les deux pyridines et impliquent une complexation sur un des côtés. On peut également noter, par rapport au complexe **15b** qui a été élaboré dans des conditions identiques, que le ligand L^5 n'aboutit pas à la formation de complexe dinucléaire où les chlorures sont pontants.

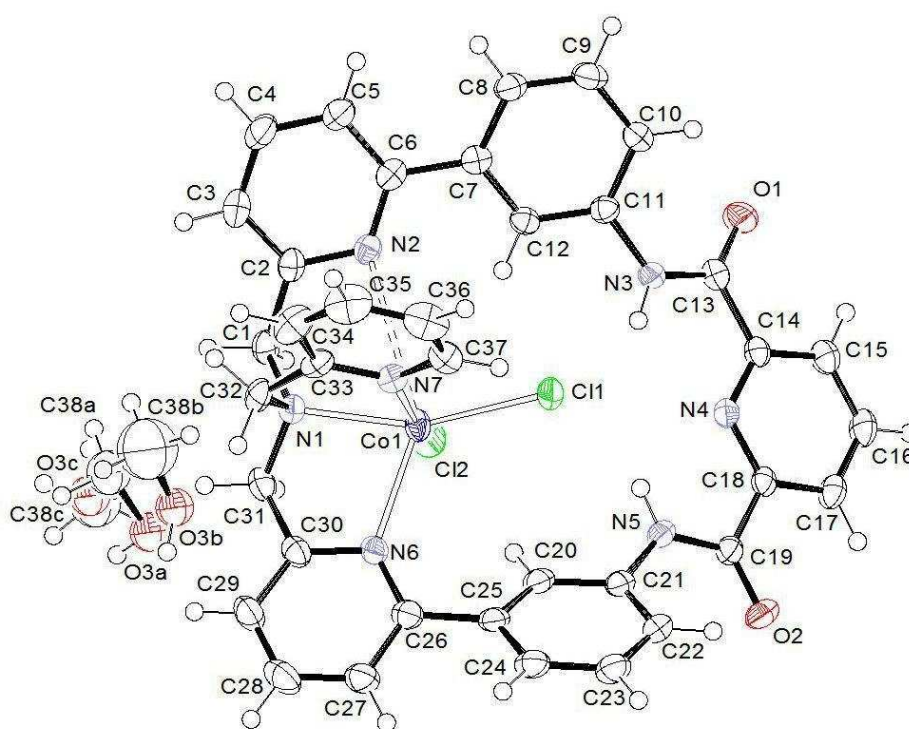


Figure IV.12 Vue ORTEP du complexe **16**; les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

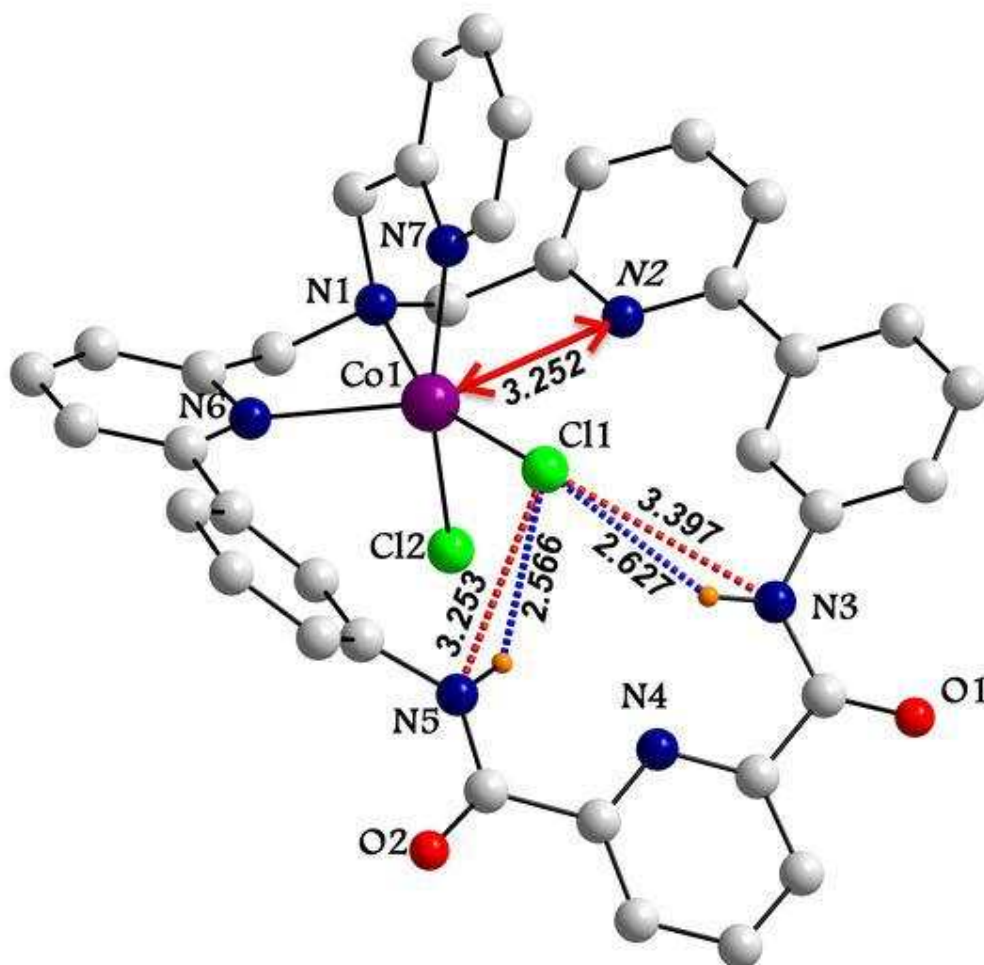


Figure IV.13 "Ball & Stick" modèle du complexe **16**, les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté, à l'exception des fonctions amides.

Tableau IV.4 Quelques longueurs de liaison et des valeurs d'angle du complexe **16**, à 170 K.

Longueur de liaison (Å)		Angle (°)	
N ₍₁₎ -Co ₍₁₎	2,174 (4)	N ₍₇₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₆₎	98,36 (8)
N ₍₆₎ -Co ₍₁₎	2,283 (2)	N ₍₁₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₆₎	78,79 (8)
N ₍₇₎ -Co ₍₁₎	2,137 (2)	N ₍₇₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	161,10 (6)
Cl ₍₁₎ -Co ₍₁₎	2,343 (7)	N ₍₁₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	91,72 (6)
Cl ₍₂₎ -Co ₍₁₎	2,328 (8)	N ₍₆₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₂₎	95,30 (6)
N ₍₂₎ ---Co ₍₁₎	3,052 (2)	N ₍₇₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	90,35 (6)
		N ₍₁₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	158,75 (6)
		N ₍₆₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	121,00 (6)
		Cl ₍₂₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	93,77 (3)

b) Spectrométrie de masse

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **16**, enregistré dans l'acétonitrile, présente un pic de plus haute masse à $m/z = 697,1$, attribué à l'espèce $[\text{CoCl}(\text{L}^5)]^+$ (Annexe C).

c) Spectroscopie RMN ^1H paramagnétique

Le spectre RMN ^1H paramagnétique du complexe **16**, enregistré dans le dichlorométhane deutéré, à température ambiante (Figure IV.14), indique la présence de pics dans la région paramagnétique, dont les déplacements chimiques se situent entre -20 et 150 ppm (Tableau IV.4). Cette distribution atteste que le centre métallique est de haut spin ($S = 3/2$), en accord avec les données structurales. Les protons qui résonnent à bas champs sont, en général, proches de l'ion métallique qui, de par sa densité de spin délocalise plus fortement les protons voisins de cet ion. Le signal observé vers 151 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 311$ Hz), est attribué aux protons *ortho*-pyridiniques proches du centre métallique, puisque ce dernier est localisé dans la région attendue pour les protons les plus déblindés. Les signaux à δ 113 et 65 sont attribués aux protons des groupements méthylènes ($-\text{CH}_2$). Quant aux résonnances situées à 73 et 41 ppm, elles sont attribuées aux protons β des groupements pyridines. Les signaux à 18, 16 et 14 ppm, correspondent aux protons β' et γ des pyridines. Les signaux apparaissant dans la région négative à -2, -6 et -16 ppm, sont dus aux protons des fonctions amides et à ceux de la pyridine du second site (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 Déplacements chimiques et largeur à mi-hauteur des pics RMN ^1H du complexe **16**, dans CD_2Cl_2 .

	H_α	CH_2	H_β	CH_2	H_β	$\text{H}_{\beta'}, \text{H}_\gamma$			$\text{H}_{\text{NH}_2}, \text{H}_{\text{py}}$		
δ (ppm)	151,7	113	73,3	65,4	41,4	18,2	16,2	14,3	-2,4	-6,4	-17
$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	311	165	113	175	109	56	52	83	54	57	64

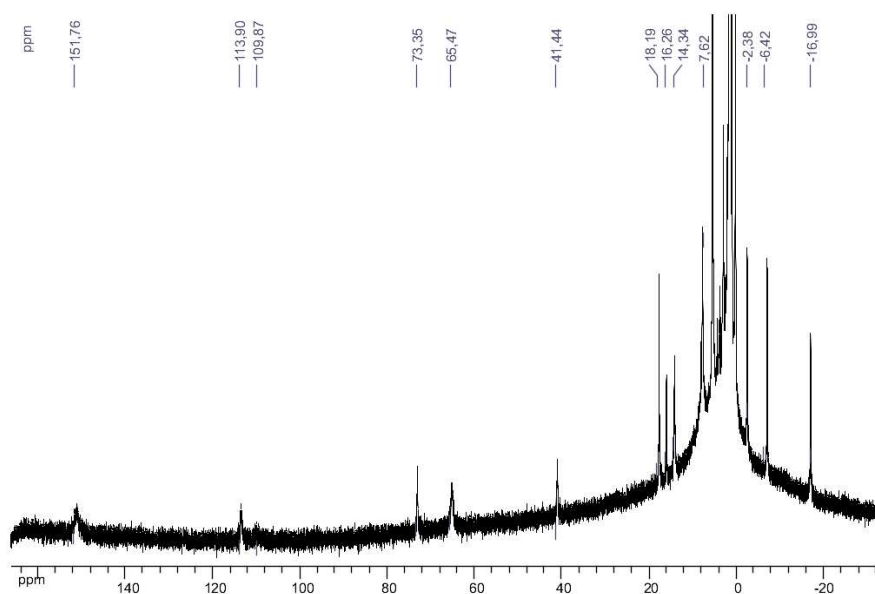


Figure IV.14 Spectre du $^1\text{H RMN}_{\text{para}}$ du complexe **16**, enregistré dans CD_2Cl_2 à température ambiante.

d) Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-visible du complexe **16** a été enregistré dans l'acétonitrile (Annexe 3). La bande d'absorption située à 257 nm est associée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de la pyridine, tandis que celle notée à 287 nm correspondent aux transitions des groupements phényle. Le complexe présente également des bandes d'absorption dans le visible, dont le maximum est localisé à 687 et 589 nm, avec des épaulements à 662, 634 et 482 nm. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire du complexe, sont regroupées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 Valeurs des longueurs d'ondes (nm) et les coefficients d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du complexe **16**.

λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
687	168
662	71
634	34
589	136
482	30
287	16132
257	20038

3. Synthèse et caractérisation du complexe **17** à partir du ligand L^{12}

3.1 Synthèse du complexe **17**

L'addition d'un équivalent du ligand L^{12} (0,272 mmol) dans le tétrahydrofurane à une solution de $CoCl_2, 6H_2O$, donne lieu à la formation du complexe **17** qui, après les traitements usuels (voir Partie Expérimentale), est obtenu avec un rendement moyen (72 mg, ~ 50%), dans l'hypothèse de la formation d'un composé neutre (Schéma IV.3). Comme pour le complexe **16**, les analyses élémentaires de **17**, composé peu stable, n'ont pu donner de résultats reproductibles. Aussi, la formulation suggérée dans le schéma IV.3 l'est du fait de la présence sur le spectre de masse de **17**, d'un pic de plus haute masse à 451,10, correspondant à l'ion $[CoCl(L^{12})]^+$ (Annexe C).

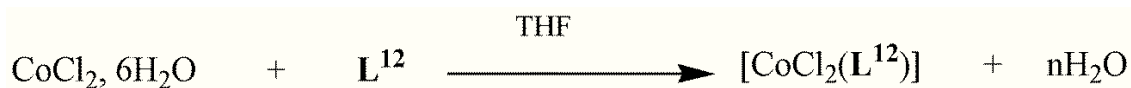


Schéma IV.3 Synthèse de **17**.

Des essais de cristallisation, à température ambiante, de ce composé dans le dichlorométhane permettent d'obtenir des monocristaux bleus qui ont pu être analysés par diffraction des rayons X. Cette analyse nous permet de proposer pour **17**, à l'état solide, la structure $[CoCl(L^{12})]_2[CoCl_4], 4CH_2Cl_2$ (**17'**). Les résultats de la spectrométrie de masse, qui nous ont fait proposer, en l'absence de résultats analytiques, la structure mononucléaire $[CoCl_2(L^{12})]$ pour **17** (voir ci-dessus, Schéma IV.3), n'excluent pas la possibilité que la synthèse de ce produit conduise à la formation directe de $[CoCl(L^{12})]_2[CoCl_4], 4CH_2Cl_2$ (**17'**). Cependant, la présence de 4 molécules de CH_2Cl_2 dans le réseau cristallin de **17'**, solvant utilisé pour la recristallisation de **17** mais absent dans le milieu réactionnel de sa synthèse, infirme cette possibilité. Par ailleurs, **17** qui a été préparé dans le THF est instable, comme indiqué ci-dessus, alors que **17'** a pu être stabilisé du fait de la présence de molécules de dichlorométhane dans la maille, obtenu au cours de la recristallisation. Par conséquent, nous proposons la formulation $[CoCl_2(L^{12})]$ pour **17**, et $[CoCl(L^{12})]_2[CoCl_4], 4CH_2Cl_2$ pour **17'**.

3.2 Caractérisation spectroscopique de **17** et **17'**

a) Diffraction des rayons X (**17'**)

Des monocristaux rombohédriques bleus ont été obtenus par diffusion lente, d'une solution d'éther diéthylique dans une solution du dichlorométhane, à température ambiante. La structure moléculaire de **17'**, dont une vue ORTEP est représentée Figure IV.15, a été déterminée par diffraction des rayons X. Quelques données structurales, concernant les longueurs de liaison et les angles, sont reportées dans le Tableau IV.7.

D'après les données structurales, ce complexe du cobalt a une topologie de type I, selon la classification de Bosnich,^[32] l'atome de cobalt étant pentacoordiné, avec une géométrie pyramide à base carrée très déformée (paramètre d'Addison $\tau = 0,47$). En effet, les quatre atomes d'azote sont coplanaires et constituent la base de la pyramide, tandis que l'atome de chlore Cl₍₁₎, occupe la position apicale. La structure du complexe indique que l'atome de cobalt s'écarte du plan moyen des quatre atomes d'azote du cyclam d'environ 0,4743 (18) Å. L'unité moléculaire, contient deux cations [CoCl(L¹²)]⁺ et un contre-ion [CoCl₄]²⁻, qui assure la neutralité électronique du système. La distance moyenne métal-ligand est d'environ 2,188 (3) Å, ce qui indique que le cobalt (II) est à haut spin ($S = 3/2$).

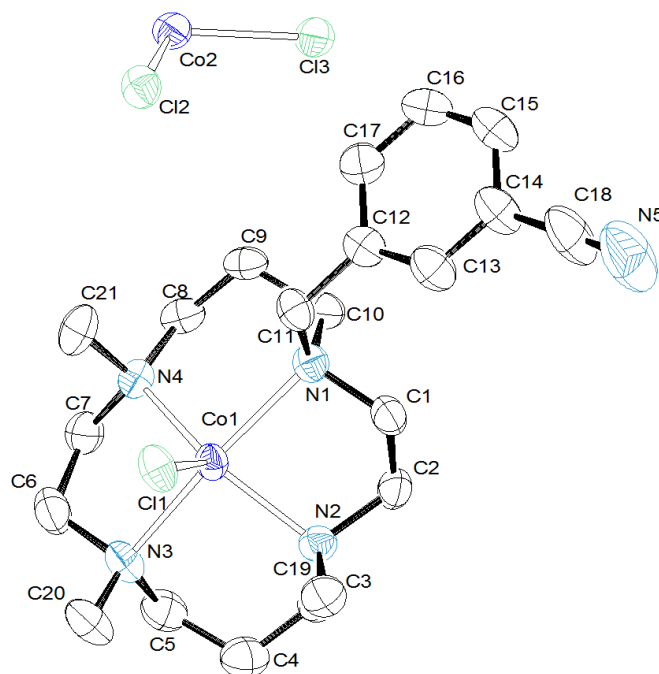


Figure IV.15 Représentation ORTEP du complexe **17'**, les molécules de solvant ainsi que les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 50%.

Tableau IV.7 Quelques longueurs de liaison et des valeurs d'angle du complexe **17'**, à 170 K.

Longueur de liaison (Å)		Angle (°)	
N ₍₁₎ -Co ₍₁₎	2,254 (3)	N ₍₄₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₂₎	140,21 (13)
N ₍₂₎ -Co ₍₁₎	2,129 (3)	N ₍₄₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₃₎	83,48 (14)
N ₍₃₎ -Co ₍₁₎	2,253 (3)	N ₍₂₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₃₎	91,15 (14)
N ₍₄₎ -Co ₍₁₎	2,119 (3)	N ₍₄₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₁₎	93,81 (13)
Cl ₍₁₎ -Co ₍₁₎	2,2985 (11)	N ₍₂₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₁₎	83,71 (13)
		N ₍₃₎ -Co ₍₁₎ -N ₍₁₎	168,41 (13)
		N ₍₄₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	109,07 (10)
		N ₍₂₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	110,68 (10)
		N ₍₃₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	95,17 (10)
		N ₍₁₎ -Co ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	96,37 (9)

b) Caractérisation spectroscopique de 17

▪ *RMN ¹H paramagnétique dans CD₃CN*

Le spectre RMN_{param} du proton du complexe **17**, enregistré dans l'acétonitrile deutéré entre 500 et -50 ppm (Figure IV.16), présente 14 doublets, ceci suggère que le complexe possède une symétrie axiale C₂. Le complexe possède trois types de protons ^{[33],[34],[35]} : 16 atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone α, 4 atomes d'hydrogène sur des atomes de carbone β (cyclam), et les 9 atomes d'hydrogène de groupements méthyle liés aux atomes d'azote du cyclam. Ce spectre RMN indique seulement la présence de L¹² comme ligand dans **17**, sans apporter d'arguments solides pour établir la géométrie de ce composé.

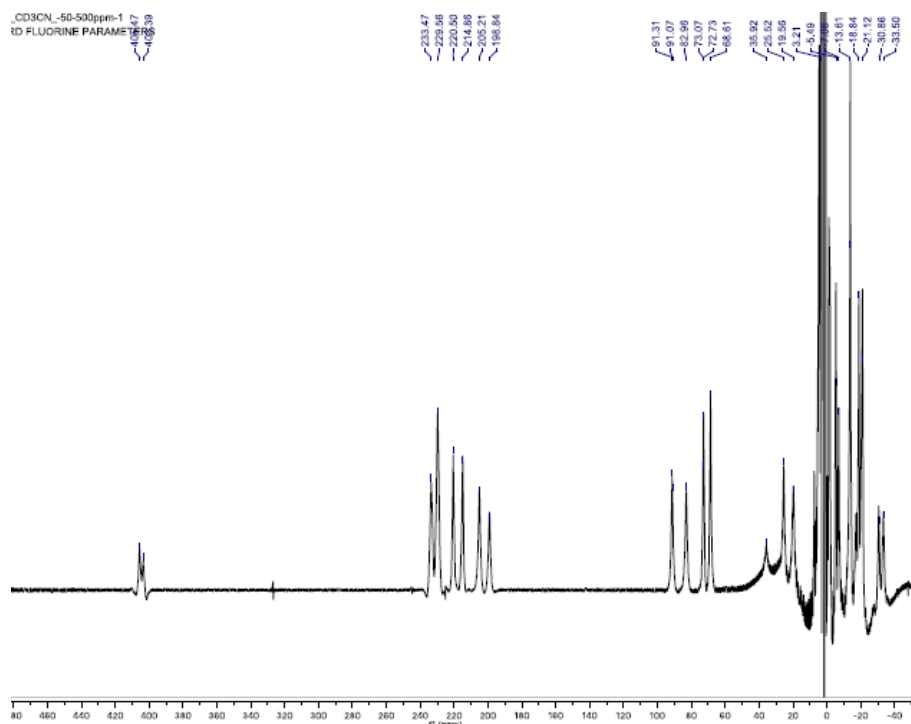


Figure IV.16 Spectre RMN ^1H paramagnétique du complexe **17**, enregistré dans CD_3CN à température ambiante.

▪ *Spectroscopie UV-Visible dans CH_3CN*

Le spectre UV-visible de **17** (Annexe C) enregistré dans l'acétonitrile, présente des bandes d'absorption dans le visible, dont les maxima sont centrés à 692, 593 et 522 nm, avec des épaulements à 672 et 634 nm. Les différents coefficients d'extinction molaire sont regroupés dans le Tableau IV.8. Dans le visible, la bande asymétrique à 692 nm, est caractéristique de celle observée pour des complexes du cobalt (II), octaédrique, de champ faible.

Tableau IV.8 Valeurs des longueurs d'ondes (nm) et les coefficients d'extinction molaire ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) du complexe **17**.

λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	ν (cm^{-1})
692	188	14450
672	170	14880
634	108	15772
593	114	16860
522	47	19157
254	24434	39370

3.3 Étude électrochimique du complexe **17** dans l'acétonitrile

Le voltammogramme cyclique du complexe **17** dans CH₃CN/NBu₄PF₆ 0,1 M présente un système quasi-réversible à $E^{0'} = 0,69$ V vs Fc (Figure IV.17-a). Aucun pic n'est détecté en réduction jusque -1,0 V vs Fc. Par comparaison avec les données électrochimiques rapportées pour les complexes analogues (par exemple $E^{0'}$ (Co^{III/II}(TPA) = -0,54 V vs DMeFc dans CH₃CN) ^[16] et celles obtenues avec les ions chlorures libres (cf Chap. III), il est probable que ce système corresponde à l'oxydation d'ions chlorures en solution. Ceci est envisageable étant donné la formulation du complexe **17** à l'état solide ([CoCl(L¹²)]₂, [CoCl₄], 4CH₂Cl₂). En effet, la dissolution s'accompagne probablement de la dissociation du complexe avec libération d'ions chlorures. Des études complémentaires, admettant, un titrage suivi par voie spectroscopique ou électrochimique, sont nécessaires pour confirmer ces résultats.

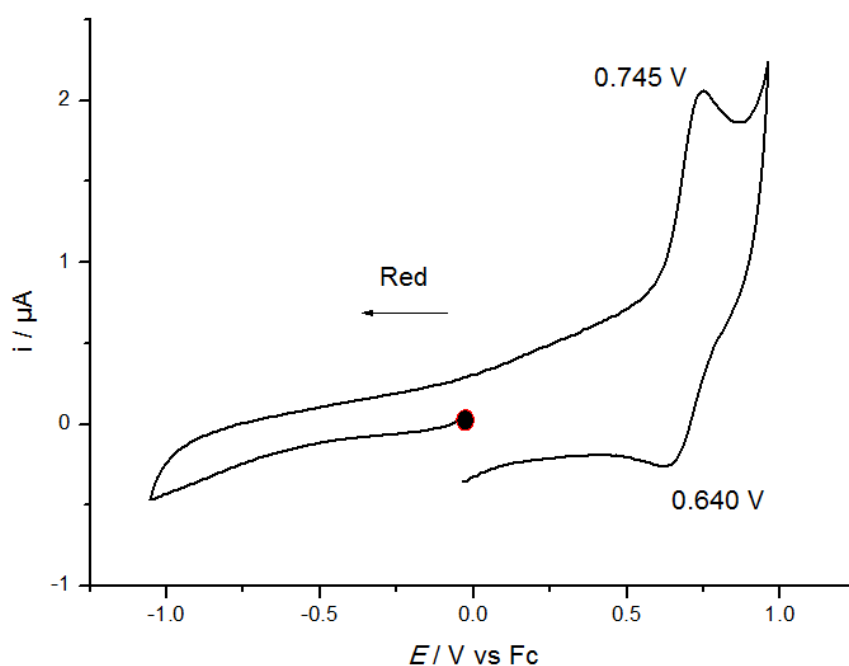


Figure IV.17 Voltammogramme cyclique du complexe **17** (1 mM) dans CH₃CN / NBu₄PF₆, $\nu = 0,1$ V/s.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude structurale et spectroscopique d'une série de complexes mono et dinucléaires du cobalt (II) avec les ligands L^3 , L^5 et L^{12} , dans l'objectif de générer des espèces Co-O₂ capables de réaliser des réactions d'oxydation vis-à-vis de substrats organiques.

L'étude structurale du complexe **15** porteur du ligand L^3 , a mis en évidence deux conformations géométriques différentes, $[\text{CoCl}(\text{CH}_3\text{CN})(L^3)][\text{CoCl}_4]_{0,5}$, $0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**15a**) et $[\{\text{CoCl}(L^3)\}_2][\text{CoCl}_4]$, $1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15b**), selon le solvant utilisé lors de la recristallisation. La solubilisation du complexe **15** dans le méthanol induit un changement de coloration, suggérant que la première sphère de coordination possède un site labile échangeable, ce qui facilite la coordination d'une molécule de solvant. Les études préliminaires sur la réactivité du complexe **15** avec H₂O₂ et m-CPBA suggèrent la formation d'espèces hydroperoxo et peroxy Co(III) à température ambiante sur la base des résultats obtenus en spectroscopie UV-visible. L'absence d'analyses complètes par spectrométrie de masse ne permet pas de certifier la nature des espèces formées.

Le complexe **16** a été synthétisé à partir du ligand macrocyclophane L^5 et de CoCl₂. L'analyse par diffraction des rayons X des monocristaux obtenus, montre que l'ion métallique est situé dans le motif TPA avec une coordination 5 incluant deux ions chlorures. La rigidité du macrocyclophane permet de stabiliser ainsi une espèce mononucléaire où l'ion chlorure situé dans le plan de cavité est en interaction avec des groupements amide *via* des liaisons hydrogènes. Enfin, les études structurales du complexe **17**, préparé à partir du ligand L^{12} et de CoCl₂, montrent que le Co(II) est pentacoordiné par quatre atomes d'azote du cylam et un ion chlorure, selon une géométrie de type pyramide à base-carrée.

Ces travaux ont ainsi montré que la topologie du ligand pouvait fortement influencer la caractéristique géométrique des complexes du Cobalt. En particulier, la différence entre les complexes **15** et **16** montre l'intérêt d'utiliser un ligand de faible flexibilité afin de permettre la formation d'un complexe mononucléaire. Dans la continuité de ces travaux, des études complémentaires sur la réactivité des complexes **15**, **16** et **17** avec H₂O₂, O₂ et m-CPBA, en présence et en absence de substrat, sont envisagées afin de générer et caractériser de nouvelles espèces Co-O₂ réactives.

Références

- [1] 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*, 235-350.
- [2] K. Chen, M. Costas, J. L. Que, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 672-679.
- [3] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625-2658.
- [4] S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 61-87.
- [5] D. H. Busch, N. W. Alcock, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 585-623.
- [6] T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 295-383.
- [7] Y. Jo, J. Annaraj, M. S. Seo, Y.-M. Lee, S. Y. Kim, J. Cho, W. Nam, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 2155-2159.
- [8] A. F. M. M. Rahman, W. G. Jackson, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7558-7560.
- [9] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13464-13473.
- [10] J. Cho, R. Sarangi, W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1321-1330.
- [11] A. T. Fiedler, A. A. Fischer, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2016**, *22*, 407-424.
- [12] J. Cho, R. Sarangi, H. Y. Kang, J. Y. Lee, M. Kubo, T. Ogura, E. I. Solomon, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16977-16986.
- [13] D. Kim, J. Cho, Y.-M. Lee, R. Sarangi, W. Nam, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14112-14118.
- [14] C.-C. Wang, H.-C. Chang, Y.-C. Lai, H. Fang, C.-C. Li, H.-K. Hsu, Z.-Y. Li, T.-S. Lin, T.-S. Kuo, F. Neese, S. Ye, Y.-W. Chiang, M.-L. Tsai, W.-F. Liaw, W.-Z. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14186-14189.
- [15] A. G. Blackman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2633-2647.
- [16] P. M. Jaffray, L. F. McClintock, K. E. Baxter, A. G. Blackman, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4215-4225.
- [17] S. E. Cheyne, L. F. McClintock, A. G. Blackman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2610-2618.
- [18] A. Nanthakumar, S. Fox, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3898-3906.
- [19] C. J. Davies, G. A. Solan, J. Fawcett, *Polyhedron* **2004**, *23*, 3105-3114.
- [20] S. S. Massoud, K. T. Broussard, F. A. Mautner, R. Vicente, M. K. Saha, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 123-131.
- [21] A. Melchior, M. Tolazzi, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *367*, 120-126.
- [22] N. K. Thallaj, Doctorat de l'Université de Louis Pasteur, Strasbourg **2007**.
- [23] E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herebian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 204-224.
- [24] A. Bianchi, P. Dapporto, G. Fallani, C. A. Ghilardi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 641-646.
- [25] T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1014-1019.
- [26] B. Shin, K. D. Sutherlin, T. Ohta, T. Ogura, E. I. Solomon, J. Cho, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12391-12399.
- [27] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815-816.
- [28] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536.
- [29] M. C. P. Pelikan, M. Liska, *Applications of numerical Methods in Molecular Spectroscopy* CRC Press, Boca Raton, FL ed., **1993**.
- [30] M. F.A. Cotton, C. A. M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley & Sons ed., New-York, **1999**.
- [31] I. F. D.H. Williams, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw Hill ed., Maidenhead, **2007**.
- [32] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102-1108.
- [33] S. P. Sovilj, G. Vučković, K. Babić, N. Matsumoto, M. Avramov-ivić, V. M. Jovanović, *J. Coord. Chem.* **1994**, *31*, 167-179.
- [34] S. P. Sovilj, G. Vučković, K. Babić, T. J. Sabo, S. Macura, N. Juranić, *J. Coord. Chem.* **1997**, *41*, 19-25.
- [35] E. Simon, P. L'Haridon, R. Pichon, M. L'Her, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *282*, 173-179.

Chapitre V

*Activité catalytique des complexes : Oxydation du
cyclohexane*

Introduction

L'oxydation du cyclohexane est l'une des réactions les moins efficaces parmi les grandes réactions industrielles. Par ailleurs, c'est une réaction commerciale extrêmement importante, puisque environ 10^6 tonnes par an de cyclohexanol et cyclohexanone sont produites à l'échelle mondiale, pour la fabrication du Nylon-6 et du Nylon 6-6.^[1] La réaction d'oxydation est réalisée à l'air, à haute température et forte pression (160 °C et 15 bar), en présence de naphthénate de cobalt en tant qu'initiateur d'oxydation. Après 40 min, seulement 4% du cyclohexane sont convertis, avec une sélectivité de 80% pour le cyclohexanone et le cyclohexanol (rapport one/ol = 2); les 20% qui restent sont dévolus à la formation d'acides, tels que l'acide n-butanoïque, n-valérique, succinique, glutarique et adipique. Les problèmes majeurs notés lors de ces réactions, sont liés au recyclage des grandes quantités de cyclohexane, les quantités importantes de bases à utiliser pour neutraliser les acides, ainsi que les difficultés rencontrées pour purifier et séparer des produits obtenus.^[1]

En revanche, les systèmes biomimétiques sont capables de catalyser l'oxydation sélective des hydrocarbures dans des conditions douces en température et en pression (voir chapitre I). Mais, à ce jour, l'oxydation du cyclohexane avec du peroxyde d'hydrogène, catalysée par des modèles inspirés des systèmes naturels, donne une faible sélectivité et de faibles turnovers pour les produits d'oxydation; par conséquent, leur utilisation à l'échelle industrielle reste à ce jour un défi majeur.^{[2],[3]} Un résultat important dans ce domaine a été décrit par Shul'pin et *al.*^[4], et a été obtenu avec le complexe macrocyclique binucléaire du manganèse (IV) $[\text{LMn}^{\text{IV}}(\text{O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}]^{2+}$ (L = 1, 4, 7- triméthyl-1, 4, 7, triazacyclononane) comme catalyseur. La réaction d'oxydation du cyclohexane avec le peroxyde d'hydrogène, catalysée par ce complexe du manganèse (IV), à température ambiante, permet la conversion de 46% de cyclohexane, avec un turnover de 3300 environ.^[4] Ce type de chimie d'oxydation de divers substrats organiques continue à faire l'objet de nombreuses études.^{[5],[6],[7],[8]}

D'après les études préliminaires de la réactivité de nos complexes vis-à-vis des oxydants (O_2 , H_2O_2 , m-CPBA), il a été montré que ces complexes de fer (II) préparés préalablement, se sont avérés réactifs avec ces oxydants, à température ambiante. Notre objectif n'était pas de réaliser une étude mécanistique précise, mais d'essayer de développer un système d'oxydation présentant une forte réactivité catalytique. Les substrats les plus couramment utilisés pour tester l'efficacité d'un complexe en catalyse biomimétique sont le cyclohexane et le

cyclooctène. D'autres substrats comme l'adamantane, le toluène ou l'éthylbenzène sont aussi employés à cet effet. Notons que, selon certaines données de la littérature, l'oxydation d'alcane en présence de catalyseurs mono- ou bimétalliques se fait avec des rendements modestes, de l'ordre de 10%. Cependant, certains catalyseurs à base de fer (II), utilisés dans les réactions d'oxydation du cyclohexane par H₂O₂, se sont avérés être plus actifs et plus sélectifs, comme indiqué dans le tableau V.1.

Tableau V.1 Oxydation du cyclohexane catalysée par des complexes de fer en présence de H₂O₂, à température ambiante.

Entrées	Catalyseurs	Produits d'oxydation			Temps de réaction	R (%)	Réf
		CyOH (A)	CyO (C)	A/C			
1 ^a	[FeCl ₂ (TPA)]	18,90	9,80	1,93	4h30	-	[9]
2 ^a	[Fe(OTf) ₂ (TPA)]	25,0	7,4	3,38	4h30	-	[9]
3 ^b	[Fe(TPA)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	3	0,7	4,30	30 min	40	[10]
4 ^b	[Fe(bpmen)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	5,6	0,7	8	30 min	70	[11]
5 ^c	[Fe(N ₄ Py)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	17,5	9,1	1,9	30 min	36	[12]
6 ^d	[Fe(N ₄ Py)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	12,4	2,4	5	30 min	17	[13]

CyOH : Cyclohexanol ; CyO : Cyclohexanone.

A/C : le rapport Alcool/Cétone

^a catalyseur/H₂O₂/cyclohexane = 1/500/500,

^b catalyseur/H₂O₂/cyclohexane = 1/10/1000,

^c catalyseur/H₂O₂/cyclohexane = 1/100/1000, sous Ar,

^d catalyseur/H₂O₂/cyclohexane = 1/100/1000, sous Ar dans l'acétone.

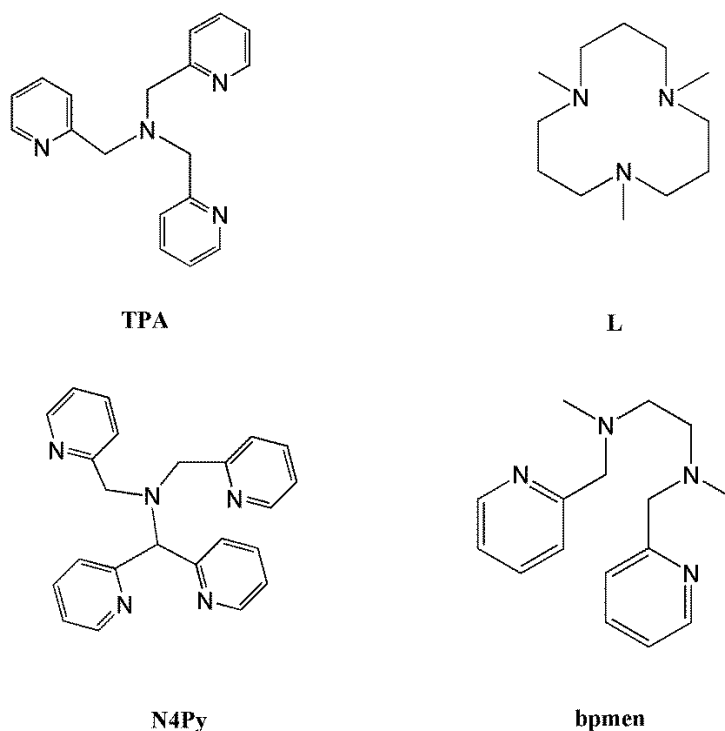


Figure V.1 Ligands cités dans cette introduction.

L'activité catalytique de nos complexes du fer (II) a été évaluée dans le cas des réactions d'oxydation du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol/one, en présence du peroxyde d'hydrogène et/ou m-CPBA (Acide m-chloroperoxybenzoïque), à température ambiante, sous atmosphère inerte. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un stage effectué au sein du laboratoire OCC "Organic Chemistry and Catalysis" du Prof. Bert Klein Gebbink, à l'Université d'Utrecht aux Pays-Bas.

Les conditions expérimentales ont été choisies de manière à être le plus proche possible des conditions de "single-turnover" afin d'éviter l'oxydation du solvant et la suroxydation des produits formés. Pour ce faire, le substrat et l'oxydant sont introduits en large excès, car il a été rapporté qu'un tel excès en oxydant peut améliorer le nombre de cycles catalytiques du catalyseur.^[14]

Les produits formés sont détectés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (GC), et les quantités de moles des produits sont calculées par l'ajout d'une quantité connue d'acétophénone, utilisé comme un "Internal standard". Les rendements en produits d'oxydation, sont donnés en pourcentage par rapport à l'oxydant. Le nombre de turnovers "TON" est défini comme le nombre de moles de produit obtenu, par mole de catalyseur.

1. Catalyse d'oxydation du cyclohexane par H₂O₂

Les différents complexes de fer (II) synthétisés préalablement (Chapitre II et III), ont été testés en catalyse d'oxydation du cyclohexane par le peroxyde d'hydrogène, en présence ou en absence d'acide acétique (CH₃COOH). Ce dernier est ajouté, d'une part pour pouvoir comparer l'activité catalytique, et d'autre part pour empêcher la décomposition du peroxyde d'hydrogène avec formation d'eau et d'oxygène.^[15] En général, il a été proposé dans la littérature que le rôle principal de l'acide acétique assiste la rupture hétérolytique de l'intermédiaire fer(III)-hydroperoxo, pour conduire à des espèces à hautes valences.

Une certaine quantité de peroxyde d'hydrogène, a été ajoutée progressivement (1h), dans les proportions stœchiométriques, au substrat organique à l'aide d'un pousse-seringue. Les conditions réactionnelles standard utilisées sont résumées dans le schéma V.1. Les rendements et les turnovers "TON" obtenus sont regroupés dans le Tableau V.2 et la Figure V.1. Les blancs réalisés dans les mêmes conditions, sans catalyseur, ne montrent aucune trace des produits.

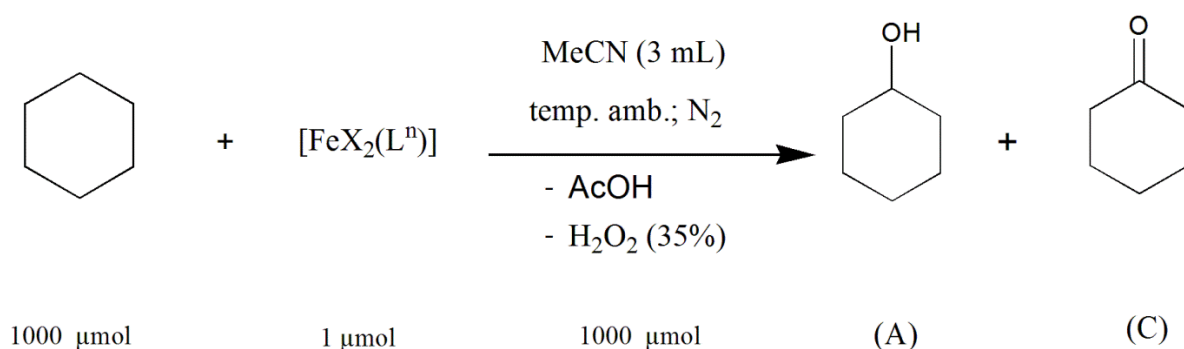


Schéma V.1 Conditions réactionnelles pour l'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ sous N₂, dans l'acétonitrile (Catalyseur/Oxydant/AcOH/Substrat : 1/1000/500/1000).

Tableau V.2 Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 **, catalysée par différents complexes:

Entrée temps	Catalyseur ^a	AcOH ^b	TON ^c	TON ^d	Total ^e	A/C ^f	R (%) ^g
			Cy-OH (A)	Cy-O (C)			
			1h	1h			
1	[FeCl ₂ (L ⁴)] (1)	-	1,6	1,9	3,5	0,84	2
2	[Fe(CH ₃ CN)(L ⁴)](OTf) (2)	-	0,5	0,4	0,9	1,25	0,3
3	[F(OTf) ₂ (L ⁵)] (3)	-	6,2	7,4	13,6	0,83	8
4	[FeCl ₂ (L ⁵)] (4)	-	5,7	8,9	14,6	0,64	8
5	[FeCl ₂ (L ¹²)] (9)	-	3,5	5,4	8,9	0,65	0,9
6	[Fe(OTf) ₂ (L ¹²)] (10)	-	3,5	4,0	7,5	0,88	0,8
7	[FeCl ₂ (L ⁴)] (1)	✓	0,3	0,4	0,7	0,75	1
8	[Fe(CH ₃ CN)(L ⁴)](OTf) (2)	✓	0,5	0,4	0,9	1,25	1
9	[F(OTf) ₂ (L ⁵)] (3)	✓	0,3	0,3	0,6	1,00	1
10	[FeCl ₂ (L ⁵)] (4)	✓	2,9	3,6	6,5	0,80	4
11	[FeCl ₂ (L ¹²)] (9)	✓	3,8	5,8	9,6	0,66	1
12	[Fe(OTf) ₂ (L ¹²)] (10)	✓	0,4	0,7	1,1	0,57	0,1

** Addition de H_2O_2 au pousse-seringue (sp), pendant 1h.

CyOH = cyclohexanol, CyO = cyclohexanone, A = Alcool, C = Cétone,

^a Catalyseur solubilisé dans 2 mL d'acétonitrile,

^b 500 équiv. d'acide acétique ajouté au mélange réactionnel avant l'ajout de l'oxydant,

^c Nombre de cycles catalytiques du cyclohexanol,

^d Nombre de cycles catalytiques du cyclohexanone,

^e Nombre total de cycles catalytiques, défini comme étant la somme de TON (A) et TON (C),

^f Le rapport Alcool/Cétone,

^g Rendement par rapport à l'agent oxydant = $((\text{mol}_{(\text{CyOH})} + \text{mol}_{(\text{CyO})}) / \text{mol}_{(\text{H}_2\text{O}_2)}) \times 100$.

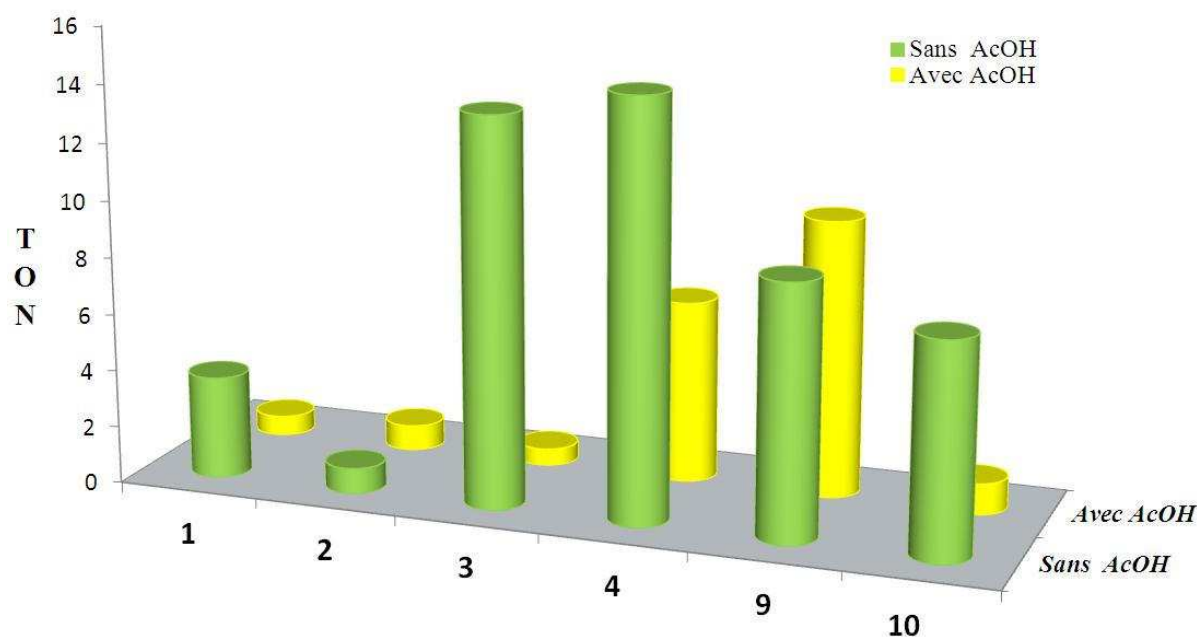


Figure V.2 Histogramme représentant les turnovers obtenus en produits d'oxydation (CyOH + CyO) par H_2O_2 sous N_2 , en absence (**vert**) et en présence (**jaune**) d'acide acétique (CH_3COOH); Catalyseurs : $[\text{FeCl}_2(\text{L}^4)]$ (1), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^4)](\text{OTf})$ (2), $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^5)]$ (3), $[\text{FeCl}_2(\text{L}^5)]$ (4), $[\text{FeCl}_2(\text{L}^{12})]$ (9) et $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^{12})]$ (10).

Discussion

A très faibles concentrations de catalyseur (0,01%), les complexes **3** et **4** de fer (II) catalysent l'oxydation du cyclohexane avec un rendement de 8% par rapport à l'oxydant. Le faible rendement s'explique par la dismutation importante de H_2O_2 catalysée par le complexe, celle-ci est mise en évidence par un fort dégagement d' O_2 . Il est probable que dans ces conditions, la concentration en H_2O_2 est suffisamment grande, ce qui permet de générer de l'oxygène qui conduisant à une autoxydation.

Dans cette série de complexes du fer (II) (**1-4**, **9** et **10**), lorsque le peroxyde d'hydrogène est ajouté, en absence d'acide acétique (AcOH), les deux complexes analogues du fer, chlorure et triflate (**3** et **4**), induisent une meilleure activité catalytique, autrement dit de bons turnovers, soit environ 15 cycles catalytiques (Tableau V.1, Figure V.2). Le complexe analogue $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{TPA})]^{2+}$, de bas spin et de géométrie hexacoordinée (Que et *al.*^[16]), quant à lui, présente une faible réactivité catalytique, soit un turnover de 3,7 ($\text{TON}_{\text{Cy-OH}} = 3,0$; $\text{TON}_{\text{Cy-O}} = 0,7$).^[10] En effet, par comparaison aux résultats décrits par le groupe de Que et *al.*^[10], et celle rapporté par Mandon et *al.*^[17], où le complexe $[\text{FeCl}_2(\text{TPA})]$ présente une réactivité très faible, le turnover n'est que 2. Les réactivités catalytiques de nos complexes **3** et **4** se sont avérées plus efficaces.

Pour les complexes **9** et **10**, un précipité est formé lors de l'addition du peroxyde d'hydrogène au moment de la réaction; ce produit, insoluble dans les solvants organiques, n'a pas pu être identifié par les techniques spectroscopiques. Ce résultat pourrait indiquer que l'espèce formée peut être attribuée à un radical hydroxyle, puisque il est généralement admis que le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ produit principalement des radicaux hydroxyles.

Toutefois, l'ajout d'acide acétique (CH_3COOH) au mélange réactionnel dans les mêmes conditions opératoires, induit une diminution de l'activité catalytique du catalyseur (comprise entre celle de **3** et de **4** (Figure V.2); une légère amélioration avec le complexe **9**, a été observée. L'addition d'acide acétique au mélange réactionnel, se traduit par un changement de couleur des solutions qui peut être dû à la destruction des catalyseurs, expliquant ainsi le faible rendement obtenu.

Dans le cas des complexes **3** et **4**, l'ajout d'une nouvelle quantité de H_2O_2 permet d'augmenter légèrement le rendement des produits d'oxydation (8,6% de cyclohexanol et 8,4 % de cyclohexanone), ce qui indique que le catalyseur est pratiquement inactivé.

En conclusion, les deux complexes de fer (II), dérivés du ligand macrocyclique L^5 (**3** et **4**), induit de meilleurs turnovers par rapport à leurs analogues $[\text{FeX}_2(\text{TPA})]$.^{110, 171} Ces résultats ne sont pas en accord avec la réactivité de radicaux hydroxyles, ce qui suggère qu'une espèce de haute valence du fer serait responsable de l'oxydation du substrat. D'après ces résultats, nous pouvons constater que les complexes chlorure, utilisés dans cette série, présentent légèrement une meilleure réactivité par rapport au complexe triflate. En revanche, selon la littérature les complexes à contre-anions faiblement coordinants, tel que les triflates ou les perchlorates, sont généralement plus utilisés en catalyse biomimétique avec H_2O_2 .^{16, 181}

2. Oxydation par *m*-CPBA

L'activité catalytique des complexes de fer (II) (**1-4**) et de cobalt (**17**), a été évaluée en présence d'un oxydant plus réactif, le *m*-CPBA (l'acide chloroperoxybenzoïque), considéré comme un bon donneur d'oxygène. Les conditions de la réaction d'oxydation du cyclohexane sont illustrés sur le Schéma V.2. Le Tableau V.3 donne un aperçu sur les quantités (en équivalent TON) de produits d'oxydation obtenus en utilisant nos complexes en tant que catalyseurs. Il faut d'abord noter que les blancs réalisés dans les mêmes conditions (sans catalyseur) ne montrent aucune trace de produit.

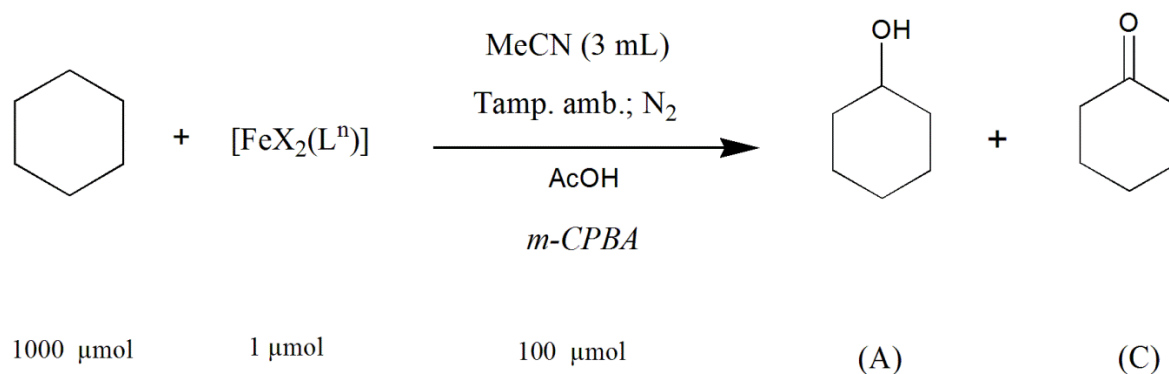


Schéma V.2 Conditions réactionnelles pour l'oxydation du cyclohexane par *m*-CPBA sous azote, dans l'acétonitrile (Catalyseur/Oxydant/AcOH/Substrat: 1/100/100/1000).

Nous avons remarqué que la solution se colore immédiatement en vert dès les premières gouttes de *m*-CPBA additionnées au mélange. En général, cette couleur verte révèle la régénération d'une espèce Fe^{IV}=O. Tout dépend du catalyseur employé, cette couleur vire soit au noir soit au jaune-vert après environ 10 min, la couleur noire a été observée dans le cas des entrées 2 et 3, qui pourraient s'expliquer par la dégradation par oxydation du catalyseur par le *m*-CPBA, au moment de la réaction.

Tableau V.3 Nombre de turnover "TON" (produit équiv./complexe équiv.) lors de l'oxydation du cyclohexane par le *m*-CPBA^{**}.

Entrée/ temps	Catalyseur ^a	AcOH ^b	TON ^c		Total ^c	A/C ^f	Rdt (%) ^g
			Cy-OH (A) 1h	Cy-O (C) 1h			
1	[FeCl ₂ (L ⁴)] (1)	-	4,7	5,4	10,1	0,87	4,1
2	[Fe(CH ₃ CN)(L ⁴)](OTf) (2)	-	2,6	1,1	3,7	2,36	2
3	[F(OTf) ₂ (L ⁵)] (3)	-	1,7	0,5	2,2	3,4	1
4	[FeCl ₂ (L ⁵)] (4)	-	24,4	5,4	29,8	4,52	18
5	[CoCl ₂ (L ⁵)] (16)	-	3,1	4,3	7,4	0,74	3
6	[CoCl(L ¹²) ⁺] (17)	-	28	14,1	42,1	1,98	21
7	[FeCl ₂ (L ⁴)] (1)	✓	10,4	3,9	14,3	2,66	6
8	[Fe(CH ₃ CN)(L ⁴)](OTf) (2)	✓	3,1	1,7	4,8	1,82	2
9 ^h	[F(OTf) ₂ (L ⁵)] (3)	✓	-	-	-	-	-
10	[FeCl ₂ (L ⁵)] (4)	✓	6,1	4,5	10,5	1,36	6
11 ^h	[CoCl ₂ (L ⁵)] (16)	✓	-	-	-	-	-
12 ^h	[CoCl(L ¹²) ⁺] (17)	✓	-	-	-	-	-

** Addition de m-CPBA au pousse-seringue, pendant 1h.

^a Catalyseur solubilisé dans 2 mL d'acétonitrile,

^b 500 équiv. d'acide acétique ajouté au mélange réactionnel avant l'ajout de l'oxydant,

^c Nombre de cycles catalytiques du cyclohexanol,

^d Nombre de cycles catalytiques du cyclohexanone,

^e Nombre total de cycles catalytiques, défini comme étant la somme de TON (A) et TON (C),

^f Le rapport Alcool/Cétone : A/C

^g Rendement par rapport à l'oxydant = $[(\text{mol}_{(\text{CyOH})} + \text{mol}_{(\text{CyO})})/\text{mol}_{(\text{m-CPBA})}] \times 100$.

^h Manque de produit pour tester l'activité de **3**.

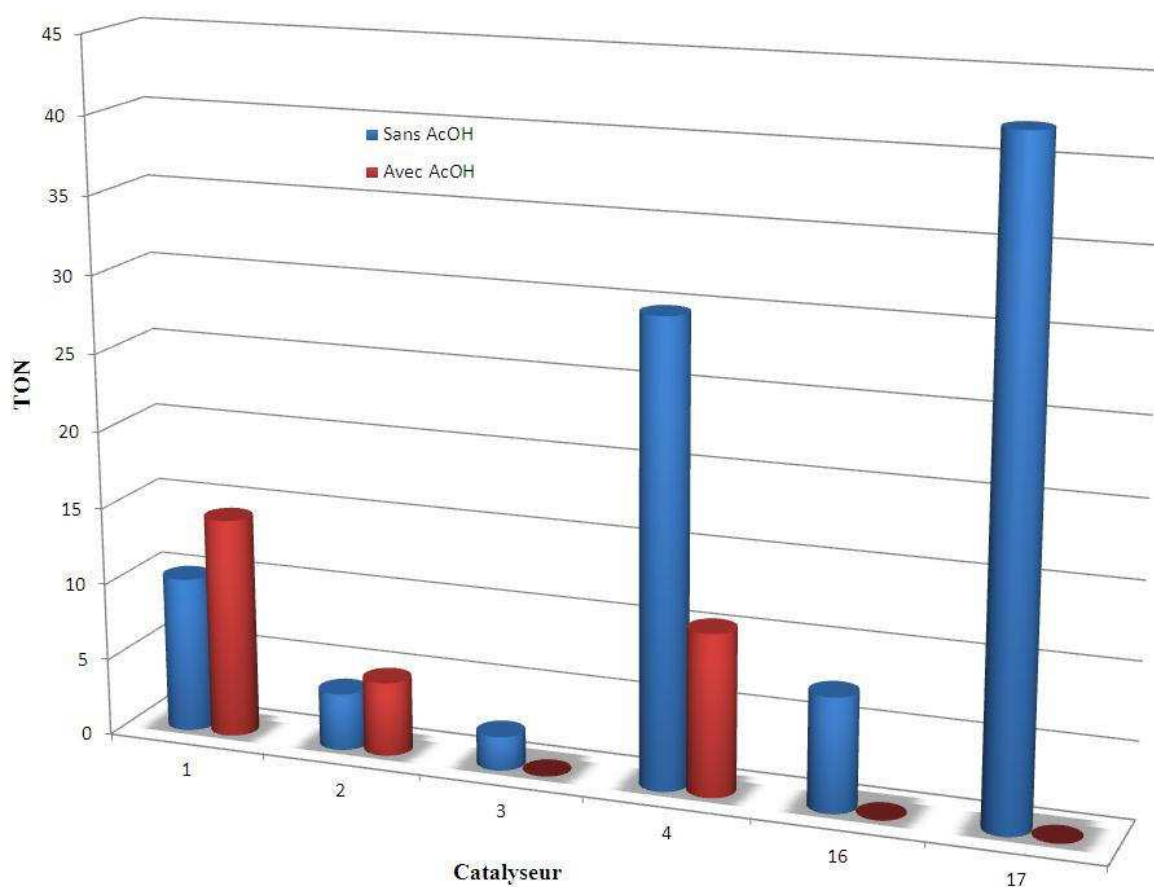


Figure V.3 Histogrammes représentant les tunovers obtenus en produits d'oxydation du cyclohexane par m-CPBA sous N₂, en absence (**bleu**) et en présence (**rouge**) de CH₃COOH ; Catalyseurs : [FeCl₂(L⁴)] (**1**), [Fe(CH₃CN)(L⁴)](OTf) (**2**), [F(OTf)₂(L⁵)] (**3**), [FeCl₂(L⁵)] (**4**), [CoCl₂(L⁵)] (**16**) et [CoCl(L¹²)] (**17**).

Discussion

Selon les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus, les turnovers obtenus à l'issue de l'oxydation du cyclohexane par m-CPBA sont plus élevés en présence des catalyseurs porteurs de ligands macrocycliques (complexes **4** et **17**). Notons que la sélectivité des produits d'oxydation est bien meilleure par comparaison aux résultats d'oxydation du cyclohexane, obtenus en présence de peroxyde d'hydrogène (Tableau V.1).

De manière générale, les tunovers obtenus en présence de m-CPBA sont deux fois plus élevés que ceux obtenus par H₂O₂. L'utilisation de l'acide acétique crée un effet négatif pour le rendement et le turnover, ceci peut être expliqué par la dégradation du catalyseur, puisque dans la plupart des cas on a observé un changement de couleur de la solution. Cependant, l'activité catalytique est améliorée en milieu protoné (présence d'acide) dans le cas des réaction d'époxydation.^[19]

En conclusion, l'oxydation catalytique du cyclohexane par le m-CPBA est intéressante et notable, par comparaison aux résultats obtenus par le peroxyde d'hydrogène. Le meilleur résultat est obtenu lors de l'oxydation par le catalyseur **4**, soit 30 cycles catalytiques avec une sélectivité, par rapport au cyclohexanol, de 5 (A/C \approx 5). Ceci montre que ce système [Fe^{II}Cl₂(L⁵)]/m-CPBA est capable de transférer sélectivement l'oxygène de l'oxydant vers le substrat sans doute *via* une espèce à haut degré d'oxydation.

L'oxydation du cyclohexane par m-CPBA, catalysée par le complexe du cobalt **17**, s'est avérée être important et présente une meilleure activité catalytique par rapport à son analogue du fer **4**, soit environ 42 cycles catalytiques avec une sélectivité vis-à-vis du cyclohexanol (A/C = 2).

D'après ces résultats, nous pouvons constater que les meilleurs turnovers sont obtenus dans le cas de complexes de ligands macrocycliques; un tel résultat pourrait être lié à la géométrie du complexe qui possède des sites libres, ce qui facilite l'arrivée et la coordination des oxydants sur le centre métallique, ce qui déclenche la réaction de génération d'une espèce à haute degré d'oxydation, probablement après rupture d'une liaison Fe-Cl, comme il a été démontré dans des études précédentes dans notre laboratoire.

3. Mécanismes catalytiques

Nous avons montré que H₂O₂ et m-CPBA sont des donneurs d'atome d'oxygène, permettant d'effectuer l'oxydation des alcanes en présence des complexes non hémiques du fer (II). Il est

généralement admis que le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ produit principalement des radicaux hydroxyles (alkoxydes), selon les réactions de décomposition d'Haber-Weiss (1) et (2).^[20]



A l'issue de ces résultats, la question qui se pose est la suivante : comment peut-on générer cette espèce active à partir du complexe (4), puisque ce dernier est considéré comme étant le catalyseur de la série étudiée ?

Nous nous sommes appuyés sur la caractérisation spectroscopique UV-Visible, lors des études préliminaires de la réactivité de ce complexe par le peroxyde d'hydrogène, pour proposer un mécanisme qui met en jeu une réaction d'hydroxylation du cyclohexane (Schéma V.3). Néanmoins, le fait que la réaction d'hydroxylation est stéréospécifique et que le rapport A/C est inférieur à 2, révèle que l'hydroxylation du cyclohexane est obtenue suite à la formation de radicaux; autrement dit, ce mécanisme est associé au mécanisme "*H-atom abstraction/oxygen-rebound*".^[21] En général, ce type de mécanisme, se fait en deux étapes: i) la rupture de la liaison C-H suivie, ii) de la formation de la liaison C-O, réalisée par une espèce à haut degré d'oxydation. Les chercheurs ont attribué cette espèce activée à un complexe du fer (IV)^{[22],[23]}, supposée être une espèce responsable de la réaction d'oxydation. Une seconde voie peut être envisagée dans ce mécanisme, qui met en jeu l'oxydation du ligand, ceci a été déjà observé avec le complexe $[\text{Fe}(\text{Ph-TPA})]$, décrit par Costas et Que.^{[24],[5]}

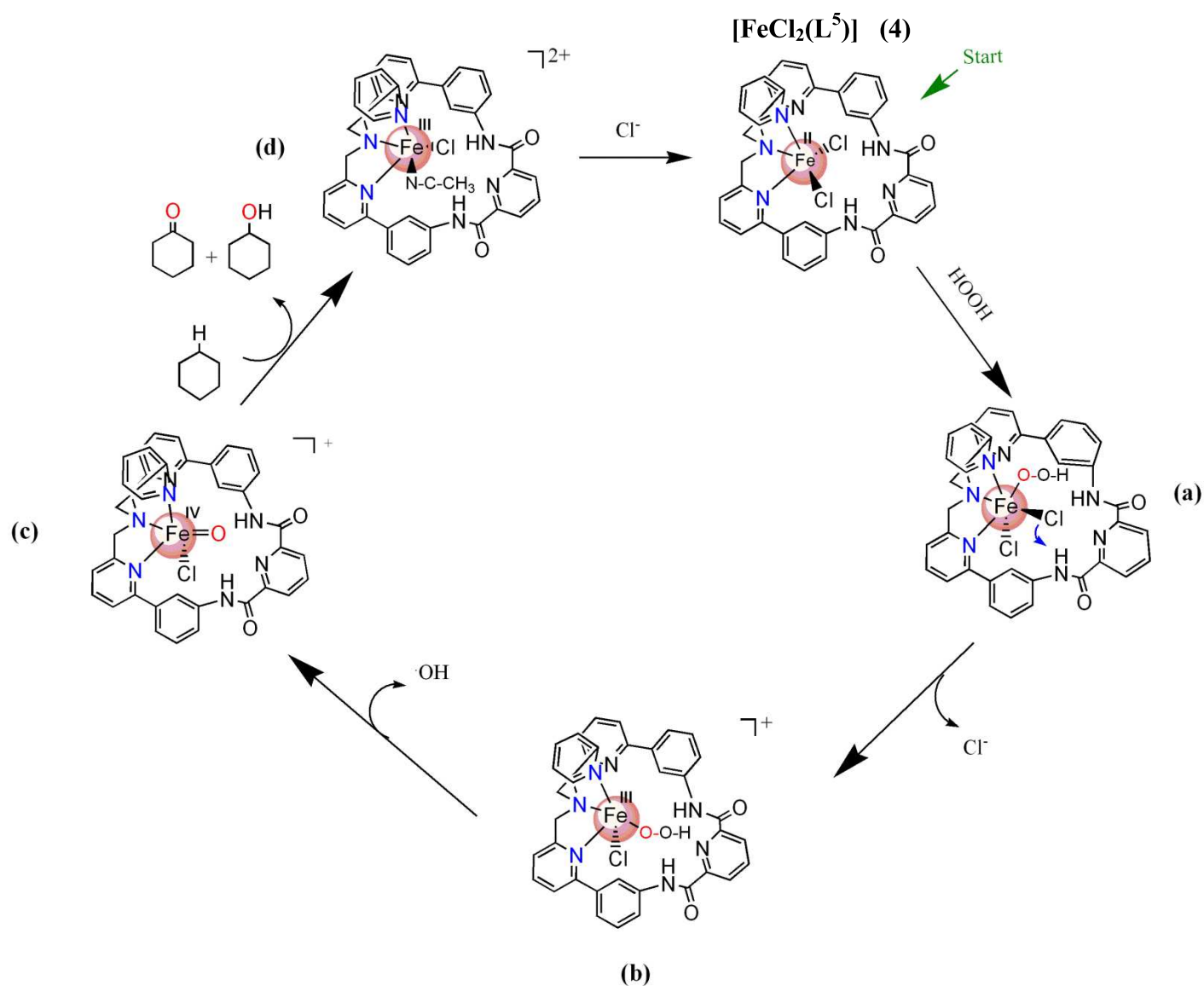


Schéma V.3 Mécanisme proposé pour la catalyse d'oxydation du cyclohexane par le complexe 4.

Il a été observé que le complexe 4 catalyse efficacement l'oxydation des alcanes par le m-CPBA avec des rendements notables et un turnover élevé, par rapport à celui du peroxyde d'hydrogène, l'apparition immédiate de la couleur verte dès les ajouts effectués, suggère que l'espèce active est bien le $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$, dont le composé acide m-chlorobenzoïque a été détecté comme produit d'oxydation par GC (chromatographie en phase gaz), puis identifié par GC/MS (chromatographie en phase gaz, couplée à la spectrométrie de masse) (Schéma V.4).

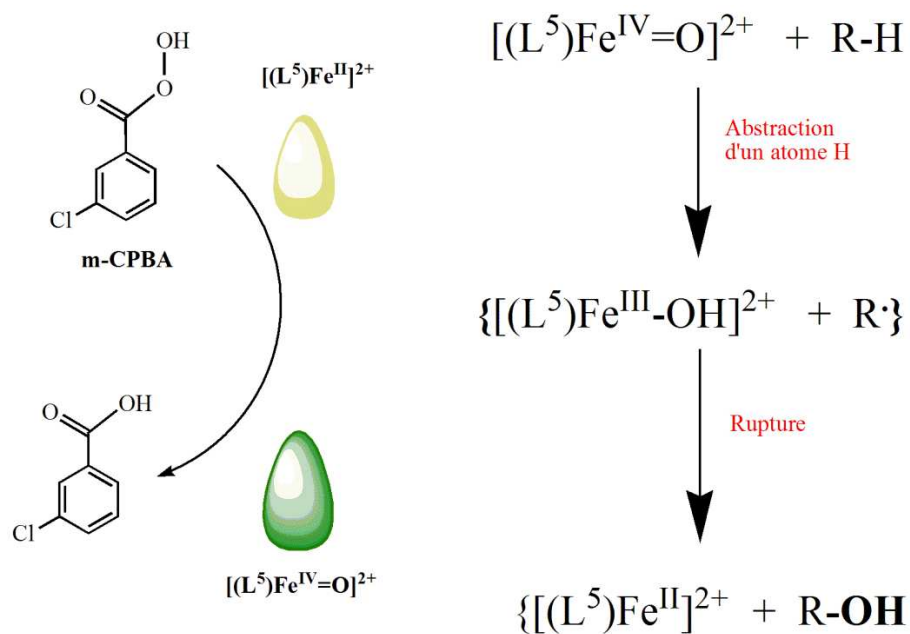


Schéma V.4 Réaction d'oxydation de complexe du Fe^{IV}-oxo, générer en présence du m-CPBA.

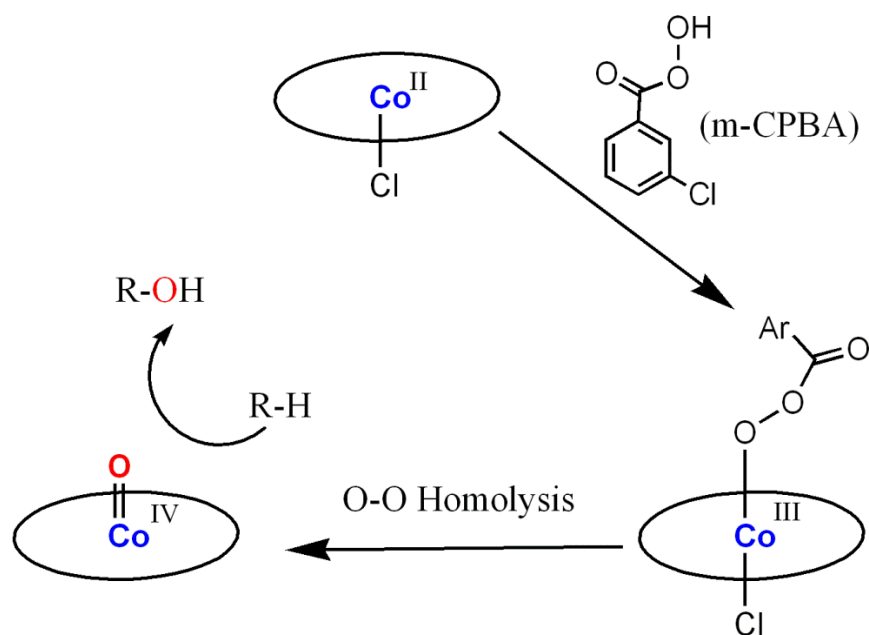


Schéma V.5 Réaction d'oxydation de complexe du cobalt en présence du m-CPBA.

Conclusion

L'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 , catalysée par le complexe **4** ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}^5)]$), donne les résultats les plus intéressants dans la série des complexes de la chimie du fer, en solution dans l'acétonitrile. En présence de m-CPBA la réaction d'hydroxylation du cyclohexane, est plus sélective et les turnovers obtenus sont élevés par rapport au peroxyde d'hydrogène, les rendements des produits par rapport à l'oxydant sont tout de même plus élevés en présence de m-CPBA, alors que le complexe de fer du TPA, de structure proche, présente une faible réactivité et le turnover n'est que de 3,7. Lors de cette étude, il semble que la présence des chlorures n'affaiblit pas les turnovers et les rendements quelque soit l'oxydant utilisé avec **4**, cette observation est surprenante au vu des résultats décrits dans la littérature où, en général, il est considéré que les chlorures sont de mauvais groupes partants, conduisant souvent à une faible activité catalytique. Or, il a été remarqué que l'intermédiaire décrit dans le chapitre I (complexe **4'**) était formé en faible quantité à partir du précurseur contenant des chlorures (complexe **4**), en présence du peroxyde d'hydrogène.

En outre, un des résultats remarquables de cette étude, est celui du complexe du cobalt (**17**), qui présente une meilleure activité catalytique, en terme de turnover, dans la catalyse d'oxydation du cyclohexane en présence de m-CPBA; l'inconvénient de ce catalyseur est qu'il donne lieu à la formation d'acide m-chlorobenzoïque, comme produit secondaire de la réaction, qui nécessite donc une neutralisation par une base.

En général, l'ensemble de ces résultats obtenus par nos composés du fer et/ou du cobalt, en terme de turnovers et de sélectivité, ainsi que ceux utilisés dans la littérature, sont toujours loin d'atteindre les performances des enzymes naturelles, à ce jour, avant d'être utilisés dans l'industrie. Cependant ces modèles sont précieux pour la compréhension des mécanismes catalytiques. D'où l'intérêt de développer des complexes binucléaires modèles de MMOs, afin de concevoir de nouveaux types de catalyseurs possédant une efficacité et une sélectivité proches de celles des enzymes.

Références

- [1] U. Schuchardt, W. A. Carvalho, E. V. Spinacé, *Synlett* **1993**, 1993, 713-718.
- [2] T. Okuno, S. Ito, S. Ohba, Y. Nishida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3547-3551.
- [3] S. Nishino, H. Hosomi, S. Ohba, H. Matsushima, T. Tokii, Y. Nishida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1509-1514.
- [4] G. B. Shul'pin, G. Süß-Fink, J. R. L. Smith, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5345-5358.
- [5] M. Costas, K. Chen, L. Que Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 517-544.
- [6] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que Jr., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 939-986.
- [7] M. S. Chen, M. C. White, *Science* **2010**, 327, 566-571.
- [8] V. B. Romakh, B. Therrien, G. Süß-Fink, G. B. Shul'pin, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3166-3175.
- [9] N. K. Thallaj, Doctorat de l'Université de Louis Pasteur, Strasbourg **2007**.
- [10] C. Kim, K. Chen, J. Kim, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5964-5965.
- [11] K. Chen, L. Que Jr., *Chem. Commun.* **1999**, 1375-1376.
- [12] G. Roelfes, M. Lubben, R. Hage, L. Que Jr., B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2152-2159.
- [13] R. J. Guajardo, S. E. Hudson, S. J. Brown, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7971-7977.
- [14] *Private Communication from D. Mandon : "The obvious consequence is to decrease the yield: in general in biomimetic catalysis involving peroxides, the yield is calculated on the consumption of oxidant"*.
- [15] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, E. L. Pires, *Appl. Catal. A* **2001**, 211, 1-17.
- [16] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4197-4205.
- [17] H. Jaafar, B. Vileno, A. Thibon, D. Mandon, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 92-106.
- [18] A. Company, L. Gómez, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5727-5731.
- [19] C. Miao, B. Wang, Y. Wang, C. Xia, Y.-M. Lee, W. Nam, W. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 936-943.
- [20] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 125-131.
- [21] W. Nam, Y.-M. Lee, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1146-1154.
- [22] M. S. Seo, T. Kamachi, T. Kouno, K. Murata, M. J. Park, K. Yoshizawa, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2291-2294.
- [23] J. Kaizer, M. Costas, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3671-3673.
- [24] M. P. Jensen, S. J. Lange, M. P. Mehn, E. L. Que, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2113-2128.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le projet de cette thèse, basé sur une approche dite biomimétique, a consisté à élaborer des complexes métalliques modèles des métalloenzymes, capables de catalyser des réactions d'oxydation dans des conditions éco-compatibles, respectueuses de l'environnement. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux modèles d'oxygénases (pMMO, sMMO, tyrosinase) du fait de leur potentialité en termes d'application dans les domaines de la santé et de l'énergie. Notre démarche bio-inspirée s'appuie sur les connaissances actuelles concernant les aspects structuraux et fonctionnels des oxygénases ciblées. Nous avons ainsi synthétisé, caractérisé et étudié les propriétés catalytiques de nouveaux complexes du fer, cuivre, et cobalt, pour l'oxydation de substrats organiques. Ce travail de thèse s'est inscrit selon une approche globale, allant de la conception des ligands jusqu'à l'étude des propriétés des complexes formés.

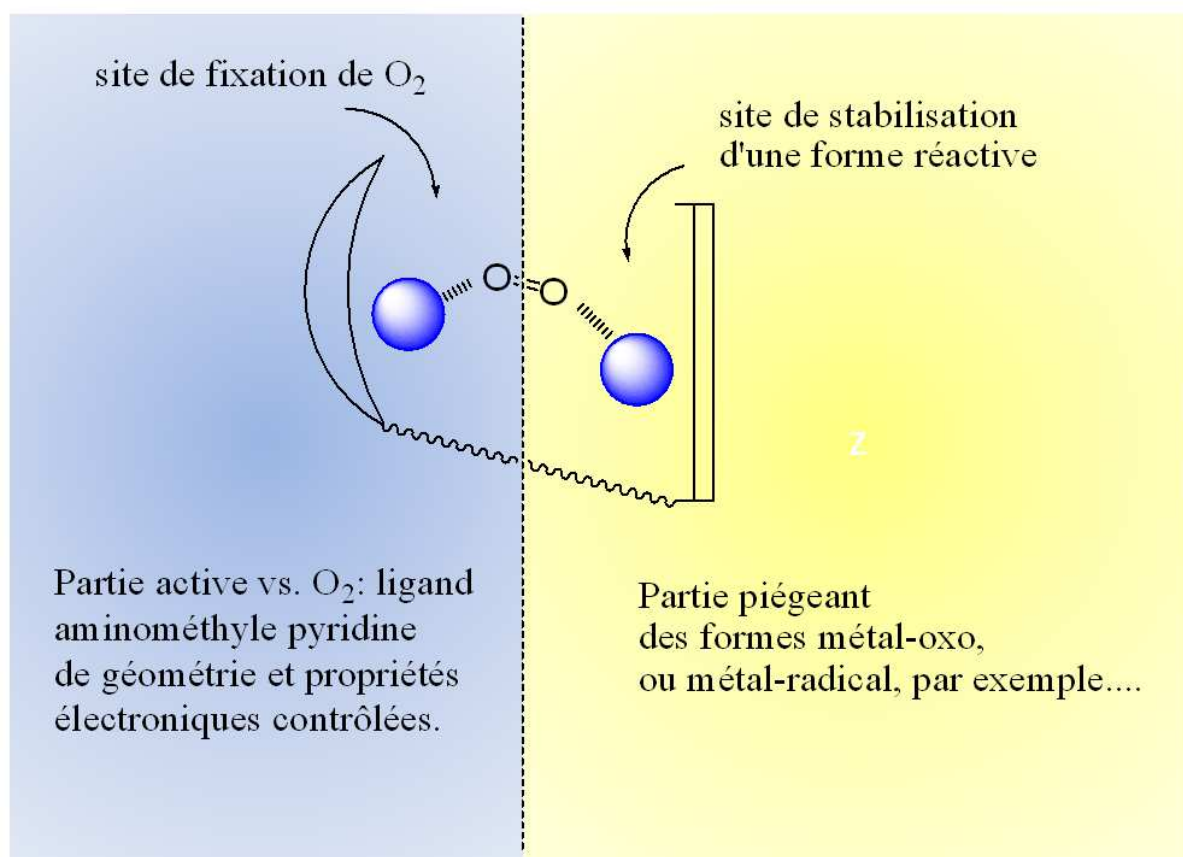


Figure C1. Représentation schématique des ligands ciblés.

En prenant appui sur de nombreux travaux réalisés sur des complexes modèles de monooxygénases, (Mandon, Que, Tolman, Nam...), notre approche a consisté à développer des ligands ditopiques dissymétriques avec l'objectif de générer des systèmes bimétalliques couplés où chaque métal présente une fonctionnalité spécifique (Figure C1). Idéalement, le premier centre métallique, dans un environnement prédéfini, réagit favorablement avec le

Conclusion générale

dioxygène (ou autre oxydant) pour former une espèce transitoire. Le pouvoir oxydant de l'adduit formé est alors potentiellement exacerbé par la présence du second centre métallique. Ce dernier peut intervenir de diverses manières selon la réaction ciblée (transfert d'électron, fixation du substrat...). Il peut également interagir avec l'adduit métal-oxygène afin de stabiliser certains états intermédiaires de haut degré d'oxydation.

Deux grandes familles de ligands ditopiques ont été synthétisées (Figure C2), selon une approche macrocyclique (A) ou non macrocyclique (B). Pour la famille A, les deux sites de coordination (TPA et PydCA; Figure C2) sont réunis au sein d'un seul macrocycle. Pour la famille B, les deux sites (cyclam et DPA) sont couplés par un espaceur de type phényle. Notre démarche a comporté trois axes avec : i) un aspect synthétique en préparant de nouveaux ligands originaux ditopiques, ii) un aspect caractérisation (solide et solution), et iii) un aspect réactivité en utilisant des oxydants propres (O_2 , H_2O_2), en présence ou en absence de substrats organiques.

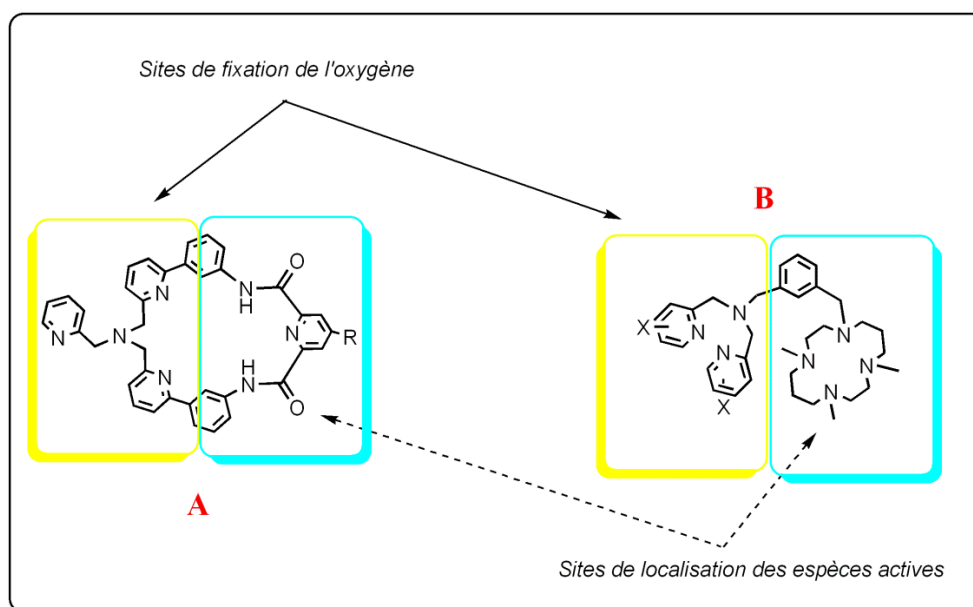


Figure C2. Deux grandes familles de ligands asymétriques synthétisés.

Pour la famille de ligands de type (A), une série de complexes mononucléaires du fer (II), du cuivre (II) et du cobalt (II) a été préparée. Les études structurales à l'état solide et en solution montrent que le site préférentiel de coordination de ces ions métalliques est celui de la TPA (Figure C3-A). À l'état solide, les structures des complexes halogénés indiquent la présence, dans la première sphère de coordination, d'un ion chlorure orienté vers le milieu de la cavité du macrocycle et formant des ponts hydrogène avec les protons des fonctions amide.

Conclusion générale

Concernant la famille de ligands B (Figure C2) "cyclam/DPA", une série de complexes du Fe(II), Cu(II) a été développée et caractérisée en solution et à l'état solide. Parallèlement, nous avons étudié les propriétés d'un complexe mononucléaire porteur d'un ligand cyclam tétrasubstitué, pour comparaison. Pour le ligand ditopique cyclam/DPA, un complexe mononucléaire du fer a été obtenu. Cependant, la localisation du Fe(II) dans le site cyclam ou DPA n'a pas pu être clairement identifiée sur la base des données expérimentales. La réaction du complexe avec H₂O₂ produit une espèce hydroperoxo Fe(III)-OOH transitoire qui évolue vers un complexe bis μ -oxo Fe(III). Ce comportement se différencie quelque peu de celui du complexe porteur d'un cyclam tétra-substitué dont aucun intermédiaire n'a pu être détecté. Par ailleurs, les études sur deux complexes mononucléaires de ce ligand monotopique montrent que la nature du contre-ion coordonné au métal joue sur la stabilité des espèces fer-oxygène. En effet, en présence d'ions triflate, une espèce Fe(IV)-oxo a pu être caractérisée. Pour les complexes du cuivre, quatre espèces mono- et dinucléaires ont été synthétisées. Les études en solution des complexes dinucléaires suggèrent que la première métallation a lieu dans le site TPA. Un complexe du Co(II) a également été préparé à partir du ligand cyclam de référence. L'oxydation sélective du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone par *m*-CPBA à température ambiante a montré que ce complexe du cobalt était capable de transférer sélectivement un atome d'oxygène d'un donneur à un substrat, avec un « turn-over number » de 42. Ces premiers résultats ont ainsi permis de démontrer qu'il était possible de synthétiser un ligand ditopique de type TPA/cyclam et que l'incorporation des ions cuivriques dans chacun des sites était réalisable de manière contrôlée. Concernant les complexes du fer(II), nos études se sont arrêtées à des complexes mononucléaires qui sont réactifs vis-à-vis d'oxydants chimiques.

De manière plus générale, les travaux réalisés ont permis d'aboutir à la synthèse de nombreux complexes du fer, cuivre et cobalt, mono et bimétalliques. Les complexes mononucléaires sont pour la plupart réactifs vis-à-vis d'oxydants chimiques en milieu polaire, conduisant à des espèces de type oxo, peroxy et hydroperoxy. Leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexane ont été quantifiées et comparées. La synthèse de complexes homo ou hétérodinucléaires s'est avérée plus difficile. Pour la famille de ligands macrocycliques (A), l'une des causes probables est la rigidité des ligands préparés et la taille trop faible de la cavité. Dans ce sens, plusieurs pistes sont envisageables (Schéma C1) : (i) augmenter la taille de la cavité par ajout d'un espaceur méthyle entre la pyridine et le

Conclusion générale

phényle, (ii) augmenter la flexibilité du macrocycle (substitution du motif PydCA par un site tris-éthylamine, ou substitution d'un groupement picolyle du site TPA par un motif éthylène-diamino), (iii) utiliser des bases faibles pour la bimétallation. Pour les ligands ditopiques non macrocycliques de la famille B, il est concevable de réaliser une synthèse par ajout d'un premier sel métallique afin de stabiliser cette première espèce avant l'ajout d'un second sel métallique. Une deuxième possibilité consiste à substituer des protons ortho du (des) groupement(s) picolyle par des groupements donneurs afin de générer un site de coordination de type DPA favorable à la complexation de l'ion métallique (Schéma C1). Enfin, pour l'ensemble de ces complexes, une étude plus poussée de leur réactivité avec les oxydants chimiques (O_2 et H_2O_2 , m-CPBA), à basse température, serait intéressante afin de caractériser des espèces intermédiaires. De plus, des études mécanistiques pour déterminer le mécanisme d'oxydation avec ces complexes dinucléaires dans un environnement asymétrique seraient intéressantes à réaliser.

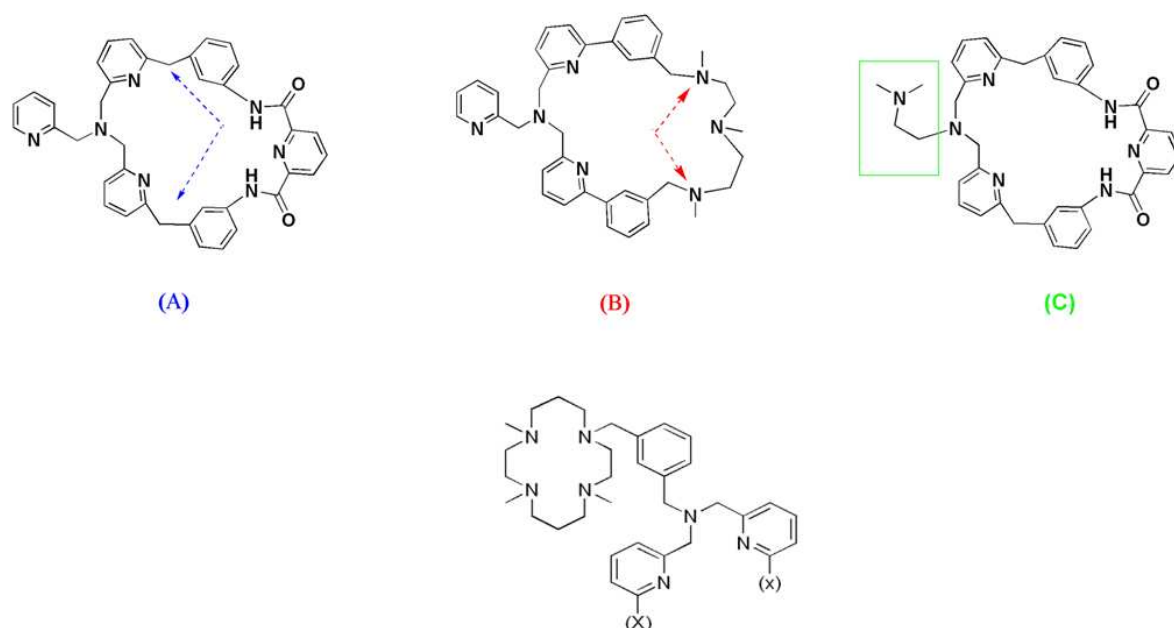


Schéma C1. Propositions de synthèse de nouveaux ligands pouvant conduire aux des complexes bimétalliques.

Experimental section

General Procedures

All air sensitive organic reactions, as well as the handling and synthesis of iron complexes were routinely carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Further manipulations were performed in MBraun UNILab sp glovebox workstation under an argon atmosphere, unless otherwise pointed out. Solvents were either distilled immediately before use under nitrogen from appropriate drying agents or passed through MBraun MB SPS-800 solvent purification system. All dry solvents were degassed before use by bubbling N₂ through the liquid for 30 min or by freeze-thaw with nitrogen liquid under strict anaerobic conditions. Methanol was rigorously dried with Mg turnings; CH₂Cl₂ used for electrochemistry was freshly distilled from CaH₂ and kept under Ar in the glovebox. The 2-methyl-6-bromo-pyridine (**L**¹), 6-bromo-2-(bromomethyl) pyridine (**L**²), bis{(6-bromo-2-pyridyl)methyl}(2-pyridylmethyl)amine (**L**³), bis{[6-(3-aminophenyl)-2-pyridyl]methyl}(2-pyridylmethyl)amine (**L**⁴), cyclo[bis{3-(pyridine-2-yl)-5-phenyl}(pyridine-2,6-dicarboxamide)amine]2-pyridylmethyl (**L**⁵), 4-hydroxo-2,6-diethylmethanoate pyridine (**L**⁶), 4-isobutylether-2,6-diethylmethanoate pyridine (**L**⁷), 4-isobutylether-2,6-methanoic acid-pyridine (**L**⁸), 4-isobutylether-2,6-dicarbonyldichloride-pyridine (**L**⁹), cyclo[bis{3-(pyridine-2-yl)-5-phenyl}(4-isobutyletherpyridine-2,6-dicarboxamide)amine]-2-pyridylmethyl (**L**¹⁰), {N(N-methyl-3-cyano phenyl)}₃-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (**L**¹¹), {tris(4,8,11-methyl-N-(N-methyl-3-cyano phenyl))-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (**L**¹²), {tris(4,8,11-methyl)-N-(N-methyl-3-amino methyl phenyl))-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (**L**¹³), {tris(4,8,11-methyl)-N-[N-methyl-3-(bis-2-methylpyridineaminomethyl)phenyl]}-1,4,8,11-tetraazacyclotetra decane (**L**¹⁴), and {tris(4,8,11)-N-[N-methyl-3-(bis-2-methyl-6-bromo pyridineaminomethyl) phenyl]}-1,4,8, 11 tetraazacyclotetradecane (**L**¹⁵) ligands were prepared according to slightly modified or adopted methods, described previously (see references: (**L**¹) [1], (**L**²) [2], (**L**³) [3] [4] [5], (**L**⁴) [4] [6] [7], (**L**⁵, **L**⁶, **L**⁷, **L**⁸, **L**⁹ and **L**¹⁰) [8], (**L**¹¹) [9], (**L**¹²) [10], (**L**¹³) [11], (**L**¹⁴, **L**¹⁵) [4] [12] [13]. All other reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used without purification. Column chromatographies were performed using silica gel (60-200 μm 60 A) or neutral activated aluminum oxide (50-160 mm).

Physical Methods

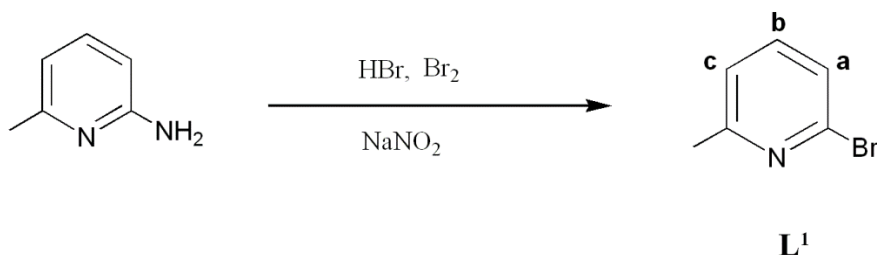
Infrared spectra were recorded on a Bruker-Vertex 70-Avatar spectrometer from solids. Chemical analyses were performed either by the "Service de Microanalyse" ICSN-CNRS of Gif/Yvette (France) or by the "Service Central d'Analyse" of Vernaison (France). The UV-

Vis measurements were carried out on a Jasco V- 650 (190-1000 mm) spectrophotometer or a Varian Cary 05 E UV-Vis NIR spectrophotometer equipped with an Oxford instrument DN 1704 cryostat in optically transparent Schlenk cells. NMR spectra were recorded in CDCl_3 , CD_3CN or CD_2Cl_2 at ambient temperature on a Bruker AC 500 (^1H , ^{13}C), AC 400 (^1H , ^{13}C , ^{31}P), or AC 300 (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F) spectrometer, according to the sample that was analyzed; the signals are indicated as follows: chemical shift (ppm), intensity, multiplicity, and coupling constants (J , Hz). EPR spectra were obtained from a Bruker Elexsys E500 spectrometer, at a perpendicular- mode X band (9.50 GHz); simulations were performed using the Bruker Spin-Count software. Electrochemical experiments were run in a Jacomex glovebox workstation under an argon atmosphere with a home-made 3-electrode cell. Cyclic voltammetry (CV) and electrolysis measurements were recorded on a Metrohm potentiostat (AUTOLAB PGSTAT 100 model), monitored by the NOVA[®] software (Metrohm). For cyclic voltammetry, the counter electrode used was a Pt or Ag wire, and the working electrode was a glassy carbon or platinum disk (3 mm diameter), carefully polished before each voltammogram with a 1 μm alumina powder, sonicated in water bath and then washed with ethanol. For bulk electrolysis the working electrode was a glassy carbon rod, and the counter electrode was a carbon rod, the solution was stirred during the electrolysis. The reference was a solution of ferrocene-ferrocenium couple containing a silver wire; all data are referenced to the ferrocene, which was added as an internal standard at the end of the experiments. Analyte concentrations were typically 0.5 or 2 mM in 0.1 M NBu_4PF_6 in MeCN or CH_2Cl_2 electrolyte. Conductivity measurements were carried out under argon at 20°C in CH_3CN with a CDM 210 Radiometer Copenhagen Conductivity Meter using a Tacussel XE 150 507569 electrode. The procedure for the complexes was the following: 4 mL of dry and degasified acetonitrile were introduced into a cell and the relative conductivity of the blank was measured (A), then the relative conductivity of the sample in CH_3CN was determined (B), giving the conductivity values of the complex by subtraction (B-A/ Concentration). Mass Spectrometric measurements were performed on an Autoflex MALDI TOF III LRF200 spectrometer by the "Service Commun de Spectrométrie de Masse" de l'Université de Bretagne Occidentale (Brest). The ESI-MS spectra were recorded on a Waters LCT Premier XE KE317 Micromass Technologies spectrometer at Debye Institute for Nanomaterials Science, Faculty of Science, Utrecht University, The Netherlands. GC analysis was performed with a Perkin-Elmer Clarus 500 Gas Chromatography equipped with an Agilent HP-5 column (30 m x 0.32 mm x 0.25 μm) and a flame-ionization detector at Debye Institute for Nanomaterials Science (Utrecht), The Netherlands.

1. Ligand Synthesis

1.1 Macrocyclic ligands:

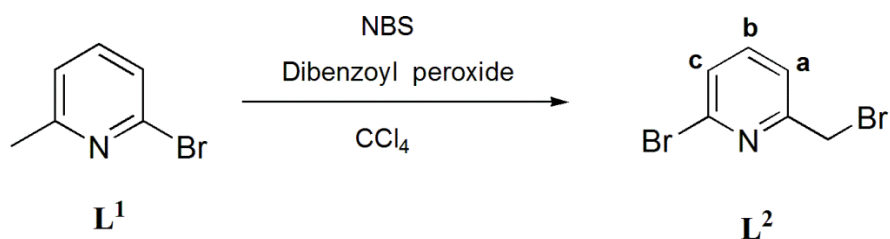
1.1.1 Synthesis of L^1 :



To a solution of 2-amino-6-methyl pyridine (27 g, 250 mmol) in HBr (150 mL) was gradually added 38 ml of Br₂ (drop by drop). The resulting suspension was cooled in an ice bath and stirred with an outside engine for 1 hour. Then 43 g of Na(NO₂) (623 mmol) in distilled water (100 mL) were slowly added to the solution (2h), the temperature was maintained at 0°C and did not exceed 5°C. The mixture was neutralized by a sodium hydroxide solution (100 g in 100 mL water). The desired product was extracted with Et₂O, and the organic layer was dried over Mg(SO₄). After evaporation, a red brown oil was obtained, and was distilled under reduced pressure, leading to the formation of a colorless oil, which crystallizes under cold conditions (34 g, 79% yield).

Data for L^1 (C₁₈H₁₆Br₂N₄):

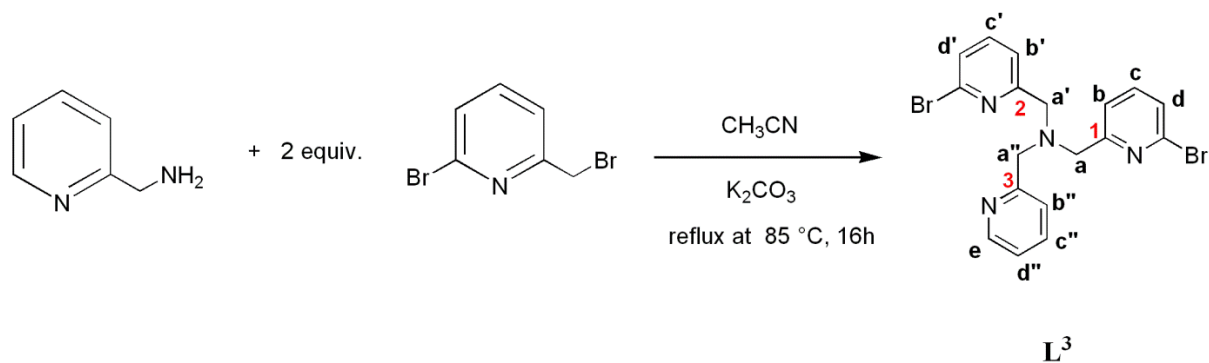
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.71 (t, *J* = 7.80 Hz, 1H, Py{**H_b**}), 7.37 (d, *J* = 7.99 Hz, 1H, Py{**H_c**}), 7.19 (d, *J* = 7.60 Hz, 1H, Py{**H_a**}), 2.55 (s, 3H, Py-CH₃).

1.1.2 Synthesis of L^2 [2]:

4 g of 2-methyl-6-bromopyridine (23.2 mmol) and 4.5 g of NBS (N-bromosuccinimide) (25.2 mmol) (L^1) were dissolved in CCl_4 (100 mL). 215 mg of benzoyl peroxide was added to the solution. The mixture was refluxed at 110°C for 5h to give a white suspension. After filtration, the solvent was removed to give a light-yellow solid. The crude product was purified on a silica gel column. Elution with toluene afforded L^2 as a white powder (1.97 g, 34 %).

Data for L^2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$):

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Py{ H_b }), 7.40 (dt, $J = 5.2$ Hz, 2H, Py{ H_a , H_c }), 4.49 (s, 2H, Py- CH_2 -Br).

1.1.3 Synthesis of amine L^3 [3-5]:

To a dry acetonitrile (80 mL) solution of 2-aminomethyl pyridine (400 mg, 3.70 mmol) was added 2 equiv. of 2-bromo-6-bromomethylpyridine (1.86 g, 7.4 mmol) and 10 mL of potassium carbonate (2M). The mixture was refluxed at 85°C for 16h. The mixture was filtered, and the volatiles were evaporated to give a yellow-brown oil, to which was added 10 mL of water. After stirring, the product was extracted with dichloromethane (3×30 mL). The organic layers were combined and dried over $\text{Mg}(\text{SO}_4)$, and the volatiles were removed to leave a light yellow-brown oil, which was crystallized with a mixture of

dichloromethane/pentane (1/9). After filtration, the product was obtained as a yellow-brown powder (1.13 g, 67%).

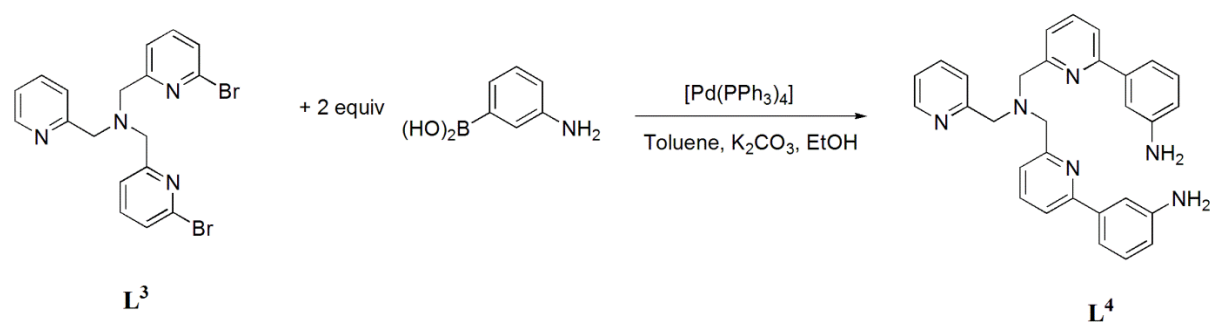
Data for L^3 ($C_{18}H_{16}Br_2N_4$):

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 8.55 (dd, $J^3 = 4$ Hz, $J^4 = 0.4$ Hz, 1H, H_e), 7.68 (td, $J^3 = 7.6$ Hz, $J^4 = 1.6$ Hz, 1H), 7.52 (m, 5H), 7.33 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.16 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 3.90 (s, 2H, N- CH_2 - $\{H_a''\}$), 3.88 (s, 4H, N- CH_2 - $\{H_a, H_a'\}$).

^{13}C NMR (125.78 MHz, $CDCl_3$): δ 160.90, 158.78, 141.38 (3C, C_{ipso}), 149.24, 138.79, 136.50, 126.36, 123.13, 122.20, 121.72 (10C, CH{Py}), 59.45 (2C, C_{meso} , N- CH_2 -Py), 60.16 (1C, C_{meso} , N- CH_2 -Py).

1.1.4 Synthesis of L^4 :

This ligand was synthesized according to the Suzuki cross-coupling procedure [4, 6-7]



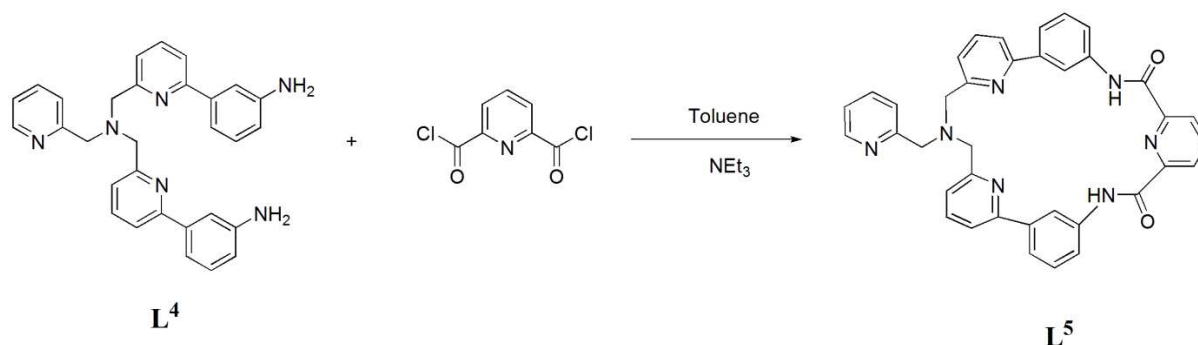
To a mixture of 500 mg (1.12 mmol) of bis((6-bromo-2-pyridyl)methyl)(2-pyridyl)methylamine (α - Br_2 -TPA) and 174 mg (1.12 mmol) of $[Pd(PPh_3)_4]$ in 100 mL of degassed toluene, was added 10 mL of a 0.1 M solution of $K_2(CO_3)$, and 2.5 equiv. of 2-aminophenyl boronic acid (363 mg, 2.35 mmol) suspended in 10 ml of degassed ethanol. The mixture, kept under an argon atmosphere, was heated to reflux at 120°C and stirred for 48h. Then, the solution was evaporated to dryness, giving a pale-yellow oil. The residue was taken up from CH_2Cl_2 and washed several times with aqueous $K_2(CO_3)$, and then with water. The organic layer was dried over magnesium sulfate, and then concentrated. Addition of pentane gave a brown residue, which was dissolved in CH_2Cl_2 . This procedure was repeated 3 times. Thus, the resulting brown oil turned out to be the clean product L^4 (320 mg, 60%).

Data for **L**⁴ (C₃₀H₂₈N₆):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.47 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.69-7.64 (m, 6H), 7.55 (t, *J* = 4.4 Hz, 5H), 7.48 (td, *J*³ = 7.6 Hz, *J*⁴ = 2.8 Hz, 1H), 7.39 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.13 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H), 6.71 (dd, *J*³ = 7.6 Hz, *J*⁴ = 0.8 Hz, 1H), 4.01 (s, 4H), 4.00 (s, 2H), 3.74 (s, 4H).

¹³C NMR (125.72 MHz, CDCl₃): δ 161.2 (C_{ipso}), 160.6 (C_{ipso}), 158.1 (C_{ipso}), 150.4 (CH), 148.3 (C_{ipso}), 141.9 (C_{ipso}), 138.3 (CH), 137.8 (CH), 133.5 (CH), 133.4 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 124.3 (CH), 123.3 (CH), 122.5 (CH), 120.1 (CH), 118.5 (CH), 117.0 (CH), 115.0 (CH), 61.8 (2C, C_{meso}, N-CH₂-Py), 61.7 (1C, C_{meso}, N-CH₂-Py).

1.1.5 Synthesis of **L**⁵ ^{18l}:



To a dried THF (500 mL) solution of Et₃N (3 mL, 40 equiv.) was added simultaneously a THF solution (50 mL) of 2,6-pyridine dicarbonylchloride (260 mg, 1.269 mmol), and (2-aminophenyl-6-methylpyridine) (500 mg, 1.05 mmol) in THF/acetonitrile (50 mL, 4/1) drop by drop over 3h. The mixture was refluxed at 120°C for 3 days. The mixture was filtered, and the volatiles were evaporated to give a brown oil, which was dissolved in dichloromethane (10 mL) and dried over MgSO₄. After filtration and evaporation of the solvent, the product was purified by crystallization in dichloromethane/pentane (5/95) to give **L**⁵ as a light brown powder (325 mg, 51%).

Data for **L**⁵ (C₃₇H₂₉N₇O₂):

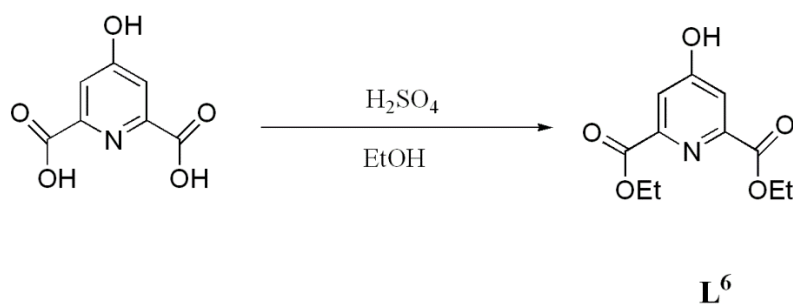
IR (solid, cm⁻¹): ν (NH) 3313 (w), ν (C=O) 1681 (s).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.31 (s, 2H), 8.61 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 8.0, 1H), 8.14 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.70 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.55 (m, 10H), 7.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 6.99 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H), 4.17 (s, 4H), 4.13 (s, 2H).

^{13}C NMR (75.43 MHz, CDCl_3): δ 161.1 (2C, C=O), 159.3 (2C, C_{ipso}), 158.0 (2C, C_{ipso}), 156.2 (2C, C=O), 148.4 (2C, C_{ipso}), 148.2 (1C, CH), 139.6 (2C, C_{ipso}), 138.3 (1C, CH), 136.7 (2C, CH), 137.2 (2C, ipso C), 135.8 (1C, CH), 128.7 (2C, CH), 122.5 (1C, CH), 124.9 (2C, CH), 121.9 (2C, CH), 121.3 (2C, CH), 120.1 (1C, CH), 119.4 (2C, CH), 118.9 (4C, CH), 61.6, (2C, C_{meso} , $\text{CH}_2\text{-Py}$), 59.8 (1C, C_{meso} , N- $\text{CH}_2\text{-Py}$).

MS (CHCl_3 , m/z): calcd for $[\text{M}]$: 603.31 (100%). Found: 602.13 for $[\text{M-H}]^+$.

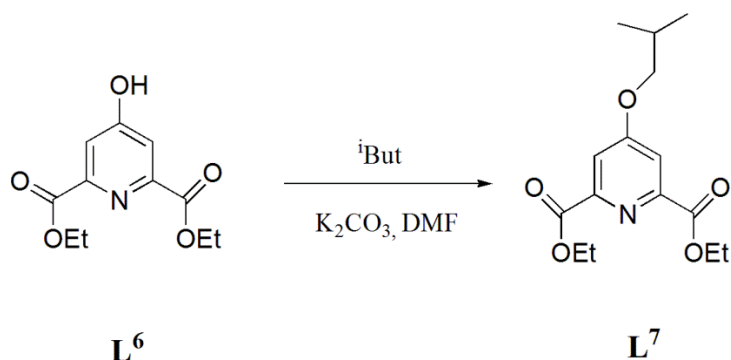
1.1.6 Synthesis of L^6 ^{18l}:



Chelidameic acid (2.0 g, 11.0 mmol) and concentrated acid (H_2SO_4 , 20 drops) in EtOH (75 mL) were refluxed at 82°C for 4h. The solvent was removed under vacuum to leave white oily residue. Water (30 mL) and ethyl acetate (100 mL) were added to extract the product from the residue. The aqueous layer was washed with ethyl acetate (2x20 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous $\text{Mg}(\text{SO}_4)$, and then were filtered. The solvent was removed, giving L^6 as a white powder (2.37 g, 91%).

Data for L^6 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$):

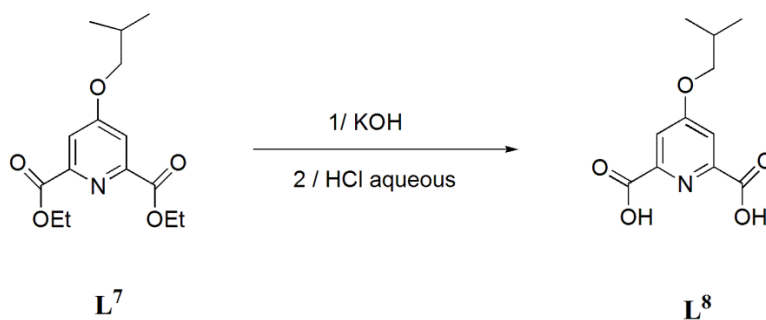
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.57 (s, 2H, Py), 4.45 (q, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.42 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

1.1.7 Synthesis of **L**⁷ ¹⁸l:

To a DMF (45 mL) solution of **L**⁶ (2.19 g, 915 μmol) was added 3 equiv. of K₂(CO₃) (3.79 g, 27.45 mmol) under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was refluxed at 120°C for 1.5h. After this time the solution was cooled down to 70°C, 1.5 equiv. of ⁱBuI (1.59 mL, 13.73 mmol) was added to the reaction mixture, which was refluxed at 70°C for 3h. After that, the mixture was cooled down to room temperature and the volume of the solution was reduced to 5 mL. This solution was diluted with 50 mL of toluene and 20 mL of water. The aqueous layer was extracted with toluene (3x50 mL). The organic layers were combined and dried over anhydrous Mg(SO₄). The solvent was removed to give **L**⁷ as a light-yellow oil (1.82 g, 67%).

Data for **L**⁷ (C₁₁H₁₃NO₅):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.76 (s, 2H, Py), 4.47 (q, 4H, O-CH₂-CH₃), 3.89 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, O-CH₂-CH), 2.14 (m, 1H, CH₂CH(CH₃)₂), 1.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, O-CH₂-CH₃), 1.06 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃-CH-CH₃).

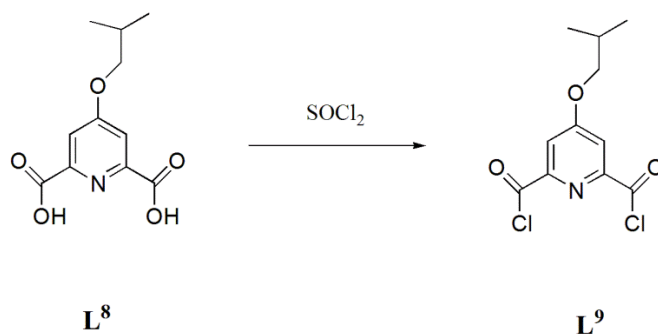
1.1.8 Synthesis of **L**⁸ ¹⁸l:

An ethanol (15 mL) solution of KOH (1.38 g, 24.60 mmol) was added to **L**⁷ (1.82 g, 6.10 mmol) in ethanol (30 mL). The mixture was stirred at room temperature for 2h. The solvent was removed and the white residue was dissolved in 50 mL of H₂O. The aqueous solution was washed with ether (3x20 mL), and acidified at pH ~ 2 with 10% of aqueous HCl. A precipitate was formed, collected, and dried in vacuo to give **L**⁸ as a white powder (1.38 g, 94%).

Data for **L**⁸ (C₁₁H₁₃NO₅):

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.65 (s, 2H, Py), 4.02 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, O-CH₂), 2.08 (m, 1H, O-CH₂-CH), 0.99 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃-CH-CH₃).

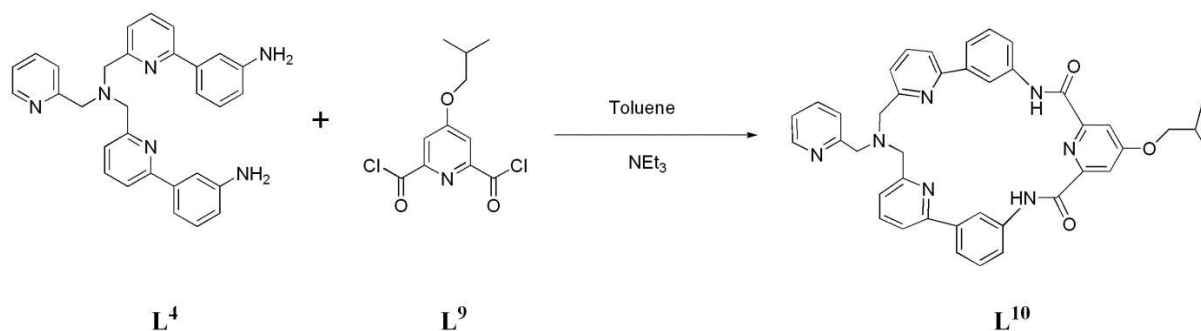
1.1.9 Synthesis of **L**⁹ [8]:



Compound **L**⁸ (1.35 g, 5.64 mmol), thionyl chloride (15 mL), and anhydrous DMF (15 drops) were mixed and stirred for 5h at 75°C under an argon atmosphere. The crude product was obtained after removal of the excess of thionyl chloride; then it was treated with THF, and the solvent was removed in vacuo to give **L**⁹, as a white solid (1.26 g, 81%).

Data for **L**⁹ (C₁₁H₁₁Cl₂NO₃):

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.65 (s, 2H, Py), 4.01 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 2.04 (m, 1H, CH), 0.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃-CH-CH₃).

1.1.10 Synthesis of **L¹⁰**:

The synthesis of ligand **L¹⁰** was performed similarly to that of **L⁵**. After purification steps, the ligand was isolated as a light brown powder (186 mg, 62%).

Data for **L¹⁰** (C₄₁H₃₇N₇O₃):

IR (solid, cm⁻¹): ν (NH) 3313 (w), ν (C=O) 1681 (m).

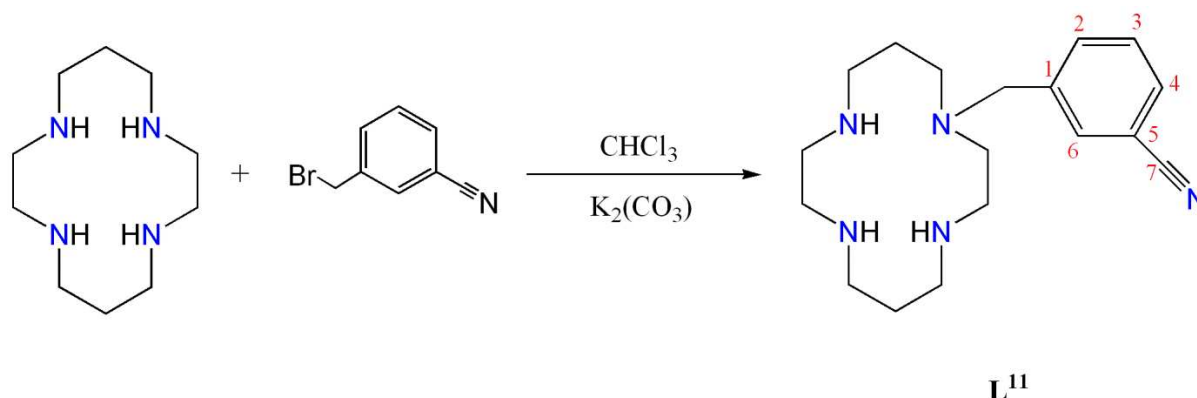
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.52 (s, 2H), 8.59 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 8.13 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.67 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 7.50 (m, 8H), 7.31 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 6.95 (t, J = 5.8 Hz, 1H), 4.12 (s, 4H), 4.07 (s, 2H), 3.95 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 2.18 (m, 1H), 1.07 (d, J = 6.4 Hz, 6H).

¹³C NMR (125.72 MHz, CDCl₃): δ 190.0 (2C, CH₃, ⁱOBut), 168.3, 161.7, 158.4, 151.0, 140.3, 138.4 (12C, C_{ipso}), 157.1 (2C, C=O), 137.3, 132.2, 132.1, 131.9, 129.5, 128.6, 128.5, 123.0, 122.8, 121.8, 120.9, 119.8, 119.0, 112.0 (20 CH), 75.3 (CH₂, ⁱOBut), 61.5 (2C, N-CH₂-Py), 59.4 (1C, N-CH₂-Py).

MS (CHCl₃, m/z): Calcd for [M]: 675.29 (100 %). Found: 674.4 for [M-H]⁺.

1.2 Cyclam Ligands:

1.2.1 Synthesis of L^{11} [9]:

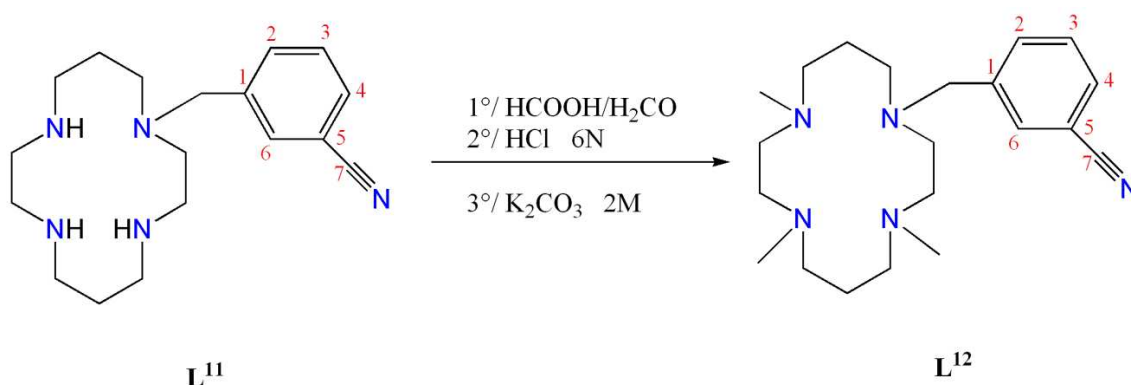


To a CHCl_3 solution (30 mL) of 5 g cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) (25 mmol) and 5 g of potassium carbonate was added 0.5 g of 3-bromomethyl benzonitrile (2.5 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 18h. The solvent was evaporated, the solid was dissolved in Et_2O (50 mL) and filtered. The filtrate was dried in vacuum to yield the product as a white solid; this procedure was repeated twice or three times, giving L^{11} as a white powder (420 mg, 53%).

Data for L^{11} ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_5$):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.93 (s, 1H, Φ), 7.51 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Φ), 7.38 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, Φ), 3.57 (s, 2H, N- CH_2 - Φ), 2.91-2.42 (m, 16H, CH_2 α -N), 1.88 (p, 2H, CH_2 β -N), 1.70 (p, 2H, CH_2 β -N).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 140.6 (1C, C_1 , N- CH_2 -C aromatic), 132.6 (1C, C_6 , CH aromatic), 132.1 (1C, C_2 , CH aromatic), 129.9 (1C, C_4 , CH aromatic), 128.2 (1C, C_3 , CH aromatic), 118.8 (1C, C_7 , CN nitrile), 111.7 (1C, C-CN aromatic), 54.7, 53.8, 51.1, 49.7, 49.0, 48.2, 47.8, 46.9 (8C, CH_2 α -N), 51.1 (1C, N- CH_2 - Φ), 28.4 (1C, CH_2 β -N), 25.8 (1C, CH_2 β -N).

1.2.2 Synthesis of L^{12} [12-13]:

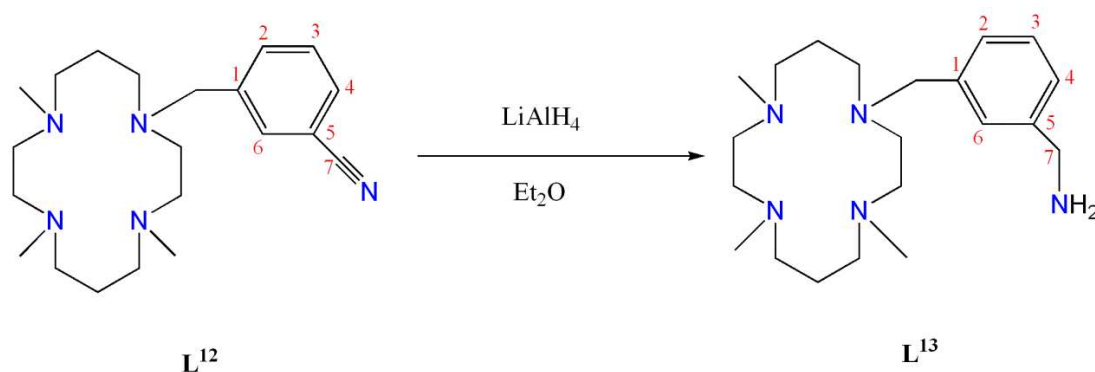
500 mg of L^{11} (1.58 mmol) was dissolved in a mixture of HCOOH (0.34 mL, 8.71 mmol) and CH_2O (1.58 mL, 21.00 mmol). The solution was refluxed at 110°C for 12h, giving a yellow suspension. The mixture was allowed to cool to 50°C, then aqueous HCl (7.5 mL, 6N, 35%) was added and the solution stirred for 6h. The suspension was washed with Et_2O (2x10 mL), then the filtrate was neutralized with aqueous potassium carbonate (2M) up to a pH = 14. The organic compound was extracted with $CHCl_3$ (3x30 mL). The organic layers were combined and dried over $Mg(SO_4)$. The solvent was evaporated and the crude product was dried in vacuum, yielding L^{12} as a light-brown oil (466 mg, 82%).

Data for L^{12} ($C_{21}H_{35}N_5$):

IR (solid, cm^{-1}): ν 2942 (m), 2782 (s), (CN) 2228 (m), 1456 (m), 790 (s), 749 (s), 688 (m).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.76 (s, 1H, CH aromatic), 7.58 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH aromatic), 7.50 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, CH aromatic), 7.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH aromatic), 3.53 (s, 2H, N- CH_2 - Φ), 2.52-2.40 (m, 16H, CH_2 α -N), 2.22 (s, 3H, N- CH_3), 2.18 (s, 3H, N- CH_3), 2.07 (s, 3H, N- CH_3), 1.64 (p, 4H, CH_2 β -N).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 142.8 (1C, C_1 , N- CH_2 -C aromatic), 133.5 (1C, C_2 , CH aromatic), 132.7 (1C, C_6 , CH aromatic), 130.6 (1C, C_4 , CH aromatic), 129.0 (1C, C_3 , CH aromatic), 119.4 (1C, C_7 , CN nitrile), 112.3 (1C, C_5 , C-CN aromatic), 58.4 (1C, α -N- CH_2 - Φ), 54.7, 54.9, 55.2, 55.3 (8C, CH_2 α -N), 43.5 (1C, N- CH_3), 43.2 (1C, N- CH_3), 42.8 (1C, N- CH_3), 25.3 (2C, CH_2 β -N).

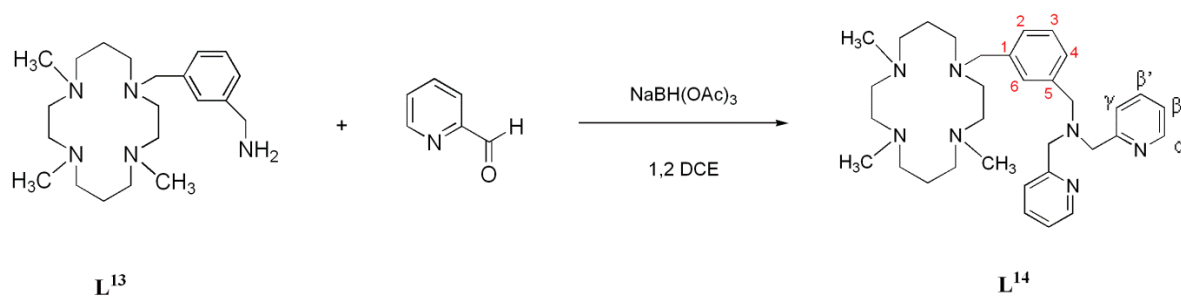
1.2.3 Synthesis of **L**¹³ [III]:

To an diethyl ether (50 mL) solution of **L**¹² (505 mg, 1.41 mmol) was added 20 equiv. of LiAlH₄ (1.07 g, 28.25 mmol) under an argon atmosphere. The suspension was stirred at room temperature for 5 days. The excess of LiAlH₄ was decomposed by water, which was added dropwise under stirring until a white solid precipitated. The reaction mixture was filtered and the expected compound was extracted with dichloromethane (3x20 mL). The organic layers were combined and dried over Mg(SO₄). The volatiles were evaporated, yielding **L**¹³ as a light-yellow oil (387 mg, 76%).

Data for **L**¹³ (C₂₁H₃₉N₅):

¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (s, 1H, CH aromatic), 7.24 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, CH aromatic), 7.22 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH aromatic), 7.15 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, CH aromatic), 3.84 (s, 2H, Φ-CH₂-NH₂), 3.52 (s, 2H, N-CH₂-Φ), 2.55-2.41 (m, 16H, CH₂ α-N), 2.22 (s, 3H, N-CH₃), 2.18 (s, 3H, N-CH₃), 2.10 (s, 3H, N-CH₃), 1.69-1.63 (m, 4H, CH₂ β-N).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 144.4 (1C, C₁, N-CH₂-C aromatic), 141.7 (1C, C₅, C aromatic), 129.5 (1C, C₄, CH aromatic), 128.9 (1C, C₆, CH aromatic), 128.7 (1C, C₂, CH aromatic), 126.7 (1C, C₃, CH aromatic), 60.6 (1C, α-N-CH₂-Φ), 55.5, 55.3, 52.5, 52.4 (8C, CH₂ α-N), 47.9 (1C, C₇, Φ-CH₂-NH₂), 44.9 (1C, N-CH₃), 44.5 (1C, N-CH₃), 44.5 (1C, N-CH₃), 25.9 (1C, CH₂ β-N), 25.8 (1C, CH₂ β-N).

1.2.4 Synthesis of **L**¹⁴ [4, 12-13]:

To a 1,2-dichloroethane (50 mL) solution of **L**¹³ (112.30 mg, 0.31 mmol) were added 2 equiv. of 2-pyridine carboxaldehyde (66.53 mg, 0.62 mmol) and 2.7 equiv. of sodium triacetoxyborohydride (176.8 mg, 4.65 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 8h under nitrogen, resulting in a light yellow suspension; it was then quenched with 10 mL of potassium hydroxide solution (2M). All volatiles were evaporated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3x20 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried over Mg(SO₄); then, the solvent was evaporated to dryness to afford **L**¹⁴ as a dark-brown oil (87 mg, 51%).

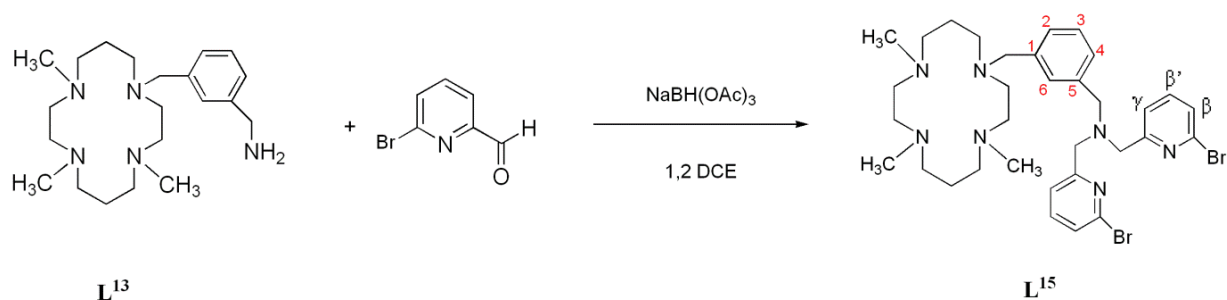
Data for **L**¹⁴ (C₃₃H₄₉N₇):

IR (solid, cm⁻¹): ν 2939 (m), 2785 (s), 1589 (m), 1457 (m), 1432 (m), 728 (m).

¹H NMR spectrum (500 MHz, CDCl₃): δ 8.50 (d, J = 4.0 Hz, 2H, CH-Py{H _{α} }), 7.64 (t, J = 5.0 Hz, 2H, CH-Py{H _{β} }), 7.57 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH-Py{H _{γ} }), 7.32 (s, 1H, CH aromatic), 7.30 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH aromatic), 7.24 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH aromatic), 7.13 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH Py-{H _{β'} }), 3.79 (s, 4H, {N-CH₂-Py}₂), 3.67 (s, 2H, Φ -CH₂-NH₂), 3.52 (s, 2H, N-CH₂- Φ), 2.54-2.38 (m, 16H, CH₂{ α -N}), 2.22 (s, 3H, N-CH₃), 2.16 (s, 3H, N-CH₃), 2.07 (s, 3H, N-CH₃), 1.64 (p, 4H, CH₂{ β -N}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 159.9 (2C, C-{ Φ }), 148.9 (2C, CH-Py{C _{α} }), 139.9 (1C, N-CH₂-C{Py}), 138.7 (1C, N-CH₂-C{Py}), 136.4, 136.2 (2C, CH Pyridinic{C _{β} }), 129.4 (1C, CH aromatic {C _{δ} }), 127.9 (1C, CH aromatic {C _{γ} }), 127.7 (1C, CH aromatic {C _{δ} }), 127.1 (1C, CH aromatic {C _{γ} }), 122.7 (2C, CH-Pyridinic {C _{γ} }), 121.9 (2C, CH-Pyridinic {C _{β'} }), 60.0 (2C, N-{CH₂-Py}₂), 59.4 (1C, α -N-CH₂- Φ), 58.6 (1C, Φ -CH₂-N-{CH₂-Py}₂), 54.8; 54.7, 54.2, 53.9, 51.1, 50.9 (8C, CH₂{ α -N}), 43.7 (2C, N-CH₃), 43.2 (1C, N-CH₃), 24.5 (1C, CH₂{ β -N}), 24.4 (1C, CH₂{ β -N}).

MS (CHCl₃, m/z): calcd for [MH]: 544.477. Found: 544.419.

1.2.5 Synthesis of **L**¹⁵ [4, 12-13].

The ligand **L**¹⁵ was obtained according to a procedure similar to that used for the synthesis of **L**¹⁴ but with 2.1 equiv. of 6-bromo-2-pyridine carboxaldehyde instead of 2-pyridine carboxaldehyde. **L**¹⁵ was isolated as a yellow-brown oil (135 mg, 62%).

Data for **L**¹⁵ (C₃₃H₄₇Br₂N₇).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.53-5.48 (m, 4H, CH-Py{H_β, H_{β'}}), 7.36 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH-Φ {H_d}), 7.30 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H, CH_c{Φ}), 7.29 (s, 1H, CH_a{Φ}), 7.23 (d, 1H, CH-Φ), 3.77 (s, 4H, {N-CH₂-Py}₂), 3.66 (s, 2H, Φ-CH₂-NH₂), 3.50 (s, 2H, N-CH₂-Φ), 2.51 - 2.38 (m, 16H, CH₂{α-N}), 2.21 (s, 3H, N-CH₃), 2.16 (s, 3H, N-CH₃), 2.07 (s, 3H, N-CH₃), 1.61 (p, 4H, CH₂{β-N}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 162.63 (1C, C₁, C-{Φ}), 161.14 (2C, N-CH₂-C{Py}), 141.02 (2C, C-Br{Py}), 140.02 (1C, C₅, C-{Φ}), 138.90-138.70 (2C, CH-Pyridinic{C_β}), 129.41 (1C, CH aromatic{C₄}), 128.07 (1C, CH aromatic{C₆}), 127.87 (1C, CH aromatic{C₂}), 127.09 (1C, CH aromatic{C₃}), 121.28 (2C, CH Pyridinic{C_β}), 119.22 (2C, CH-Pyridinic{C_γ}), 59.10 (2C, N-CH₂-Py), 59.01 (1C, α-N-CH₂-Φ), 58.51 (1C, Φ-CH₂-N-), 50.55-54.58 (8C, CH₂{α-N}), 43.27 (2C, N-CH₃), 42.79 (1C, N-CH₃), 23.87-23.92 (2C, CH₂{β-N}).

MS (CHCl₃, positive mode, *m/z*): calcd for [M+1]⁺: 700.23. Found: 700.23.

2. Complexes syntheses

The reaction of iron (II) complexes were performed under nitrogen or argon atmosphere; volume reduction and drying steps were performed *in vacuum*, following the same procedure used usually in our laboratory ^[14] ^[15].

2.1 Complexes involving macrocyclic ligands:

2.1.1 Iron (II) and (III) complexes:

a) [FeCl₂(L⁴)] (1)

To a yellow-brown solution of L⁴ (80 mg, 0.17 mmol) in dry, degassed CH₃CN (5 mL), was added a light-yellow suspension of anhydrous FeCl₂ (20.4 mg, 0.16 mmol) in dry, degassed CH₃CN (5 mL) at room temperature; upon addition the solution colored to orange. The reaction mixture was stirred for 8h and then concentrated under reduced pressure. Addition of Et₂O (30 mL) afforded a green solid, which was washed with Et₂O (3x10 mL), then dried under vacuum to give **1** as a dark green powder (73 mg, 76%).

Data for **1**:

¹H NMR paramagnetic (CD₂Cl₂, 298K): δ 119.2, 85.9, 53.8, 34.1.

UV-vis [MeCN; λ_{max}, nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹): λ 324 (1435), 278 (26550).

ESI (CH₃CN, m/z): Calcd for [FeCl(L⁴)]⁺: 563.14. Found: 563.13.

b) [Fe(OTf)₂(L⁴)] (2)

A white suspension of [Fe(OTf)₂] (71.2 mg, 0.20 mmol) in dry, degassed CH₃CN (5 mL) was added to a solution of L⁴ (100 mg, 0.21 mmol) dissolved in dry, degassed CH₃CN (5 mL) under argon. Upon addition the reaction mixture colored to red-orange. After stirring for 8h, a red brown solid was formed. The solvent was removed by cannula filtration and the product was washed with Et₂O (3x10 mL), dried in vacuum, to give **2** as an orange red powder (86 mg, 52%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow vapor diffusion of Et₂O into a CH₃CN solution in a sealed tube.

Data for **2**:

IR (solid, cm⁻¹): ν (NH) 3360 (s), 1026 (CF).

¹H NMR paramagnetic (400 MHz, CD₃CN): δ 120.3, 61.4, 60.7, 59.1, 20.5, 11.3, -9.8, -12.0

^{19}F NMR (282.23 MHz, CD_3CN): δ -78.2 (s, CF_3).

UV-vis [MeCN ; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): λ 331 (1223), 281 (3837).

ESI (CH_3CN , m/z): Calcd for $[\text{Fe}(\text{OTf})(\text{L}^4)]^+$: 677.12. Found: 677.10.

c) $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^5)]$ (**3**)

$[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^5)]$ (**3**) was prepared in a similar fashion. A solution of $[\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (35.4 mg, 0.10 mmol) was added to a solution of L^5 (100 mg, 0.10 mmol) in MeCN (5 mL). The solution was stirred overnight and then filtered. The volume of solvent was reduced to *ca.* 1 mL. Then Et_2O (10 mL) was added to precipitate the compound. The solvent was removed via cannula filtration and the product was washed twice with Et_2O (5 mL), dried under vacuum to give the product **3** as a red orange solid, with moderate yields ($\sim 40\%$).

Data for **3**:

IR (solid, cm^{-1}): ν (NH) 3342 (w), ν (CO) 1680 (m), ν (CF) 1029 (s).

Paramagnetic ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , 298 K): δ 63.4, 47.1, and 38.9 (6H, N- CH_2 -Py $\{\text{H}_6, \text{H}_1, \text{H}_{10}\}$), 35.0, 30.9 ($\text{H}_\beta, \text{H}_{\beta'}, \{\text{Py}\}$), 11.3, 10.3 ($\text{H}_\gamma, \{\text{Py}\}$), -2.8 (H, $\{\Phi\}$).

^{19}F NMR (282.23 MHz, CD_3CN): δ -79.6 (s, CF_3SO_3^- Free).

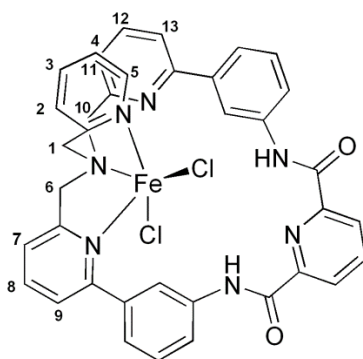
UV-vis [MeCN ; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): λ 286 (44597), 256 (49491).

MS (CHCl_3 , m/z): Calcd for $[\text{Fe}(\text{OTf})(\text{L}^5)]^+ 4(\text{H}_2\text{O})$: 880.2; Found: 880.2.

Molecular conductivity (C = 1.5 mM, CH_3CN): $\Lambda = 138 \text{ S cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

d) $[\text{FeCl}_2(\text{L}^5)]$ (**4**)

100 mg of L^5 (0.16 mmol) were dissolved in degassed CH_3CN (10 mL), in a Schlenk tube. Anhydrous FeCl_2 (20 mg, 0.16 mmol) was dissolved in degassed CH_3CN (10 mL) in a second Schlenk tube. The latter solution was transferred under argon to the tube containing the ligand solution, and the mixture was stirred for overnight and then concentrated under reduced pressure. Addition of diethyl ether afforded a brown-yellow hygroscopic solid, which was washed thoroughly with Et_2O prior to drying under vacuum. Compound **4** was obtained as a yellow-brown powder (73 mg, 62%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow vapor diffusion of Et_2O into a CH_2Cl_2 solution of **4** in a sealed tube.



4

Data for **4**:

IR (solid, cm^{-1}): ν (NH) 3446 (w), ν (C=O) 1683 (s).

Paramagnetic ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , 298 K): δ 101.8 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_5\}$), 80.1, 53.3, and 36.9 (6H, N- CH_2 , Py- $\{\text{H}_6, \text{H}_1, \text{H}_{10}\}$), 44.6 (1H, CH, $\{\text{Py-H}_4\}$), 41.3 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_2\}$), 32.1 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_7\}$), 29.0 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_9\}$), 11.1 (2H, CH, Py- $\{\text{H}_3\text{-H}_8\}$), 10.7 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_{11}\}$), -2.9 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_{12}\}$), -8.8 (1H, CH, Py- $\{\text{H}_{13}\}$).

UV-vis [CH_2Cl_2 ; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): λ 289 (12000), 258 (13100).

MS (CHCl_3 , m/z): Calcd for $[\text{FeCl}_2(\text{L}^5)]$: 729.10. Found: 694.14 for $[\text{FeCl}(\text{L}^5)]^+$.

Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{FeN}_7\text{O}_2\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$: C, 58.67; H, 4.26; N, 12.94; Found: C, 58.31; H, 3.87; N, 12.43.

Molecular conductivity ($C = 1.5 \text{ mM}$, CH_3CN): $\Lambda = 23.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution magnetic moment (Evan's method) ^[16] ^[17]: $\mu_{\text{eff}} = 1.52 \mu_{\text{B}}$.



To a yellow brown solution of **4** (8 mg, 0.01 mmol), introduced into a thin tube containing dry degassed CH_3CN (3 mL), were added 10 equiv. of H_2O_2 (33%) in CH_3CN . After stirring a few minutes, the color of the solution turned from yellow-brown to red-orange. The solvent was then removed giving small amounts of **4'** as a red-orange powder, which was recrystallized by slow diffusion of Et_2O (9 mL) into acetonitrile solution of **4'**. Single crystals, suitable for X-ray analysis, were obtained after several days.

Data for **4'**:

MS (CHCl_3 , m/z): Calcd for $[\text{FeO}(\text{OL}^5)\text{H}]^+$: 691.2. Found for $[\text{FeO}(\text{L}^5)]^{2+}$: 674.2.

EPR [9.30 GHz; CH_3CN ; 150 K]: Silent.

f) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}^{10})]$ (**5**)

To a brown-yellow solution of L^{10} (100 mg, 0.14 mmol) in degassed CH_3CN (10 mL) at room temperature, was added a white yellow suspension of FeCl_2 (17.8 mg, 0.14 mmol) in degassed CH_3CN (5 mL). Upon addition, the reaction mixture colored to brown and a yellow precipitate formed. Stirring was carried on for overnight. Then the reaction mixture was evaporated to dryness, and the compound was extracted with degassed CH_3CN , filtered under an inert atmosphere via a cannula and concentrated. Addition of Et_2O (20 mL) afforded a brown yellow solid, which was washed with Et_2O (3×10 mL), dried in vacuum, to give **5** as a light brown powder (86 mg, 72%).

Data for **5**:

IR (solid, cm^{-1}): ν (NH) 3414 (w), ν (CO) 1676 (m).

Paramagnetic ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , 298 K): δ 54.5, 38.0, 32.6 (6H, N- CH_2 -Py), 45.9, 42.2, 29.8 (H_β , $\text{H}_{\beta'}$, {Py}), 11.2 (H_γ , {Py}), -2.7, -8.6 (H, { Φ }).

UV-vis [CH_2Cl_2 ; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): λ 290 (11900), 257 (13200).

MS (CHCl_3 , m/z): Calcd for $[\text{FeCl}_2(\text{L}^{10})]$: 801.2. Found: 766.2 for $[\text{FeCl}(\text{L}^{10})]^+$.

Molecular conductivity (C= 1.5 mM, CH_3CN): $\Lambda = 24 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.1.2. Copper (II) complexes :

a) $[\text{CuCl}_2(\text{L}^5)]$ (**6**)

To a THF (10 mL) solution of L^5 (50 mg, 0.08 mmol) in a Schlenk tube was added a blue solution of CuCl_2 (11.2 mg, 0.08 mmol) in THF (5 mL). Upon addition, the solution colored to green. The mixture was stirred for 8h at room temperature and then filtered. The solution was concentrated by evaporation of the solvent, and Et_2O (30 mL) was added to precipitate the product. The residue was washed with Et_2O (2×5 mL) and dried *in vacuum* to yield the product as a green solid. The copper compound was recrystallized from a mixture of CH_2Cl_2 /Ether (5/20) to give **6** as a green blue crystalline solid (46 mg, 78%).

Data for **6**:

IR (solid, cm^{-1}): ν (NH) 3300 (w), ν (CO) 1679 (m).

UV-vis [MeCN ; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): λ 646 (23), 284 (28082), 261 (29986).

MS ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$: (1/9), m/z): Calcd for $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^{2+}$: 666.16. Found: 666.16.

EPR [9.32 GHz; CH₂Cl₂; 150 K]: $g_{\parallel}=2.14$, $g_{\perp}=2.08$, $A_{\parallel}=171$ G.

Elemental analysis calcd (%) for C₃₇H₂₉Cl₂CuN₇O₂.3H₂O: C, 56.08; H, 4.45; N, 12.38; Found: C, 55.06; H, 4.03; N, 10.8.

b) [CuCl₂(L¹⁰)] (7)

A blue solution of CuCl₂ (18.9 mg, 0.14 mmol) in dry THF (5 mL) was added to a brown solution of L¹⁰ (100 mg, 0.14 mmol) in THF (5 mL) at room temperature; upon addition, the solution colored to blue. The reaction mixture was stirred overnight, after which time Et₂O (50 mL) was added to precipitate the product. The supernatant was removed via a cannula filtration and the product was washed with Et₂O (3x15 mL), dried in vacuum, giving **7** as a blue-green powder (64 mg, 56%).

Data for **7**:

IR (solid, cm⁻¹): ν (NH) 3322 (w), ν (CO) 1675 (m).

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 466 (3070), 302 (18630), 258 (22460).

EPR [9.30 GHz; CH₃CN; 150 K]: $g_{\parallel}=2.22$, $g_{\perp}=2.05$, $A_{\parallel}=164$ G.

MS (CHCl₃, m/z): Calcd for [Cu(L¹⁰)²⁺]: 738.22. Found: 738.38.

Molecular conductivity (C = 2.5 mM, CH₃CN): $\Lambda = 29$ S.cm².mol⁻¹.

c) [Cu(H₂O)₂(L⁵)](OTf)₂ (8**)**

To a brown-yellow solution of L⁵ (60 mg, 0.09 mmol) in THF (3 mL) was added rapidly a blue solution of [Cu(OTf)₂] (35.98 mg, 0.09 mmol) in THF (2 mL) at room temperature. Upon addition, the solution colored to dark green. The mixture was stirred for 8h and filtered. Then 20 mL of Et₂O were added to precipitate the product as a green powder. The solvents were removed via a cannula filtration and the residue was washed with ether (3x5 mL) and dried in vacuum to yield the product **8** as a blue-green solid (49 mg, 56%). Crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by slow vapor diffusion of Et₂O into a CH₃CN solution in a sealed tube.

Data for **8**:

IR (solid, cm⁻¹): ν (NH) 3334 (w), ν (CO) 1654 (w), ν (CF) 1027 (s).

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 666 (35), 285 (4728), 261 (4736).

EPR (9.30 GHz; CH₃CN; 150 K): $g_{\parallel}=2.27$, $g_{\perp}=2.06$, $A_{\parallel}=174$ G.

Elemental analysis calcd (%) for $C_{39}H_{29}CuF_6N_7O_8S_2 \cdot 3H_2O$: C, 45.93; H, 3.46; N, 9.62; Found: C, 45.72; H, 3.17; N, 9.23.

2.2 Synthesis of complexes involving cyclam ligands:

2.2.1 Iron (II) complexes:

a) $[FeX_2(L^{12})]$, (X = Cl (**9**), OTf (**10**))

In a Schlenk tube, 100 mg of L^{12} (0.28 mmol) in dry degassed THF (5 mL) were added to a light-yellow suspension of $FeCl_2$ (35.5 mg, 0.28 mmol) in dry degassed THF (5 mL) under argon, at room temperature. The mixture was stirred overnight and then filtered; the solvent was reduced under vacuum. Diethyl ether (10 mL) was added to precipitate the product **8**, which was obtained as a yellow-brown solid. After filtration and washing with diethyl ether (3x15 mL), the solid was dried under vacuum; **9** was obtained in moderate yields as a yellow powder (70 mg, 52%).

Data for **9**:

IR (solid, cm^{-1}): ν (OH) 3500 (s), ν (CN) 2229 (m).

Paramagnetic 1H NMR (400 MHz, CD_3CN , 298 K): δ 141.3, 125.9, 117.9, 110.4, 100.3, 55.8, 40.8, 33.6, 24.6, 16.1, 12.5, -5.8, -7.6, -10.7.

UV-vis [$MeCN$; λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$): λ 281 (4993), 275 (5557).

ESI (CH_3CN , m/z): calcd for $[FeCl(L^{12})]^+$: 448.636. Found: 448.19.

Magnetic moment in solution (CD_3CN , 298 K): $\mu_{eff} = 4.51 \mu_B$.

Similar procedure gave the related triflate complex **10** as a red-orange solid in 59% yield. Crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by slow diffusion of Et_2O into a CH_2Cl_2 solution of **10** in a sealed tube.

Data for **10**:

IR (solid, cm^{-1}): ν (OH) 3460 (s), (CN) 2232 (w), (CF) 1031 (s).

Paramagnetic 1H NMR (400 MHz, CD_3CN , 298 K): δ 135.8, 132.5, 129.1, 118.8, 115.2, 99.8, 65.5, 45.6, 18.0, 15.7, 13.7, -6.9, -10.5, -15.1.

^{19}F NMR (282.23 MHz, CD_3CN): δ -79.39 (s, CF_3).

UV-vis [$MeCN$; λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$): λ 282 (3963), 275 (4530).

MS (CH_3CN , m/z): calcd for $[Fe(OTf)(L^{12})]$: 562.41. Found: 562.2.

Magnetic moment in solution (CD_3CN , 298 K): $\mu_{eff} = 4.08 \mu_B$.

b) [FeCl₂(L¹⁴)] (11)

To an acetonitrile solution (10 mL) of **L¹⁴** (100 mg, 0.18 mmol) was added 1 equiv. of FeCl₂ in CH₃CN (5 mL) under nitrogen. The mixture was stirred at room temperature for 8h, after which time the color of the solution turned from yellow-brown to dark-red. Then, the solution was concentrated. Addition of 50 mL of Et₂O to this reduced solution gave a yellow-brown precipitate. The solvents were removed by filtration and the resulting solid was washed with Et₂O (3x100 mL) and dried under vacuum, affording a brown powder **11** in about 58% yield (82 mg).

Several attempts to crystallize **11** in a mixture of dichloromethane-hexane or dichloromethane- diethyl ether failed. Instead of crystals of **11** we got a few crystals of a side-product **11'**, which results from the reaction of FeCl₂ with traces of 2-pyridine-methanol, that is present as a mixture with **L¹⁴**.

Data for [FeCl₂(L¹⁴)], 2HCl, 1H₂O (**11**):

IR (solid, cm⁻¹): ν (OH) 3381 (s), ν (C-H) 2958 (m) and 2805 (m), ν (C=C) 1606 (s), 1437 (s), 1112 (s), 1049 (s), 765 (s).

UV-vis [MeCN; λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 321 (868), 260 (2406).

ESI-MS (MeCN, m/z): Calcd for {[FeCl₂(L¹⁴)], 2HCl}⁺: 743.235. Found: 743.231; calcd for {[FeCl₂(L¹⁴)],HCl}⁺: 707.255. Found: 707.245; calcd for [FeCl₂(L¹⁴)]⁺: 670.290. Found 670.282.

Elemental analysis calcd (%) for C₃₃H₄₉Cl₂FeN₇.2HCl.H₂O: C, 52.05; H, 7.02; N, 12.88; Found: C, 51.94; H, 7.19; N, 12.16.

Magnetic moment in solution (CD₃CN, 298 K): $\mu_{\text{eff}} = 1.02 \mu_{\text{B}}$.

2.2.2. Copper (II) complexes :**a) [CuCl₂(L¹²)] (12)**

In a Schlenk tube, 100 mg (0.279 mmol) of **L¹²** were dissolved in 10 mL of acetonitrile. In another connection, in a second Schlenk tube 37.8 mg of CuCl₂ (0.279 mmol) were dissolved in 5 mL of CH₃CN. The solution of CuCl₂ was transferred into the tube containing the ligand, and the mixture was stirred overnight. Upon addition, the reaction mixture colored to dark blue. The solvent was then evaporated to dryness, and the residue was dissolved in MeCN (2 mL). Addition of Et₂O (20 mL) afforded a blue precipitate, which was washed thoroughly

with Et₂O (3×10 mL) and dried in vacuum to give **12** as a blue powder in good yields (85 mg, 72%).

Data for **12**:

IR (solid, cm⁻¹): ν 3480 (m), 3418 (m), (CN) 2233 (m).

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 651 (183), 315 (4881), 225 (7237).

EPR [9.33 GHz, CH₂Cl₂, 150 K]: g_{\parallel} = 2.21, g_{\perp} = 2.03.

MS (MeCN/CHCl₃ [1:9], m/z): calcd 492.15 for [CuCl₂(L¹²)]. Found: 420.2 for [Cu(L¹²)]²⁺.

Molecular conductivity (C = 1.6 mM, CH₃CN): Λ = 168 S.cm².mol⁻¹.

b) [Cu₂Cl₂(L¹⁴)]Cl₂ (**13**)

To a brown solution of L¹⁴ (55 mg, 0.10 mmol) in THF (10 mL) was added a solution of 2 equiv. of CuCl₂ (27.1 mg, 0.20 mmol) in THF (5 mL). It results an immediate color change to dark blue. The mixture was stirred for 8h during which time the solution turned to green-blue. The solution was filtered and concentrated by evaporation of the solvent, and then Et₂O (20 mL) was diffused into the filtrate to form a solid. This material was washed with Et₂O (3×5 mL), dried in vacuum to give product **13** as a blue powder (32 mg, 43%).

Data for **13**:

IR (solid, cm⁻¹): ν 3400 (s), 2920 (w), 1608 (s), 1476 (s), 1444 (s), 1071 (s), 803 (s).

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 774 (340), 290 (6166), 261 (10257).

MS (MeCN, m/z): Calcd for [Cu₂Cl(L¹⁴)]³⁺: 706.2. Found: 706.15; calcd for [Cu(L¹⁴)]²⁺: 606.3. Found: 606.26.

EPR [9.30 GHz, CH₂Cl₂, 150 K]: g_{\parallel} = 2.24, g_{\perp} = 2.08.

2.3. Cobalt (II) complexes:

a) [CoCl(CH₃CN)(L³)] [CoCl₄]_{0.5}, 0.5CH₃CN, 0.5H₂O (**15**)

A purple solution of CoCl₂.6H₂O (64.6 mg 0.27 mmol) in 3 mL of CH₃CN was added to a yellow solution of L³ (100 mg, 0.27 mmol) dissolved in dry CH₃CN (5 mL); upon addition the solution colored to dark-green. The mixture was stirred for 5h at room temperature. The solvent was reduced by evaporation, and then Et₂O (10 mL) was added to precipitate the product. The supernatant was removed via a cannula filtration and the product was washed with Et₂O (3×5 mL), dried in vacuum and **15** was obtained as to blue-green powder (124 mg,

78%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow vapor diffusion of Et₂O into a CH₃CN solution of **15** in a sealed tube.

Data for **15**:

IR (solid, cm⁻¹): ν (OH) 3342 (ms), ν (CH) 3067 (mw) and 2918 (w), ν (CN) 2314 and 2283 (w).

¹H NMR paramagnetic (CD₃CN, 298K): δ 65.7, 54.4, 36.3 (N-CH₂-Py), 17.6 (H _{β} -{Py}), -2.9 (H γ -{Py}).

¹H NMR paramagnetic (CD₃OD, 298K): δ 147.1 (H α -Py), 106.3, 101.2 (CH₂), 53.6, 52.4, (H _{β} -{Py}), 36.4, 34.2 (H γ -{Py}).

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 699 (190), 674 (187), 638 (165), 618 (sh), 523 (84), 472 (102), 298 (1424).

MS (CHCl₃/MeOH, m/z): Calcd for [CoCl(L³)]⁺: 542.37. Found: 541.87.

Elemental analysis calcd (%) for C₂₁H_{21.5}Br₂Cl₃Co_{1.5}N_{5.5}O_{0.5}: C, 35.33; H, 3.03; N, 10.80. Found: C, 35.20; H, 2.72; N, 9.85.

Magnetic moment in solution (CD₃CN, 298K): $\mu_{\text{eff}} = 4.3 \mu_{\text{B}}$.

b) [CoCl₂(L⁵)] (**16**)

To an acetonitrile (2 mL) solution of CoCl₂·6H₂O (37.3 mg, 0.15 mmol) was added a solution of L⁵ (100 mg, 0.16 mmol) in CH₃CN (5 mL). The mixture was stirred for 6h. The solution was evaporated to dryness; the compound was extracted with dry CH₃CN, filtered via a cannula filtration and concentrated. Addition of Et₂O (20 mL) afforded a solid, which was washed with Et₂O (2x5 mL), dried in vacuum, to yield a green powder **16** (72 mg, ~ 65%). No reproducible elemental analysis was obtained for **16** as it decomposes slowly at ambient temperature in a few days, in the solid state. Crystals of **16**, suitable for X-ray analysis, were obtained as **16**-MeOH at low temperature by slow diffusion of diethyl ether into a CH₂Cl₂ solution of the complex, and addition of a few drops of MeOH.

Data for **16**:

IR (solid, cm⁻¹): ν (NH) 3331 (w), ν (CO) 1682 (m).

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 687 (168), 662 (71), 634 (34), 589 (136), 482 (30) 287 (16132), 257 (20038).

MS (CH₃CN, m/z): Calcd for [CoCl(L⁵)]⁺: 697.7. Found: 697.1.

c) [CoCl₂(L¹²)] (17)

66.3 mg of CoCl₂·6H₂O (0.28 mmol) in THF were added to a solution of ligand L¹² (100 mg, 0.28 mmol) in THF (5 mL). The color turned immediately from brown to purple, and the solution was stirred for 8h at room temperature. The solvent was removed under vacuum, and the solid was extracted with acetonitrile. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. A dark-blue solid was obtained by addition of diethyl ether (20 mL), then the volatiles were removed and the residue was washed with Et₂O (3x5 mL), dried under vacuum to yield product **17** as a purple-blue solid (72 mg, 60%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow vapor diffusion of Et₂O into a CH₂Cl₂ solution in a sealed tube.

Data for **17**:

IR (solid, cm⁻¹): ν (OH) 3428 (s), ν (CN) 2230 (m).

Paramagnetic ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 298 K): δ 405.4, 402.3, 233.4, 229.5, 220.5, 214.8, 205.2, 198.8, 91.3, 82.9, 73.0, 68.6, 35.9, 25.5, 19.5, -5.4, -13.6, -18.8, -21.1, -30.8, -33.5.

UV-vis [MeCN; λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹): λ 692 (188), 672 (170), 634 (108), 593 (114), 522 (47), 254 (24434).

MS (CHCl₃, m/z): calcd for [CoCl(L¹²)]⁺: 451.72. Found: 451.10.

Magnetic moment in solution (CD₂Cl₂, 298K): $\mu_{\text{eff}} = 2.03 \mu_{\text{B}}$.

X-ray Structural Determination

Measurements for compounds **2**, **4**, **4'**, **6**, **8**, **10**, **15**, **16** and **17** were made on an Oxford Diffraction X-Calibur-2CDD diffractometer equipped with jet cooler device. Graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) was used in all experiments. The structures were solved and refined by standard procedures^{[18][19]}. A nitrogen stream cryostat attached to the system enabled low-temperature measurements (mainly at 170 K). Intensity data were collected combining several runs (omega-scans, step 1°) in order to get a complete set of reflections (as far as possible, down to $d = 0.8 \text{ \AA}$ or less). Selected bond lengths, angles, data collection and processing parameters are given in Annex 1, 2 and 3.

References

- [1] S. M. Nelson, J. Rodgers, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 272-276.
- [2] W. Offermann, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 464-465.
- [3] Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677-2689.
- [4] C.-L. Chuang, O. dos Santos, X. Xu, J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1967-1972.
- [5] N. K. Thallaj, O. Rotthaus, L. Benhamou, N. Humbert, M. Elhabiri, M. Lachkar, R. Welter, A.-M. Albrecht-Gary, D. Mandon, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6742-6753.
- [6] D. Mandon, A. Nopper, T. Litrol, S. Goetz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4803-4806.
- [7] M. P. Jensen, S. J. Lange, M. P. Mehn, E. L. Que, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2113-2128.
- [8] X. Zhang, D. Huang, Y.-S. Chen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11017-11029.
- [9] I. M. Helps, D. Parker, J. R. Morphy, J. Chapman, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 219-226.
- [10] J. F. Pilichowski, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, J. C. Gramain, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1959-1964.
- [11] D. Mandon, unpublished results.
- [12] M. Schatz, M. Leibold, S. P. Foxon, M. Weitzer, F. W. Heinemann, F. Hampel, O. Walter, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2003**, 1480-1487.
- [13] J. A. Drewry, S. Fletcher, H. Hassan, P. T. Gunning, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 5074-5077.
- [14] D. Mandon, A. Machkour, S. Goetz, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5364-5372.
- [15] A. Machkour, D. Mandon, M. Lachkar, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1545-1550.
- [16] C. Piguat, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815-816.
- [17] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536.
- [18] G. Sheldrick, S. SHELXS97, Germany, **1997**.
- [19] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.

Annexe A

1. Données cristallographiques du complexe $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{L}^4)]$ (2):

MA2016-37-a_170K_proffit in P-1, unité asymétrique

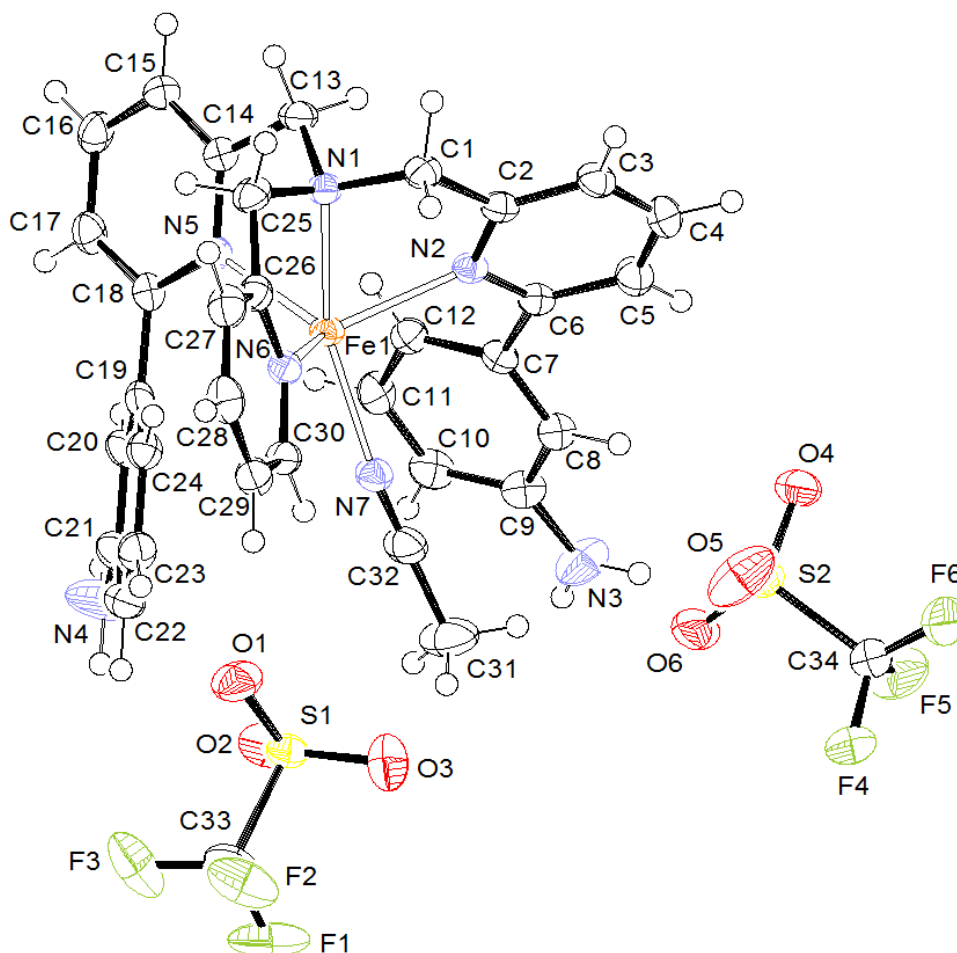


Figure 1. Représentation ORTEP du complexe **2**. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 1.1. Crystal data and structure refinement for **2** at 170 K.

Identification code	ma2016-37-a
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₁ F ₆ Fe N ₇ O ₆ S ₂
Formula weight	867.63
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.6048(4) Å alpha = 116.401(4) deg. b = 13.6563(6) Å beta = 92.178(3) deg. c = 14.1144(4) Å gamma = 109.682(4) deg.
Volume	1839.14(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.567 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.610 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal description	Fragment of plate
Crystal colour	Yellow
Crystal size	0.33 x 0.18 x 0.13 mm
Theta range for data collection	3.43 to 26.37 deg.
Limiting indices	-12<=h<=14, -17<=k<=10, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	15152 / 7511 [R(int) = 0.0326]
Completeness to theta = 26.37	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9250 and 0.8242
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7511 / 14 / 506
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0982
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	0.471 and -0.458 e.Å ⁻³

Table 1.2. Selected geometric parameters (Å, °)

C1-N1	1.475(4)	C22-H22	0.951(3)
C1-C2	1.511(6)	C23-C24	1.390(4)
C1-H1A	0.989(3)	C23-H23	0.949(3)
C1-H1B	0.990(3)	C24-H24	0.950(4)
C2-N2	1.350(5)	C25-N1	1.471(4)
C2-C3	1.383(5)	C25-C26	1.511(4)
C3-C4	1.377(5)	C25-H25A	0.989(3)
C3-H3	0.950(4)	C25-H25B	0.990(4)
C4-C5	1.383(6)	C26-N6	1.347(5)
C4-H4	0.949(3)	C26-C27	1.384(6)
C5-C6	1.388(5)	C27-C28	1.380(5)
C5-H5	0.950(4)	C27-H27	0.950(4)
C6-N2	1.358(5)	C28-C29	1.385(6)
C6-C7	1.483(6)	C28-H28	0.950(4)
C7-C8	1.389(5)	C29-C30	1.378(6)
C7-C12	1.398(4)	C29-H29	0.951(3)
C8-C9	1.404(6)	C30-N6	1.345(4)
C8-H8	0.950(3)	C30-H30	0.950(4)
C9-N3	1.375(5)	C31-C32	1.459(5)
C9-C10	1.402(4)	C31-H31A	0.980(5)
C10-C11	1.385(5)	C31-H31B	0.980(5)
C10-H10	0.950(4)	C31-H31C	0.980(4)
C11-C12	1.393(6)	C32-N7	1.124(4)
C11-H11	0.949(3)	N1-Fe1	2.215(6)
C12-H12	0.949(3)	N2-Fe1	2.182(3)
C13-N1	1.473(4)	N3-H3A	0.880(4)

C13-C14	1.503 (4)	N3-H3B	0.881 (3)
C13-H13A	0.991 (3)	N4-H4A	0.881 (3)
C13-H13B	0.990 (4)	N4-H4B	0.880 (3)
C14-N5	1.358 (3)	N5-Fe1	2.126 (3)
C14-C15	1.383 (4)	N6-Fe1	2.155 (7)
C15-C16	1.383 (5)	N7-Fe1	2.116 (5)
C15-H15	0.950 (3)	C33-F1	1.326 (5)
C16-C17	1.384 (4)	C33-F2	1.330 (5)
C16-H16	0.951 (3)	C33-F3	1.332 (4)
C17-C18	1.387 (4)	C33-S1	1.813 (4)
C17-H17	0.950 (3)	O1-S1	1.433 (5)
C18-N5	1.356 (4)	O2-S1	1.440 (5)
C18-C19	1.482 (4)	O3-S1	1.431 (3)
C19-C20	1.384 (6)	C34-F6	1.317 (4)
C19-C24	1.402 (5)	C34-F5	1.324 (6)
C20-C21	1.404 (4)	C34-F4	1.331 (4)
C20-H20	0.950 (3)	C34-S2	1.827 (5)
C21-N4	1.365 (6)	O4-S2	1.434 (3)
C21-C22	1.397 (5)	O5-S2	1.429 (6)
C22-C23	1.383 (7)	O6-S2	1.435 (4)
N1-C1-C2	110.73 (20)	N1-C25-H25B	109.6 (2)
N1-C1-H1A	109.50 (21)	C26-C25-H25B	109.61 (19)
C2-C1-H1A	109.50 (23)	H25A-C25-H25B	108.12 (22)
N1-C1-H1B	109.5 (2)	N6-C26-C27	122.22 (22)
C2-C1-H1B	109.48 (19)	N6-C26-C25	115.75 (18)
H1A-C1-H1B	108.09 (22)	C27-C26-C25	121.95 (24)
N2-C2-C3	122.48 (21)	C28-C27-C26	119.04 (25)
N2-C2-C1	116.80 (19)	C28-C27-H27	120.50 (24)
C3-C2-C1	120.67 (23)	C26-C27-H27	120.46 (24)
C4-C3-C2	118.74 (24)	C27-C28-C29	119.00 (23)
C4-C3-H3	120.66 (23)	C27-C28-H28	120.55 (28)
C2-C3-H3	120.60 (23)	C29-C28-H28	120.45 (26)
C3-C4-C5	119.20 (22)	C30-C29-C28	118.95 (23)
C3-C4-H4	120.37 (26)	C30-C29-H29	120.53 (27)
C5-C4-H4	120.43 (24)	C28-C29-H29	120.52 (23)
C4-C5-C6	119.95 (23)	N6-C30-C29	122.53 (25)
C4-C5-H5	120.01 (24)	N6-C30-H30	118.77 (21)
C6-C5-H5	120.05 (26)	C29-C30-H30	118.71 (23)
N2-C6-C5	120.62 (23)	C32-C31-H31A	109.49 (28)
N2-C6-C7	117.46 (19)	C32-C31-H31B	109.47 (23)
C5-C6-C7	121.90 (21)	H31A-C31-H31B	109.49 (40)
C8-C7-C12	120.11 (21)	C32-C31-H31C	109.50 (26)
C8-C7-C6	119.05 (19)	H31A-C31-H31C	109.46 (39)
C12-C7-C6	120.84 (21)	H31B-C31-H31C	109.41 (41)
C7-C8-C9	120.88 (20)	N7-C32-C31	178.04 (27)
C7-C8-H8	119.58 (23)	C25-N1-C13	112.07 (20)
C9-C8-H8	119.54 (23)	C25-N1-C1	110.85 (19)
N3-C9-C10	121.61 (22)	C13-N1-C1	111.92 (19)
N3-C9-C8	119.85 (20)	C25-N1-Fe1	108.14 (12)
C10-C9-C8	118.51 (22)	C13-N1-Fe1	106.14 (12)
C11-C10-C9	120.37 (22)	C1-N1-Fe1	107.42 (12)

C11-C10-H10	119.75 (23)	C2-N2-C6	118.81 (18)
C9-C10-H10	119.88 (24)	C2-N2-Fe1	113.52 (15)
C10-C11-C12	121.00 (22)	C6-N2-Fe1	125.98 (17)
C10-C11-H11	119.52 (24)	C9-N3-H3A	119.93 (21)
C12-C11-H11	119.48 (24)	C9-N3-H3B	120.02 (24)
C11-C12-C7	119.10 (22)	H3A-N3-H3B	120.05 (27)
C11-C12-H12	120.49 (22)	C21-N4-H4A	119.95 (24)
C7-C12-H12	120.42 (23)	C21-N4-H4B	120.03 (27)
N1-C13-C14	110.96 (20)	H4A-N4-H4B	120.02 (29)
N1-C13-H13A	109.44 (24)	C18-N5-C14	118.99 (19)
C14-C13-H13A	109.45 (23)	C18-N5-Fe1	125.61 (16)
N1-C13-H13B	109.50 (19)	C14-N5-Fe1	115.05 (15)
C14-C13-H13B	109.45 (19)	C30-N6-C26	118.25 (18)
H13A-C13-H13B	107.99 (22)	C30-N6-Fe1	125.36 (18)
N5-C14-C15	122.16 (21)	C26-N6-Fe1	116.37 (16)
N5-C14-C13	116.18 (19)	C32-N7-Fe1	171.11 (19)
C15-C14-C13	121.59 (22)	N7-Fe1-N5	126.54 (8)
C16-C15-C14	118.83 (23)	N7-Fe1-N6	93.04 (8)
C16-C15-H15	120.60 (23)	N5-Fe1-N6	111.77 (8)
C14-C15-H15	120.57 (23)	N7-Fe1-N2	93.54 (8)
C15-C16-C17	119.15 (23)	N5-Fe1-N2	111.65 (8)
C15-C16-H16	120.44 (25)	N6-Fe1-N2	119.17 (8)
C17-C16-H16	120.41 (25)	N7-Fe1-N1	156.83 (7)
C16-C17-C18	120.02 (22)	N5-Fe1-N1	76.63 (7)
C16-C17-H17	119.95 (24)	N6-Fe1-N1	76.08 (7)
C18-C17-H17	120.03 (24)	N2-Fe1-N1	74.89 (7)
N5-C18-C17	120.76 (22)	F1-C33-F2	107.57 (22)
N5-C18-C19	116.98 (19)	F1-C33-F3	106.99 (22)
C17-C18-C19	122.24 (21)	F2-C33-F3	108.17 (22)
C20-C19-C24	120.26 (23)	F1-C33-S1	111.56 (17)
C20-C19-C18	120.51 (19)	F2-C33-S1	111.19 (20)
C24-C19-C18	119.23 (22)	F3-C33-S1	111.17 (20)
C19-C20-C21	120.55 (21)	O3-S1-O1	114.06 (12)
C19-C20-H20	119.71 (25)	O3-S1-O2	115.02 (13)
C21-C20-H20	119.74 (25)	O1-S1-O2	115.30 (11)
N4-C21-C22	121.31 (24)	O3-S1-C33	104.60 (13)
N4-C21-C20	120.25 (22)	O1-S1-C33	102.88 (11)
C22-C21-C20	118.44 (24)	O2-S1-C33	102.74 (12)
C23-C22-C21	121.13 (24)	F6-C34-F5	108.75 (22)
C23-C22-H22	119.44 (23)	F6-C34-F4	108.29 (22)
C21-C22-H22	119.42 (25)	F5-C34-F4	106.93 (23)
C22-C23-C24	120.23 (22)	F6-C34-S2	111.40 (18)
C22-C23-H23	119.90 (26)	F5-C34-S2	110.43 (18)
C24-C23-H23	119.87 (25)	F4-C34-S2	110.89 (17)
C23-C24-C19	119.37 (23)	O5-S2-O4	115.10 (15)
C23-C24-H24	120.36 (22)	O5-S2-O6	114.80 (14)
C19-C24-H24	120.27 (25)	O4-S2-O6	114.48 (13)
N1-C25-C26	110.35 (21)	O5-S2-C34	103.02 (13)
N1-C25-H25A	109.57 (22)	O4-S2-C34	104.47 (12)
C26-C25-H25A	109.55 (21)	O6-S2-C34	102.73 (12)

2. Données cristallographiques de $[\text{FeCl}_2(\text{L}^5)]$ (4):

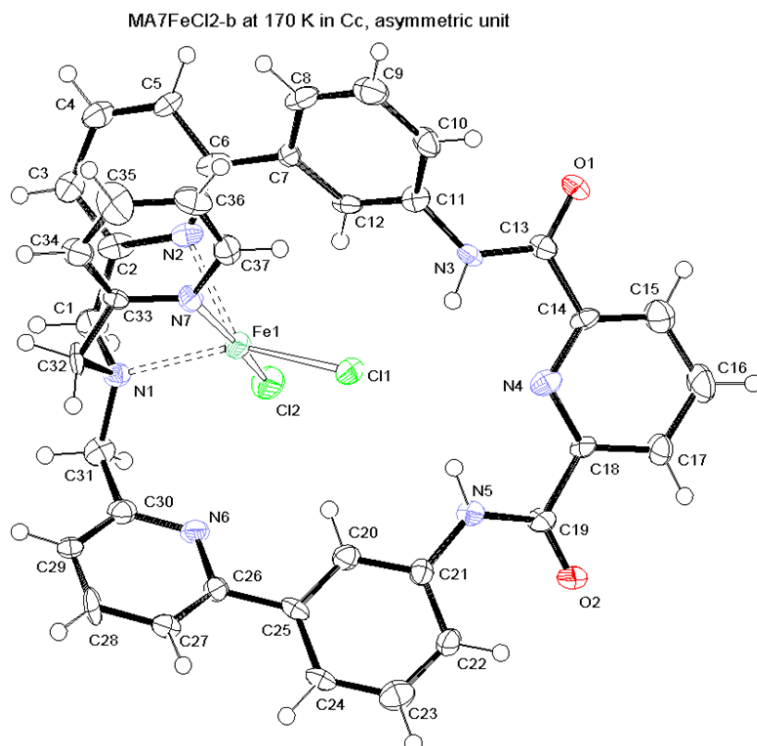


Figure 2. Représentation ORTEP du complexe **4**. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 2.1. Crystal data and structure refinement for $[\text{FeCl}_2(\text{L}^5)]$ at 170 K.

Identification code	MA7FeCl2-b
Empirical formula	C ₃₇ H ₂₉ Cl ₂ Fe N ₇ O ₂
Formula weight	730.42
Temperature	170 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, Cc
Unit cell dimensions	a = 15.153 (3) Å b = 13.630 (2) Å β = 107.23 (2) deg. c = 16.654 (3) Å
Volume	3285.3 (10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.477 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.669 mm ⁻¹
F(000)	1504
Crystal description	prismatic
Crystal colour	Colourless

Crystal size	0.17 x 0.06 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.81 to 26.37 deg.
Limiting indices	-14<=h<=18, -16<=k<=17, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	12174 / 4852 [R(int) = 0.200
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9802 and 0.8948
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4852 / 134 / 432
Goodness-of-fit on F ²	0.822
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0769, wR2 = 0.0771
R indices (all data)	R1 = 0.1888, wR2 = 0.0969
Absolute structure parameter	0.03(3)
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.392 e.A ⁻³

Table 2.2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **4** at 170 K.

C1–C2	1.463 (16)	C20–C21	1.376 (16)
C1–N1	1.491 (16)	C21–C22	1.412 (13)
C2–N2	1.348 (15)	C21–N5	1.418 (15)
C2–C3	1.386 (14)	C22–C23	1.400 (17)
C3–C4	1.390 (17)	C23–C24	1.389 (16)
C4–C5	1.330 (18)	C24–C25	1.398 (14)
C5–C6	1.404 (14)	C25–C26	1.467 (16)
C6–N2	1.353 (15)	C26–N6	1.337 (13)
C6–C7	1.473 (16)	C26–C27	1.395 (15)
C7–C8	1.389 (14)	C27–C28	1.359 (16)
C7–C12	1.405 (14)	C28–C29	1.383 (15)
C8–C9	1.384 (16)	C29–C30	1.410 (16)
C9–C10	1.385 (15)	C30–N6	1.352 (15)
C10–C11	1.399 (16)	C30–C31	1.482 (15)
C11–C12	1.392 (16)	C31–N1	1.473 (13)
C11–N3	1.424 (13)	C32–N1	1.473 (17)
C13–O1	1.223 (15)	C32–C33	1.534 (14)
C13–N3	1.335 (16)	C33–N7	1.342 (15)
C13–C14	1.500 (13)	C33–C34	1.368 (15)
C14–N4	1.338 (16)	C34–C35	1.331 (16)
C14–C15	1.353 (18)	C35–C36	1.398 (18)
C15–C16	1.422 (15)	C36–C37	1.371 (15)
C16–C17	1.399 (18)	C37–N7	1.334 (12)
C17–C18	1.391 (16)	N1–Fe1	2.240 (17)
C18–N4	1.342 (12)	N2–Fe1	2.299 (9)
C18–C19	1.515 (18)	N7–Fe1	2.154 (21)
C19–O2	1.195 (13)	Fe1–C12	2.308 (27)
C19–N5	1.361 (14)	Fe1–C11	2.366 (3)
C20–C25	1.375 (17)		
C2–C1–N1	115.47 (80)	N6–C26–C27	121.22 (87)
N2–C2–C3	121.23 (93)	N6–C26–C25	116.44 (84)
N2–C2–C1	116.82 (84)	C27–C26–C25	122.28 (87)

C3-C2-C1	121.94 (93)	C28-C27-C26	120.76 (89)
C2-C3-C4	118.17 (92)	C27-C28-C29	118.20 (94)
C5-C4-C3	120.47 (103)	C28-C29-C30	119.74 (89)
C4-C5-C6	120.56 (97)	N6-C30-C29	120.50 (94)
N2-C6-C5	119.29 (87)	N6-C30-C31	117.75 (85)
N2-C6-C7	117.86 (90)	C29-C30-C31	121.74 (91)
C5-C6-C7	122.39 (90)	N1-C31-C30	115.77 (79)
C8-C7-C12	119.31 (88)	N1-C32-C33	112.28 (76)
C8-C7-C6	119.86 (91)	N7-C33-C34	123.10 (87)
C12-C7-C6	120.82 (87)	N7-C33-C32	114.60 (81)
C9-C8-C7	120.78 (99)	C34-C33-C32	122.23 (87)
C8-C9-C10	119.79 (98)	C35-C34-C33	119.15 (97)
C9-C10-C11	120.50 (97)	C34-C35-C36	120.22 (102)
C12-C11-C10	119.40 (99)	C37-C36-C35	116.99 (94)
C12-C11-N3	118.07 (87)	N7-C37-C36	123.73 (90)
C10-C11-N3	122.31 (88)	C31-N1-C32	108.95 (71)
C11-C12-C7	120.05 (89)	C31-N1-C1	107.52 (71)
O1-C13-N3	123.90 (91)	C32-N1-C1	110.73 (67)
O1-C13-C14	121.70 (87)	C31-N1-Fe1	117.00 (56)
N3-C13-C14	114.35 (83)	C32-N1-Fe1	110.58 (52)
N4-C14-C15	123.80 (96)	C1-N1-Fe1	101.77 (54)
N4-C14-C13	117.73 (84)	C2-N2-C6	120.26 (85)
C15-C14-C13	118.45 (89)	C2-N2-Fe1	109.77 (64)
C14-C15-C16	120.03 (98)	C6-N2-Fe1	129.37 (64)
C17-C16-C15	115.75 (95)	C13-N3-C11	128.11 (83)
C18-C17-C16	120.34 (89)	C14-N4-C18	117.97 (81)
N4-C18-C17	122.09 (81)	C19-N5-C21	126.60 (76)
N4-C18-C19	119.69 (80)	C26-N6-C30	119.42 (84)
C17-C18-C19	118.21 (85)	C37-N7-C33	116.79 (82)
O2-C19-N5	125.32 (96)	C37-N7-Fe1	122.62 (62)
O2-C19-C18	120.50 (92)	C33-N7-Fe1	117.07 (61)
N5-C19-C18	113.92 (82)	N7-Fe1-N1	77.52 (28)
C25-C20-C21	121.83 (90)	N7-Fe1-N2	76.86 (27)
C20-C21-C22	120.60 (88)	N1-Fe1-N2	78.20 (29)
C20-C21-N5	118.11 (83)	N7-Fe1-C12	167.94 (22)
C22-C21-N5	120.95 (83)	N1-Fe1-C12	94.51 (19)
C23-C22-C21	117.59 (88)	N2-Fe1-C12	92.77 (21)
C24-C23-C22	120.90 (88)	N7-Fe1-C11	90.04 (21)
C23-C24-C25	120.61 (91)	N1-Fe1-C11	144.68 (22)
C20-C25-C24	118.47 (88)	N2-Fe1-C11	131.38 (22)
C20-C25-C26	119.65 (89)	C12-Fe1-C11	101.53 (11)
C24-C25-C26	121.85 (87)		

3. Données cristallographiques de $[\text{Fe}(\text{OL}^5)(\text{OH})]_2[(\text{FeCl}_3)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$, $3(\text{CH}_3\text{CN})$ (4'):

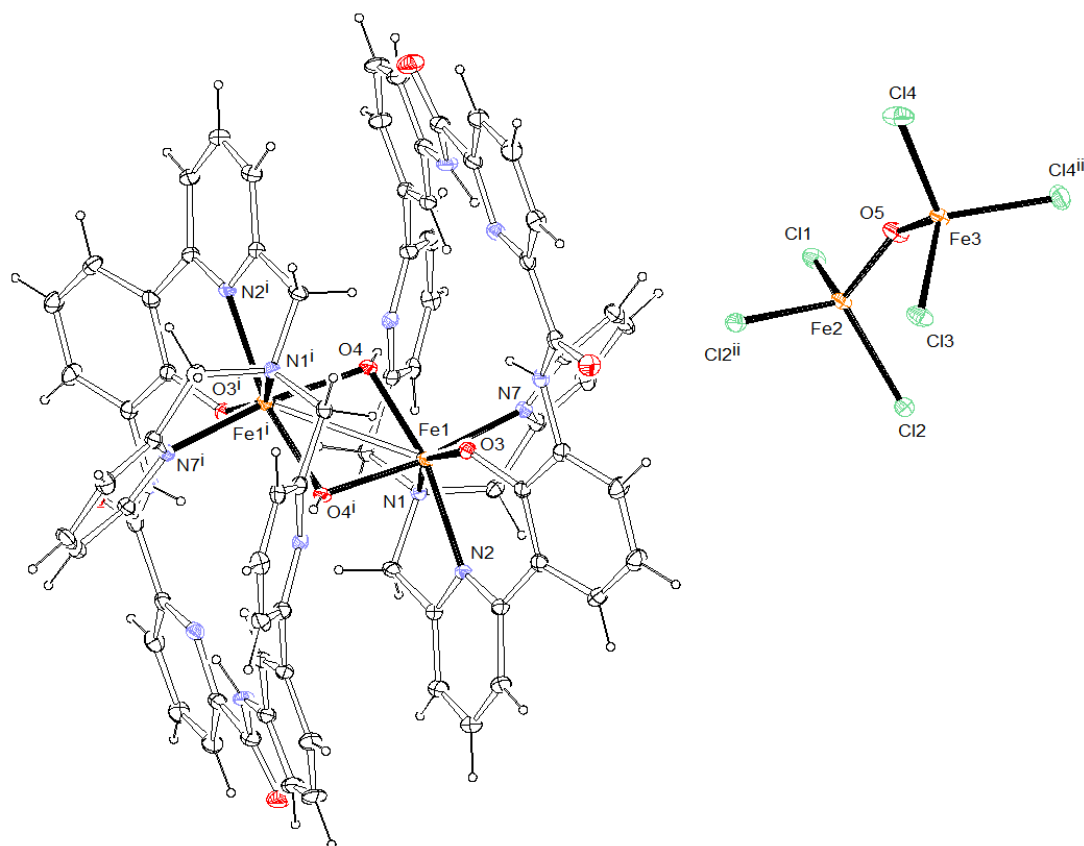


Figure 3. Diagramme ORTEP de **4'** et le contre-anion $[(\text{FeCl}_3)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$, les molécules de solvant sont omises pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 10%.

Table 2.1. Crystal data and structure refinement for **4'** at 170 K.

Creation method: WinGX routine CIF_UPDATE

Identification code	ma2015-15-c
Empirical formula	C ₈₀ H ₆₇ Cl ₁₆ Fe ₄ N ₁₇ O ₉
Formula weight	1846.61
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /m
Unit cell dimensions	a = 12.8448(6) Å b = 24.3450(14) Å β = 110.800(6)° c = 13.5498(7) Å
Volume	3961.0(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.548 Mg/m ³

Absorption coefficient	0.990 mm ⁻¹
F(000)	1888
Crystal description	Rod, axis [1 0 0]
Crystal colour	Brown
Crystal size	0.19 x 0.07 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.31 to 26.37 deg.
Limiting indices	-15<=h<=16, -20<=k<=30, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	23434 / 8265 [R(int) = 0.1044]
Completeness to theta = 26.37	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9430 and 0.8341
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8265 / 41 / 591
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0749, wR2 = 0.1736
R indices (all data)	R1 = 0.1408, wR2 = 0.2199
Largest diff. peak and hole	1.127 and -0.572 e.A ⁻³

Table 3.2 Selected geometric parameters (Å, °)

C1–N1	1.486 (8)	C29–H29	0.951 (7)
C1–C2	1.492 (9)	C30–N6	1.340 (9)
C1–H1A	0.991 (7)	C30–C31	1.515 (9)
C1–H1B	0.989 (7)	C31–N1	1.494 (8)
C2–N2	1.332 (9)	C31–H31A	0.992 (7)
C2–C3	1.388 (9)	C31–H31B	0.990 (6)
C3–C4	1.38 (1)	C32–N1	1.472 (7)
C3–H3	0.951 (9)	C32–C33	1.518 (10)
C4–C5	1.342 (12)	C32–H32A	0.991 (5)
C4–H4	0.950 (7)	C32–H32B	0.989 (6)
C5–C6	1.400 (8)	C33–N7	1.325 (7)
C5–H5	0.950 (7)	C33–C34	1.379 (9)
C6–N2	1.363 (8)	C34–C35	1.391 (12)
C6–C7	1.475 (10)	C34–H34	0.951 (7)
C7–C12	1.397 (8)	C35–C36	1.322 (11)
C7–C8	1.402 (8)	C35–H35	0.950 (7)
C8–C9	1.359 (11)	C36–C37	1.362 (9)
C8–H8	0.951 (7)	C36–H36	0.950 (9)
C9–C10	1.379 (10)	C37–N7	1.357 (9)
C9–H9	0.950 (7)	C37–H37	0.950 (7)
C10–C11	1.386 (8)	N1–Fe1	2.242 (5)
C10–H10	0.950 (8)	N2–Fe1	2.142 (5)
C11–C12	1.398 (9)	N3–H3N	0.867 (29)
C11–N3	1.414 (7)	N5–H5N	0.857 (38)
C12–O3	1.355 (6)	N7–Fe1	2.170 (5)
C13–O1	1.230 (8)	O3–Fe1	1.887 (4)
C13–N3	1.338 (10)	O4–Fe1	1.955 (5)
C13–C14	1.518 (10)	O4–Fe1 ⁱ	2.022 (4)
C14–N4	1.351 (8)	O4–H4W	0.832 (37)
C14–C15	1.382 (11)	O5–Fe3	1.754 (6)
C15–C16	1.352 (10)	O5–Fe2	1.790 (7)
C15–H15	0.950 (6)	C11–Fe2	2.232 (7)

C16-C17	1.386 (10)	C12-Fe2	2.233 (3)
C16-H16	0.950 (9)	C13-Fe3	2.225 (9)
C17-C18	1.389 (11)	C14-Fe3	2.204 (3)
C17-H17	0.949 (7)	Fe1-O4 ⁱ	2.022 (4)
C18-N4	1.341 (9)	Fe2-C12 ⁱⁱ	2.233 (3)
C18-C19	1.509 (10)	Fe3-C14 ⁱⁱ	2.204 (3)
C19-O2	1.212 (9)	C38-N8	1.137 (16)
C19-N5	1.334 (10)	C38-C39	1.467 (18)
C20-C21	1.366 (10)	C39-H39A	0.98 (4)
C20-C25	1.395 (9)	C39-H39B	0.982 (43)
C20-H20	0.949 (6)	C39-H39C	0.976 (57)
C21-C22	1.407 (9)	C40-N9	1.109 (30)
C21-N5	1.409 (8)	C40-C41	1.428 (25)
C22-C23	1.367 (10)	C40-C40 ⁱⁱⁱ	1.582 (28)
C22-H22	0.950 (8)	C41-C40 ⁱⁱⁱ	1.428 (25)
C23-C24	1.367 (11)	C41-H41A	0.981 (40)
C23-H23	0.950 (7)	C41-H41B	0.987 (29)
C24-C25	1.390 (9)	C41-H41C	0.979 (79)
C24-H24	0.950 (6)	C42-C43	1.038 (26)
C25-C26	1.458 (10)	C42-C42 ⁱⁱ	1.173 (28)
C26-N6	1.358 (7)	C42-N10	1.269 (23)
C26-C27	1.414 (9)	C42-C43 ⁱⁱ	1.941 (28)
C27-C28	1.360 (11)	C43-C42 ⁱⁱ	1.941 (28)
C27-H27	0.951 (7)	C43-H43A	0.993 (53)
C28-C29	1.368 (9)	C43-H43B	0.979 (45)
C28-H28	0.949 (7)	C43-H43C	0.972 (35)
C29-C30	1.391 (9)	N10-C42 ⁱⁱ	1.269 (23)
N1-C1-C2	111.25 (44)	N7-C33-C34	121.74 (51)
N1-C1-H1A	109.38 (50)	N7-C33-C32	114.17 (46)
C2-C1-H1A	109.33 (57)	C34-C33-C32	124.08 (50)
N1-C1-H1B	109.41 (47)	C33-C34-C35	118.09 (57)
C2-C1-H1B	109.33 (59)	C33-C34-H34	120.93 (64)
H1A-C1-H1B	108.07 (67)	C35-C34-H34	120.98 (69)
N2-C2-C3	122.44 (53)	C36-C35-C34	119.99 (72)
N2-C2-C1	116.57 (57)	C36-C35-H35	120.05 (70)
C3-C2-C1	120.91 (50)	C34-C35-H35	119.96 (64)
C4-C3-C2	117.84 (59)	C35-C36-C37	119.95 (65)
C4-C3-H3	121.04 (79)	C35-C36-H36	120.01 (78)
C2-C3-H3	121.12 (66)	C37-C36-H36	120.04 (63)
C5-C4-C3	119.63 (75)	N7-C37-C36	121.63 (51)
C5-C4-H4	120.16 (67)	N7-C37-H37	119.22 (62)
C3-C4-H4	120.21 (66)	C36-C37-H37	119.15 (62)
C4-C5-C6	121.60 (57)	C32-N1-C1	111.20 (46)
C4-C5-H5	119.20 (78)	C32-N1-C31	110.16 (46)
C6-C5-H5	119.20 (54)	C1-N1-C31	106.53 (44)
N2-C6-C5	118.19 (48)	C32-N1-Fe1	107.17 (34)
N2-C6-C7	120.02 (56)	C1-N1-Fe1	101.44 (37)
C5-C6-C7	121.77 (50)	C31-N1-Fe1	119.97 (37)
C12-C7-C8	117.61 (49)	C2-N2-C6	120.00 (56)
C12-C7-C6	124.16 (47)	C2-N2-Fe1	113.08 (33)
C8-C7-C6	118.22 (52)	C6-N2-Fe1	125.53 (34)

C9-C8-C7	121.75 (62)	C13-N3-C11	126.55 (52)
C9-C8-H8	119.11 (66)	C13-N3-H3N	120.68 (221)
C7-C8-H8	119.15 (64)	C11-N3-H3N	111.81 (301)
C8-C9-C10	120.72 (63)	C18-N4-C14	116.74 (55)
C8-C9-H9	119.59 (68)	C19-N5-C21	130.11 (60)
C10-C9-H9	119.69 (67)	C19-N5-H5N	117.01 (238)
C9-C10-C11	119.35 (61)	C21-N5-H5N	112.39 (239)
C9-C10-H10	120.32 (66)	C30-N6-C26	119.01 (46)
C11-C10-H10	120.32 (65)	C33-N7-C37	118.41 (52)
C10-C11-C12	120.23 (53)	C33-N7-Fe1	116.89 (34)
C10-C11-N3	122.28 (50)	C37-N7-Fe1	123.46 (34)
C12-C11-N3	117.46 (47)	C12-O3-Fe1	130.46 (35)
O3-C12-C7	123.56 (45)	Fe1-O4-Fe1 ⁱ	101.60 (18)
O3-C12-C11	116.08 (47)	Fe1-O4-H4W	102.59 (339)
C7-C12-C11	120.29 (48)	Fe1 ⁱ -O4-H4W	120.82 (344)
O1-C13-N3	124.65 (62)	Fe3-O5-Fe2	140.38 (34)
O1-C13-C14	118.93 (58)	O3-Fe1-O4	100.61 (17)
N3-C13-C14	116.42 (57)	O3-Fe1-O4 ⁱ	99.38 (17)
N4-C14-C15	122.53 (62)	O4-Fe1-O4 ⁱ	78.40 (16)
N4-C14-C13	118.99 (57)	O3-Fe1-N2	88.13 (18)
C15-C14-C13	118.49 (60)	O4-Fe1-N2	166.37 (17)
C16-C15-C14	120.37 (66)	O4 ⁱ -Fe1-N2	89.93 (16)
C16-C15-H15	119.86 (68)	O3-Fe1-N7	89.75 (18)
C14-C15-H15	119.77 (67)	O4-Fe1-N7	93.30 (17)
C15-C16-C17	118.34 (68)	O4 ⁱ -Fe1-N7	168.61 (16)
C15-C16-H16	120.82 (74)	N2-Fe1-N7	97.22 (15)
C17-C16-H16	120.84 (80)	O3-Fe1-N1	157.34 (19)
C16-C17-C18	118.86 (72)	O4-Fe1-N1	98.22 (18)
C16-C17-H17	120.61 (69)	O4 ⁱ -Fe1-N1	96.65 (17)
C18-C17-H17	120.53 (69)	N2-Fe1-N1	75.94 (19)
N4-C18-C17	123.13 (62)	N7-Fe1-N1	76.65 (19)
N4-C18-C19	118.39 (57)	O5-Fe2-C11	108.60 (19)
C17-C18-C19	118.47 (64)	O5-Fe2-C12	110.60 (4)
O2-C19-N5	125.45 (66)	C11-Fe2-C12	109.21 (4)
O2-C19-C18	119.89 (63)	O5-Fe2-C12 ⁱⁱ	110.60 (4)
N5-C19-C18	114.66 (65)	C11-Fe2-C12 ⁱⁱ	109.21 (4)
C21-C20-C25	122.06 (62)	C12-Fe2-C12 ⁱⁱ	108.60 (6)
C21-C20-H20	118.93 (58)	O5-Fe3-C14	112.29 (6)
C25-C20-H20	119.02 (57)	O5-Fe3-C14 ⁱⁱ	112.29 (6)
C20-C21-C22	118.73 (56)	C14-Fe3-C14 ⁱⁱ	104.18 (8)
C20-C21-N5	118.35 (60)	O5-Fe3-C13	107.79 (19)
C22-C21-N5	122.92 (54)	C14-Fe3-C13	110.14 (5)
C23-C22-C21	119.32 (61)	C14 ⁱⁱ -Fe3-C13	110.14 (5)
C23-C22-H22	120.37 (70)	N8-C38-C39	179.49 (115)
C21-C22-H22	120.31 (64)	C38-C39-H39A	107.84 (395)
C24-C23-C22	121.69 (71)	C38-C39-H39B	107.49 (259)
C24-C23-H23	119.12 (67)	H39A-C39-H39B	110.19 (462)
C22-C23-H23	119.19 (70)	C38-C39-H39C	109.03 (338)
C23-C24-C25	120.13 (60)	H39A-C39-H39C	112.02 (473)
C23-C24-H24	120.03 (70)	H39B-C39-H39C	110.12 (453)
C25-C24-H24	119.84 (64)	N9-C40-C41	178.42 (205)
C24-C25-C20	118.07 (54)	N9-C40-C40 ⁱⁱⁱ	122.98 (211)

C24-C25-C26	121.48 (50)	C41-C40-C40 ⁱⁱⁱ	56.34 (99)
C20-C25-C26	120.44 (58)	C40-C41-C40 ⁱⁱⁱ	67.31 (108)
N6-C26-C27	119.51 (49)	C40-C41-H41A	108.37 (266)
N6-C26-C25	117.79 (46)	C40 ⁱⁱⁱ -C41-H41A	43.59 (262)
C27-C26-C25	122.70 (61)	C40-C41-H41B	108.54 (72)
C28-C27-C26	120.47 (65)	C40 ⁱⁱⁱ -C41-H41B	108.54 (72)
C28-C27-H27	119.81 (64)	H41A-C41-H41B	108.70 (393)
C26-C27-H27	119.72 (61)	C40-C41-H41C	109.47 (326)
C27-C28-C29	119.61 (60)	C40 ⁱⁱⁱ -C41-H41C	138.32 (347)
C27-C28-H28	120.15 (69)	H41A-C41-H41C	110.28 (492)
C29-C28-H28	120.25 (63)	H41B-C41-H41C	111.40 (443)
C28-C29-C30	118.49 (59)	C43-C42-C42 ⁱⁱ	122.64 (240)
C28-C29-H29	120.71 (61)	C43-C42-N10	173.88 (243)
C30-C29-H29	120.80 (59)	C42 ⁱⁱ -C42-N10	62.45 (145)
N6-C30-C29	122.89 (60)	C43-C42-C43 ⁱⁱ	95.87 (186)
N6-C30-C31	117.73 (52)	C42 ⁱⁱ -C42-C43 ⁱⁱ	26.77 (126)
C29-C30-C31	119.36 (55)	N10-C42-C43 ⁱⁱ	89.16 (130)
N1-C31-C30	116.04 (47)	C42-C43-C42 ⁱⁱ	30.60 (147)
N1-C31-H31A	108.31 (56)	C42-C43-H43A	106.83 (347)
C30-C31-H31A	108.23 (50)	C42 ⁱⁱ -C43-H43A	90.30 (318)
N1-C31-H31B	108.28 (48)	C42-C43-H43B	108.38 (292)
C30-C31-H31B	108.28 (48)	C42 ⁱⁱ -C43-H43B	90.96 (376)
H31A-C31-H31B	107.40 (61)	H43A-C43-H43B	109.68 (436)
N1-C32-C33	111.07 (45)	C42-C43-H43C	109.54 (299)
N1-C32-H32A	109.43 (47)	C42 ⁱⁱ -C43-H43C	140.14 (250)
C33-C32-H32A	109.39 (49)	H43A-C43-H43C	110.17 (398)
N1-C32-H32B	109.43 (44)	H43B-C43-H43C	112.07 (448)
C33-C32-H32B	109.44 (51)	C42-N10-C42 ⁱⁱ	55.10 (139)
H32A-C32-H32B	108.02 (55)		

Symmetry codes:

(i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) x, 0.5-y, z; (iii) x, 1.5-y, z.

4. Données cristallographiques du complexe $[\text{CuCl}_2(\text{L}^5)]$ (**6**):

MA2016-01-a at 170 K in P2(1)/n, unité asymétrique

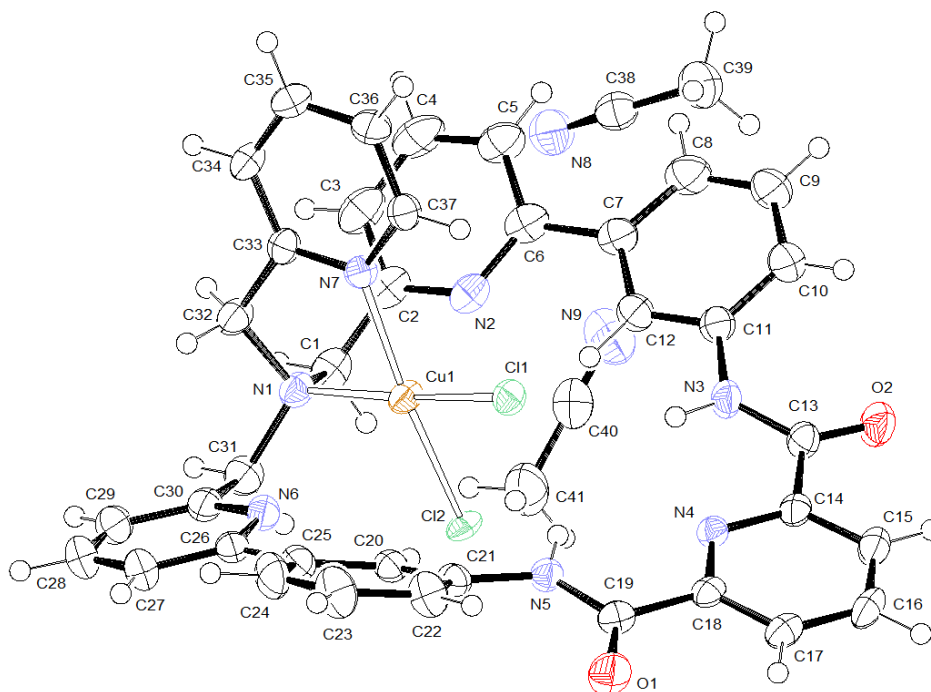


Figure 4. Diagramme ORTEP du complexe **6**. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 4.1. Crystal data and structure refinement for **6** at 170 K.

Identification code	ma2016-01-a
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₅ Cl ₂ Cu N ₉ O ₂
Formula weight	820.22
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 2 ₁ /c 1
Unit cell dimensions	a = 13.2568(6) Å b = 21.6185(7) Å beta = 114.153(5)° c = 14.3023(6) Å
Volume	3740.1(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.457 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.778 mm ⁻¹
F(000)	1692
Crystal shape	Flat spindle-shape needle
Crystal colour	Clear light green
Crystal size	0.46 x 0.35 x 0.04 mm

Theta range for data collection	3.44 to 26.37 deg.
Limiting indices	-16<=h<=14, -26<=k<=27, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	23102 / 7627 [R(int) = 0.0545]
Completeness to theta = 26.37	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9696 and 0.7162
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7627 / 8 / 504
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1031
R indices (all data)	R1 = 0.0694, wR2 = 0.1155
Largest diff. peak and hole	0.856 and -0.523 e.A ⁻³

Table 4.2. Selected geometric parameters (Å, °)

C1-N1	1.495 (4)	C25-C26	1.479 (4)
C1-C2	1.513 (4)	C26-N6	1.352 (4)
C1-H1A	0.990 (3)	C26-C27	1.401 (4)
C1-H1B	0.991 (3)	C27-C28	1.378 (4)
C2-N2	1.337 (3)	C27-H27	0.951 (3)
C2-C3	1.385 (4)	C28-C29	1.384 (5)
C3-C4	1.389 (5)	C28-H28	0.950 (3)
C3-H3	0.951 (3)	C29-C30	1.386 (4)
C4-C5	1.373 (4)	C29-H29	0.950 (3)
C4-H4	0.950 (3)	C30-N6	1.344 (4)
C5-C6	1.402 (4)	C30-C31	1.504 (4)
C5-H5	0.949 (4)	C31-N1	1.499 (4)
C6-N2	1.351 (4)	C31-H31A	0.990 (3)
C6-C7	1.490 (4)	C31-H31B	0.990 (3)
C7-C12	1.393 (4)	C32-N1	1.484 (3)
C7-C8	1.395 (5)	C32-C33	1.498 (4)
C8-C9	1.391 (5)	C32-H32A	0.990 (3)
C8-H8	0.951 (4)	C32-H32B	0.991 (3)
C9-C10	1.379 (5)	C33-N7	1.342 (3)
C9-H9	0.951 (4)	C33-C34	1.381 (4)
C10-C11	1.395 (5)	C34-C35	1.388 (4)
C10-H10	0.950 (3)	C34-H34	0.950 (3)
C11-C12	1.394 (4)	C35-C36	1.370 (4)
C11-N3	1.417 (4)	C35-H35	0.950 (3)
C12-H12	0.949 (3)	C36-C37	1.384 (4)
C13-O1	1.209 (4)	C36-H36	0.951 (3)
C13-N3	1.361 (4)	C37-N7	1.345 (3)
C13-C14	1.508 (5)	C37-H37	0.950 (3)
C14-N4	1.338 (4)	N1-Cu1	2.086 (3)
C14-C15	1.390 (4)	N3-H3N	0.862 (28)
C15-C16	1.375 (6)	N5-H5N	0.879 (31)
C15-H15	0.950 (3)	N7-Cu1	2.024 (2)
C16-C17	1.390 (5)	C11-Cu1	2.241 (2)
C16-H16	0.950 (3)	C12-Cu1	2.268 (3)
C17-C18	1.388 (4)	C38-C39	1.445 (9)
C17-H17	0.948 (5)	C38-H38A	0.981 (5)
C18-N4	1.338 (4)	C38-H38B	0.980 (5)

C18-C19	1.510 (4)	C38-H38C	0.979 (6)
C19-O2	1.224 (5)	C39-C40	1.518 (6)
C19-N5	1.342 (4)	C39-H39A	0.991 (5)
C20-C21	1.382 (4)	C39-H39B	0.990 (6)
C20-C25	1.402 (4)	C40-C41	1.372 (11)
C20-H20	0.951 (3)	C40-H40A	0.990 (3)
C21-C22	1.392 (4)	C40-H40B	0.989 (4)
C21-N5	1.420 (4)	C41-C42	1.446 (14)
C22-C23	1.384 (5)	C41-H41A	0.991 (11)
C22-H22	0.950 (3)	C41-H41B	0.990 (7)
C23-C24	1.386 (5)	C42-H42A	0.979 (10)
C23-H23	0.950 (3)	C42-H42B	0.980 (14)
C24-C25	1.393 (4)	C42-H42C	0.980 (9)
C24-H24	0.950 (3)		
N1-C1-C2	113.83 (22)	C28-C29-C30	117.70 (27)
N1-C1-H1A	108.79 (23)	C28-C29-H29	121.2 (3)
C2-C1-H1A	108.86 (23)	C30-C29-H29	121.10 (27)
N1-C1-H1B	108.80 (23)	N6-C30-C29	123.25 (25)
C2-C1-H1B	108.79 (23)	N6-C30-C31	116.26 (24)
H1A-C1-H1B	107.59 (25)	C29-C30-C31	120.33 (25)
N2-C2-C3	123.13 (25)	N1-C31-C30	114.59 (22)
N2-C2-C1	115.72 (23)	N1-C31-H31A	108.60 (21)
C3-C2-C1	121.12 (25)	C30-C31-H31A	108.63 (23)
C2-C3-C4	118.18 (27)	N1-C31-H31B	108.57 (21)
C2-C3-H3	120.94 (27)	C30-C31-H31B	108.64 (24)
C4-C3-H3	120.88 (29)	H31A-C31-H31B	107.60 (25)
C5-C4-C3	119.46 (27)	N1-C32-C33	111.87 (21)
C5-C4-H4	120.28 (27)	N1-C32-H32A	109.22 (23)
C3-C4-H4	120.25 (31)	C33-C32-H32A	109.32 (23)
C4-C5-C6	119.36 (26)	N1-C32-H32B	109.23 (22)
C4-C5-H5	120.25 (29)	C33-C32-H32B	109.17 (23)
C6-C5-H5	120.39 (29)	H32A-C32-H32B	107.95 (27)
N2-C6-C5	121.10 (25)	N7-C33-C34	122.41 (23)
N2-C6-C7	116.61 (23)	N7-C33-C32	115.76 (22)
C5-C6-C7	122.28 (24)	C34-C33-C32	121.76 (24)
C12-C7-C8	118.58 (28)	C33-C34-C35	118.93 (26)
C12-C7-C6	119.35 (24)	C33-C34-H34	120.52 (26)
C8-C7-C6	122.00 (24)	C35-C34-H34	120.54 (27)
C9-C8-C7	119.91 (28)	C36-C35-C34	118.65 (26)
C9-C8-H8	120.04 (32)	C36-C35-H35	120.75 (27)
C7-C8-H8	120.05 (36)	C34-C35-H35	120.60 (29)
C10-C9-C8	121.57 (35)	C35-C36-C37	119.78 (25)
C10-C9-H9	119.17 (38)	C35-C36-H36	120.08 (27)
C8-C9-H9	119.26 (36)	C37-C36-H36	120.15 (27)
C9-C10-C11	118.94 (29)	N7-C37-C36	121.79 (24)
C9-C10-H10	120.5 (3)	N7-C37-H37	119.08 (25)
C11-C10-H10	120.56 (27)	C36-C37-H37	119.13 (26)
C12-C11-C10	119.80 (24)	C32-N1-C1	111.04 (20)
C12-C11-N3	117.16 (24)	C32-N1-C31	108.68 (19)
C10-C11-N3	123.04 (25)	C1-N1-C31	105.65 (20)
C7-C12-C11	121.20 (25)	C32-N1-Cu1	107.98 (15)

C7-C12-H12	119.39 (27)	C1-N1-Cu1	108.78 (16)
C11-C12-H12	119.41 (25)	C31-N1-Cu1	114.72 (15)
O1-C13-N3	124.85 (25)	C2-N2-C6	118.76 (23)
O1-C13-C14	120.38 (27)	C13-N3-C11	125.15 (24)
N3-C13-C14	114.70 (24)	C13-N3-H3N	117.42 (137)
N4-C14-C15	122.98 (25)	C11-N3-H3N	116.86 (190)
N4-C14-C13	119.40 (25)	C14-N4-C18	117.26 (24)
C15-C14-C13	117.58 (25)	C19-N5-C21	125.05 (24)
C16-C15-C14	118.82 (27)	C19-N5-H5N	119.18 (162)
C16-C15-H15	120.54 (31)	C21-N5-H5N	115.59 (167)
C14-C15-H15	120.64 (26)	C30-N6-C26	118.30 (24)
C15-C16-C17	119.30 (36)	C33-N7-C37	118.42 (22)
C15-C16-H16	120.34 (31)	C33-N7-Cu1	115.49 (17)
C17-C16-H16	120.36 (27)	C37-N7-Cu1	125.87 (17)
C18-C17-C16	117.68 (25)	N7-Cu1-N1	81.89 (8)
C18-C17-H17	121.16 (31)	N7-Cu1-C11	166.42 (6)
C16-C17-H17	121.17 (39)	N1-Cu1-C11	93.71 (6)
N4-C18-C17	123.92 (27)	N7-Cu1-C12	92.11 (6)
N4-C18-C19	118.06 (25)	N1-Cu1-C12	169.38 (6)
C17-C18-C19	118.02 (24)	C11-Cu1-C12	94.05 (3)
O2-C19-N5	124.86 (28)	C39-C38-H38A	109.50 (52)
O2-C19-C18	120.38 (28)	C39-C38-H38B	109.47 (51)
N5-C19-C18	114.77 (24)	H38A-C38-H38B	109.41 (55)
C21-C20-C25	120.36 (25)	C39-C38-H38C	109.54 (51)
C21-C20-H20	119.89 (28)	H38A-C38-H38C	109.48 (56)
C25-C20-H20	119.75 (28)	H38B-C38-H38C	109.43 (52)
C20-C21-C22	121.14 (27)	C38-C39-C40	109.63 (46)
C20-C21-N5	116.94 (24)	C38-C39-H39A	109.82 (44)
C22-C21-N5	121.91 (26)	C40-C39-H39A	109.76 (35)
C23-C22-C21	118.16 (27)	C38-C39-H39B	109.71 (51)
C23-C22-H22	121.01 (30)	C40-C39-H39B	109.71 (40)
C21-C22-H22	120.83 (30)	H39A-C39-H39B	108.20 (57)
C22-C23-C24	121.59 (33)	C41-C40-C39	117.65 (56)
C22-C23-H23	119.21 (32)	C41-C40-H40A	107.87 (37)
C24-C23-H23	119.20 (32)	C39-C40-H40A	107.88 (35)
C23-C24-C25	120.11 (28)	C41-C40-H40B	107.83 (53)
C23-C24-H24	120.03 (29)	C39-C40-H40B	107.93 (30)
C25-C24-H24	119.86 (28)	H40A-C40-H40B	107.25 (28)
C24-C25-C20	118.63 (26)	C40-C41-C42	107.29 (77)
C24-C25-C26	123.08 (26)	C40-C41-H41A	110.25 (91)
C20-C25-C26	118.28 (24)	C42-C41-H41A	110.27 (92)
N6-C26-C27	121.48 (26)	C40-C41-H41B	110.21 (60)
N6-C26-C25	115.83 (25)	C42-C41-H41B	110.28 (84)
C27-C26-C25	122.60 (24)	H41A-C41-H41B	108.54 (71)
C28-C27-C26	118.76 (26)	C41-C42-H42A	109.41 (90)
C28-C27-H27	120.64 (31)	C41-C42-H42B	109.39 (115)
C26-C27-H27	120.60 (28)	H42A-C42-H42B	109.52 (99)
C27-C28-C29	120.19 (33)	C41-C42-H42C	109.46 (94)
C27-C28-H28	119.85 (28)	H42A-C42-H42C	109.48 (92)
C29-C28-H28	119.96 (34)	H42B-C42-H42C	109.58 (92)

5. Données cristallographiques du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^5)](\text{OTf})_2$ (**8'**):

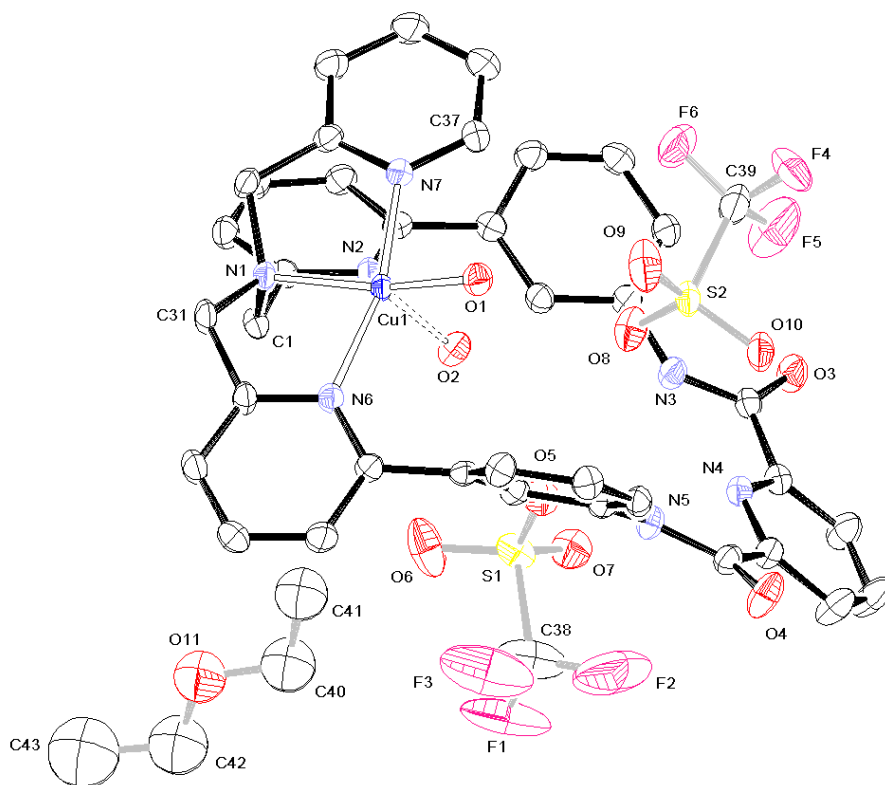


Figure 5. Représentation ORTEP du complexe **8'**, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 5.1. Crystal data and structure refinement for **8'** at 170 K.

Creation method: WinGX routine CIF_UPDATE

Identification code	ma2016-29-c_170k
Empirical formula	C ₈₂ H ₇₆ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₄ O ₂₁ S ₄
Formula weight	2076.89
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	a = 11.3061(3) Å b = 18.4544(5) Å β = 97.720(2)° c = 21.4444(5) Å
Volume	4433.8(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.556 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.679 mm ⁻¹
F(000)	2128
Crystal colour	Light blue

Crystal size	0.44 x 0.24 x 0.08 mm
Crystal size	0.44 x 0.24 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.38 to 26.37 deg.
Limiting indices	-13<=h<=14, -23<=k<=23, -25<=l<=26
Reflections collected / unique	39084 / 9050 [R(int) = 0.0619]
Completeness to theta	= 26.37 99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9477 and 0.7543
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9050 / 60 / 654
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1042
R indices (all data)	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1124
Largest diff. peak and hole	0.687 and -0.864 e.A ⁻³

Table 5.2. Selected geometric parameters (Å, °)

C1–N1	1.509 (3)	C31–H31B	0.990 (3)
C1–C2	1.513 (4)	C32–N1	1.491 (3)
C1–H1A	0.990 (3)	C32–C33	1.503 (4)
C1–H1B	0.990 (2)	C32–H32A	0.990 (3)
C2–N2	1.350 (3)	C32–H32B	0.989 (2)
C2–C3	1.383 (3)	C33–N7	1.343 (3)
C3–C4	1.384 (4)	C33–C34	1.385 (4)
C3–H3	0.950 (3)	C34–C35	1.379 (5)
C4–C5	1.377 (4)	C34–H34	0.949 (3)
C4–H4	0.950 (2)	C35–C36	1.377 (5)
C5–C6	1.401 (3)	C35–H35	0.950 (3)
C5–H5	0.950 (3)	C36–C37	1.379 (4)
C6–N2	1.346 (3)	C36–H36	0.949 (3)
C6–C7	1.490 (3)	C37–N7	1.344 (4)
C7–C12	1.390 (3)	C37–H37	0.949 (3)
C7–C8	1.401 (4)	N1–Cu1	2.044 (2)
C8–C9	1.383 (5)	N3–H3N	0.851 (21)
C8–H8	0.949 (3)	N5–H5N	0.866 (20)
C9–C10	1.393 (4)	N6–Cu1	2.039 (2)
C9–H9	0.949 (3)	N7–Cu1	2.011 (2)
C10–C11	1.392 (4)	O1–Cu1	1.986 (2)
C10–H10	0.950 (3)	O1–H1V	0.836 (22)
C11–C12	1.388 (3)	O1–H1W	0.844 (25)
C11–N3	1.415 (3)	O2–Cu1	2.161 (2)
C12–H12	0.950 (3)	O2–H2V	0.854 (24)
C13–O3	1.227 (3)	O2–H2W	0.849 (22)
C13–N3	1.341 (3)	C38–F3	1.314 (5)
C13–C14	1.511 (4)	C38–F2	1.318 (7)
C14–N4	1.333 (3)	C38–F1	1.323 (5)
C14–C15	1.386 (4)	C38–S1	1.832 (4)
C15–C16	1.392 (4)	O5–S1	1.434 (2)
C15–H15	0.950 (3)	O6–S1	1.439 (2)
C16–C17	1.378 (5)	O7–S1	1.436 (2)
C16–H16	0.949 (3)	C39–F4	1.297 (6)

C17-C18	1.384 (4)	C39-F6	1.322 (4)
C17-H17	0.950 (3)	C39-F5	1.361 (6)
C18-N4	1.339 (3)	C39-S2	1.817 (4)
C18-C19	1.506 (4)	O8-S2	1.437 (2)
C19-O4	1.224 (3)	O9-S2	1.436 (2)
C19-N5	1.348 (3)	O10-S2	1.433 (2)
C20-C25	1.390 (3)	C40-O11	1.415 (12)
C20-C21	1.400 (3)	C40-C41	1.483 (13)
C20-H20	0.949 (2)	C40-C43 ⁱ	1.884 (19)
C21-C22	1.387 (3)	C40-H40A	0.994 (36)
C21-N5	1.409 (3)	C40-H40B	0.995 (36)
N4-C14-C13	115.66 (22)	O5-S1-C38	103.21 (15)
C15-C14-C13	121.09 (23)	O7-S1-C38	103.04 (15)
C14-C15-C16	117.76 (28)	O6-S1-C38	104.4 (2)
C14-C15-H15	121.08 (29)	F4-C39-F6	108.19 (29)
C16-C15-H15	121.16 (30)	F4-C39-F5	107.38 (46)
C17-C16-C15	119.51 (29)	F6-C39-F5	107.16 (32)
C17-C16-H16	120.26 (33)	F4-C39-S2	111.81 (26)
C15-C16-H16	120.23 (32)	F6-C39-S2	112.70 (24)
C16-C17-C18	118.53 (28)	F5-C39-S2	109.36 (27)
C16-C17-H17	120.76 (30)	O10-S2-O9	115.61 (13)
C18-C17-H17	120.71 (30)	O10-S2-O8	115.71 (12)
N4-C18-C17	122.69 (24)	O9-S2-O8	113.85 (13)
N4-C18-C19	116.53 (22)	O10-S2-C39	102.93 (14)
C17-C18-C19	120.71 (23)	O9-S2-C39	103.73 (18)
O4-C19-N5	125.45 (23)	O8-S2-C39	102.49 (16)
O4-C19-C18	120.88 (23)	O11-C40-C41	109.78 (78)
N5-C19-C18	113.67 (21)	O11-C40-C43 ⁱ	62.45 (62)
C25-C20-C21	120.01 (21)	C41-C40-C43 ⁱ	157.21 (88)
C25-C20-H20	120.02 (23)	O11-C40-H40A	101.69 (322)
C21-C20-H20	119.97 (22)	C41-C40-H40A	117.55 (192)
C22-C21-C20	119.81 (21)	C43 ⁱ -C40-H40A	49.63 (184)
C22-C21-N5	122.86 (22)	O11-C40-H40B	100.83 (274)
C20-C21-N5	117.31 (21)	C41-C40-H40B	117.97 (251)
C23-C22-C21	119.67 (23)	C43 ⁱ -C40-H40B	84.81 (306)
C23-C22-H22	120.13 (23)	H40A-C40-H40B	106.56 (361)
C21-C22-H22	120.20 (23)	C40-C41-H41A	107.84 (317)
C22-C23-C24	121.00 (22)	C40-C41-H41B	106.14 (247)
C22-C23-H23	119.44 (25)	H41A-C41-H41B	111.59 (411)
C24-C23-H23	119.56 (23)	C40-C41-H41C	109.05 (181)
C23-C24-C25	119.54 (22)	H41A-C41-H41C	111.53 (409)
C23-C24-H24	120.16 (23)	H41B-C41-H41C	110.48 (410)
C25-C24-H24	120.30 (25)	C42 ⁱ -C42-O11	106.95 (132)
C20-C25-C24	119.96 (22)	C42 ⁱ -C42-C43 ⁱ	80.13 (143)
C20-C25-C26	120.70 (21)	O11-C42-C43 ⁱ	78.23 (90)
C24-C25-C26	118.98 (21)	C42 ⁱ -C42-C43	67.12 (133)
N6-C26-C27	120.55 (22)	O11-C42-C43	110.54 (103)
N6-C26-C25	121.76 (21)	C43 ⁱ -C42-C43	147.25 (127)
C27-C26-C25	117.69 (22)	C42 ⁱ -C42-O11 ⁱ	47.37 (102)
C28-C27-C26	120.42 (26)	O11-C42-O11 ⁱ	154.32 (86)

C28-C27-H27	119.84 (32)	C43 ⁱ -C42-O11 ⁱ	94.54 (95)
C26-C27-H27	119.74 (25)	C43-C42-O11 ⁱ	63.51 (75)
C27-C28-C29	119.04 (29)	C42 ⁱ -C42-H42A	148.51 (282)
C27-C28-H28	120.48 (30)	O11-C42-H42A	100.25 (278)
C29-C28-H28	120.48 (27)	C43 ⁱ -C42-H42A	90.37 (239)
C28-C29-C30	118.36 (24)	C43-C42-H42A	117.53 (231)
C28-C29-H29	120.82 (25)	O11 ⁱ -C42-H42A	104.45 (283)
C30-C29-H29	120.82 (23)	C42 ⁱ -C42-H42B	52.12 (249)
N6-C30-C29	123.08 (22)	O11-C42-H42B	101.44 (234)
N6-C30-C31	115.75 (20)	C43 ⁱ -C42-H42B	31.95 (260)
C29-C30-C31	121.08 (23)	C43-C42-H42B	117.15 (319)
N1-C31-C30	109.38 (20)	O11 ⁱ -C42-H42B	64.49 (222)
N1-C31-H31A	109.81 (20)	H42A-C42-H42B	107.45 (376)
C30-C31-H31A	109.81 (21)	C42 ⁱ -C43-C42	32.75 (78)
N1-C31-H31B	109.84 (23)	C42 ⁱ -C43-O11 ⁱ	50.78 (74)
C30-C31-H31B	109.83 (22)	C42-C43-O11 ⁱ	67.06 (81)
H31A-C31-H31B	108.16 (25)	C42 ⁱ -C43-C40 ⁱ	91.53 (97)
N1-C32-C33	109.06 (19)	C42-C43-C40 ⁱ	112.62 (104)
N1-C32-H32A	109.93 (21)	O11 ⁱ -C43-C40 ⁱ	45.58 (50)
C33-C32-H32A	109.81 (21)	C42 ⁱ -C43-H43A	94.87 (350)
N1-C32-H32B	109.91 (20)	C42-C43-H43A	104.87 (348)
C33-C32-H32B	109.85 (20)	O11 ⁱ -C43-H43A	44.09 (232)
H32A-C32-H32B	108.27 (24)	C40 ⁱ -C43-H43A	22.18 (235)
N7-C33-C34	121.56 (24)	C42 ⁱ -C43-H43B	82.56 (245)
N7-C33-C32	114.89 (20)	C42-C43-H43B	107.71 (239)
C34-C33-C32	123.54 (23)	O11 ⁱ -C43-H43B	100.32 (332)
C35-C34-C33	118.85 (24)	C40 ⁱ -C43-H43B	87.82 (372)
C35-C34-H34	120.58 (33)	H43A-C43-H43B	109.99 (467)
C33-C34-H34	120.57 (27)	C42 ⁱ -C43-H43C	136.04 (324)
C36-C35-C34	119.71 (31)	C42-C43-H43C	105.24 (360)
C36-C35-H35	120.09 (29)	O11 ⁱ -C43-H43C	145.96 (273)
C34-C35-H35	120.19 (28)	C40 ⁱ -C43-H43C	128.02 (261)
C35-C36-C37	118.71 (28)	H43A-C43-H43C	114.95 (354)
C35-C36-H36	120.64 (33)	H43B-C43-H43C	113.36 (461)
C37-C36-H36	120.65 (28)	C42-O11-C40	115.56 (76)
N7-C37-C36	121.96 (25)	C42-O11-C43 ⁱ	50.99 (73)
N7-C37-H37	119.01 (31)	C40-O11-C43 ⁱ	71.96 (67)
C36-C37-H37	119.03 (28)	C42-O11-C42 ⁱ	25.68 (60)
C32-N1-C31	111.23 (18)	C40-O11-C42 ⁱ	121.38 (66)
C32-N1-C1	112.90 (19)	C43 ⁱ -O11-C42 ⁱ	49.43 (66)

Symmetry codes:

(i) -x, -y, 1-z

6. Données cristallographiques du Ligand L^{5''}:

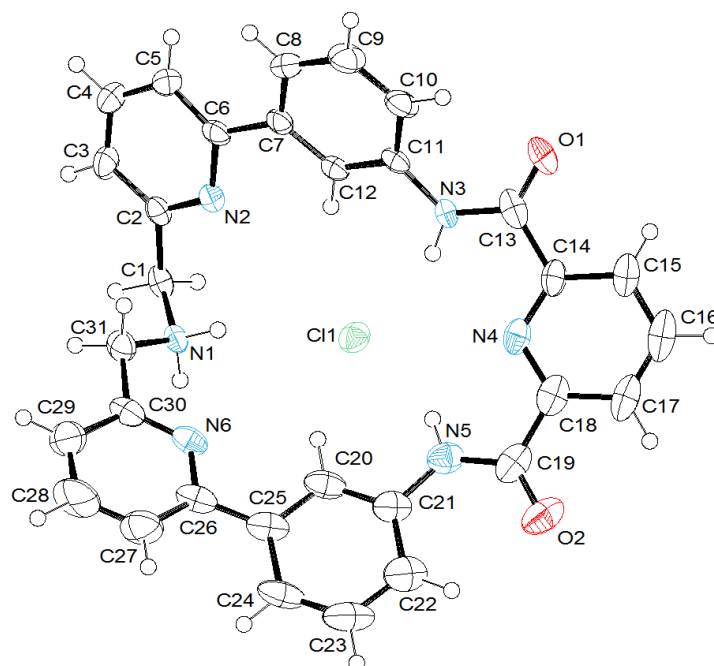


Figure 6. Représentation ORTEP du ligand L^{5''}. Les molécules de solvants ne sont pas représentées. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 6.1. Crystal data and structure refinement for L^{5''} at 170 K.

Identification code	ma7fe2clx-a
Empirical formula	C ₆₅ H ₅₆ Cl ₁₈ N ₁₂ O ₄
Formula weight	1352.82
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 13.7273(6) Å alpha = 98.113(4) deg.
b = 13.9431(6) Å	beta = 92.095(4) deg.
c = 16.7118(7) Å	gamma = 91.350(4) deg.
Volume	3163.2(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.420 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.416 mm ⁻¹
F(000)	1396
Crystal colour	Colourless
Crystal shape	Multifaceted crystal
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.83 to 26.37 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -17<=k<=14, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	24590 / 12899 [R(int) = 0.0521]

Completeness to theta = 26.37	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9403 and 0.8855
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12899 / 18 / 802
Goodness-of-fit on F ²	0.946
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0995, wR2 = 0.2693
R indices (all data)	R1 = 0.1900, wR2 = 0.3142
Largest diff. peak and hole	0.903 and -1.221 e.A ⁻³

7. Données cristallographiques du Ligand L^{10''}

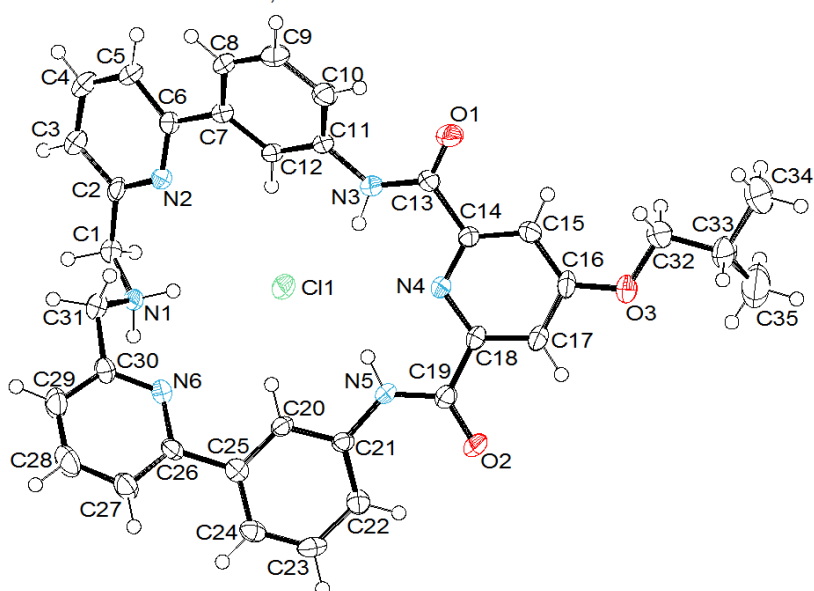


Figure 7. Représentation ORTEP du ligand L^{5''}. Les molécules de solvants ne sont pas représentées. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 7.1. Crystal data and structure refinement for L^{5''} at 170 K.

Identification code	aml7p-b
Empirical formula	C73 H72 Cl18 N12 O7
Formula weight	1513.03
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 13.6773(6) Å alpha = 92.396(4) deg. b = 16.3691(8) Å beta = 107.737(4) deg.

Volume	$c = 17.6324(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 97.045(4) \text{ deg.}$
Z, Calculated density	3718.5(3) \AA^3 2, 1.351 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.364 mm^{-1}
F(000)	1572
Crystal size	0.48 x 0.20 x 0.15 mm
Crystal colour	Colourless
Crystal shape	Rhombohedral
Theta range for data collection	2.83 to 26.37 deg.
Limiting indices	$-17 \leq h \leq 16$, $-20 \leq k \leq 20$, $-22 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	28400 / 15135 [R(int) = 0.0638]
Completeness to theta = 26.37	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9474 and 0.8446
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	15135 / 278 / 918
Goodness-of-fit on F^2	0.993
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0984, wR2 = 0.2654
R indices (all data)	R1 = 0.1773, wR2 = 0.3022
Largest diff. peak and hole	1.730 and -0.994 e.\AA^{-3}

8. Données cristallographiques du Ligand $L^{5''}$

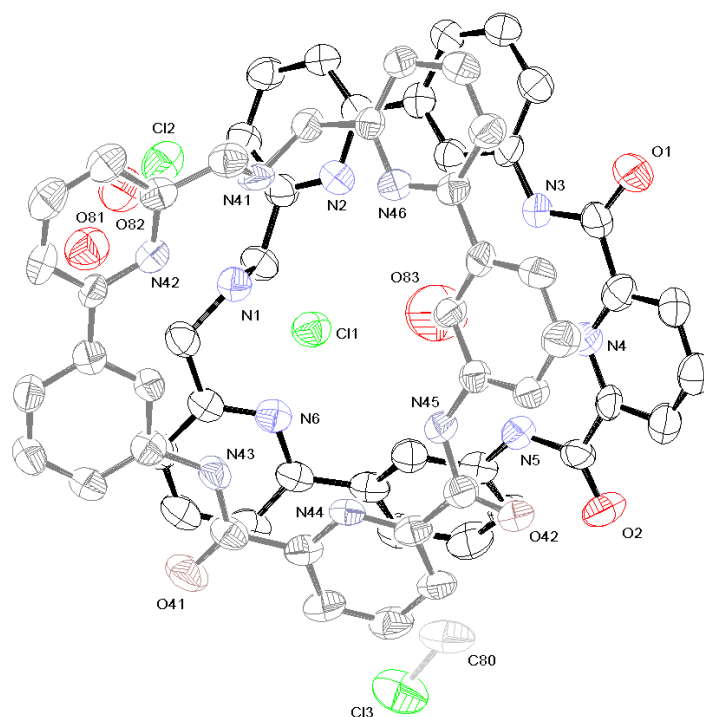


Figure 8. Représentation ORTEP du ligand $L^{5''}$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ne sont pas représentés. Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 8.1. Crystal data and structure refinement for $\text{L}^{5''}$ at 170 K.

Identification code	ma2015-9-a
Empirical formula	C125 H104 Cl6 N24 O14
Formula weight	2379.02
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 2/c 1
Unit cell dimensions	a = 35.499(3) Å b = 13.8066(12) Å beta = 95.980(9) deg. c = 23.208(3) Å
Volume	11312.9(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.397 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.230 mm ⁻¹
F(000)	4944
Crystal shape	Plate
Crystal colour	Colourless
Crystal size	0.23 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.28 to 25.68 deg.
Limiting indices	-43<=h<=28, -14<=k<=16, -26<=l<=28
Reflections collected / unique	33548 / 10716 [R(int) = 0.1772]
Completeness to theta = 25.68	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9774 and 0.9491
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10716 / 236 / 789
Goodness-of-fit on F ²	0.957
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0975, wR2 = 0.1788
R indices (all data)	R1 = 0.2797, wR2 = 0.2617
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.347 e.Å ⁻³

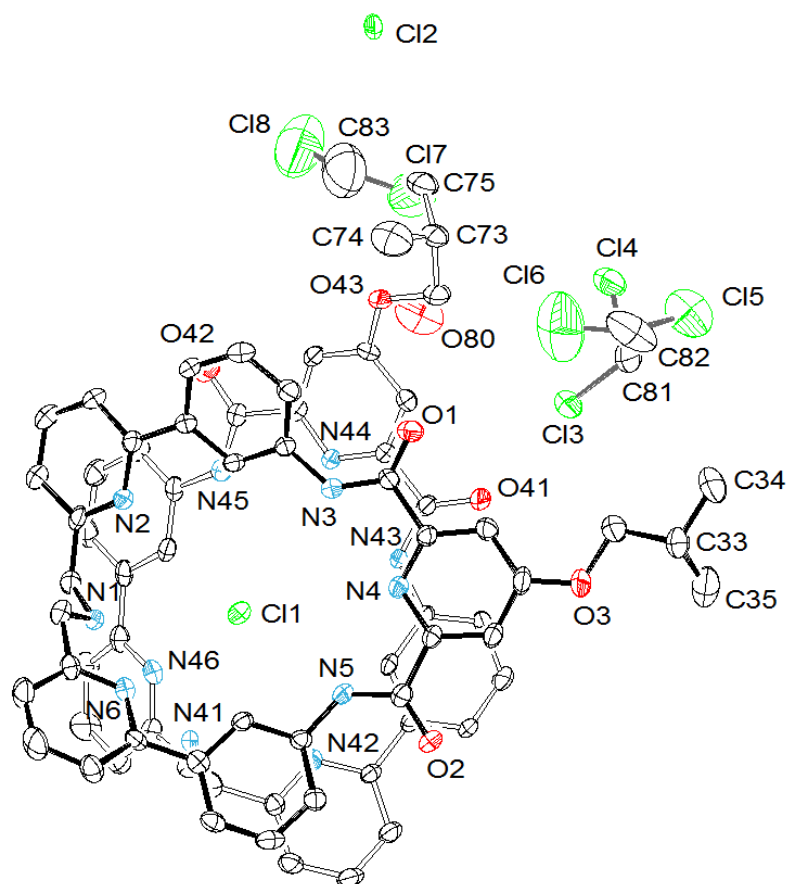
9. Données cristallographiques du Ligand L^{10'''}

Figure 9. Représentation ORTEP du ligand L^{10'''}. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ne sont pas représentés.

Table 9.1. Crystal data and structure refinement for L^{10'''} at 170 K.

Identification code	aml7p-3-a	
Empirical formula	C72 H70 Cl6 N12 O6	
Formula weight	1412.10	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.911(3) Å	alpha = 96.080(18) deg.
	b = 16.459(4) Å	beta = 111.222(18) deg.
	c = 17.467(3) Å	gamma = 95.498(18) deg.
Volume	3668.1(13) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.279 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.293 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.10 mm
Crystal colour	Colourless
Crystal shape	Rhomboedral
Theta range for data collection	3.09 to 20.27 deg.
Limiting indices	-10<=h<=11, -13<=k<=13, -15<=l<=16
Reflections collected / unique	9017 / 4367 [R(int) = 0.0774]
Completeness to theta = 20.27	61.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9713 and 0.8674
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4367 / 292 / 792
Goodness-of-fit on F ²	1.360
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1455, wR2 = 0.3480
R indices (all data)	R1 = 0.2216, wR2 = 0.3967
Largest diff. peak and hole	0.751 and -0.499 e.A ⁻³

10. Caractérisation par spectroscopie de masse

- Des ligands L⁵ et L¹⁰

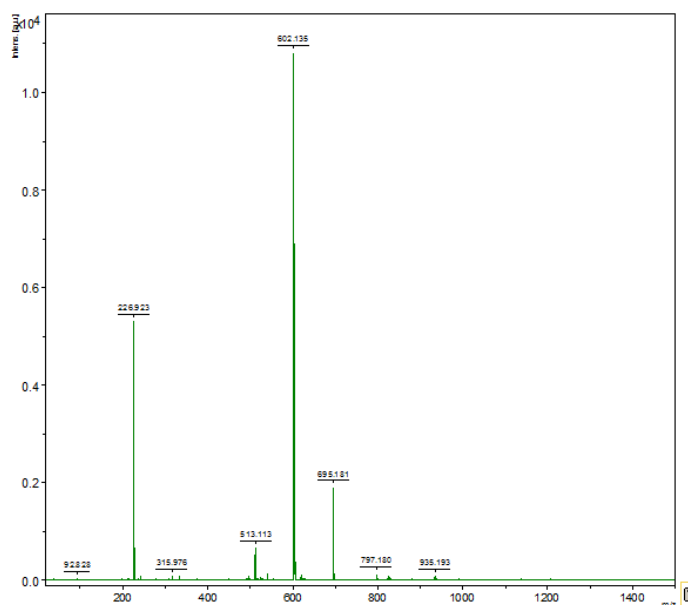


Figure 10. Spectre de masse du ligand L⁵ en mode négative dans le chloroforme.

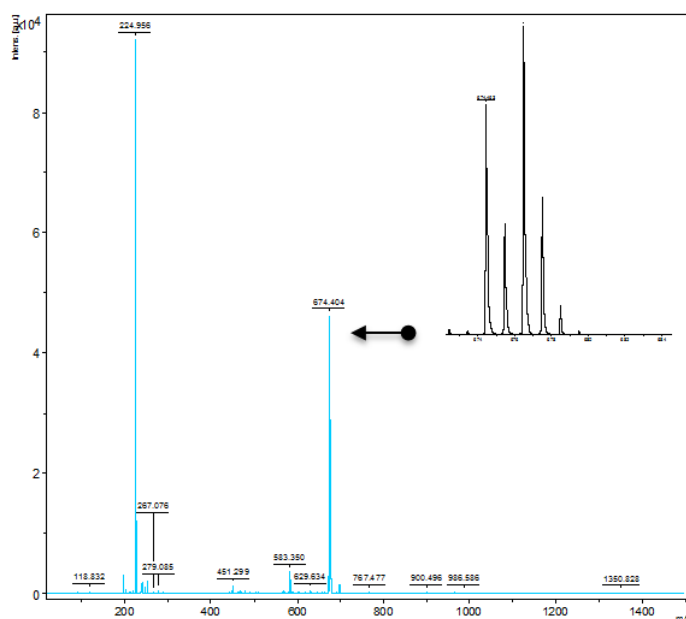


Figure 11. Spectre de masse du ligand L^{10} en mode négative dans le chloroforme. (Insert) un zoom du pic à $m/z = 676,40$.

- Spectroscopie de masse du complexe $[CuCl_2(L^5)]$ (6)

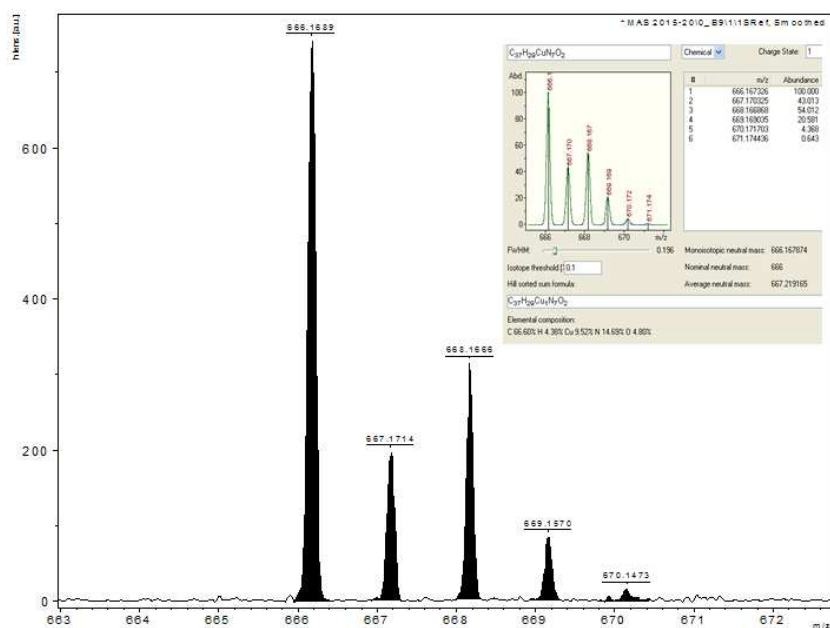


Figure 12. Spectre de masse du complexe (6), enregistré en Maldi TOF dans un mélange $CH_3CN/CHCl_3$ (1:9).

- Spectroscopie de masse du complexe $[\text{CuCl}_2(\text{L}^{10})]$ (7)

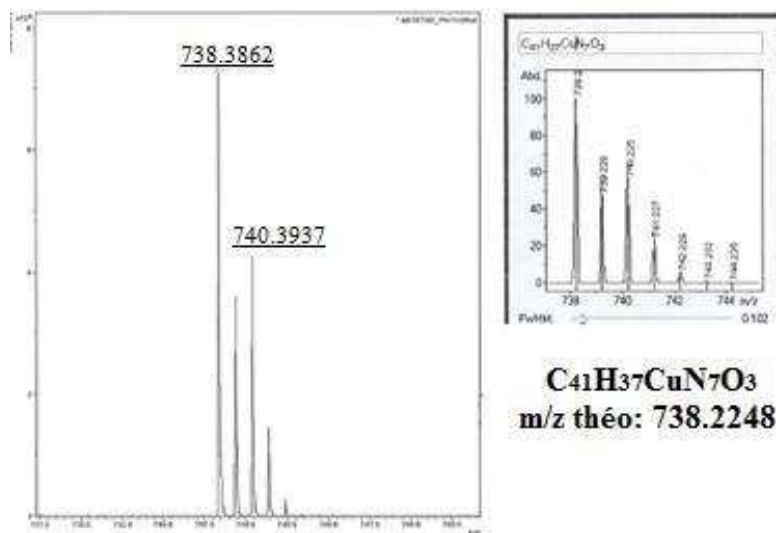


Figure 13. Spectre de masse du complexe (7) en mode positif dans le chloroforme. (Insert) un zoom du pic à $m/z = 738.2248$ (100 %).

Annexe B

1. Données cristallographiques du complexe 10

a) Complexe 10.a

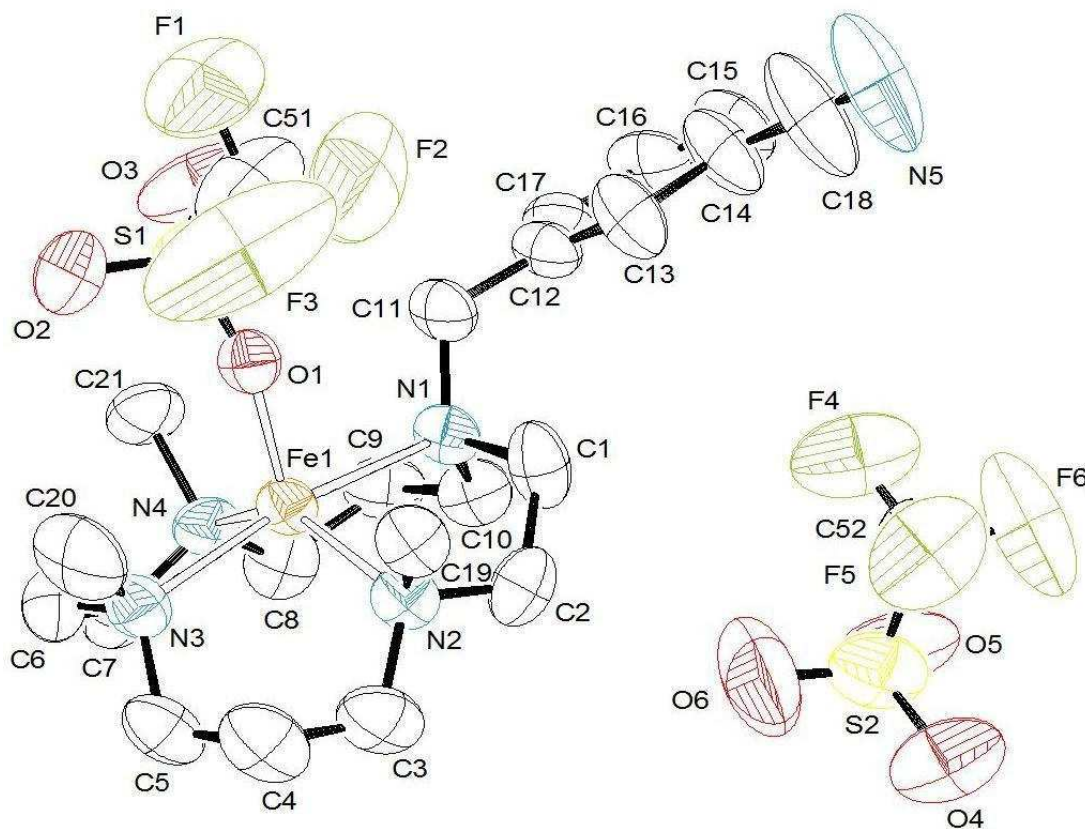


Figure 1. Représentation ORTEP du complexe $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{12})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**10.a**). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Table 1.1. Crystal data and structure refinement for **10.a** at 170 K.

Identification code	ma5feotf-1-b
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₅ F ₆ Fe N ₅ O ₆ S ₂
Formula weight	711.53
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 14.955(3) Å α = 90 deg. b = 13.0050(19) Å β = 113.04(2) deg. c = 17.793(3) Å γ = 90 deg.
Volume	3184.5(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.484 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.12 mm
Theta range for data collection	2.94 to 26.37 deg.
Limiting indices	-17 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	23168 / 6500 [R(int) = 0.0883]

Completeness to theta = 26.37	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9225 and 0.8212
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6500 / 217 / 391
Goodness-of-fit on F ²	0.991
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1075, wR2 = 0.2935
R indices (all data)	R1 = 0.1914, wR2 = 0.3355
Largest diff. peak and hole	1.922 and -0.575 e.A ⁻³

Table 1.2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **10.a** at 170 K.

C(1)-N(1)	1.531(10)	C(13)-H(13)	0.9500
C(1)-C(2)	1.542(13)	C(14)-C(15)	1.371(12)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(14)-C(18)	1.470(16)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(15)-C(16)	1.366(13)
C(2)-N(2)	1.526(11)	C(15)-H(15)	0.9500
C(2)-H(2A)	0.9900	C(16)-C(17)	1.371(11)
C(2)-H(2B)	0.9900	C(16)-H(16)	0.9500
C(3)-N(2)	1.467(11)	C(17)-H(17)	0.9500
C(3)-C(4)	1.499(14)	C(18)-N(5)	1.123(14)
C(3)-H(3A)	0.9900	C(19)-N(2)	1.494(10)
C(3)-H(3B)	0.9900	C(19)-H(19A)	0.9800
C(4)-C(5)	1.527(14)	C(19)-H(19B)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9900	C(19)-H(19C)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9900	C(20)-N(3)	1.446(13)
C(5)-N(3)	1.490(11)	C(20)-H(20A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9900	C(20)-H(20B)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9900	C(20)-H(20C)	0.9800
C(6)-C(7)	1.495(13)	C(21)-N(4)	1.532(10)
C(6)-N(3)	1.540(12)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9900	C(21)-H(21B)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9900	N(1)-Fe(1)	2.275(6)
C(7)-N(4)	1.520(11)	N(2)-Fe(1)	2.145(6)
C(7)-H(7A)	0.9900	N(3)-Fe(1)	2.241(7)
C(7)-H(7B)	0.9900	N(4)-Fe(1)	2.141(6)
C(8)-N(4)	1.477(11)	Fe(1)-O(1)	2.032(5)
C(8)-C(9)	1.508(13)	C(51)-F(3)	1.281(12)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(51)-F(2)	1.296(12)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(51)-F(1)	1.298(11)
C(9)-C(10)	1.496(12)	C(51)-S(1)	1.776(14)
C(9)-H(9A)	0.9900	S(1)-O(3)	1.399(6)
C(9)-H(9B)	0.9900	S(1)-O(2)	1.416(7)
C(10)-N(1)	1.457(10)	S(1)-O(1)	1.438(5)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(52)-F(5)	1.317(9)
C(10)-H(10B)	0.9900	C(52)-F(6)	1.323(10)
C(11)-N(1)	1.461(10)	C(52)-F(4)	1.328(10)
C(11)-C(12)	1.504(11)	C(52)-S(2)	1.749(12)
C(11)-H(11A)	0.9900	S(2)-O(4)	1.413(7)
C(11)-H(11B)	0.9900	C(21)-H(21C)	0.9800
C(12)-C(13)	1.343(12)	S(2)-O(6)	1.454(9)
C(12)-C(17)	1.369(11)	S(2)-O(5)	1.463(7)
C(13)-C(14)	1.415(12)		

N (1) -C (1) -C (2)	110.8 (7)	H (10A) -C (10) -H (10B)	107.5
N (1) -C (1) -H (1A)	109.5	N (1) -C (11) -C (12)	118.4 (7)
C (2) -C (1) -H (1A)	109.5	N (1) -C (11) -H (11A)	107.7
N (1) -C (1) -H (1B)	109.5	C (12) -C (11) -H (11A)	107.7
C (2) -C (1) -H (1B)	109.5	N (1) -C (11) -H (11B)	107.7
H (1A) -C (1) -H (1B)	108.1	C (12) -C (11) -H (11B)	107.7
N (2) -C (2) -C (1)	110.4 (7)	H (11A) -C (11) -H (11B)	107.1
N (2) -C (2) -H (2A)	109.6	C (13) -C (12) -C (17)	117.7 (8)
C (1) -C (2) -H (2A)	109.6	C (13) -C (12) -C (11)	120.1 (8)
N (2) -C (2) -H (2B)	109.6	C (17) -C (12) -C (11)	122.1 (8)
C (1) -C (2) -H (2B)	109.6	C (12) -C (13) -C (14)	120.4 (8)
H (2A) -C (2) -H (2B)	108.1	C (12) -C (13) -H (13)	119.8
N (2) -C (3) -C (4)	112.8 (9)	C (14) -C (13) -H (13)	119.8
N (2) -C (3) -H (3A)	109.0	C (15) -C (14) -C (13)	120.9 (9)
C (4) -C (3) -H (3A)	109.0	C (15) -C (14) -C (18)	120.0 (8)
N (2) -C (3) -H (3B)	109.0	C (13) -C (14) -C (18)	119.1 (9)
C (4) -C (3) -H (3B)	109.0	C (16) -C (15) -C (14)	118.0 (8)
H (3A) -C (3) -H (3B)	107.8	C (16) -C (15) -H (15)	121.0
C (3) -C (4) -C (5)	116.1 (8)	C (14) -C (15) -H (15)	121.0
C (3) -C (4) -H (4A)	108.3	C (15) -C (16) -C (17)	120.0 (8)
C (5) -C (4) -H (4A)	108.3	C (15) -C (16) -H (16)	120.0
C (3) -C (4) -H (4B)	108.3	C (17) -C (16) -H (16)	120.0
C (5) -C (4) -H (4B)	108.3	C (12) -C (17) -C (16)	123.0 (9)
H (4A) -C (4) -H (4B)	107.4	C (12) -C (17) -H (17)	118.5
N (3) -C (5) -C (4)	110.3 (8)	C (16) -C (17) -H (17)	118.5
N (3) -C (5) -H (5A)	109.6	N (5) -C (18) -C (14)	178 (2)
C (4) -C (5) -H (5A)	109.6	N (2) -C (19) -H (19A)	109.5
N (3) -C (5) -H (5B)	109.6	N (2) -C (19) -H (19B)	109.5
C (4) -C (5) -H (5B)	109.6	H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	108.1	N (2) -C (19) -H (19C)	109.5
C (7) -C (6) -N (3)	111.3 (7)	H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5
C (7) -C (6) -H (6A)	109.4	H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5
N (3) -C (6) -H (6A)	109.4	N (3) -C (20) -H (20A)	109.5
C (7) -C (6) -H (6B)	109.4	N (3) -C (20) -H (20B)	109.5
N (3) -C (6) -H (6B)	109.4	H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6B)	108.0	N (3) -C (20) -H (20C)	109.5
C (6) -C (7) -N (4)	111.5 (7)	H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5
C (6) -C (7) -H (7A)	109.3	H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5
N (4) -C (7) -H (7A)	109.3	N (4) -C (21) -H (21A)	109.5
C (6) -C (7) -H (7B)	109.3	N (4) -C (21) -H (21B)	109.5
N (4) -C (7) -H (7B)	109.3	H (21A) -C (21) -H (21B)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	108.0	N (4) -C (21) -H (21C)	109.5
N (4) -C (8) -C (9)	116.8 (8)	H (21A) -C (21) -H (21C)	109.5
N (4) -C (8) -H (8A)	108.1	H (21B) -C (21) -H (21C)	109.5
C (9) -C (8) -H (8A)	108.1	C (10) -N (1) -C (11)	114.2 (6)
N (4) -C (8) -H (8B)	108.1	C (10) -N (1) -C (1)	107.7 (7)
C (9) -C (8) -H (8B)	108.1	C (11) -N (1) -C (1)	107.3 (7)
H (8A) -C (8) -H (8B)	107.3	C (10) -N (1) -Fe (1)	112.4 (5)
C (10) -C (9) -C (8)	114.7 (7)	C (11) -N (1) -Fe (1)	112.1 (5)
C (10) -C (9) -H (9A)	108.6	C (1) -N (1) -Fe (1)	102.2 (4)
C (8) -C (9) -H (9A)	108.6	C (3) -N (2) -C (19)	112.0 (7)
C (10) -C (9) -H (9B)	108.6	C (3) -N (2) -C (2)	107.4 (7)
C (8) -C (9) -H (9B)	108.6	C (19) -N (2) -C (2)	107.1 (6)
H (9A) -C (9) -H (9B)	107.6	C (3) -N (2) -Fe (1)	113.8 (5)
		C (19) -N (2) -Fe (1)	109.4 (5)
		C (2) -N (2) -Fe (1)	106.8 (4)
		C (20) -N (3) -C (5)	111.305 (8)
		C (20) -N (3) -C (6)	107.7 (9)
		C (5) -N (3) -C (6)	104.9 (7)

N(1)-C(10)-C(9)	115.1(7)
N(1)-C(10)-H(10A)	108.5
C(9)-C(10)-H(10A)	108.5
N(1)-C(10)-H(10B)	108.5
C(9)-C(10)-H(10B)	108.5
C(20)-N(3)-Fe(1)	114.7(6)
C(5)-N(3)-Fe(1)	113.7(6)
C(6)-N(3)-Fe(1)	103.2(5)
C(8)-N(4)-C(7)	107.8(7)
C(8)-N(4)-C(21)	110.7(7)
C(7)-N(4)-C(21)	107.9(6)
C(8)-N(4)-Fe(1)	115.5(5)
C(7)-N(4)-Fe(1)	106.4(5)
C(21)-N(4)-Fe(1)	108.2(5)
O(1)-Fe(1)-N(4)	116.2(2)
O(1)-Fe(1)-N(2)	105.4(2)
N(4)-Fe(1)-N(2)	138.3(3)
O(1)-Fe(1)-N(3)	95.7(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	84.2(3)
N(2)-Fe(1)-N(3)	92.6(3)
O(1)-Fe(1)-N(1)	95.0(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	91.2(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)	84.4(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	169.3(3)
F(3)-C(51)-F(2)	107.2(13)
F(3)-C(51)-F(1)	112.2(12)
F(2)-C(51)-F(1)	109.5(12)
F(3)-C(51)-S(1)	109.6(10)
F(2)-C(51)-S(1)	108.0(9)
F(1)-C(51)-S(1)	110.2(9)
O(3)-S(1)-O(2)	116.3(6)
O(3)-S(1)-O(1)	112.9(4)
O(2)-S(1)-O(1)	114.9(4)
O(3)-S(1)-C(51)	103.6(6)
O(2)-S(1)-C(51)	103.8(6)
O(1)-S(1)-C(51)	103.2(4)
S(1)-O(1)-Fe(1)	149.7(4)
F(5)-C(52)-F(6)	105.6(9)
F(5)-C(52)-F(4)	108.1(9)
F(6)-C(52)-F(4)	111.3(10)
F(5)-C(52)-S(2)	111.5(8)
F(6)-C(52)-S(2)	107.1(8)
F(4)-C(52)-S(2)	113.0(7)
O(4)-S(2)-O(6)	114.7(6)
O(4)-S(2)-O(5)	111.8(5)
O(6)-S(2)-O(5)	115.4(7)
O(4)-S(2)-C(52)	108.7(5)
O(6)-S(2)-C(52)	101.9(7)
O(5)-S(2)-C(52)	102.9(5)

Least-squares planes (x, y, z in crystal coordinates) and deviations from them (* indicates atom used to define plane)

$$14.6179 (0.0095) x + 1.8670 (0.0299) y - 4.2718 (0.0432) z = 6.7047 (0.0124)$$

- * -0.2756 (0.0036) N1
- * 0.2740 (0.0036) N2
- * -0.2773 (0.0035) N3

* 0.2788 (0.0036) N4

Rms deviation of fitted atoms = 0.2764

b) Complexe 10.b

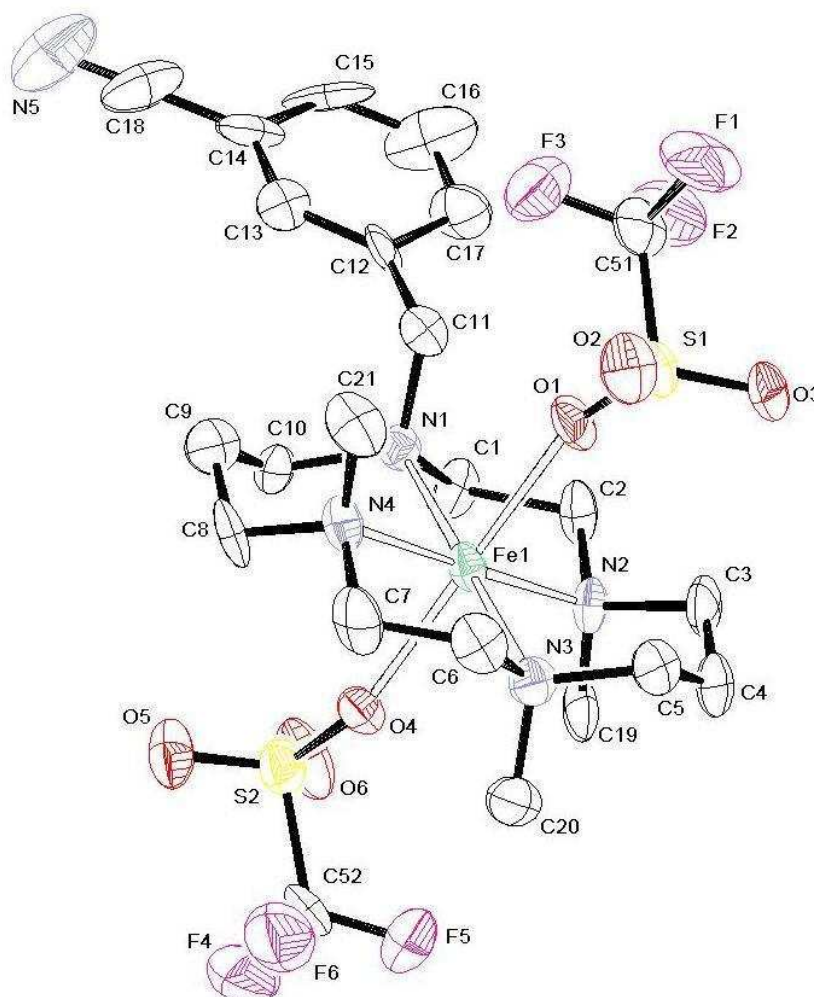


Figure 2. Représentation ORTEP du complexe $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{L}^{12})]$ (**10.b**). Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Table 1.3. Crystal data and structure refinement for **10.b** at 170 K.

Empirical formula	C ₂₃ H ₃₅ F ₆ Fe N ₅ O ₆ S ₂
Formula weight	711.53
Temperature	297(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	TRICLINIC, P-1
Unit cell dimensions	a=8.5070(6) Å α=83.029(6)° b=8.5201(6) Å β=79.369(6)° c=22.4218(16) Å γ=69.960(6)°
Volume	1497.56(18) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.578 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.727 mm ⁻¹

F(000) 736
 Crystal size 0.30 x 0.20 x 0.01 mm
 Crystal colour Colourless
 Crystal shape Thin parallelogram
 Theta range for data collection 2.94 to 20.81 deg.
 Limiting indices $-8 \leq h \leq 8$, $-7 \leq k \leq 8$, $-20 \leq l \leq 21$
 Reflections collected/unique 6318/2606 [R(int) = 0.0735]
 Completeness to theta = 20.81 83.1 %
 Absorption correction Semi-empirical from equivalents
 Max. and min. transmission 0.9928 and 0.8114
 Refinement method Full-matrix least-squares on F²
 Data / restraints / parameters 2606 / 130 / 383
 Goodness-of-fit on F² 1.175
 Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.1115, wR2 = 0.2514
 R indices (all data) R1 = 0.1548, wR2 = 0.2648
 Largest diff. peak and hole 0.585 and -0.462 e.A⁻³

Table 1.4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **10.b** at 297 K

C(1)-N(1)	1.53(2)	C(11)-H(11A)	0.9700	C(7)-H(7B)	0.9700
C(1)-C(2)	1.55(2)	C(11)-H(11B)	0.9700	C(8)-N(4)	1.50(2)
C(1)-H(1A)	0.9700	C(12)-C(13)	1.33(3)	C(8)-C(9)	1.56(3)
C(1)-H(1B)	0.9700	C(12)-C(17)	1.38(3)	C(11)-N(1)	1.46(2)
C(2)-N(2)	1.44(2)	C(13)-C(14)	1.39(3)	C(11)-C(12)	1.52(2)
C(2)-H(2A)	0.9700	C(13)-H(13)	0.9300	C(8)-H(8A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700	C(14)-C(15)	1.40(3)	C(8)-H(8B)	0.9700
C(3)-C(4)	1.49(3)	C(14)-C(18)	1.43(3)	C(9)-C(10)	1.51(3)
C(3)-N(2)	1.51(2)	C(15)-C(16)	1.34(3)	C(9)-H(9A)	0.9700
C(3)-H(3A)	0.9700	C(15)-H(15)	0.9300	C(9)-H(9B)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700	C(16)-C(17)	1.41(3)	C(10)-N(1)	1.55(2)
C(4)-C(5)	1.53(3)	C(16)-H(16)	0.9300	C(10)-H(10A)	0.9700
C(4)-H(4A)	0.9700	C(17)-H(17)	0.9300	C(10)-H(10B)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700	C(18)-N(5)	1.15(3)	C(21)-N(4)	1.43(2)
C(5)-N(3)	1.52(2)	C(19)-N(2)	1.48(2)	C(21)-H(21A)	0.9600
C(5)-H(5A)	0.9700	C(52)-F(6)	1.35(3)	C(5)-H(5B)	0.9700
N(3)-Fe(1)	2.167(16)	C(19)-H(19A)	0.9600	C(6)-N(3)	1.46(2)
N(4)-Fe(1)	2.176(15)	C(21)-H(21B)	0.9600		
O(1)-S(1)	1.449(13)	C(21)-H(21C)	0.9600		
O(1)-Fe(1)	2.311(12)	C(51)-F(1)	1.32(2)		
O(2)-S(1)	1.444(14)	C(51)-F(3)	1.32(2)		
O(3)-S(1)	1.433(13)	C(51)-F(2)	1.33(2)		
O(4)-S(2)	1.458(13)	C(51)-S(1)	1.79(2)		
O(4)-Fe(1)	2.315(12)	C(52)-F(5)	1.29(2)		
O(5)-S(2)	1.407(14)	C(52)-F(4)	1.35(3)		
O(6)-S(2)	1.444(14)	C(52)-S(2)	1.80(2)		
C(19)-H(19B)	0.9600	N(1)-Fe(1)	2.208(15)		
C(19)-H(19C)	0.9600	N(2)-Fe(1)	2.171(15)		
C(20)-N(3)	1.49(2)	C(6)-C(7)	1.52(3)		
C(20)-H(20A)	0.9600	C(6)-H(6A)	0.9700		
C(20)-H(20B)	0.9600	C(6)-H(6B)	0.9700		
C(20)-H(20C)	0.9600	C(7)-N(4)	1.53(2)		
		C(7)-H(7A)	0.9700		

N(1)-C(1)-C(2)	107.8 (14)	C(9)-C(10)-H(10B)	108.9
N(1)-C(1)-H(1A)	110.2	N(1)-C(10)-H(10B)	108.9
C(2)-C(1)-H(1A)	110.2	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.7
N(1)-C(1)-H(1B)	110.2	N(1)-C(11)-C(12)	118.8 (15)
C(2)-C(1)-H(1B)	110.2	N(1)-C(11)-H(11A)	107.6
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5	C(12)-C(11)-H(11A)	107.6
N(2)-C(2)-C(1)	112.5 (15)	N(1)-C(11)-H(11B)	107.6
N(2)-C(2)-H(2A)	109.1	C(12)-C(11)-H(11B)	107.6
C(1)-C(2)-H(2A)	109.1	H(11A)-C(11)-H(11B)	107.0
N(2)-C(2)-H(2B)	109.1	C(13)-C(12)-C(17)	118.1 (19)
C(1)-C(2)-H(2B)	109.1	C(13)-C(12)-C(11)	125.1 (19)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.8	C(17)-C(12)-C(11)	116.5 (18)
C(4)-C(3)-N(2)	112.8 (16)	C(12)-C(13)-C(14)	123 (2)
C(4)-C(3)-H(3A)	109.0	C(12)-C(13)-H(13)	118.5
N(2)-C(3)-H(3A)	109.0	C(14)-C(13)-H(13)	118.5
C(4)-C(3)-H(3B)	109.0	C(13)-C(14)-C(15)	118 (2)
N(2)-C(3)-H(3B)	109.0	C(13)-C(14)-C(18)	119 (2)
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.8	C(15)-C(14)-C(18)	122 (2)
C(3)-C(4)-C(5)	122.0 (18)	C(16)-C(15)-C(14)	120 (2)
C(3)-C(4)-H(4A)	106.8	C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(5)-C(4)-H(4A)	106.8	C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(3)-C(4)-H(4B)	106.8	C(15)-C(16)-C(17)	119 (2)
C(5)-C(4)-H(4B)	106.8	C(15)-C(16)-H(16)	120.3
H(4A)-C(4)-H(4B)	106.7	C(17)-C(16)-H(16)	120.3
N(3)-C(5)-C(4)	112.6 (15)	C(12)-C(17)-C(16)	121 (2)
N(3)-C(5)-H(5A)	109.1	C(12)-C(17)-H(17)	119.6
C(4)-C(5)-H(5A)	109.1	C(16)-C(17)-H(17)	119.6
N(3)-C(5)-H(5B)	109.1	N(5)-C(18)-C(14)	177 (3)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.1	N(2)-C(19)-H(19A)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.8	N(2)-C(19)-H(19B)	109.5
N(3)-C(6)-C(7)	111.3 (16)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(3)-C(6)-H(6A)	109.4	N(2)-C(19)-H(19C)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	109.4	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
N(3)-C(6)-H(6B)	109.4	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(7)-C(6)-H(6B)	109.4	N(3)-C(20)-H(20A)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.0	N(3)-C(20)-H(20B)	109.5
C(6)-C(7)-N(4)	110.8 (15)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(6)-C(7)-H(7A)	109.5	N(3)-C(20)-H(20C)	109.5
N(4)-C(7)-H(7A)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7B)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
N(4)-C(7)-H(7B)	109.5	N(4)-C(21)-H(21A)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.1	N(4)-C(21)-H(21B)	109.5
N(4)-C(8)-C(9)	113.0 (15)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(4)-C(8)-H(8A)	109.0	N(4)-C(21)-H(21C)	109.5
C(9)-C(8)-H(8A)	109.0	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
N(4)-C(8)-H(8B)	109.0	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(9)-C(8)-H(8B)	109.0	F(1)-C(51)-F(3)	106 (2)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8	F(1)-C(51)-F(2)	109.2 (19)
C(10)-C(9)-C(8)	114.5 (17)	F(3)-C(51)-F(2)	104.0 (18)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.6	F(1)-C(51)-S(1)	111.8 (16)
C(8)-C(9)-H(9A)	108.6	F(3)-C(51)-S(1)	115.3 (16)
C(10)-C(9)-H(9B)	108.6	F(2)-C(51)-S(1)	110.0 (17)
C(8)-C(9)-H(9B)	108.6	F(5)-C(52)-F(4)	108 (2)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.6	F(5)-C(52)-F(6)	107 (2)
C(9)-C(10)-N(1)	113.4 (15)	F(4)-C(52)-F(6)	104.1 (17)
C(9)-C(10)-H(10A)	108.9	F(5)-C(52)-S(2)	114.8 (16)
N(1)-C(10)-H(10A)	108.9	F(4)-C(52)-S(2)	110.0 (18)
C(11)-N(1)-Fe(1)	118.4 (11)	F(6)-C(52)-S(2)	112.2 (18)
C(1)-N(1)-Fe(1)	100.2 (10)	C(11)-N(1)-C(1)	109.0 (14)
C(10)-N(1)-Fe(1)	107.8 (11)	C(11)-N(1)-C(10)	111.4 (14)
C(2)-N(2)-C(19)	110.7 (16)	C(1)-N(1)-C(10)	109.3 (13)

C (2)-N (2)-C (3)	109.7 (14)	Least-squares planes (x,y,z in crystal coordinates) and deviations from them
C (19)-N (2)-C (3)	105.8 (14)	
C (2)-N (2)-Fe (1)	100.7 (11)	(* indicates atom used to define plane)
C (19)-N (2)-Fe (1)	119.2 (11)	
C (3)-N (2)-Fe (1)	110.5 (12)	- 4.7455 (0.0318) x + 3.3892 (0.0338) y + 10.5245 (0.0896) z = 1.8807 (0.0315)
C (6)-N (3)-C (20)	110.8 (16)	
C (6)-N (3)-C (5)	110.2 (14)	* 0.0015 (0.0078) N1 * -0.0015 (0.0078) N2 * 0.0015 (0.0078) N3 * -0.0015 (0.0078) N4
C (20)-N (3)-C (5)	106.0 (15)	
C (6)-N (3)-Fe (1)	100.9 (12)	Rms deviation of fitted atoms=0.0015
C (20)-N (3)-Fe (1)	119.2 (12)	
C (5)-N (3)-Fe (1)	109.7 (11)	
C (21)-N (4)-C (8)	112.8 (16)	
C (21)-N (4)-C (7)	107.3 (16)	
C (8)-N (4)-C (7)	108.6 (14)	
C (21)-N (4)-Fe (1)	118.9 (12)	
C (8)-N (4)-Fe (1)	108.8 (11)	
C (7)-N (4)-Fe (1)	99.2 (11)	
S (1)-O (1)-Fe (1)	156.9 (8)	
S (2)-O (4)-Fe (1)	157.6 (8)	
O (3)-S (1)-O (2)	116.4 (8)	
O (3)-S (1)-O (1)	116.0 (8)	
O (2)-S (1)-O (1)	113.2 (8)	
O (3)-S (1)-C (51)	103.2 (10)	
O (2)-S (1)-C (51)	103.2 (11)	
O (1)-S (1)-C (51)	102.1 (9)	
O (5)-S (2)-O (6)	116.5 (9)	
O (5)-S (2)-O (4)	114.8 (8)	
O (6)-S (2)-O (4)	113.9 (8)	
O (5)-S (2)-C (52)	103.1 (10)	
O (6)-S (2)-C (52)	103.1 (12)	
O (4)-S (2)-C (52)	102.9 (10)	
N (3)-Fe (1)-N (2)	94.1 (6)	
N (3)-Fe (1)-N (4)	87.3 (6)	
N (2)-Fe (1)-N (4)	178.5 (7)	
N (3)-Fe (1)-N (1)	179.3 (7)	
N (2)-Fe (1)-N (1)	86.6 (6)	
N (4)-Fe (1)-N (1)	92.0 (6)	
N (3)-Fe (1)-O (1)	93.4 (5)	
N (2)-Fe (1)-O (1)	90.9 (5)	
N (4)-Fe (1)-O (1)	88.9 (5)	
N (1)-Fe (1)-O (1)	86.4 (5)	
N (3)-Fe (1)-O (4)	86.7 (5)	
N (2)-Fe (1)-O (4)	88.9 (5)	
N (4)-Fe (1)-O (4)	91.2 (5)	
N (1)-Fe (1)-O (4)	93.6 (5)	
O (1)-Fe (1)-O (4)	179.9 (6)	

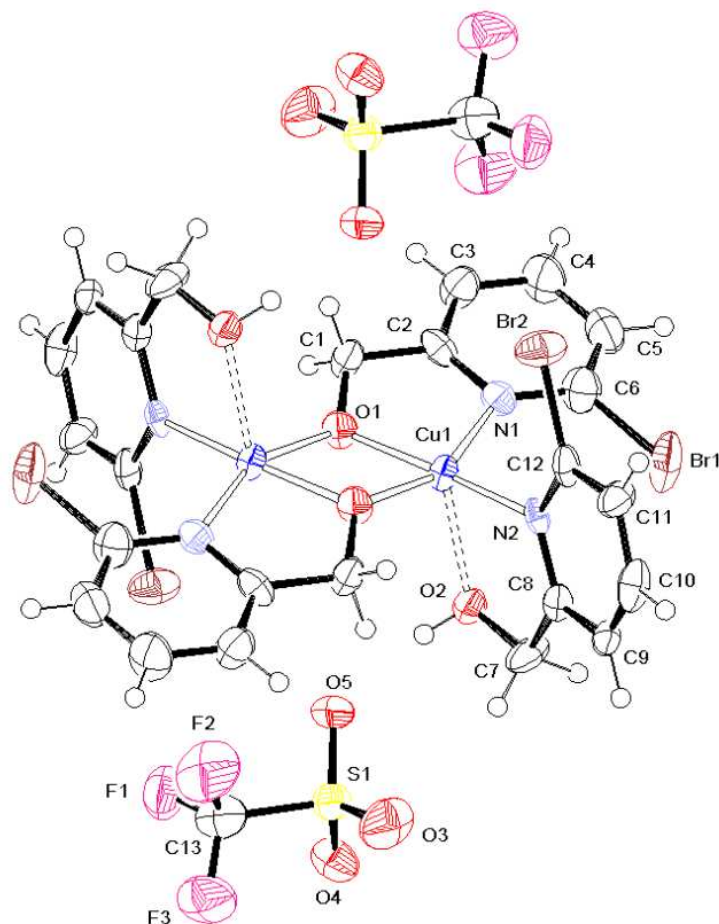
2. Données cristallographiques du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}^{15'})_4](\text{OTf})_2$ (X)

Figure 3. Représentation ORTEP du complexe bis μ -alkoxo Cu(II) (X), les couleurs des atomes : Bleu = Cu, blanc = C, bleu ; N, rouge = O, jaune = S ; rose = F, marron = Br.

Table 2.1. Crystal data and structure refinement for **X** at 170 K.

Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ Br ₄ Cu ₂ F ₆ N ₄ O ₁₀ S ₂
Formula weight	1175.32
Temperature	170 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbc _a
Unit cell dimensions	a = 11.113 (2) Å b = 22.592 (4) Å c = 15.199 (3) Å
Volume	3815.9 (12) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.046 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.498 mm ⁻¹
F(000)	2280
Crystal description	Lozenge plate // (0 1 0), [1]
Colour	Light blue
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.37 to 26.37 deg.
Limiting indices	13 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 28, -11 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	9860/3882 [R(int)=0.1197]
Completeness to theta =	26.37 99.7 %

Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8980 and 0.5583
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3882 / 2 / 247
Goodness-of-fit on F ²	0.998
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0794, wR2 = 0.0924
R indices (all data)	R1 = 0.1859, wR2 = 0.1229
Largest diff. peak and hole	0.829 and -0.740 e.A ⁻³

Table 2.2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **X** at 170 K.

C(1)-O(1)	1.379(10)	O(1)-C(1)-C(2)	111.0(8)
C(1)-C(2)	1.507(12)	O(1)-C(1)-H(1A)	109.4
C(1)-H(1A)	0.9900	C(2)-C(1)-H(1A)	109.4
C(1)-H(1B)	0.9900	O(1)-C(1)-H(1B)	109.4
C(2)-N(1)	1.362(11)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.4
C(2)-C(3)	1.397(12)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
C(3)-C(4)	1.368(13)	N(1)-C(2)-C(3)	122.5(9)
C(3)-H(3)	0.9500	N(1)-C(2)-C(1)	116.1(9)
C(4)-C(5)	1.384(13)	C(3)-C(2)-C(1)	121.4(10)
C(4)-H(4)	0.9500	C(4)-C(3)-C(2)	119.8(10)
C(5)-C(6)	1.369(13)	C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(5)-H(5)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(6)-N(1)	1.358(12)	C(3)-C(4)-C(5)	117.6(11)
C(6)-Br(1)	1.874(11)	C(3)-C(4)-H(4)	121.2
C(7)-O(2)	1.444(10)	C(5)-C(4)-H(4)	121.2
C(7)-C(8)	1.486(11)	C(6)-C(5)-C(4)	121.0(11)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(6)-C(5)-H(5)	119.5
C(7)-H(7B)	0.9900	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(8)-N(2)	1.372(10)	N(1)-C(6)-C(5)	122.3(10)
C(8)-C(9)	1.387(11)	N(1)-C(6)-Br(1)	118.4(9)
C(9)-C(10)	1.392(11)	C(5)-C(6)-Br(1)	119.3(9)
C(9)-H(9)	0.9500	O(2)-C(7)-C(8)	111.8(8)
C(10)-C(11)	1.376(12)	O(2)-C(7)-H(7A)	109.3
C(10)-H(10)	0.9500	C(8)-C(7)-H(7A)	109.3
C(11)-C(12)	1.374(11)	O(2)-C(7)-H(7B)	109.3
C(11)-H(11)	0.9500	C(8)-C(7)-H(7B)	109.3
C(12)-N(2)	1.367(10)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9
C(12)-Br(2)	1.869(10)	N(2)-C(8)-C(9)	120.2(8)
O(1)-Cu(1)	1.909(6)	N(2)-C(8)-C(7)	117.8(8)
O(1)-Cu(1)#1	1.983(6)	C(9)-C(8)-C(7)	122.0(9)
N(1)-Cu(1)	2.057(8)	C(8)-C(9)-C(10)	119.1(9)
O(2)-Cu(1)	2.251(6)	C(8)-C(9)-H(9)	120.4
O(2)-H(2)	0.83(2)	C(10)-C(9)-H(9)	120.4
N(2)-Cu(1)	2.022(7)	C(11)-C(10)-C(9)	120.3(9)
Cu(1)-O(1)#1	1.983(6)	C(11)-C(10)-H(10)	119.9
Cu(1)-Cu(1)#1	3.039(2)	C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(13)-F(2)	1.325(11)	C(12)-C(11)-C(10)	119.2(9)
C(13)-F(1)	1.328(12)	C(12)-C(11)-H(11)	120.4
C(13)-F(3)	1.342(12)	C(10)-C(11)-H(11)	120.4
C(13)-S(1)	1.838(12)	N(2)-C(12)-C(11)	121.2(9)
O(3)-S(1)	1.438(6)	N(2)-C(12)-Br(2)	115.4(7)
O(4)-S(1)	1.426(6)	C(11)-C(12)-Br(2)	123.2(7)
O(5)-S(1)	1.446(6)	C(1)-O(1)-Cu(1)	116.8(5)
		O(1)#1-Cu(1)-N(2)	90.0(3)
O(1)#1-Cu(1)-O(2)	97.6(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	82.3(3)
N(2)-Cu(1)-O(2)	77.1(3)	O(1)#1-Cu(1)-N(1)	156.0(3)
N(1)-Cu(1)-O(2)	101.1(3)	N(2)-Cu(1)-N(1)	108.7(3)
O(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	39.55(19)	O(1)-Cu(1)-O(2)	109.5(2)

C (7) -O (2) -Cu (1)	112.5 (4)
C (7) -O (2) -H (2)	106 (4)
Cu (1) -O (2) -H (2)	110 (7)
C (12) -N (2) -C (8)	119.8 (7)
Cu (1) -O (1) -Cu (1) #1	102.6 (3)
C (6) -N (1) -C (2)	116.7 (9)
C (6) -N (1) -Cu (1)	132.5 (8)
C (2) -N (1) -Cu (1)	110.8 (6)
O (1) #1 -Cu (1) -Cu (1) #1	37.81 (16)
N (2) -Cu (1) -Cu (1) #1	127.6 (2)
N (1) -Cu (1) -Cu (1) #1	120.8 (2)
O (2) -Cu (1) -Cu (1) #1	107.22 (16)
F (2) -C (13) -F (1)	108.6 (10)
F (2) -C (13) -F (3)	106.5 (10)
F (1) -C (13) -F (3)	108.9 (10)
F (2) -C (13) -S (1)	110.8 (8)
F (1) -C (13) -S (1)	111.1 (8)
F (3) -C (13) -S (1)	110.9 (9)
O (4) -S (1) -O (3)	115.3 (5)
O (4) -S (1) -O (5)	113.7 (4)
O (3) -S (1) -O (5)	115.3 (4)
O (4) -S (1) -C (13)	102.1 (5)
O (3) -S (1) -C (13)	105.3 (6)
O (5) -S (1) -C (13)	102.9 (5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+1, -y+1, -z

3. Caractérisation par spectrométrie de masse

3.1 Complexes bimétalliques du fer (II) (Premiers tentatives)

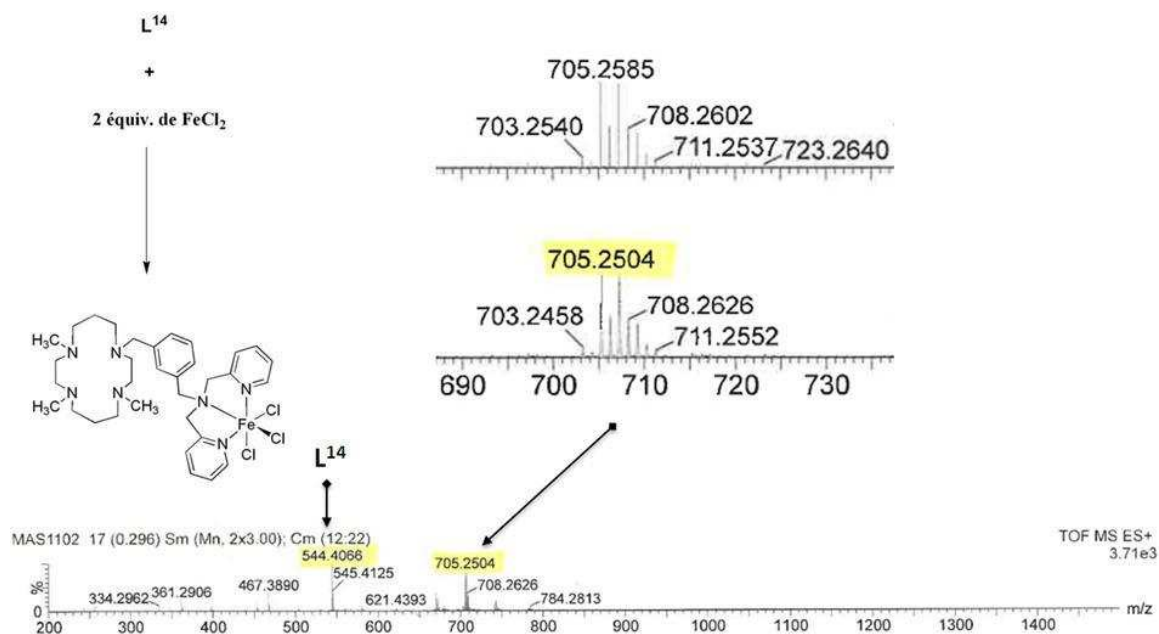


Figure 4. Spectre de masse ESI résultant de la réaction de L^{14} avec 2 équiv. de $FeCl_2$.

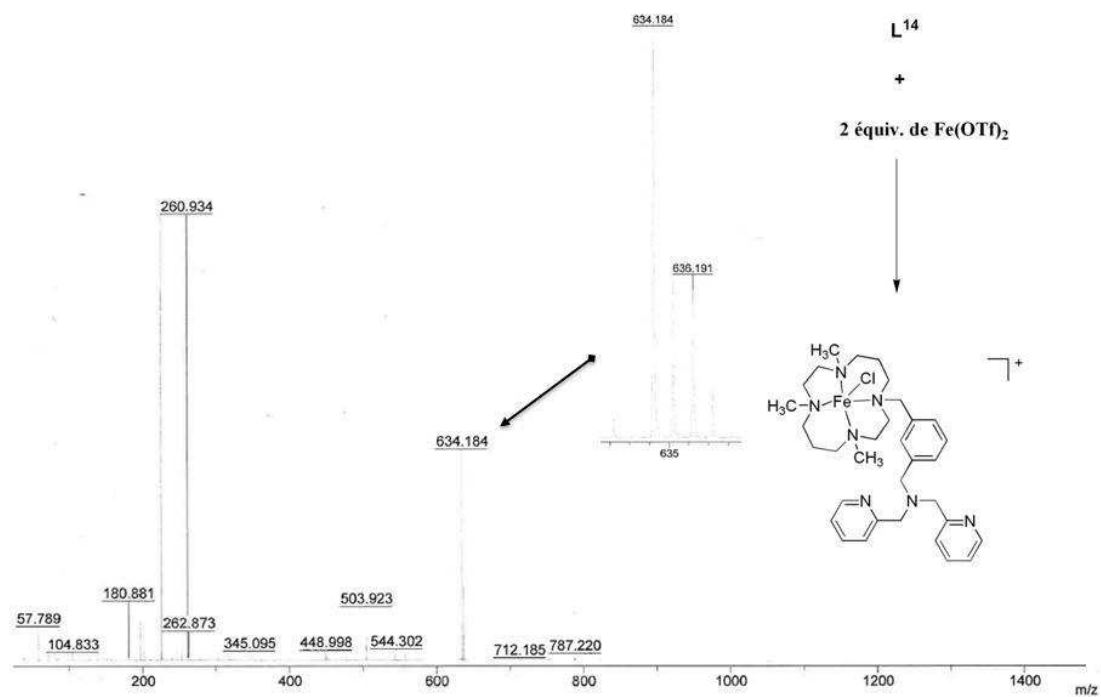


Figure 5. Spectre de masse (MALDI TOF) résultant de la réaction du ligand L^{14} avec 2 équiv. de $Fe(OTf)_2$.

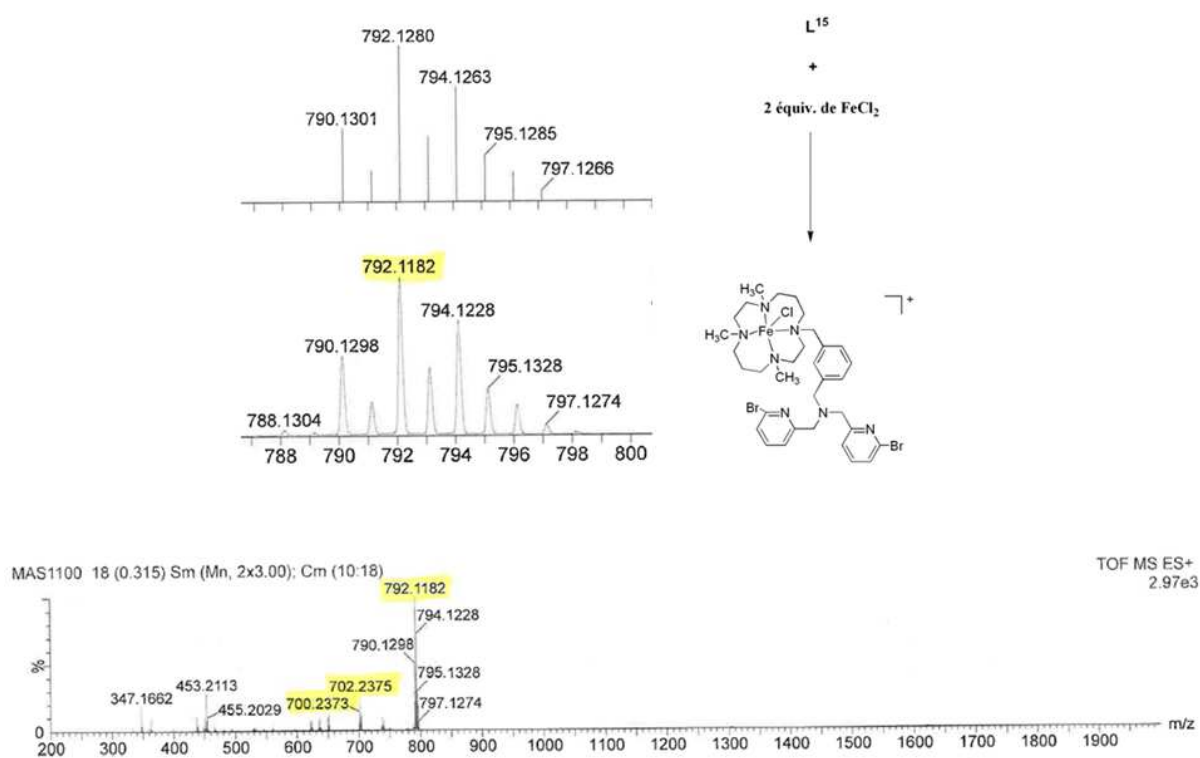


Figure 6. Spectre de masse ESI résultant de la réaction de L^{15} avec 2 équiv. de $FeCl_2$.

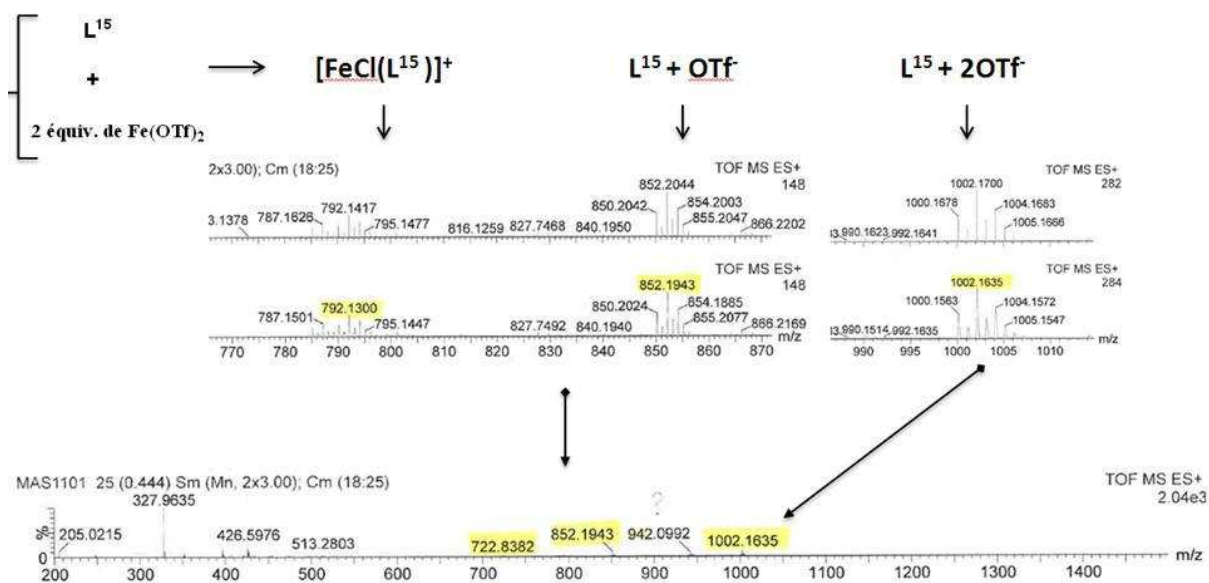


Figure 7. Spectre de masse ESI résultant de la réaction du ligand L^{15} avec 2 équiv. de $Fe(OTf)_2$.

3.2 Complexes du cuivre (II) $[Cu(L^{12})]^{2+}$ (**12**), $[Cu_2Cl(L^{14})]^{3+}$ (**13**)

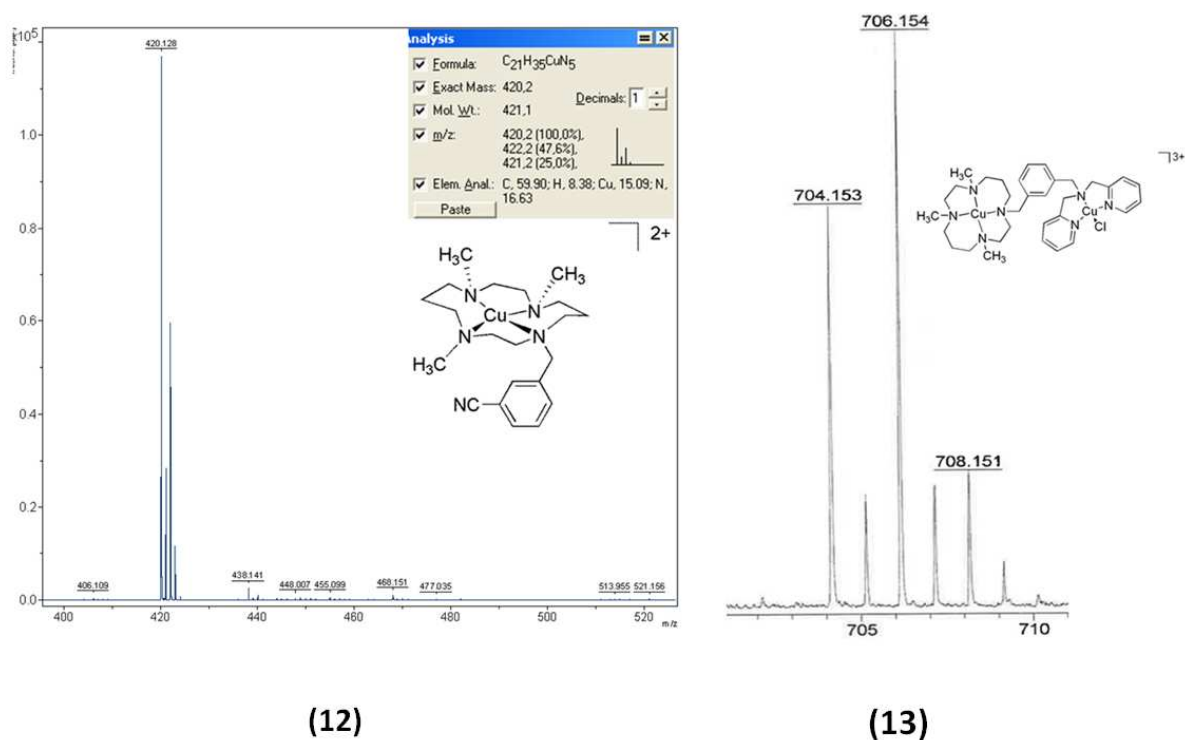


Figure 8. Spectres de masse en MALDI TOF de complexes **12** (A gauche) et **13** (A droite).

Annexe C

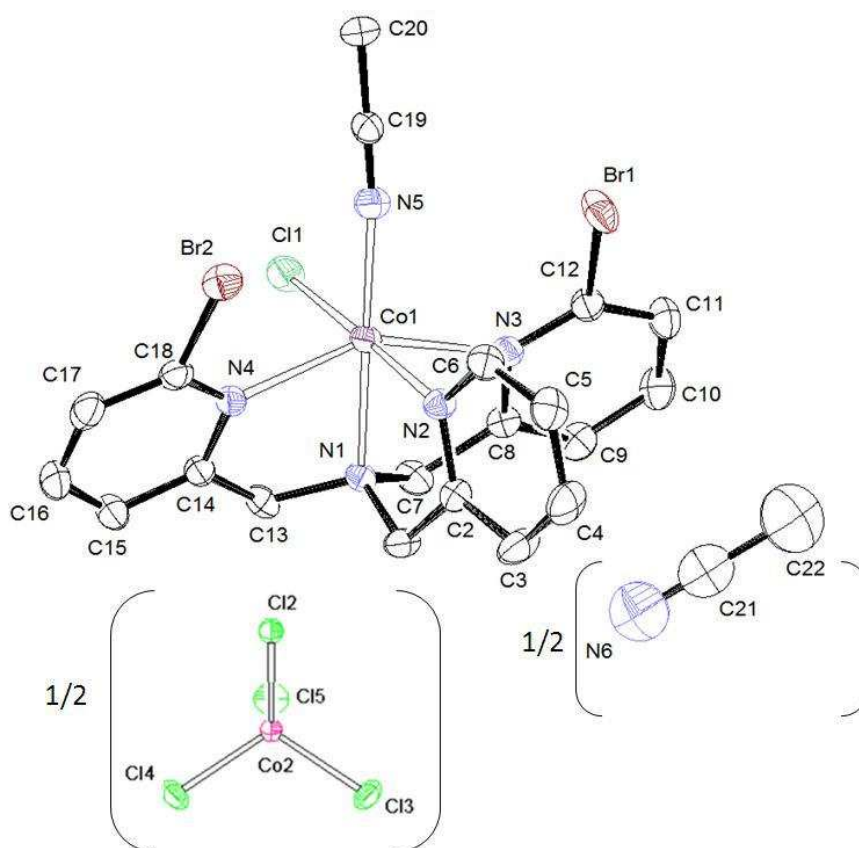
1. Données cristallographiques de $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^3)][\text{CoCl}_4]_{0,5}, 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**15a**).

Figure 1. Structure moléculaire du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^3)][\text{CoCl}_4]_{0,5}, 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**15a**). Les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 1.1. Crystal data and structure refinement for **15a** at 170 K.

Identification code	ma2016-26-a
Empirical formula	C42 H41 Br4 Cl6 Co3 N11
Formula weight	1408.99
Temperature	170 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n m a
Unit cell dimensions	a = 12.2794 (4) Å b = 32.6286 (12) Å c = 12.8273 (4) Å
Volume	5139.4 (3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.821 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.422 mm ⁻¹
F(000)	2772
Crystal colour	Light blue green
Crystal description	Spindle-shaped needle, axis [1 0 0]
Crystal size	0.33 x 0.11 x 0.09 mm
Theta range for data collection	3.39 to 30.51 deg.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 17, -46 ≤ k ≤ 46, -15 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	41108 / 7969 [R(int) = 0.0462]

Completeness to theta = 30.51	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6916 and 0.3231
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7969 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F ²	1.083
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0729
R indices (all data)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.0800
Largest diff. peak and hole	0.734 and -0.419 e.A ⁻³

Table 1.2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **15a** at 170 K.

C1–N1	1.498 (3)	C13–H13B	0.991 (3)
C1–C2	1.511 (4)	C14–N4	1.353 (3)
C1–H1A	0.991 (2)	C14–C15	1.391 (3)
C1–H1B	0.990 (2)	C15–C16	1.386 (4)
C2–N2	1.341 (3)	C15–H15	0.950 (3)
C2–C3	1.386 (4)	C16–C17	1.380 (4)
C3–C4	1.382 (4)	C16–H16	0.951 (3)
C3–H3	0.948 (3)	C17–C18	1.388 (3)
C4–C5	1.380 (4)	C17–H17	0.950 (3)
C4–H4	0.951 (3)	C18–N4	1.333 (3)
C5–C6	1.375 (4)	C18–Br2	1.891 (2)
C5–H5	0.949 (3)	C19–N5	1.136 (3)
C6–N2	1.347 (3)	C19–C20	1.459 (4)
C6–H6	0.951 (3)	C20–H20A	0.981 (3)
C7–N1	1.485 (3)	C20–H20B	0.980 (2)
C7–C8	1.505 (3)	C20–H20C	0.980 (3)
C7–H7A	0.990 (3)	N1–Co1	2.133 (2)
C7–H7B	0.991 (3)	N2–Co1	2.093 (2)
C8–N3	1.349 (3)	N3–Co1	2.302 (2)
C8–C9	1.392 (3)	N4–Co1	2.274 (2)
C9–C10	1.372 (3)	N5–Co1	2.105 (2)
C9–H9	0.951 (3)	C11–Co1	2.367 (1)
C10–C11	1.381 (4)	C14–Co2	2.270 (1)
C10–H10	0.950 (3)	C12–Co2	2.279 (1)
C11–C12	1.386 (4)	C13–Co2	2.276 (1)
C11–H11	0.950 (2)	Co2–C13 ⁱ	2.276 (1)
C12–N3	1.330 (3)	C21–N6	1.135 (8)
C12–Br1	1.902 (2)	C21–C22	1.453 (9)
C13–N1	1.474 (3)	C22–H22A	0.981 (5)
C13–C14	1.506 (3)	C22–H22B	0.980 (3)
C13–H13A	0.990 (3)	C22–H22C	0.980 (7)
N1–C1–C2	114.4 (2)	C16–C17–C18	117.38 (23)
N1–C1–H1A	108.7 (2)	C16–C17–H17	121.30 (27)
C2–C1–H1A	108.66 (21)	C18–C17–H17	121.32 (24)
N1–C1–H1B	108.67 (21)	N4–C18–C17	124.58 (22)
C2–C1–H1B	108.69 (22)	N4–C18–Br2	117.54 (18)
H1A–C1–H1B	107.52 (22)	C17–C18–Br2	117.88 (18)
N2–C2–C3	121.37 (22)	N5–C19–C20	178.81 (28)
N2–C2–C1	118.66 (21)	C19–C20–H20A	109.45 (23)
C3–C2–C1	119.96 (23)	C19–C20–H20B	109.42 (22)
C4–C3–C2	119.64 (24)	H20A–C20–H20B	109.48 (24)
C4–C3–H3	120.18 (27)	C19–C20–H20C	109.48 (23)
C2–C3–H3	120.18 (25)	H20A–C20–H20C	109.50 (25)
C5–C4–C3	118.80 (26)	H20B–C20–H20C	109.50 (24)
C5–C4–H4	120.62 (28)	C13–N1–C7	109.33 (18)
C3–C4–H4	120.59 (26)	C13–N1–C1	110.55 (19)

C6-C5-C4	118.85 (26)	C7-N1-C1	111.80 (19)
C6-C5-H5	120.67 (25)	C13-N1-Co1	108.63 (14)
C4-C5-H5	120.48 (27)	C7-N1-Co1	108.33 (15)
N2-C6-C5	122.68 (23)	C1-N1-Co1	108.13 (14)
N2-C6-H6	118.60 (24)	C2-N2-C6	118.65 (21)
C5-C6-H6	118.72 (26)	C2-N2-Co1	112.79 (16)
N1-C7-C8	112.26 (19)	C6-N2-Co1	127.30 (17)
N1-C7-H7A	109.14 (22)	C12-N3-C8	116.55 (21)
C8-C7-H7A	109.20 (22)	C12-N3-Co1	133.51 (16)
N1-C7-H7B	109.08 (22)	C8-N3-Co1	109.93 (15)
C8-C7-H7B	109.17 (22)	C18-N4-C14	117.24 (21)
H7A-C7-H7B	107.89 (24)	C18-N4-Co1	132.04 (16)
N3-C8-C9	122.48 (22)	C14-N4-Co1	110.30 (15)
N3-C8-C7	117.87 (21)	C19-N5-Co1	172.59 (22)
C9-C8-C7	119.62 (21)	N2-Co1-N5	95.73 (8)
C10-C9-C8	119.10 (23)	N2-Co1-N1	83.43 (8)
C10-C9-H9	120.41 (25)	N5-Co1-N1	179.09 (8)
C8-C9-H9	120.49 (25)	N2-Co1-N4	88.79 (8)
C9-C10-C11	119.54 (24)	N5-Co1-N4	104.52 (8)
C9-C10-H10	120.27 (25)	N1-Co1-N4	75.83 (7)
C11-C10-H10	120.19 (27)	N2-Co1-N3	82.50 (8)
C10-C11-C12	117.20 (24)	N5-Co1-N3	102.58 (8)
C10-C11-H11	121.51 (25)	N1-Co1-N3	77.00 (7)
C12-C11-H11	121.29 (24)	N4-Co1-N3	152.22 (7)
N3-C12-C11	124.99 (23)	N2-Co1-C11	175.81 (6)
N3-C12-Br1	118.29 (18)	N5-Co1-C11	88.01 (7)
C11-C12-Br1	116.72 (19)	N1-Co1-C11	92.83 (6)
N1-C13-C14	110.90 (19)	N4-Co1-C11	92.10 (6)
N1-C13-H13A	109.41 (20)	N3-Co1-C11	94.87 (6)
C14-C13-H13A	109.46 (22)	C14-Co2-C13	107.58 (2)
N1-C13-H13B	109.50 (22)	C14-Co2-C13 ⁱ	107.58 (2)
C14-C13-H13B	109.41 (22)	C13-Co2-C13 ⁱ	112.69 (2)
H13A-C13-H13B	108.11 (24)	C14-Co2-C12	112.26 (4)
N4-C14-C15	122.14 (22)	C13-Co2-C12	108.40 (2)
N4-C14-C13	117.51 (21)	C13 ⁱ -Co2-C12	108.40 (2)
C15-C14-C13	120.33 (21)	N6-C21-C22	178.61 (67)
C16-C15-C14	118.95 (23)	C21-C22-H22A	109.51 (1)
C16-C15-H15	120.54 (27)	C21-C22-H22B	109.49 (0)
C14-C15-H15	120.51 (24)	H22A-C22-H22B	109.5 ()
C17-C16-C15	119.62 (28)	C21-C22-H22C	109.53 (1)
C17-C16-H16	120.18 (26)	H22A-C22-H22C	109.45 (1)
C15-C16-H16	120.20 (25)	H22B-C22-H22C	109.36 (0)

Symmetry codes:

(i) $x, 0.5-y, z.$

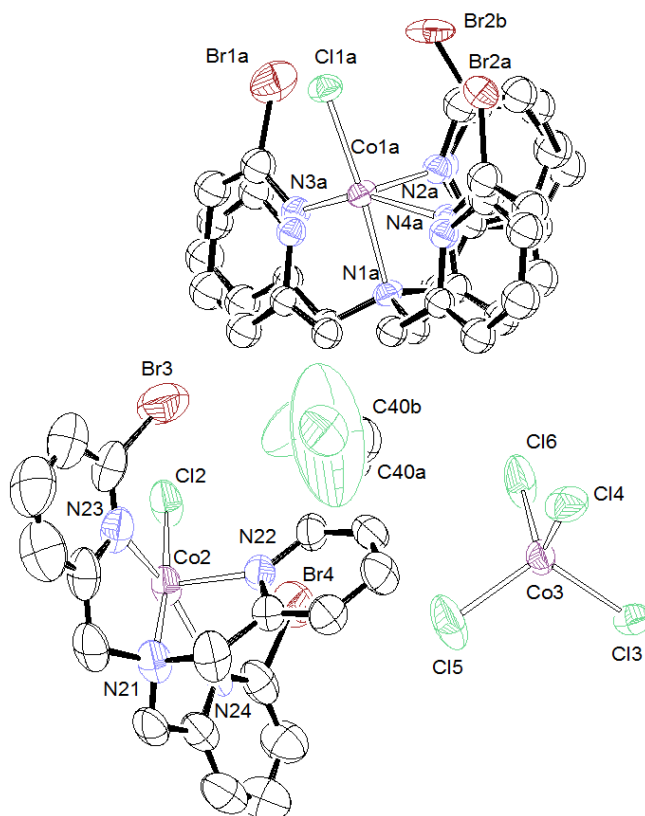
2. Données cristallographiques de $\{[CoCl(L^3)]_2[CoCl_4] \cdot 1CH_2Cl_2\}$ (**15b**):

Figure 2. Présentation ORTEP du complexe **15b**. Trois conformations ; une conformation avec taux d'occupation à 70% (indice 2), Deux conformations avec un taux d'occupation de 15% (indice 1a, 1b); les ellipsoïdes sont représentées de 50%.

Table 2.1. Crystal data and structure refinement for **15b** at 170 K.

Identification code	ma2015-12-b
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ Br ₄ Cl ₁₈ Co ₃ N ₈
Formula weight	1370.75
Temperature	170 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 18.389 (4) Å b = 15.920 (4) Å beta = 97.912 (2) deg. c = 16.707 (4) Å
Volume	4844 (2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.879 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.794 mm ⁻¹
F(000)	2676
Crystal description	Section of a spindle-shaped needle
Crystal colour	Blue
Crystal size	0.40 x 0.26 x 0.20 mm
Theta range for data collection	3.36 to 26.37 deg.
Limiting indices	-22 ≤ h ≤ 22, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20

Reflections collected / unique	54760 / 9869 [R(int) = 0.0778]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4473 and 0.2501
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9869 / 133 / 439
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1882
R indices (all data)	R1 = 0.1009, wR2 = 0.2149
Largest diff. peak and hole	1.846 and -1.103 e.A ⁻³

2

Table 2.2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **15b** at 170 K.

N1A-C13A	1.481 (8)	C1C-C2C	1.443 (30)
N1A-C7A	1.482 (10)	C1C-H1C1	0.988 (34)
N1A-C1A	1.488 (11)	C1C-H1C2	0.995 (46)
N1A-Co1A	2.138 (5)	C2C-C3C	1.389 (35)
C1A-C2A	1.464 (13)	C2C-N2C	1.390 (31)
C1A-H1A1	0.991 (20)	C3C-C4C	1.390 (36)
C1A-H1A2	0.989 (19)	C3C-H3C	0.952 (22)
C2A-C3A	1.39 (1)	C4C-C5C	1.390 (41)
C2A-N2A	1.390 (11)	C4C-H4C	0.95 (3)
C3A-C4A	1.391 (10)	C5C-C6C	1.391 (40)
C3A-H3A	0.949 (7)	C5C-H5C	0.948 (18)
C4A-C5A	1.389 (9)	C6C-N2C	1.389 (35)
C4A-H4A	0.950 (5)	C6C-H6C	0.951 (23)
C5A-C6A	1.390 (9)	C21-C22	1.491 (13)
C5A-H5A	0.951 (6)	C21-N21	1.501 (12)
C6A-N2A	1.391 (10)	C21-H21A	0.991 (10)
C6A-H6A	0.949 (7)	C21-H21X	0.989 (9)
N2A-Co1A	2.029 (7)	C22-N22	1.332 (10)
C7A-C8A	1.446 (7)	C22-C23	1.376 (12)
C7A-H7A1	0.990 (8)	C23-C24	1.391 (13)
C7A-H7A2	0.989 (9)	C23-H23	0.949 (8)
C8A-C9A	1.390 (6)	C24-C25	1.370 (13)
C8A-N3A	1.389 (5)	C24-H24	0.95 (1)
C9A-C10A	1.390 (7)	C25-C26	1.339 (13)
C9A-H9A	0.951 (4)	C25-H25	0.949 (8)
C10A-C11A	1.390 (8)	C26-N22	1.384 (10)
C10A-H10A	0.951 (6)	C26-H26	0.950 (8)
C11A-C12A	1.391 (7)	C27-N21	1.480 (12)
C11A-H11A	0.949 (3)	C27-C28	1.500 (15)
C12A-N3A	1.390 (7)	C27-H27A	0.991 (10)
C12A-Br1A	1.710 (4)	C27-H27X	0.990 (11)
N3A-Co1A	2.220 (5)	C28-N23	1.349 (13)
C13A-C14A	1.430 (9)	C28-C29	1.393 (15)
C13A-H13A	0.990 (8)	C29-C30	1.317 (23)
C13A-H13X	0.991 (7)	C29-H29	0.950 (13)
C14A-C15A	1.391 (7)	C30-C31	1.383 (20)
C14A-N4A	1.390 (6)	C30-H30	0.949 (13)
C15A-C16A	1.388 (7)	C31-C32	1.380 (17)
C15A-H15A	0.950 (4)	C31-H31	0.948 (14)
C16A-C17A	1.391 (7)	C32-N23	1.309 (15)
C16A-H16A	0.950 (3)	C32-Br3	1.886 (12)
C17A-C18A	1.390 (7)	C33-C34	1.474 (14)
C17A-H17A	0.948 (4)	C33-N21	1.476 (12)
C18A-N4A	1.391 (7)	C33-H33A	0.989 (8)
C18A-Br2A	1.755 (4)	C33-H33X	0.992 (9)
N4A-Co1A	2.299 (4)	C34-N24	1.341 (11)
C11A-Co1A	2.351 (2)	C34-C35	1.378 (14)

C11A-Co1A ⁱ	2.447 (2)	C35-C36	1.353 (19)
Co1A-C11A ⁱ	2.447 (2)	C35-H35	0.950 (11)
C1B-C2B	1.439 (39)	C36-C37	1.368 (17)
C1B-H1B1	0.988 (46)	C36-H36	0.950 (13)
C1B-H1B2	0.991 (32)	C37-C38	1.374 (14)
C2B-C3B	1.390 (33)	C37-H37	0.951 (11)
C2B-N2B	1.391 (34)	C38-N24	1.334 (11)
C3B-C4B	1.389 (39)	C38-Br4	1.900 (9)
C3B-H3B	0.951 (22)	N21-Co2	2.137 (7)
C4B-C5B	1.390 (38)	N22-Co2	2.102 (7)
C4B-H4B	0.951 (20)	N23-Co2	2.265 (8)
C5B-C6B	1.390 (45)	N24-Co2	2.274 (7)
C5B-H5B	0.95 (3)	C12-Co2	2.336 (3)
C6B-N2B	1.390 (38)	C12-Co2 ⁱⁱ	2.489 (3)
C6B-H6B	0.951 (23)	Co2-C12 ⁱⁱ	2.489 (3)
C13B-C14B	1.450 (23)	C13-Co3	2.280 (2)
C13B-H13B	0.986 (39)	C14-Co3	2.277 (3)
C13B-H13Y	0.994 (44)	C15-Co3	2.257 (3)
C14B-C15B	1.390 (24)	C16-Co3	2.262 (3)
C14B-N4B	1.390 (23)	C40A-C18A	1.642 (42)
C15B-C16B	1.389 (24)	C40A-C17A	1.663 (26)
C15B-H15B	0.950 (17)	C40A-H40A	0.985 (33)
C16B-C17B	1.390 (22)	C40A-H40X	0.993 (32)
C16B-H16B	0.950 (14)	C40B-C17B	1.651 (31)
C17B-C18B	1.390 (22)	C40B-C18B	1.659 (24)
C17B-H17B	0.951 (13)	C40B-H40B	0.99 (3)
C18B-N4B	1.391 (21)	C40B-H40Y	0.990 (27)
C18B-Br2B	1.761 (14)		
C13A-N1A-C7A	112.86 (50)	C2C-C1C-H1C1	109.98 (217)
C13A-N1A-C1A	110.02 (73)	C2C-C1C-H1C2	109.65 (233)
C7A-N1A-C1A	109.99 (65)	H1C1-C1C-H1C2	108.09 (395)
C13A-N1A-Co1A	108.67 (39)	C3C-C2C-N2C	119.93 (216)
C7A-N1A-Co1A	106.77 (41)	C3C-C2C-C1C	128.36 (202)
C1A-N1A-Co1A	108.38 (50)	N2C-C2C-C1C	111.69 (196)
C2A-C1A-N1A	115.30 (78)	C2C-C3C-C4C	120.11 (226)
C2A-C1A-H1A1	108.43 (119)	C2C-C3C-H3C	120.02 (222)
N1A-C1A-H1A1	108.43 (84)	C4C-C3C-H3C	119.86 (247)
C2A-C1A-H1A2	108.50 (98)	C5C-C4C-C3C	119.96 (226)
N1A-C1A-H1A2	108.54 (85)	C5C-C4C-H4C	119.95 (291)
H1A1-C1A-H1A2	107.38 (194)	C3C-C4C-H4C	120.09 (248)
C3A-C2A-N2A	120.09 (70)	C6C-C5C-C4C	119.94 (282)
C3A-C2A-C1A	123.07 (74)	C6C-C5C-H5C	119.99 (202)
N2A-C2A-C1A	116.61 (78)	C4C-C5C-H5C	120.07 (215)
C2A-C3A-C4A	119.95 (63)	C5C-C6C-N2C	120.04 (216)
C2A-C3A-H3A	120.11 (67)	C5C-C6C-H6C	119.98 (253)
C4A-C3A-H3A	119.94 (76)	N2C-C6C-H6C	119.98 (238)
C5A-C4A-C3A	119.96 (67)	C6C-N2C-C2C	120.02 (213)
C5A-C4A-H4A	120.05 (52)	C22-C21-N21	115.38 (77)
C3A-C4A-H4A	120.00 (59)	C22-C21-H21A	108.40 (82)
C4A-C5A-C6A	120.09 (57)	N21-C21-H21A	108.41 (79)
C4A-C5A-H5A	119.96 (62)	C22-C21-H21X	108.51 (85)
C6A-C5A-H5A	119.95 (61)	N21-C21-H21X	108.47 (70)
N2A-C6A-C5A	119.97 (61)	H21A-C21-H21X	107.41 (92)
N2A-C6A-H6A	119.93 (73)	N22-C22-C23	121.52 (76)
C5A-C6A-H6A	120.11 (63)	N22-C22-C21	119.37 (70)
C6A-N2A-C2A	119.94 (70)	C23-C22-C21	119.10 (75)
C6A-N2A-Co1A	124.79 (51)	C22-C23-C24	118.62 (82)
C2A-N2A-Co1A	114.72 (50)	C22-C23-H23	120.78 (82)
C8A-C7A-N1A	113.24 (50)	C24-C23-H23	120.6 (9)
C8A-C7A-H7A1	108.84 (59)	C25-C24-C23	119.09 (84)

N1A-C7A-H7A1	109.00 (62)	C25-C24-H24	120.48 (97)
C8A-C7A-H7A2	108.85 (60)	C23-C24-H24	120.43 (92)
N1A-C7A-H7A2	108.96 (68)	C26-C25-C24	120.90 (91)
H7A1-C7A-H7A2	107.81 (87)	C26-C25-H25	119.60 (79)
C9A-C8A-N3A	120.05 (35)	C24-C25-H25	119.51 (84)
C9A-C8A-C7A	122.47 (41)	C25-C26-N22	120.3 (7)
N3A-C8A-C7A	117.42 (42)	C25-C26-H26	119.82 (85)
C10A-C9A-C8A	120.02 (42)	N22-C26-H26	119.88 (74)
C10A-C9A-H9A	119.98 (45)	N21-C27-C28	111.54 (79)
C8A-C9A-H9A	120.00 (37)	N21-C27-H27A	109.30 (82)
C9A-C10A-C11A	120.00 (44)	C28-C27-H27A	109.23 (91)
C9A-C10A-H10A	120.03 (48)	N21-C27-H27X	109.33 (84)
C11A-C10A-H10A	119.97 (53)	C28-C27-H27X	109.39 (97)
C10A-C11A-C12A	119.94 (47)	H27A-C27-H27X	107.98 (94)
C10A-C11A-H11A	120.09 (41)	N23-C28-C29	119.82 (91)
C12A-C11A-H11A	119.98 (37)	N23-C28-C27	118.36 (92)
N3A-C12A-C11A	120.06 (41)	C29-C28-C27	121.80 (98)
N3A-C12A-Br1A	122.41 (33)	C30-C29-C28	121.59 (120)
C11A-C12A-Br1A	116.81 (33)	C30-C29-H29	119.27 (160)
C12A-N3A-C8A	119.94 (38)	C28-C29-H29	119.15 (108)
C12A-N3A-Co1A	129.46 (36)	C29-C30-C31	119.16 (156)
C8A-N3A-Co1A	110.07 (26)	C29-C30-H30	120.41 (142)
C14A-C13A-N1A	113.32 (53)	C31-C30-H30	120.44 (128)
C14A-C13A-H13A	108.90 (63)	C32-C31-C30	116.85 (115)
N1A-C13A-H13A	108.92 (60)	C32-C31-H31	121.61 (130)
C14A-C13A-H13X	108.91 (63)	C30-C31-H31	121.54 (147)
N1A-C13A-H13X	108.91 (57)	N23-C32-C31	124.72 (111)
H13A-C13A-H13X	107.73 (73)	N23-C32-Br3	118.88 (86)
C15A-C14A-N4A	119.93 (41)	C31-C32-Br3	116.29 (88)
C15A-C14A-C13A	120.09 (45)	C34-C33-N21	112.24 (77)
N4A-C14A-C13A	119.78 (46)	C34-C33-H33A	109.19 (80)
C14A-C15A-C16A	120.02 (39)	N21-C33-H33A	109.23 (76)
C14A-C15A-H15A	119.86 (46)	C34-C33-H33X	109.16 (82)
C16A-C15A-H15A	120.12 (40)	N21-C33-H33X	109.09 (78)
C17A-C16A-C15A	120.09 (46)	H33A-C33-H33X	107.84 (78)
C17A-C16A-H16A	119.85 (38)	N24-C34-C35	121.72 (84)
C15A-C16A-H16A	120.06 (39)	N24-C34-C33	117.79 (79)
C16A-C17A-C18A	119.89 (41)	C35-C34-C33	120.38 (91)
C16A-C17A-H17A	120.02 (41)	C36-C35-C34	120.59 (114)
C18A-C17A-H17A	120.09 (44)	C36-C35-H35	119.73 (121)
N4A-C18A-C17A	120.04 (39)	C34-C35-H35	119.68 (101)
N4A-C18A-Br2A	119.55 (32)	C35-C36-C37	119.09 (122)
C17A-C18A-Br2A	119.95 (35)	C35-C36-H36	120.40 (135)
C18A-N4A-C14A	120.02 (45)	C37-C36-H36	120.51 (126)
C18A-N4A-Co1A	131.75 (30)	C36-C37-C38	116.96 (104)
C14A-N4A-Co1A	107.99 (28)	C36-C37-H37	121.53 (117)
Co1A-C11A-Co1A ⁱ	94.45 (6)	C38-C37-H37	121.51 (107)
N2A-Co1A-N1A	82.68 (24)	N24-C38-C37	125.5 (9)
N2A-Co1A-N3A	89.24 (27)	N24-C38-Br4	118.73 (66)
N1A-Co1A-N3A	77.53 (18)	C37-C38-Br4	115.71 (72)
N2A-Co1A-N4A	83.76 (28)	C33-N21-C27	110.91 (73)
N1A-Co1A-N4A	77.27 (17)	C33-N21-C21	113.22 (71)
N3A-Co1A-N4A	154.49 (15)	C27-N21-C21	109.75 (70)
N2A-Co1A-C11A	102.55 (20)	C33-N21-Co2	108.21 (51)
N1A-Co1A-C11A	174.77 (15)	C27-N21-Co2	106.80 (56)
N3A-Co1A-C11A	102.12 (12)	C21-N21-Co2	107.68 (48)
N4A-Co1A-C11A	103.34 (12)	C22-N22-C26	119.56 (65)
N2A-Co1A-C11A ⁱ	171.06 (19)	C22-N22-Co2	113.12 (52)
N1A-Co1A-C11A ⁱ	89.24 (14)	C26-N22-Co2	127.10 (49)
N3A-Co1A-C11A ⁱ	92.76 (15)	C32-N23-C28	117.63 (92)
N4A-Co1A-C11A ⁱ	90.75 (15)	C32-N23-Co2	132.68 (74)

C11A-Co1A-C11A ⁱ	85.55 (6)	C28-N23-Co2	109.25 (60)
C2B-C1B-H1B1	109.33 (273)	C38-N24-C34	115.94 (74)
C2B-C1B-H1B2	109.24 (262)	C38-N24-Co2	133.31 (58)
H1B1-C1B-H1B2	108.01 (355)	C34-N24-Co2	110.71 (56)
C3B-C2B-N2B	120.0 (21)	Co2-C12-Co2 ⁱⁱ	94.95 (7)
C3B-C2B-C1B	127.81 (223)	N22-Co2-N21	82.96 (26)
N2B-C2B-C1B	112.17 (228)	N22-Co2-N23	89.53 (26)
C2B-C3B-C4B	120.01 (211)	N21-Co2-N23	77.15 (28)
C2B-C3B-H3B	119.91 (228)	N22-Co2-N24	83.79 (24)
C4B-C3B-H3B	120.08 (248)	N21-Co2-N24	76.99 (26)
C5B-C4B-C3B	120.06 (268)	N23-Co2-N24	153.89 (27)
C5B-C4B-H4B	119.91 (230)	N22-Co2-C12	103.47 (19)
C3B-C4B-H4B	120.03 (217)	N21-Co2-C12	173.42 (20)
C4B-C5B-C6B	119.93 (254)	N23-Co2-C12	101.27 (19)
C4B-C5B-H5B	120.05 (264)	N24-Co2-C12	104.83 (18)
C6B-C5B-H5B	120.02 (286)	N22-Co2-C12 ⁱⁱ	171.14 (18)
N2B-C6B-C5B	120.07 (248)	N21-Co2-C12 ⁱⁱ	88.58 (20)
N2B-C6B-H6B	119.92 (228)	N23-Co2-C12 ⁱⁱ	91.16 (21)
C5B-C6B-H6B	120.01 (281)	N24-Co2-C12 ⁱⁱ	91.76 (19)
C6B-N2B-C2B	119.94 (240)	C12-Co2-C12 ⁱⁱ	85.05 (8)
C14B-C13B-H13B	108.22 (199)	C15-Co3-C16	107.97 (12)
C14B-C13B-H13Y	107.71 (176)	C15-Co3-C14	112.06 (11)
H13B-C13B-H13Y	107.25 (404)	C16-Co3-C14	110.25 (10)
C15B-C14B-N4B	119.99 (155)	C15-Co3-C13	111.23 (10)
C15B-C14B-C13B	118.67 (145)	C16-Co3-C13	110.67 (9)
N4B-C14B-C13B	120.46 (156)	C14-Co3-C13	104.68 (9)
C14B-C15B-C16B	120.02 (145)	C18A-C40A-C17A	112.01 (176)
C14B-C15B-H15B	119.97 (166)	C18A-C40A-H40A	109.10 (279)
C16B-C15B-H15B	120.02 (175)	C17A-C40A-H40A	109.49 (181)
C15B-C16B-C17B	119.98 (166)	C18A-C40A-H40X	109.14 (239)
C15B-C16B-H16B	120.08 (144)	C17A-C40A-H40X	109.03 (187)
C17B-C16B-H16B	119.93 (140)	H40A-C40A-H40X	107.99 (323)
C18B-C17B-C16B	120.04 (141)	C17B-C40B-C18B	112.07 (146)
C18B-C17B-H17B	119.93 (144)	C17B-C40B-H40B	109.12 (205)
C16B-C17B-H17B	120.04 (148)	C18B-C40B-H40B	109.29 (166)
C17B-C18B-N4B	119.96 (129)	C17B-C40B-H40Y	109.22 (181)
C17B-C18B-Br2B	122.30 (116)	C18B-C40B-H40Y	109.22 (176)
N4B-C18B-Br2B	117.32 (117)	H40B-C40B-H40Y	107.82 (293)
C18B-N4B-C14B	120.00 (153)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z

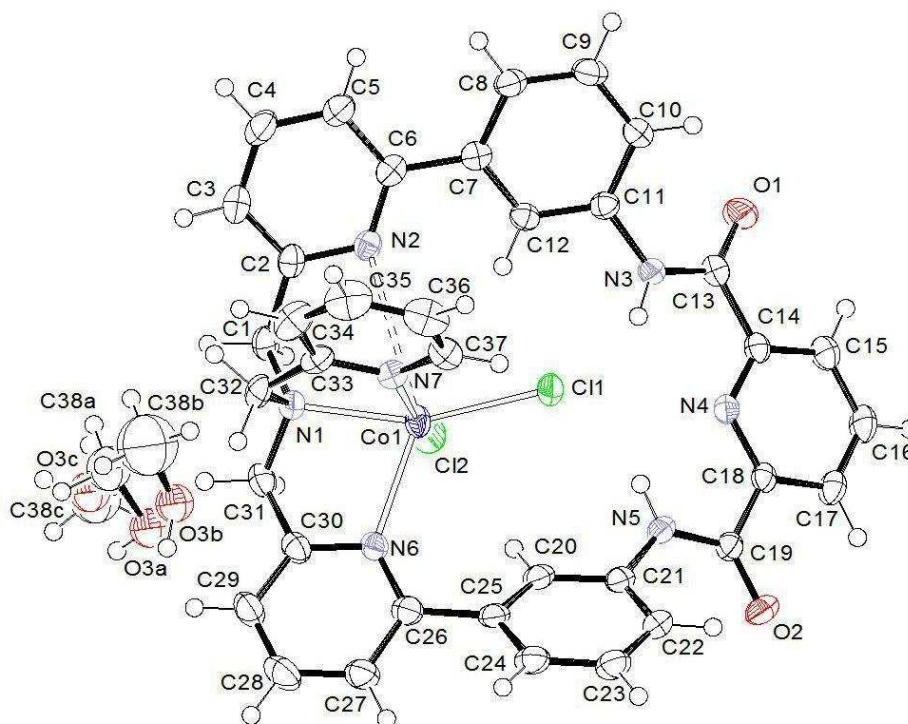
3. Données cristallographique du complexe $[\text{CoCl}_2(\text{L}^5)]$ (**16**)

Figure 3. Vue ORTEP du complexe **16**; les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 3.1. Crystal data and structure refinement for **16** at 170 K.

Identification code	ma2015-25-b
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₃ Cl ₂ Co N ₇ O ₃
Formula weight	765.54
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 2 ₁ /n 1
Unit cell dimensions	a = 12.4894(5) Å b = 20.5128(7) Å beta = 112.657(4) deg. c = 14.6550(6) Å
Volume	3464.8(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.468 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.699 mm ⁻¹
F(000)	1580
Crystal description	Polyhedral block
Crystal colour	Light blue
Crystal size	0.26 x 0.17 x 0.11 mm
Theta range for data collection	3.34 to 26.37 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	21486 / 7080 [R(int) = 0.0442]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9270 and 0.8391

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7080 / 12 / 472
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1050
R indices (all data)	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1157
Largest diff. peak and hole	0.946 and -0.521 e.A ⁻³

Table 3.2. Selected geometric parameters (Å, °)

C1-N1	1.485 (4)	C25-C26	1.481 (4)
C1-C2	1.507 (4)	C26-N6	1.353 (4)
C1-H1A	0.990 (3)	C26-C27	1.400 (5)
C1-H1B	0.991 (3)	C27-C28	1.369 (5)
C2-N2	1.341 (4)	C27-H27	0.950 (3)
C2-C3	1.382 (5)	C28-C29	1.375 (5)
C3-C4	1.377 (5)	C28-H28	0.950 (4)
C3-H3	0.949 (3)	C29-C30	1.382 (5)
C4-C5	1.379 (4)	C29-H29	0.951 (3)
C4-H4	0.950 (4)	C30-N6	1.354 (4)
C5-C6	1.391 (4)	C30-C31	1.496 (4)
C5-H5	0.949 (3)	C31-N1	1.475 (4)
C6-N2	1.343 (4)	C31-H31A	0.989 (3)
C6-C7	1.488 (4)	C31-H31B	0.990 (3)
C7-C12	1.397 (4)	C32-N1	1.482 (4)
C7-C8	1.400 (4)	C32-C33	1.491 (4)
C8-C9	1.379 (4)	C32-H32A	0.991 (3)
C8-H8	0.950 (3)	C32-H32B	0.989 (3)
C9-C10	1.382 (4)	C33-N7	1.340 (4)
C9-H9	0.950 (3)	C33-C34	1.384 (5)
C10-C11	1.391 (4)	C34-C35	1.376 (5)
C10-H10	0.949 (3)	C34-H34	0.950 (3)
C11-C12	1.385 (4)	C35-C36	1.381 (6)
C11-N3	1.420 (4)	C35-H35	0.950 (4)
C12-H12	0.950 (3)	C36-C37	1.372 (5)
C13-O1	1.220 (4)	C36-H36	0.950 (3)
C13-N3	1.348 (4)	C37-N7	1.345 (4)
C13-C14	1.508 (4)	C37-H37	0.951 (3)
C14-N4	1.338 (4)	N1-Co1	2.174 (4)
C14-C15	1.382 (5)	N3-H3A	0.880 (3)
C15-C16	1.377 (4)	N5-H5A	0.881 (2)
C15-H15	0.950 (3)	N6-Co1	2.283 (4)
C16-C17	1.379 (5)	N7-Co1	2.137 (4)
C16-H16	0.950 (3)	C11-Co1	2.344 (2)
C17-C18	1.388 (5)	C12-Co1	2.329 (2)
C17-H17	0.950 (3)	C38A-O3A	1.469 (10)
C18-N4	1.339 (4)	C38A-H38A	0.981 (12)
C18-C19	1.503 (5)	C38A-H38B	0.978 (12)
C19-O2	1.220 (3)	C38A-H38C	0.981 (11)
C19-N5	1.349 (5)	O3A-H3A1	0.839 (6)
C20-C25	1.387 (4)	C38B-O3B	1.428 (18)
C20-C21	1.390 (4)	C38B-H38D	0.981 (22)
C20-H20	0.951 (3)	C38B-H38E	0.980 (23)
C21-C22	1.386 (4)	C38B-H38F	0.980 (24)
C21-N5	1.413 (4)	O3B-H3B	0.840 (9)
C22-C23	1.385 (4)	C38C-O3C	1.327 (16)
C22-H22	0.950 (3)	C38C-H38G	0.980 (15)
C23-C24	1.383 (4)	C38C-H38H	0.981 (13)
C23-H23	0.951 (3)	C38C-H38I	0.980 (17)
C24-C25	1.402 (4)	O3C-H3C	0.840 (9)
C24-H24	0.950 (3)		

N1-C1-C2	115.74 (22)	N6-C26-C25	118.69 (25)
N1-C1-H1A	108.36 (23)	C27-C26-C25	119.87 (25)
C2-C1-H1A	108.36 (23)	C28-C27-C26	120.13 (26)
N1-C1-H1B	108.31 (23)	C28-C27-H27	119.98 (30)
C2-C1-H1B	108.43 (23)	C26-C27-H27	119.89 (27)
H1A-C1-H1B	107.35 (25)	C27-C28-C29	118.69 (31)
N2-C2-C3	122.81 (24)	C27-C28-H28	120.71 (28)
N2-C2-C1	116.49 (23)	C29-C28-H28	120.60 (35)
C3-C2-C1	120.39 (24)	C28-C29-C30	119.23 (31)
C4-C3-C2	118.25 (27)	C28-C29-H29	120.41 (33)
C4-C3-H3	120.93 (27)	C30-C29-H29	120.37 (28)
C2-C3-H3	120.83 (27)	N6-C30-C29	122.94 (25)
C3-C4-C5	119.60 (27)	N6-C30-C31	116.60 (24)
C3-C4-H4	120.09 (36)	C29-C30-C31	120.39 (26)
C5-C4-H4	120.31 (28)	N1-C31-C30	111.21 (22)
C4-C5-C6	119.06 (26)	N1-C31-H31A	109.41 (24)
C4-C5-H5	120.51 (28)	C30-C31-H31A	109.39 (25)
C6-C5-H5	120.43 (27)	N1-C31-H31B	109.44 (24)
N2-C6-C5	121.50 (25)	C30-C31-H31B	109.35 (25)
N2-C6-C7	116.59 (23)	H31A-C31-H31B	108.00 (25)
C5-C6-C7	121.90 (24)	N1-C32-C33	112.71 (22)
C12-C7-C8	118.27 (25)	N1-C32-H32A	109.05 (22)
C12-C7-C6	119.51 (24)	C33-C32-H32A	109.00 (24)
C8-C7-C6	122.20 (24)	N1-C32-H32B	109.06 (22)
C9-C8-C7	120.65 (25)	C33-C32-H32B	109.06 (25)
C9-C8-H8	119.68 (27)	H32A-C32-H32B	107.83 (26)
C7-C8-H8	119.67 (27)	N7-C33-C34	122.53 (25)
C8-C9-C10	121.01 (26)	N7-C33-C32	116.55 (24)
C8-C9-H9	119.43 (27)	C34-C33-C32	120.79 (26)
C10-C9-H9	119.56 (27)	C35-C34-C33	119.23 (31)
C9-C10-C11	118.81 (25)	C35-C34-H34	120.39 (31)
C9-C10-H10	120.69 (27)	C33-C34-H34	120.37 (28)
C11-C10-H10	120.50 (27)	C34-C35-C36	118.64 (32)
C12-C11-C10	120.73 (25)	C34-C35-H35	120.71 (35)
C12-C11-N3	118.01 (23)	C36-C35-H35	120.65 (40)
C10-C11-N3	121.14 (24)	C37-C36-C35	118.87 (35)
C11-C12-C7	120.48 (24)	C37-C36-H36	120.59 (33)
C11-C12-H12	119.75 (25)	C35-C36-H36	120.54 (35)
C7-C12-H12	119.77 (26)	N7-C37-C36	123.30 (27)
O1-C13-N3	125.17 (25)	N7-C37-H37	118.39 (27)
O1-C13-C14	119.90 (25)	C36-C37-H37	118.31 (29)
N3-C13-C14	114.93 (23)	C31-N1-C32	108.7 (2)
N4-C14-C15	123.00 (24)	C31-N1-C1	107.26 (21)
N4-C14-C13	117.45 (23)	C32-N1-C1	110.35 (20)
C15-C14-C13	119.54 (24)	C31-N1-Co1	104.22 (15)
C16-C15-C14	118.76 (25)	C32-N1-Co1	110.75 (15)
C16-C15-H15	120.60 (27)	C1-N1-Co1	115.16 (16)
C14-C15-H15	120.65 (26)	C2-N2-C6	118.61 (23)
C15-C16-C17	119.33 (25)	C13-N3-C11	125.91 (22)
C15-C16-H16	120.32 (27)	C13-N3-H3A	117.02 (22)
C17-C16-H16	120.35 (27)	C11-N3-H3A	117.08 (23)
C16-C17-C18	118.20 (25)	C14-N4-C18	117.47 (23)
C16-C17-H17	120.94 (27)	C19-N5-C21	126.45 (23)
C18-C17-H17	120.87 (27)	C19-N5-H5A	116.79 (24)
N4-C18-C17	123.23 (24)	C21-N5-H5A	116.76 (24)
N4-C18-C19	117.63 (23)	C26-N6-C30	117.50 (24)
C17-C18-C19	119.14 (23)	C26-N6-Co1	133.21 (19)
O2-C19-N5	125.18 (26)	C30-N6-Co1	108.43 (17)
O2-C19-C18	121.34 (25)	C33-N7-C37	117.34 (23)
N5-C19-C18	113.48 (23)	C33-N7-Co1	116.53 (18)

C25-C20-C21	121.00 (25)	C37-N7-Co1	125.92 (18)
C25-C20-H20	119.51 (27)	N7-Co1-N1	78.26 (8)
C21-C20-H20	119.49 (27)	N7-Co1-N6	98.36 (9)
C22-C21-C20	120.31 (26)	N1-Co1-N6	78.80 (8)
C22-C21-N5	122.10 (25)	N7-Co1-C12	161.10 (6)
C20-C21-N5	117.38 (24)	N1-Co1-C12	91.72 (6)
C23-C22-C21	119.08 (26)	N6-Co1-C12	95.30 (6)
C23-C22-H22	120.43 (27)	N7-Co1-C11	90.35 (6)
C21-C22-H22	120.50 (29)	N1-Co1-C11	158.75 (6)
C24-C23-C22	120.80 (25)	N6-Co1-C11	121.00 (6)
C24-C23-H23	119.54 (29)	C12-Co1-C11	93.77 (3)
C22-C23-H23	119.66 (28)	O3B-C38B-H38D	109.38 (164)
C23-C24-C25	120.52 (27)	O3B-C38B-H38E	109.47 (177)
C23-C24-H24	119.76 (27)	H38D-C38B-H38E	109.51 (210)
C25-C24-H24	119.72 (27)	O3B-C38B-H38F	109.42 (175)
C20-C25-C24	118.19 (25)	H38D-C38B-H38F	109.48 (199)
C20-C25-C26	119.90 (24)	H38E-C38B-H38F	109.57 (209)
C24-C25-C26	121.88 (26)	C38B-O3B-H3B	109.45 (107)
N6-C26-C27	121.31 (25)		

4. Données cristallographiques de $[\text{CoCl}(\text{L}^{12})], 0.5[\text{CoCl}_4], 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (17)

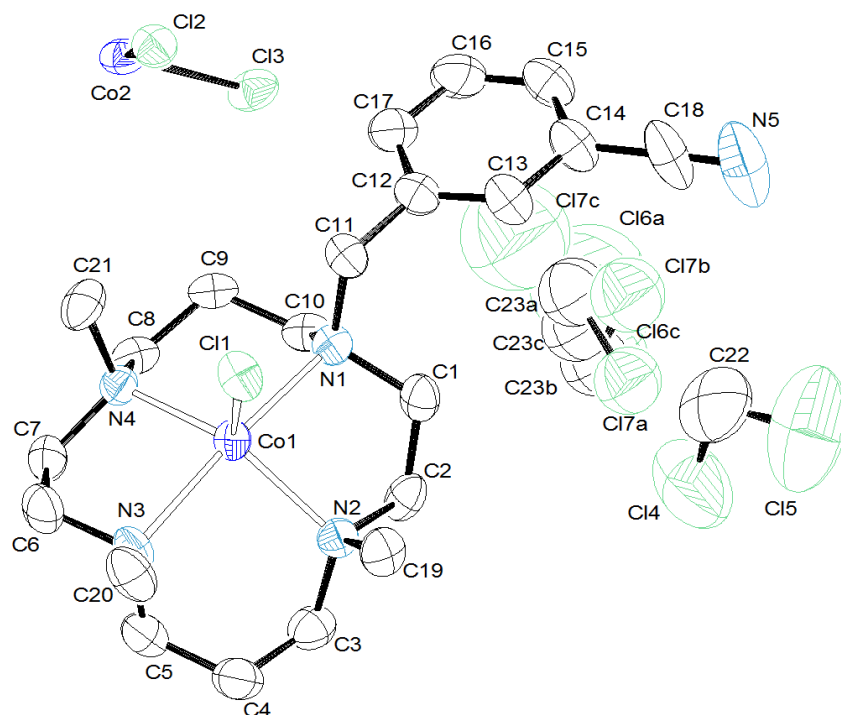


Figure 4. Représentation ORTEP du complexe **17**, les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté; les ellipsoïdes sont représentés avec un seuil de probabilité de 50%.

Table 4.1. Crystal data and structure refinement for **17** at 170 K.

Identification code	amcotmcbnnc-e
Empirical formula	C46 H78 Cl14 Co3 N10
Formula weight	1444.27
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 23.3985(8) Å b = 16.4355(5) Å β = 97.564(3) deg. c = 16.8527(5) Å
Volume	6424.6(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.493 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.388 mm ⁻¹
F(000)	2972
Crystal size	0.51 x 0.24 x 0.20 mm
Crystal colour	Dark blue
Crystal shape	Rhombohedral
Theta range for data collection	2.97 to 26.37 deg.
Limiting indices	-29<=h<=29, -20<=k<=20, -15<=l<=21
Reflections collected / unique	24123 / 6557 [R(int) = 0.0359]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7687 and 0.5379
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6557 / 34 / 340
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1619
R indices (all data)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1786
Largest diff. peak and hole	0.821 and -0.984 e.Å ⁻³

Table 4.2. Selected geometric parameters (Å, °)

C23A–C16A	1.644(44)	C10–H10A	0.990(4)
C23A–C17A	1.673(29)	C10–H10B	0.990(5)
C23A–H23A	0.991(31)	C11–N1	1.498(6)
C23A–H23B	0.990(34)	C11–C12	1.516(7)
C23B–C17B	1.648(19)	C11–H11A	0.990(5)
C23B–C16B	1.718(16)	C11–H11B	0.990(5)
C23B–H23C	0.988(16)	C12–C13	1.389(7)
C23B–H23D	0.991(18)	C12–C17	1.407(7)
C23C–C17C	1.614(30)	C13–C14	1.393(7)
C23C–C16C	1.722(32)	C13–H13	0.951(5)
C23C–H23E	0.990(32)	C14–C15	1.384(7)
C23C–H23F	0.990(42)	C14–C18	1.444(8)
C1–C2	1.503(7)	C15–C16	1.372(8)
C1–N1	1.504(6)	C15–H15	0.949(5)
C1–H1A	0.989(5)	C16–C17	1.387(7)
C1–H1B	0.990(5)	C16–H16	0.950(5)
C2–N2	1.493(6)	C17–H17	0.949(5)
C2–H2A	0.991(5)	C18–N5	1.141(10)
C2–H2B	0.990(5)	C19–N2	1.490(6)
C3–N2	1.488(7)	C19–H19A	0.981(5)
C3–C4	1.507(7)	C19–H19B	0.980(5)
C3–H3A	0.989(5)	C19–H19C	0.979(5)
C3–H3B	0.990(5)	C20–N3	1.479(6)

C4-C5	1.515 (7)	C20-H20A	0.980 (7)
C4-H4A	0.990 (5)	C20-H20B	0.979 (6)
C4-H4B	0.991 (5)	C20-H20C	0.980 (5)
C5-N3	1.493 (7)	C21-N4	1.492 (6)
C5-H5A	0.991 (5)	C21-H21A	0.980 (5)
C5-H5B	0.991 (5)	C21-H21B	0.980 (5)
C6-N3	1.496 (6)	C21-H21C	0.980 (5)
C6-C7	1.500 (7)	N1-Co1	2.255 (3)
C6-H6A	0.991 (5)	N2-Co1	2.129 (4)
C6-H6B	0.989 (5)	N3-Co1	2.253 (4)
C7-N4	1.502 (6)	N4-Co1	2.120 (5)
C7-H7A	0.990 (5)	C11-Co1	2.298 (3)
C7-H7B	0.989 (5)	C12-Co2	2.274 (2)
C8-C9	1.498 (7)	C13-Co2	2.275 (2)
C8-N4	1.496 (6)	Co2-C12 ⁱ	2.274 (2)
C8-H8A	0.990 (5)	Co2-C13 ⁱ	2.275 (2)
C8-H8B	0.991 (5)	C22-C15	1.68 (1)
C9-C10	1.518 (6)	C22-C14	1.735 (11)
C9-H9A	0.989 (4)	C22-H22A	0.989 (9)
C9-H9B	0.989 (5)	C22-H22B	0.991 (9)
C10-N1	1.483 (6)		
C16A-C23A-C17A	112.76 (208)	C13-C12-C17	117.59 (43)
C16A-C23A-H23A	109.01 (242)	C13-C12-C11	121.40 (42)
C17A-C23A-H23A	109.05 (216)	C17-C12-C11	121.00 (43)
C16A-C23A-H23B	108.96 (265)	C12-C13-C14	121.02 (44)
C17A-C23A-H23B	109.07 (201)	C12-C13-H13	119.51 (47)
H23A-C23A-H23B	107.88 (324)	C14-C13-H13	119.47 (48)
C17B-C23B-C16B	112.95 (95)	C15-C14-C13	120.68 (46)
C17B-C23B-H23C	109.02 (127)	C15-C14-C18	119.30 (47)
C16B-C23B-H23C	109.06 (115)	C13-C14-C18	120.02 (45)
C17B-C23B-H23D	108.98 (138)	C16-C15-C14	118.86 (46)
C16B-C23B-H23D	108.88 (121)	C16-C15-H15	120.63 (49)
H23C-C23B-H23D	107.83 (165)	C14-C15-H15	120.51 (48)
C17C-C23C-C16C	111.38 (152)	C15-C16-C17	121.24 (50)
C17C-C23C-H23E	109.33 (201)	C15-C16-H16	119.51 (56)
C16C-C23C-H23E	109.36 (220)	C17-C16-H16	119.26 (48)
C17C-C23C-H23F	109.39 (218)	C16-C17-C12	120.60 (45)
C16C-C23C-H23F	109.35 (259)	C16-C17-H17	119.71 (49)
H23E-C23C-H23F	107.96 (348)	C12-C17-H17	119.69 (47)
C2-C1-N1	111.78 (39)	N5-C18-C14	178.41 (77)
C2-C1-H1A	109.31 (43)	N2-C19-H19A	109.49 (41)
N1-C1-H1A	109.16 (41)	N2-C19-H19B	109.56 (39)
C2-C1-H1B	109.29 (42)	H19A-C19-H19B	109.38 (46)
N1-C1-H1B	109.18 (40)	N2-C19-H19C	109.5 (4)
H1A-C1-H1B	108.05 (46)	H19A-C19-H19C	109.42 (47)
N2-C2-C1	111.32 (38)	H19B-C19-H19C	109.48 (47)
N2-C2-H2A	109.38 (41)	N3-C20-H20A	109.47 (44)
C1-C2-H2A	109.37 (42)	N3-C20-H20B	109.43 (42)
N2-C2-H2B	109.41 (41)	H20A-C20-H20B	109.50 (63)
C1-C2-H2B	109.36 (44)	N3-C20-H20C	109.51 (42)
H2A-C2-H2B	107.93 (45)	H20A-C20-H20C	109.48 (51)
N2-C3-C4	116.16 (39)	H20B-C20-H20C	109.44 (48)
N2-C3-H3A	108.23 (41)	N4-C21-H21A	109.52 (42)
C4-C3-H3A	108.30 (43)	N4-C21-H21B	109.42 (41)
N2-C3-H3B	108.24 (40)	H21A-C21-H21B	109.43 (45)
C4-C3-H3B	108.21 (43)	N4-C21-H21C	109.57 (42)
H3A-C3-H3B	107.39 (45)	H21A-C21-H21C	109.45 (46)
C3-C4-C5	113.79 (41)	H21B-C21-H21C	109.45 (47)
C3-C4-H4A	108.83 (43)	C10-N1-C11	112.07 (32)
C5-C4-H4A	108.75 (42)	C10-N1-C1	108.99 (31)

C3-C4-H4B	108.81 (43)	C11-N1-C1	108.04 (34)
C5-C4-H4B	108.77 (44)	C10-N1-Co1	109.27 (26)
H4A-C4-H4B	107.72 (45)	C11-N1-Co1	115.37 (26)
N3-C5-C4	114.91 (40)	C1-N1-Co1	102.53 (25)
N3-C5-H5A	108.58 (41)	C3-N2-C19	109.34 (34)
C4-C5-H5A	108.55 (42)	C3-N2-C2	106.62 (34)
N3-C5-H5B	108.55 (41)	C19-N2-C2	108.41 (34)
C4-C5-H5B	108.62 (42)	C3-N2-Co1	117.44 (27)
H5A-C5-H5B	107.38 (46)	C19-N2-Co1	107.79 (26)
N3-C6-C7	110.92 (38)	C2-N2-Co1	106.92 (26)
N3-C6-H6A	109.30 (42)	C20-N3-C5	108.80 (36)
C7-C6-H6A	109.48 (43)	C20-N3-C6	107.77 (35)
N3-C6-H6B	109.41 (40)	C5-N3-C6	108.57 (34)
C7-C6-H6B	109.53 (43)	C20-N3-Co1	115.67 (26)
H6A-C6-H6B	108.15 (46)	C5-N3-Co1	112.58 (26)
C6-C7-N4	111.27 (38)	C6-N3-Co1	103.00 (26)
C6-C7-H7A	109.37 (42)	C21-N4-C8	107.36 (34)
N4-C7-H7A	109.37 (39)	C21-N4-C7	109.58 (34)
C6-C7-H7B	109.37 (42)	C8-N4-C7	107.33 (33)
N4-C7-H7B	109.40 (39)	C21-N4-Co1	109.62 (26)
H7A-C7-H7B	108.00 (47)	C8-N4-Co1	116.06 (26)
C9-C8-N4	114.50 (39)	C7-N4-Co1	106.77 (26)
C9-C8-H8A	108.66 (40)	N4-Co1-N2	140.22 (13)
N4-C8-H8A	108.64 (40)	N4-Co1-N3	83.49 (13)
C9-C8-H8B	108.65 (39)	N2-Co1-N3	91.15 (13)
N4-C8-H8B	108.58 (40)	N4-Co1-N1	93.79 (12)
H8A-C8-H8B	107.59 (47)	N2-Co1-N1	83.72 (12)
C8-C9-C10	114.89 (37)	N3-Co1-N1	168.40 (12)
C8-C9-H9A	108.50 (37)	N4-Co1-C11	109.06 (10)
C10-C9-H9A	108.58 (29)	N2-Co1-C11	110.68 (10)
C8-C9-H9B	108.49 (43)	N3-Co1-C11	95.17 (10)
C10-C9-H9B	108.57 (36)	N1-Co1-C11	96.37 (9)
H9A-C9-H9B	107.58 (40)	C12 ⁱ -Co2-C12	106.59 (4)
N1-C10-C9	114.14 (35)	C12 ⁱ -Co2-C13 ⁱ	108.86 (4)
N1-C10-H10A	108.66 (36)	C12-Co2-C13 ⁱ	114.36 (4)
C9-C10-H10A	108.74 (29)	C12 ⁱ -Co2-C13	114.36 (4)
N1-C10-H10B	108.76 (41)	C12-Co2-C13	108.86 (4)
C9-C10-H10B	108.73 (38)	C13 ⁱ -Co2-C13	104.03 (4)
H10A-C10-H10B	107.62 (39)	C15-C22-C14	114.98 (57)
N1-C11-C12	115.19 (38)	C15-C22-H22A	108.63 (70)
N1-C11-H11A	108.47 (39)	C14-C22-H22A	108.44 (68)
C12-C11-H11A	108.47 (43)	C15-C22-H22B	108.58 (69)
N1-C11-H11B	108.50 (41)	C14-C22-H22B	108.40 (67)
C12-C11-H11B	108.48 (42)	H22A-C22-H22B	107.58 (92)
H11A-C11-H11B	107.46 (44)		

Symmetry codes:

(i) -x, y, 0.5-z.

5. Caractérisation spectroscopique de complexes 15, 16 et 17

➤ Spectrométrie de masse de 15, 16 et 17

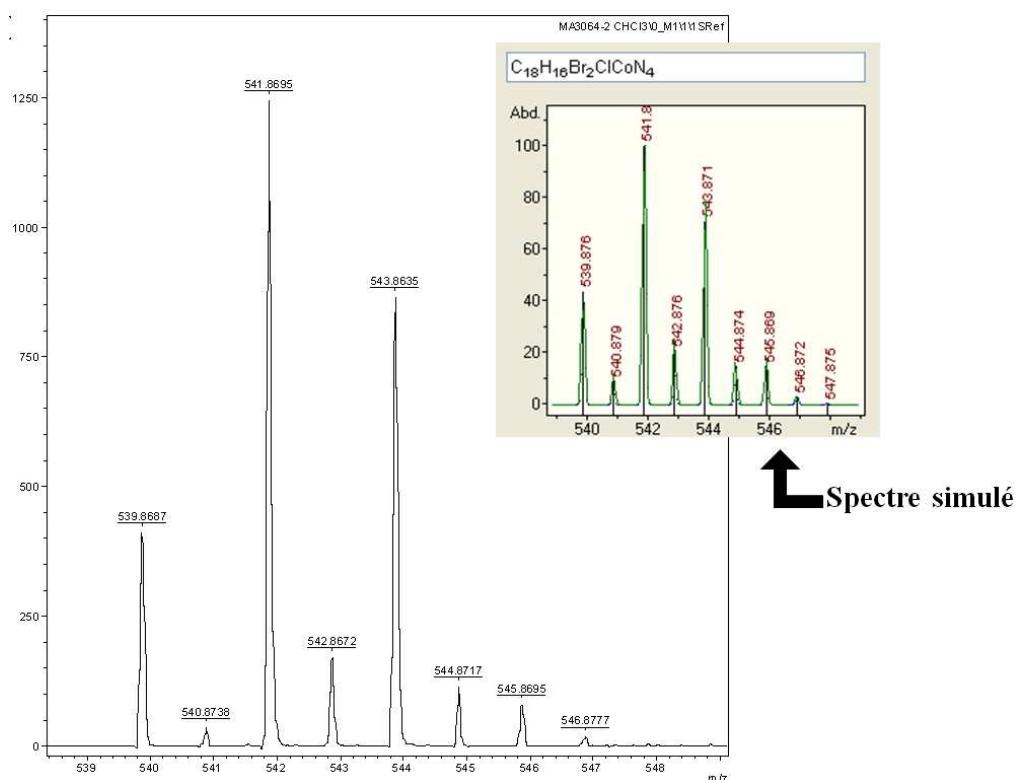


Figure 5. Spectre de masse du complexe **15**, en mode positif dans le chloroforme. (Insert) Spectre simulé.

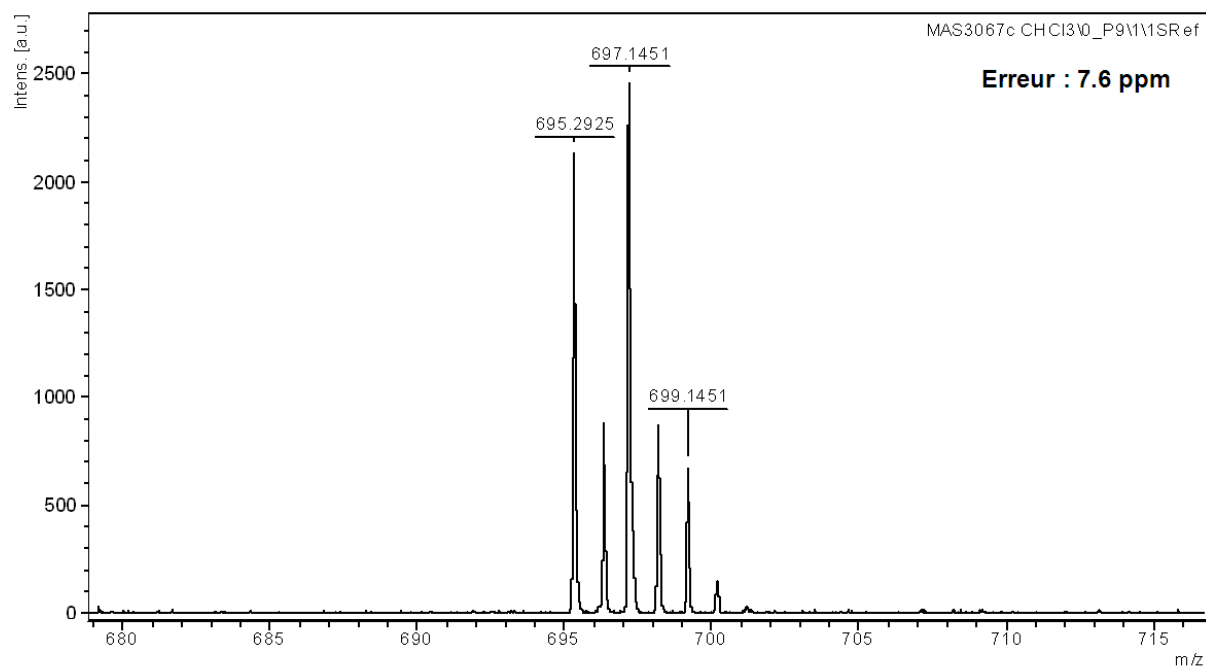


Figure 6. Spectre de masse du complexe **16**, en mode positif dans le chloroforme.

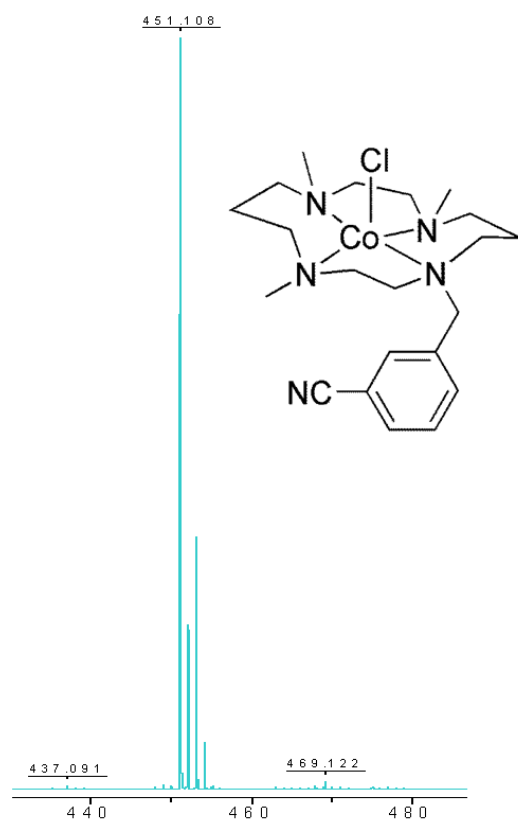


Figure 7. Spectre de masse du complexe **17**, enregistré en Maldi TOF (Mode d'analyse positif en lowmass), dans le chloroforme.

➤ UV-visible des complexes **15**, **16** et **17**

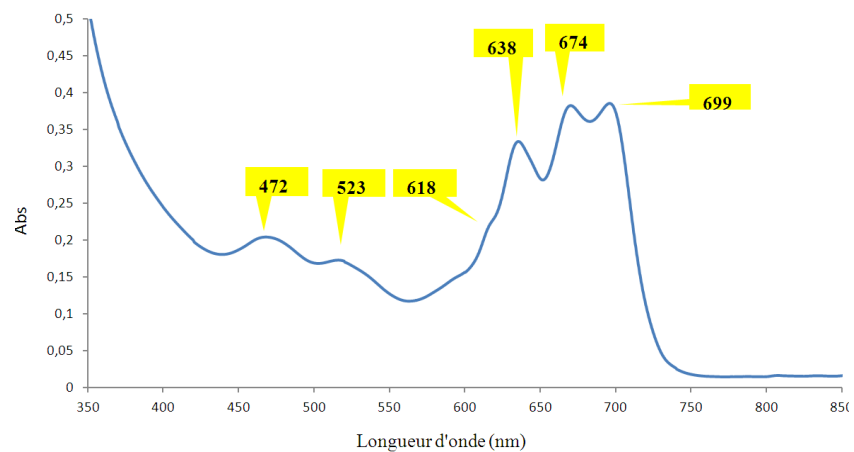


Figure 6. Spectre UV-visible du complexe **15**, ($[Co^{II}] = 2 \text{ mM}$), dans l'acétonitrile.

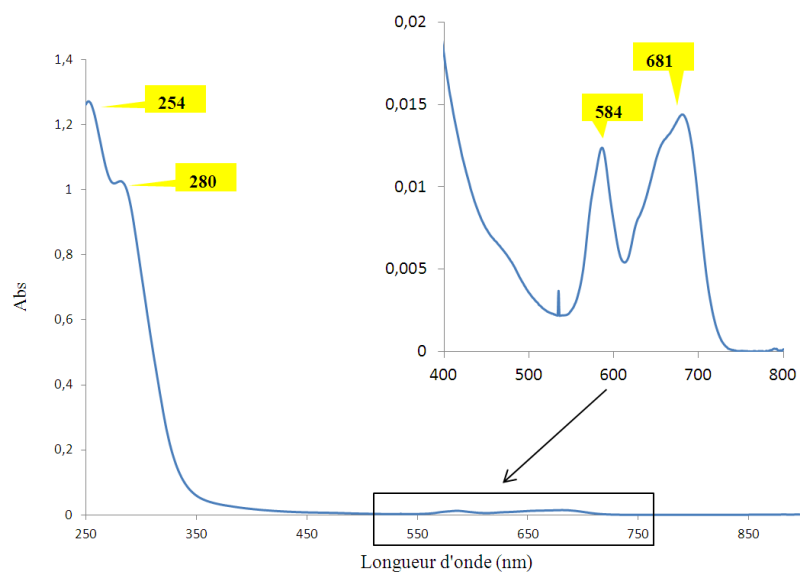


Figure 7. Spectre UV-visible du complexe 16 (0,6 mM), dans l'acétonitrile.

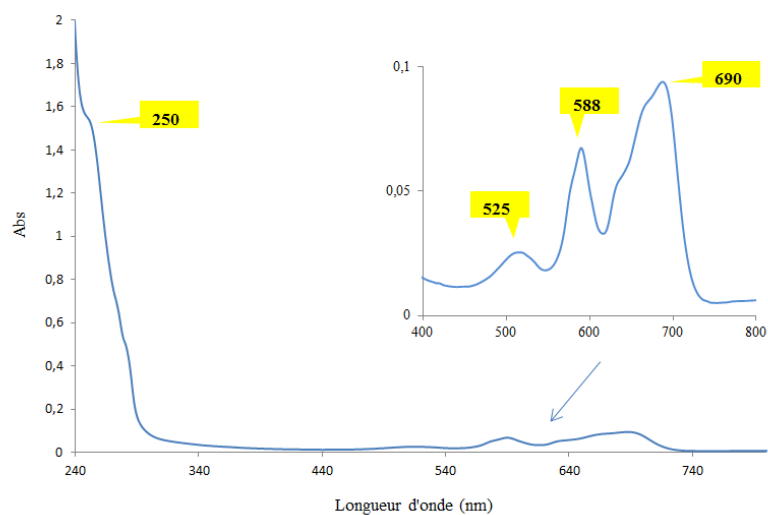


Figure 8. Spectre UV-visible du complexe 17 (0,5 mM) dans l'acétonitrile.

Titre : Réactivité biomimétique du dioxygène au sein de complexes du fer et du cuivre en vue de l'activation des liaisons C-H.

Résumé

L'oxydation catalytique des liaisons C-H, en condition aérobie est l'une des réactions « phare » de la chimie, aussi bien d'un point de vue fondamental qu'industriel. Le principal défi consiste en l'utilisation de l'oxygène moléculaire comme oxydant « vert » pour l'activation de ces liaisons C-H. De nombreuses métalloprotéines, telles que les mono-oxygénases (Fe, Cu), sont capables de réaliser ces réactions dans des conditions douces. Une stratégie actuelle consiste à développer des systèmes synthétiques capables de reproduire de manière efficace les propriétés catalytiques de ces enzymes. L'objectif principal de nos travaux a été de synthétiser et de caractériser des modèles de mono-oxygénases solubles (sMMO) et membranaires (pMMO). Deux approches ont été développées. La première a consisté à élaborer des ligands ditopiques dissymétriques, dont les deux sites de coordination tris-(2-pyridylmethyl)amine "TPA" et pyridinedicarboxamide "PydCA", sont enclavés dans un seul macrocycle afin de favoriser une distance intermétallique optimale. La seconde stratégie est basée sur la synthèse de ligands ditopiques où les motifs coordinants, tetraazacyclotetradecane "cyclam" et dipicolylamine "DPA", sont séparés par un espaceur de type phényle. Ces deux approches ont conduit à l'obtention et à la caractérisation, à l'état solide (structure aux rayons X) et en solution (spectroscopie, électrochimie), de nombreux complexes mono et dinucléaires du fer, du cuivre et du cobalt. L'étude de la réactivité de certains complexes mononucléaires *vis-à-vis* des oxydants tels que O₂ et H₂O₂, en absence de substrats organiques, a permis d'identifier des espèces métal-oxygène. L'oxydation catalytique de substrats organiques a également été réalisée.

Mots clés : Ligands macrocycliques, Bio-inorganique, cuivre, fer, métalloenzymes, complexes métal-oxo, activation de l'oxygène.

Title: Biomimetic reactivity of dioxygen with iron and copper complexes for C-H bond activation.

Abstract

Catalytic oxidation of C-H bonds using molecular oxygen as 'green' oxidant remains a great challenge from both fundamental and industrial point of views. Many metalloproteins, such as copper and iron-based mono-oxygenases are able to perform these reactions under mild conditions. A current strategy is to develop synthetic complexes which can reproduce the efficiency of such enzymes. The main objective of our work has been to synthesize and characterize new models of soluble (sMMO) and particulate (pMMO) mono-oxygenases. Two approaches have been developed. The first strategy was to synthesize unsymmetrical dinucleating ligands bearing two coordination sites, tris-(2-pyridylmethyl)amine "TPA" and pyridinedicarboxamide "PydCA", which are embedded in a single macrocycle to favor intermetallic interaction. The second strategy is based on the synthesis of dinucleating ligands where coordinating patterns, tetraazacyclotetradecane "cyclam" and dipicolylamine "DPA", are separated by a phenyl type spacer. These two approaches have led to the formation and characterization in the solid state (X-ray structure) and in solution (spectroscopy, electrochemistry) of many mononuclear and dinuclear iron, copper and cobalt complexes. The study of the reactivity of some mononuclear complexes towards oxidants such as O₂ and H₂O₂, in absence of organic substrates, has led to the identification of metal-oxygen species. Catalytic oxidation of organic substrates was also conducted.

Keywords: Macrocyclic ligands, bioinorganic catalysis, copper, iron, metalloenzymes, metal-oxo complexes, oxygen activation.